

1
2 g m



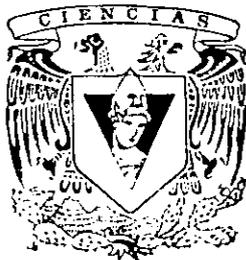
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ANALISIS ESTRUCTURAL POR DIFRACCION
ELECTRONICA DE HAZ CONVERGENTE Y
MICROSCOPIA ELECTRONICA DE ALTA
RESOLUCION DE LOS SULFUROS METALICOS:
 $In_2 Zn S_4$ Y $Mo S_2$.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
F I S I C O
P R E S E N T A :
JOSE ANGEL ABASOLO HERNANDEZ

DIRECTOR DE TESIS: DR. DWIGHT ACOSTA NAJARRO



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR

268654



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: "ANALISIS ESTRUCTURAL POR DIFRACCION ELECTRONICA DE HAZ CONVERGENTE Y MICROSCOPIA ELECTRONICA DE ALTA RESOLUCION DE LOS SULFUROS METALICOS: In₂ZnS₄ Y MoS₂"

realizado por JOSE ANGEL ABASOLO HERNANDEZ

con número de cuenta 8134991-9 , pasante de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
Propietario

DR. DWIGHT ROBERTO ACOSTA NAJARRO

Propietario

DR. ARTURO GARCIA BORQUEZ

Propietario

M. EN C. JOSE GUZMAN MENDOZA

Suplente

DR. JOSE REYES GASGA

Suplente

DR. ALFONSO HUANOSTA TERA

Consejo Departamental de Física

P. A. DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FISICA



¡ Sí se puede !

DEDICATORIA

Pensaba no poner esta hoja en la tesis, ya que como iba a dedicar este trabajo a mi familia, por el tiempo que tardé en terminarlo pareciera que no me esforzé por ellos, sin embargo, como no quería arrepentirme después y porque sí los quiero, dedico este trabajo a quienes me dieron la vida, a mi padre Rafael Abasolo León y a mi madre María del Consuelo Hernández Téllez; igualmente a mis hermanos Juan, Claudia y América (¡ y ya !). También a mis sobrinos Andrea, Arizbeth, Rafael, Greta y Mariana.

Asimismo, dedico este trabajo como agradecimiento a todos los profesores que me dieron clase cuando era estudiante de física; a la Facultad de Ciencias por permitirme ser lo que ahora soy; a la UNAM por mantener siempre las puertas abiertas a todo aquel que desea superarse.

CONTENIDO

	PAGINA
Introducción.	1
CAPITULO I. FUNDAMENTOS DE CRISTALOGRAFIA.	
1.1. Elementos de Cristalografía.	5
1.2. Simetrías Cristalinas.	8
1.3. Estructuras Especiales.	10
1.3.1. Politipismo.	10
1.4. El Concepto de Red Recíproca.	11
CAPITULO II. PREPARACION DE SULFUROS METALICOS.	
2.1. Obtención del In_2ZnS_4 por Transporte Químico.	15
2.2. Propiedades Físicas del In_2ZnS_4 .	16
2.3. Características Estructurales del In_2ZnS_4 .	17
2.4. Obtención del MoS_2 por el Método de Transporte.	20
2.5. Características Estructurales del MoS_2 .	23
2.6. Aplicaciones del MoS_2 .	24
CAPITULO III. PRINCIPIOS DE MICROSCOPIA ELECTRONICA.	
3.1. Teorías de la Difracción Electrónica.	25
3.1.1. Teoría Cinemática.	25
3.1.2. Limitaciones de la Teoría Cinemática.	30
3.1.3. Teoría Dinámica.	31
3.2. Formación de Imágenes y Patrones de Difracción.	35
3.2.1. Indexación de Patrones de Difracción.	37
3.3. Microscopía Electrónica de Alta Resolución.	39
3.4. La Función de Transferencia de Contraste.	41
CAPITULO IV. DIFRACCION ELECTRONICA DE HAZ CONVERGENTE.	
4.1. Formación de Patrones de Haz Convergente.	43
4.2. Características y Aplicaciones de los Patrones CBED.	44
4.2.1. Medición de Patrones de Haz Convergente.	48
4.2.2. Determinación de Simetrías por CBED.	49
4.2.3. Determinación de Potenciales Cristalinos.	56
4.3. Teoría de la Difracción del Haz Convergente.	59
4.3.1. Aproximación Cinemática para las Líneas HOLZ.	61

CAPITULO V. CALCULO DE IMAGENES.

5.1. Importancia de las Simulaciones por Computadora.	63
5.2. Métodos de Cálculo de Imágenes.	63
5.2.1. El Método de Multicapas.	64
5.2.2. El Método de Ondas de Bloch.	66
5.3. Simulación de Imágenes de Alta Resolución.	68
5.3.1. Simulación de Imágenes HREM del In_2ZnS_4 .	70
5.3.2. Simulación de Imágenes HREM del MoS_2 .	72
5.4. Patrones FFT de Imágenes HREM.	74
5.5. Simulación de Patrones de Haz Convergente.	74
5.5.1. Simulación de Patrones CBED del In_2ZnS_4 .	75
5.5.2. Simulación de Patrones CBED del MoS_2 .	79

CAPITULO VI. PROCEDIMIENTOS Y RESULTADOS EXPERIMENTALES.

6.1. Procedimiento Experimental.	83
6.1.1. Preparación de Muestras.	83
6.1.2. Obtención de Patrones de Haz Convergente.	84
6.1.3. Condición de Dos Haces.	85
6.1.4. Dificultades en las Observaciones.	85
6.2. Análisis Estructural de los Sulfuros Metálicos.	87
6.2.1. Análisis Estructural del In_2ZnS_4 .	87
6.2.2. Identificación de Politipos en el In_2ZnS_4 .	90
6.2.3. Análisis Estructural del MoS_2 .	96
6.3. Estudios por CBED de los Sulfuros Metálicos.	101
6.3.1. Estudios por CBED del In_2ZnS_4 .	101
6.3.2. Estudios por CBED del MoS_2 .	108
6.4. Determinación de Potenciales Cristalinos.	110

CAPITULO VII. CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS.

7.1. Discusión del Trabajo de Tesis.	115
7.2. Conclusiones Generales.	117
7.3. Sugerencias para Estudios Posteriores.	118

Apéndices.	121
Referencias.	125

INTRODUCCION

El desarrollo de nuevos materiales es una necesidad que tiene el hombre para mejorar su estilo de vida y resolver los problemas que afectan a su sociedad. Esto seguirá siendo así, a pesar de vivir en una época en que con el avance científico y desarrollo tecnológico alcanzados, pareciera que ya no hay más por descubrir. Afortunadamente, la inquietud por conocer más sobre los procesos físicos y químicos que ocurren en la materia, tanto desde el punto de vista teórico como experimental, nos ha permitido conocer más sobre el papel que juega la microestructura en el comportamiento de los materiales.

La manera de estudiar la estructura cristalina de los materiales es mediante técnicas de difracción, ya sea de rayos X, de electrones o de neutrones, dependiendo del tipo de material o la necesidad específica que se tenga por conocer cierta característica estructural del material.

En este trabajo de tesis se utilizó principalmente, la difracción de electrones para caracterizar la microestructura de los sulfuros metálicos: In_2ZnS_4 y MoS_2 . La técnica convencional o tradicional para realizar este tipo de estudios es la Difracción Electrónica de Área Selecta (SAED), la cual nos permite obtener patrones de difracción consistentes de un arreglo de puntos (el haz directo y varios haces difractados) de diferente intensidad. La posición de los puntos en el patrón de difracción va a depender del tipo de estructura cristalina presente en el material y de la dirección del haz de electrones incidente respecto a la muestra.

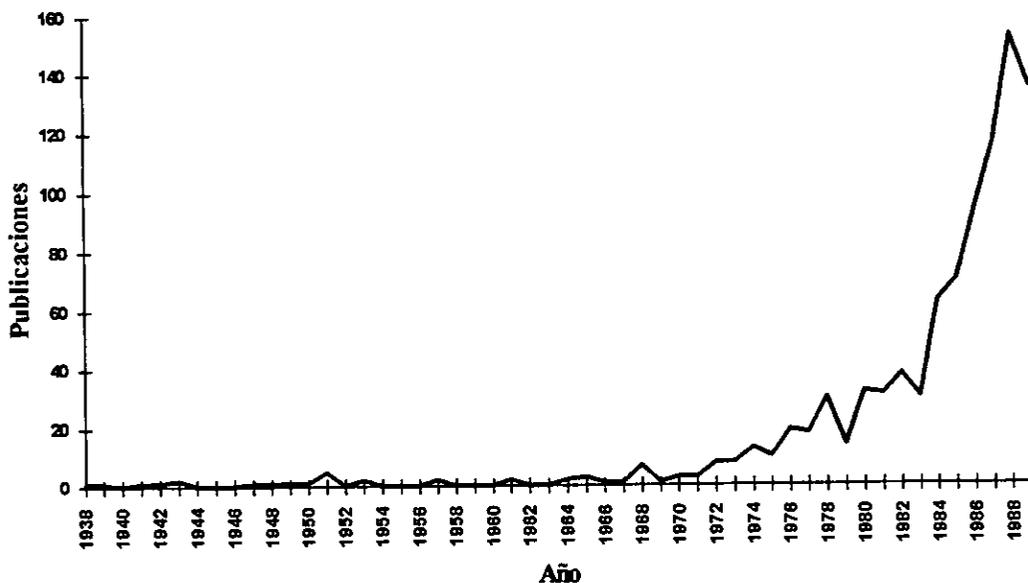
Una técnica más completa para realizar estudios cristalográficos es la Difracción Electrónica por Haz Convergente (CBED), la cual permite obtener patrones de difracción consistentes de un arreglo de discos en cuyo interior hay generalmente variación de intensidad, lo cual es una ventaja respecto a SAED, pues esta variación de intensidad permite obtener mucho más información estructural de regiones aún más pequeñas de la muestra; por ejemplo, permite determinar las simetrías (grupo puntual y grupo espacial) de fases cristalinas e identificar posibles defectos en el material. Además, esta técnica refleja el carácter tridimensional de la difracción, pues permite visualizar varias capas de red recíproca (zonas de Laue), con lo cual es posible realizar un mejor análisis estructural.

En este trabajo se habla principalmente de CBED. Se habrán de considerar las características de los patrones CBED (cómo interpretarlos), la información que éstos proporcionan (cómo medirlos) y el procedimiento a seguir (cómo obtenerlos) en un microscopio electrónico de transmisión (ME) para observar la gama de detalles que presenta este tipo de patrones. Para hacer un estudio más completo de las características estructurales (sistema cristalino, red de Bravais, grupo puntual, tipo de defectos, etc.) de los sulfuros aquí estudiados, se utilizó también la Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM), la cual permite

obtener imágenes de resolución atómica, es decir, imágenes que muestran planos atómicos y la proyección de columnas atómicas a lo largo de la dirección del haz de electrones. Este tipo de estudios es bastante útil ya que permite visualizar la red directa del material.

Con el fin de interpretar mejor nuestros resultados experimentales, se realizaron simulaciones por computadora de patrones CBED y de imágenes obtenidas por HREM; para ello se ha utilizado principalmente software comercial basado en la teoría dinámica de la difracción de electrones.

Fue en 1938 cuando se publicó por primera vez un trabajo en el cual se utilizó la técnica CBED. En él, W. Kossel y G. Möllenstedt estudiaron unas micas^[1]. Sin embargo, pasaron muchos años sin que se siguiera trabajando en ella debido, principalmente, a que era necesario tener un sistema de vacío muy eficiente. Así, con el desarrollo de mejores microscopios electrónicos a partir de la década de los setenta, el número de trabajos relacionados con la técnica CBED se ha ido incrementando^[2], según se aprecia en la siguiente gráfica, la cual muestra el número de publicaciones para los primeros cincuenta años de trabajo con CBED:



Los patrones CBED son conocidos también como patrones Kossel-Möllenstedt. En el caso de que los discos del patrón se traslapen, se tendrá un patrón Kossel. En este tipo de patrones, así como en los SAED, suelen aparecer líneas Kikuchi, las cuales se forman debido a que dispersión inelástica, producida por los átomos del cristal, puede ser difractada. Además, otro tipo de detalles que aparecen en los patrones CBED son, principalmente, bandas de Kikuchi, zonas de Laue, líneas de Gjonnes-Moodie (líneas de extinción dinámica), franjas de espesor y líneas HOLZ (Higher Order Laue Zones). Estas características, presentes en los patrones de haz convergente, serán visibles sólo para determinadas características de las

muestras y bajo ciertas condiciones experimentales. Así, diferentes detalles en el patrón CBED son sensibles a diferentes parámetros del cristal, por ejemplo, la intensidad de las líneas HOLZ y las reflexiones más externas son más sensibles a las posiciones atómicas y a factores de temperatura (factor de Debye-Waller), mientras que las reflexiones más internas, lo son a efectos de enlace, en tanto que la posición de las líneas HOLZ, lo es a los parámetros de red.

Un área de investigación en la actualidad es el desarrollo de nuevos materiales, con la cual se trata de comprender y predecir sus propiedades en términos de mecanismos atómicos. Es aquí donde CBED, además de HREM, contribuyen al estudio de materiales, dando información cristalográfica a una escala atómica.

Dado que este trabajo de tesis trata sobre el estudio de estructuras cristalinas por diversas técnicas de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), se ha decidido dedicar el primer capítulo de la tesis a la discusión de los conceptos fundamentales de la Cristalografía, los cuales son introducidos generalmente en los cursos de Física del Estado Sólido. En él, se hablará del concepto de red recíproca y de la ley de Bragg, temas de gran importancia por su utilidad en la comprensión del fenómeno de difracción. En este capítulo se trata también, la nomenclatura que habrá de utilizarse en los capítulos siguientes.

En el capítulo dos se describen los métodos de crecimiento, y el procedimiento experimental utilizado para obtener las muestras de los sulfuros metálicos estudiados en esta tesis. Además, se mencionan las características estructurales, propiedades físicas y aplicaciones de estos materiales.

El capítulo tres constituye la base para este trabajo. En él se habla de TEM, la cual nos permite identificar fases cristalinas en regiones sumamente pequeñas (del orden de micras). En este capítulo se describe la formación de patrones de difracción e imágenes por medio de la Óptica Geométrica, así como la fundamentación matemática, vía las teorías cinemática y dinámica de la difracción, las cuales explican los principales detalles observados en micrografías como las presentadas en nuestro trabajo. También se explican las características e importancia de los patrones obtenidos al aplicar la Transformada de Fourier a una imagen obtenida por HREM.

Con lo tratado en el capítulo tres, se tienen las bases para abordar la temática del capítulo cuatro, a saber, CBED. Aquí se explica cómo se forma este tipo de patrones de difracción vía la Óptica Geométrica, qué características presentan y qué tipo de información estructural puede conocerse a partir de los detalles que aparecen en ellos. Además, se explica el camino a seguir para obtener información sobre simetrías, distancias en espacio recíproco, etc.

El capítulo cinco trata sobre la simulación de imágenes. Aquí se mencionan los métodos de cálculo de imágenes, y los parámetros que intervienen en una simulación de imágenes de alta resolución y de patrones CBED. Se presentan las simulaciones por computadora de nuestros sulfuros, para mostrar las diferencias que presentan al cambiar las condiciones en que fueron

obtenidas. Diferentes programas de cómputo se han utilizado para mostrar el alcance y las limitaciones que presenta cada uno de ellos.

En el capítulo seis se describe el procedimiento experimental, tanto de la preparación de muestras como de la operación del ME, y se presentan los resultados que permitieron caracterizar microestructuralmente los sulfuros metálicos analizados en este trabajo. Los resultados obtenidos provienen del empleo de diversas técnicas, tales como la microscopía electrónica de alta resolución y la difracción electrónica, tanto de área selecta como por haz convergente, entre otras. Aquí se presentan las fotografías que permitieron obtener información cristalográfica de nuestros materiales. Además, se presentan algunas fotografías "erróneas" para indicar lo que no se debe hacer, y evitar así, errores de interpretación, los cuales podrían llevarnos a resultados incorrectos.

En el capítulo siete se hace una discusión del trabajo de tesis y se exponen las conclusiones a las que se llegaron, después de haber estudiado, tanto teórica como experimentalmente, la microestructura del In_2ZnS_4 y MoS_2 por diversas técnicas de TEM. También, se dan algunos comentarios y sugerencias para quien esté interesado en comenzar o continuar con estudios similares a los presentados en esta tesis.

En el apéndice A se presentan las siglas (en inglés) usadas a lo largo de este trabajo, así como una pequeña descripción de los aspectos más importantes que éstas denotan. El apéndice B contiene la información que se proporciona en las tarjetas JCPDS correspondientes a los sulfuros aquí estudiados. En el apéndice C se dan las relaciones para obtener información en espacio recíproco de algunos sistemas cristalinos.

Las referencias se presentan al final del trabajo, y están agrupadas por capítulo para facilitar su localización.

CAPITULO I

FUNDAMENTOS DE CRISTALOGRAFIA

1.1. Elementos de Cristalografía

Dado que el tema central de este trabajo es sobre el análisis estructural de algunos sulfuros, consideramos importante dedicar este primer capítulo para tratar los conceptos, ideas y notación más usados en Cristalografía, los cuales habrán de ser utilizados en los capítulos siguientes.

Es bien sabido que la clasificación de los materiales en cristalinos y no cristalinos (o amorfos) se da en base al ordenamiento que presentan los átomos que constituyen al material. Mientras mayor sea el ordenamiento atómico en un material, mayor será su cristalinidad. En los sólidos no cristalinos se puede hablar de orden, pero sólo a corto alcance, mientras que en un cristal, además debe existir orden a largo alcance.

Pero veamos con más detenimiento lo que se entiende por un cristal^[1,2]. Para ello necesitamos hablar primero sobre lo que es una red, el cual es un concepto matemático que indica un conjunto infinito de puntos distribuidos de tal forma que cada uno de ellos tiene alrededores idénticos. Para entender este concepto de red, imaginemos que pudiésemos pararnos en un punto cualesquiera y ver siempre hacia una misma dirección, después, nos movemos a otro punto y no nos podríamos dar cuenta de que hubo un cambio de posición, ya que se vería exactamente lo mismo que se veía en el otro punto.

En 1848, Bravais se dio cuenta de que existen únicamente 14 formas de colocar puntos en \mathbb{R}^3 que cumplan con la condición de alrededores idénticos, por lo que son conocidas en Cristalografía como redes de Bravais[®], las cuales se muestran en la figura 1.1. Ahora bien, si a cada punto de la red le asignamos uno o varios átomos (o moléculas), lo cual habrá de constituir una base, entonces tendremos ya un concepto físico para indicar la periodicidad que presentan los átomos en una gran cantidad de materiales; a esto se le conoce como cristal o estructura cristalina, es decir:

$$\text{CRISTAL} = \text{RED} + \text{BASE}$$

La red definida para una estructura cristalina dada es la red directa, la cual se define en términos de un conjunto de vectores base, llamados ejes cristalográficos, a saber, a, b, c. Las direcciones de estos vectores coinciden con el sistema de coordenadas elegido para el sistema cristalino particular, y la magnitud de cada uno de ellos es proporcional a la distancia traslacional que se repite a lo largo del eje apropiado. Así, cualquier punto en la red directa puede ser representado por (ua, vb, wc) , donde u, v y w son enteros.

[®] Una de las tareas para efectuar el análisis estructural de los sulfuros In_2ZnS_4 y MoS_2 , fue determinar el tipo de red de Bravais al que pertenecen. Se encontró que corresponden a una red hexagonal, según se desprende de los resultados presentados en el capítulo 6.

Los vectores a , b , c , conforman la celda unitaria del cristal, la cual es la porción más pequeña del cristal que contiene toda la simetría de éste, y que al desplazarla a lo largo de los ejes que contienen a los vectores base, se llena el espacio para reproducir el cristal; la celda unitaria será primitiva si ésta contiene un sólo punto de red.

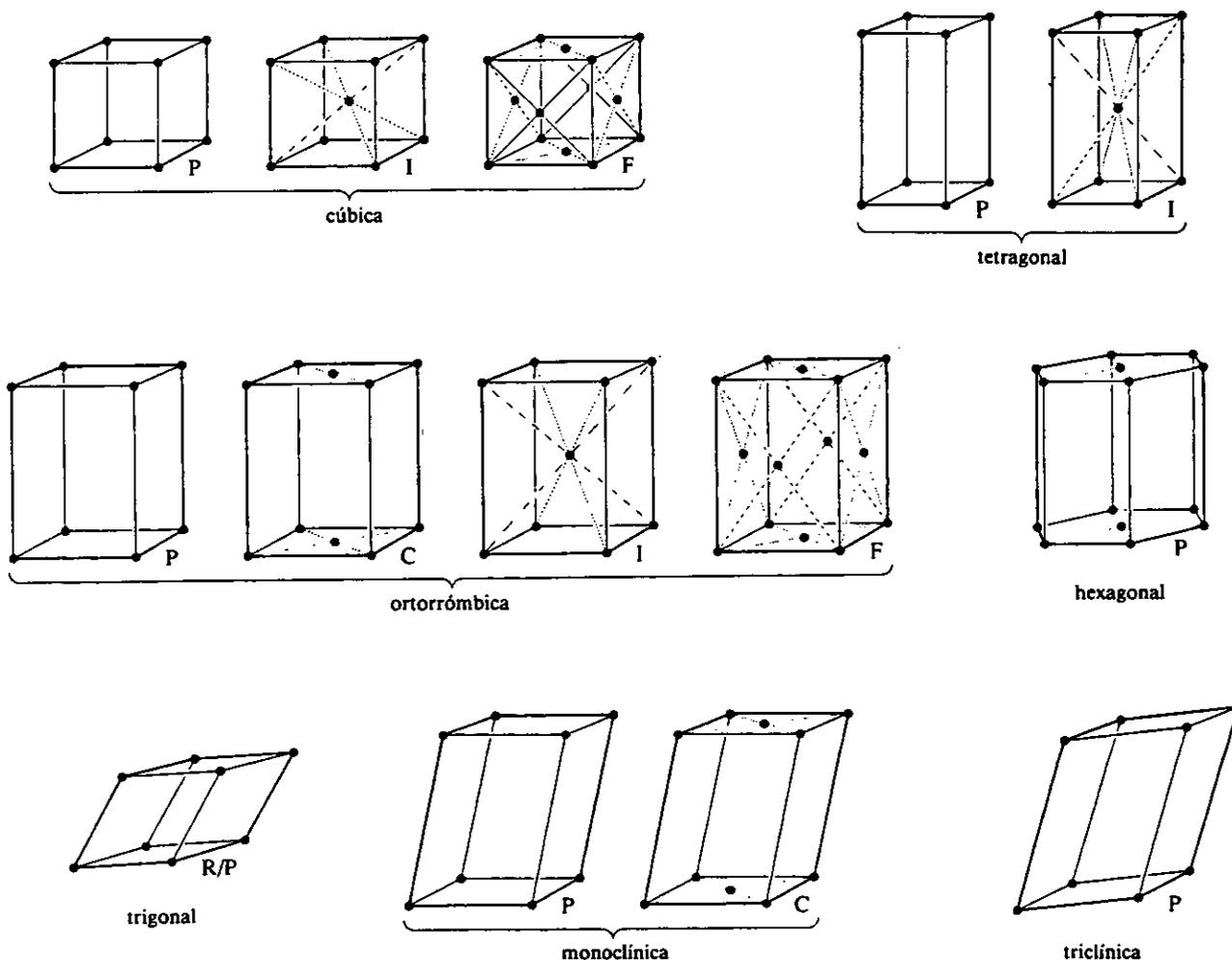


Fig. 1.1. Las 14 redes de Bravais y el sistema cristalino al que pertenecen.

Considerando que el j -ésimo átomo dentro de la celda unitaria tiene coordenadas (x_j, y_j, z_j) , se puede calcular el factor de estructura $F(\theta)$ de la celda unitaria a partir de la siguiente expresión:

$$F(\theta) = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

donde $f_j = f(\theta)$ es la amplitud de dispersión atómica, la cual indica qué tanto dispersa el j -ésimo átomo y está dada por:

$$f(\theta) = \frac{m_0 e^2}{2h^2} \left(\frac{\lambda}{\sin \theta} \right)^2 (Z - f_x)$$

aquí, el primer término representa la dispersión Rutherford por parte del núcleo atómico, y el segundo representa la dispersión por parte de la nube electrónica; f_x denota el factor de dispersión para rayos X. La determinación del factor de estructura es muy importante pues permite calcular la intensidad de cierta reflexión, esto debido a que la intensidad es proporcional al cuadrado de $F(\theta)$; luego, comparando la intensidad teórica con la observada en un experimento de difracción, se puede saber, en principio, si el modelo estructural considerado en la celda unitaria es el correcto.

Los planos de red son planos paralelos equidistantes en el cristal. Estos planos de red pueden ser caracterizados por los llamados índices de Miller. Dado que estos índices son de uso común en TEM, conviene explicar cómo se asignan éstos para representar una familia de planos cristalinos.

Un plano cristalino puede ser definido por la intersección del plano con los ejes coordenados. La distancia desde el origen al punto de intersección en cada eje, puede ser representada por m_1, m_2, m_3 ; al tomar los recíprocos de estos valores, podemos multiplicar cada uno de ellos por el mcd, lo cual nos dará tres números enteros que guardan la misma relación que m_1, m_2, m_3 . A los 3 enteros así determinados, se les conoce como índices de Miller y se representan con las letras h, k y l .

El eje de zona $[uvw]$ nos indica la dirección que resulta de la intersección de planos con diferentes índices de Miller, o sea, que el eje correspondiente a la dirección $[uvw]$ está contenido únicamente en los planos (hkl) que cumplan la relación: $hu + kv + lw = 0$.

Es importante mencionar la convención^[3] que existe para conocer los diferentes usos que se les da a los índices de Miller (h, k y l), y a u, v y w :

- a) (hkl) indica un conjunto particular de planos cristalinos.
- b) $\{hkl\}$ indica una familia de planos cristalográficamente equivalentes. [⊙]
- c) $[uvw]$ indica una dirección cristalográfica particular.
- d) $\langle uvw \rangle$ indica una familia de direcciones cristalográficamente equivalentes.
- e) hkl indica la reflexión desde un conjunto de planos. También representa las coordenadas de un punto de red recíproca.

[⊙] Un conjunto de planos son cristalográficamente equivalentes si al aplicarles las mismas operaciones de simetría, no hay manera de distinguirlos.

Para indicar un signo negativo en algún índice, se acostumbra poner una rayita encima de él. En el caso de direcciones, los índices no necesariamente son enteros. Por otro lado, si el sistema cristalino es hexagonal, es necesario usar cuatro índices de Miller en vez de tres; ahora tendremos (hkil), donde el tercer índice es $i = -(h + k)$.

1.2. Simetrías cristalinas

Cuando se desea caracterizar estructuralmente un material cristalino, no basta conocer, además del tipo y proporción de elementos presentes, los parámetros de red y el tipo de red de Bravais únicamente, sino se debe especificar el grupo espacial al que pertenece, lo cual significa que debemos conocer las propiedades de simetría que presentan los átomos en la celda unitaria.

Si un punto se encuentra en la posición (x,y,z) de la celda unitaria, entonces por la simetría de la celda unitaria tendremos otro punto en la posición (x',y',z'). Este tipo de puntos, es decir, aquellos relacionados por operaciones de simetría, se conocen como puntos equivalentes.

Los símbolos para indicar simetrías están basados en los 32 grupos puntuales^[3], y surgen de las varias formas en las cuales puntos equivalentes pueden ser arreglados con respecto a un punto de referencia. Además, estos símbolos son muy importantes para representar las simetrías presentes en los patrones de haz convergente y entender las tablas de Buxton, según se verá en la sección 4.2.2. El grupo puntual es un atributo importante de un cristal específico ya que controla la forma de un cristal facetado y muchas de sus propiedades físicas, por ejemplo, módulo elástico, expansión térmica, resistencia eléctrica, etc..

Los elementos de simetría macroscópicos son elementos relacionados a puntos y son de naturaleza bidimensional. Estos elementos de simetría son un *plano espejo* (denotado por m) y los *ejes de rotación* (denotados por n). El plano espejo es un plano de simetría pues indica que el arreglo que hay enfrente de él, existe también detrás de él, mostrando en ambos casos, la misma simetría. Un eje de rotación de orden n, nos indica que al rotar la red $360^\circ/n$, obtendremos el mismo arreglo de puntos en la red que el que había antes de rotarla. En una estructura cristalina, los ejes que se pueden tener son: 1, 2, 3, 4, 6. [⊙] Otros elementos de simetría son:

a) el *centro de inversión*, el cual indica que cada punto de red que se encuentre en cierta posición, es movido a través de un punto central al lado opuesto generando un punto equivalente. Esto equivale a una rotación de orden 2 seguida de una reflexión en el plano perpendicular al eje de rotación.

b) la *rotación-inversión*, la cual consiste en una rotación seguida de una inversión o una inversión seguida de una rotación. Un eje de rotación-inversión se denota con una rayita encima del número que indica el orden de la rotación.

[⊙] Sólo en los cuasicristales es posible un eje de rotación de orden 5.

c) la *rotación-inversión 2*, la cual es equivalente a una reflexión.

Combinando los elementos de simetría anteriores, es posible generar los 32 grupos puntuales. Para conocer los símbolos de los 32 grupos puntuales, así como la relación entre los diferentes símbolos (Internacional, Schoenflies, etc.) usados para denotarlos, se puede consultar el libro de Jackson^[4].

Los elementos de simetría son definidos en términos de puntos y manipulaciones de éstos. Cuando la simetría del arreglo de átomos en una red es considerada, el arreglo de elementos de simetría sobre una red espacial es llamado un grupo espacial. En otras palabras, la combinación de las 14 redes de Bravais y los 32 grupos puntuales da origen a los 230 grupos espaciales. Luego, para indicar la simetría de cualesquier material cristalino, debemos decir a cuál de los 32 grupos puntuales y a cuál de los 230 grupos espaciales[◦], pertenece el material.

Es conveniente aclarar lo que un símbolo de simetría representa, es decir, qué tipo de simetría nos indica. Por ejemplo, $2mm$ puede tener diferentes interpretaciones, ya que: $2mm$ es uno de los grupos de difracción, $2mm$ es uno de los grupos de difracción de proyección, $2mm$ es uno de los grupos puntuales, etc.. En cada caso el símbolo es el mismo, pero el significado es diferente ya que se está haciendo referencia a una simetría diferente. Ya que se trabajará con cristales que pertenecen al sistema hexagonal, cuando se diga que el grupo de difracción es $6mm$, significa que se tendrá un eje de rotación de orden 6 si se observa la red en la dirección $[0001]$, y habrán dos planos espejo perpendiculares entre sí. En el caso de grupos puntuales, si se tiene $6/m$, significa que hay un plano de simetría perpendicular al eje 6; si se tuviera $6m$, significa que se tendría un plano de simetría conteniendo al eje de orden 6.

Un cristal centrosimétrico es aquel que tiene un centro de simetría. En este caso, al elegir un vértice (como origen) de una celda unitaria, debe cumplirse que a un átomo de cierto elemento en la posición r , le corresponda otro del mismo tipo en la posición $-r$. Una propiedad importante de un cristal centrosimétrico es que su factor de estructura es un número real. Un cristal no centrosimétrico, será aquel que no presente un centro de simetría. Los grupos puntuales junto con un centro de simetría son conocidos como grupos de Laue.

[◦] En la referencia 3 de este capítulo se da una descripción muy completa de las características de cada uno de los 230 grupos espaciales.

1.3. Estructuras especiales

Cuando se desea crecer un material cristalino, la probabilidad de que éste sea 100 % cristalino es prácticamente nula, debido a que pueden crearse defectos o quedar impurezas en él. Esto lleva a la necesidad de conocer el tipo de defectos, o nuevas estructuras que puedan formarse en los materiales, ya que esto permitirá entender el tipo de propiedades físicas y químicas que ellos presenten, y por lo tanto, las aplicaciones que puedan tener. Algunas características estructurales que suelen presentarse en materiales que crecen en forma de capas, como los sulfuros aquí estudiados, son las fallas de apilamiento, las cuales consisten en el rompimiento de la secuencia de apilamiento de capas atómicas; por ejemplo, si tenemos una capa A y otra B, la secuencia ABABAB... nos indicaría un crecimiento homogéneo del cristal, sin embargo, si se tuviera una secuencia ABABBAB... se tendría una falla de apilamiento en el cristal. Otro tipo de estructuras son los politipos, que por su importancia y frecuencia de aparición serán abordados en la próxima sección.

1.3.1. Politipismo

El politipismo surge a través de las diferentes formas de apilar unidades compatibles, las cuales en el caso de materiales politípicos simples, consisten de capas hexagonales. La compatibilidad de las capas conduce a diferentes variantes de apilamiento, lo cual causa diferentes modificaciones estructurales (politipos) en el material, es decir, un politipo es una secuencia de apilamiento de capas atómicas, la cual se repite periódicamente en el material.

Inicialmente, como sólo se conocían pocos politipos en materiales cristalinos, se consideró al politipismo como un fenómeno excepcional, sin embargo, desde la década pasada se ha incrementado la evidencia de politipos en materiales. El número de sustancias politípicas y la variedad de tipos estructurales en las cuales se han observado politipos, se ha ido incrementando y parece ser ilimitado.

Varios modelos han sido sugeridos para explicar la naturaleza y el origen del politipismo^[5]. La mayoría de ellos asumen completa compatibilidad de las unidades estructurales: las capas preservan su estructura en todas las secuencias de apilamiento y, como consecuencia de esta suposición, el período de traslación a lo largo de la dirección de apilamiento es un múltiplo de cierta unidad, a saber, la distancia entre capas. En este modelo se considera que los átomos dentro de una sola capa unidad tienen alrededores idénticos y también que coordinaciones de segundo orden ó superior de los átomos no dependen de la estructura cualquiera que sea el apilamiento de capas. En tal modelo idealizado de estructuras politípicas, la variación de energía reticular para politipos debería ser extremadamente pequeña, si es que la

hay. En este modelo ninguna explicación simple puede ser dada para la formación de politipos y para la estabilidad de la estructura basada en la variación de energía reticular.

Varios modelos sobre politipismo han sido propuestos para justificar el modelo puramente geométrico de politipos. Primero, Jagodzinsky mostró^[6], usando termodinámica del equilibrio, que hay algunas variantes específicas de apilamiento: las variantes completamente ordenadas y aleatoriamente desordenadas son consideradas para estabilizar la entropía. Esto da una base termodinámica razonable para el politipismo pero este modelo de entropía no puede predecir cuando un material dado formará una ó cierto número de estructuras politípicas. El modelo tampoco describe la estabilidad relativa de las estructuras observadas. Otra explicación sugerida para el politipismo, está basada en un modelo puramente geométrico del mecanismo de dislocación de tornillo del crecimiento cristalino^[5]. De hecho, este modelo puede explicar cómo se forman las secuencias de apilamiento, pero no explica la naturaleza del fenómeno ni tampoco porqué únicamente ocurre en algunos cristales isotípicos.

Los politipos se denotan normalmente, de acuerdo a la notación de Ramsdell, por nS, donde n indica el número de capas atómicas a lo largo de cierta dirección en una celda unitaria y S representa el sistema cristalino (por ejemplo, T para el trigonal, H para el hexagonal ó R para el romboedral) al que pertenece el politipo. En el caso de los politipos 2H y 4H, una tercer letra, a, b, c, etc., es usada para denotar distintas estructuras con secuencias de apilamiento diferente.

El enlace entre átomos dentro de una capa es fuerte (enlace tipo covalente), mientras que el enlace entre capas es débil (enlace tipo Van Der Waals). Por consiguiente, materiales estructurados en capas pueden ser fácilmente adelgazados en el plano basal para dar laminillas muy delgadas, las cuales son adecuadas para su observación por Microscopía Electrónica de Transmisión.

1.4. El concepto de red recíproca

Con el fin de facilitar el estudio de estructuras cristalinas, y sobre todo, la interpretación de los patrones de difracción electrónica, se ha desarrollado el concepto matemático de espacio recíproco, el cual se conocía ya en Algebra Lineal como espacio dual.

Para una red directa definida por los vectores $\mathbf{a} = \mathbf{a}_1$, $\mathbf{b} = \mathbf{a}_2$ y $\mathbf{c} = \mathbf{a}_3$, es posible representar cualesquier vector en esta red por:

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$$

donde n_1 , n_2 y n_3 son enteros.

Se puede construir una red diferente, a partir de la red directa, usando los vectores \mathbf{a}_1^* , \mathbf{a}_2^* , \mathbf{a}_3^* , y los enteros h, k, l, tal que:

$$\mathbf{R}^* = h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* + l\mathbf{a}_3^*$$

El conjunto $\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*$ constituye la base de una red recíproca para el conjunto $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ si se cumple que $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = \delta_{ij}$, lo cual nos conduce a las siguientes relaciones⁶:

$$\mathbf{a}_1^* = (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)/V \quad \mathbf{a}_2^* = (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)/V \quad \mathbf{a}_3^* = (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)/V \quad \dots \dots (1.1)$$

donde $V = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$ es el volumen de la celda unitaria. Este tipo de relaciones nos permite construir la red recíproca de cualesquier red de Bravais o defecto cristalino; por ejemplo, la red recíproca de un espacio constituido por celdas unitarias tipo FCC (cúbica centrada en las caras), nos daría un espacio recíproco conformado por celdas unitarias tipo BCC (cúbica centrada en el cuerpo), y viceversa. Actualmente este tipo de tareas se simplifica enormemente con el uso de software, por ejemplo, del programa CaRINE^[7] utilizado por nosotros. Las unidades en espacio recíproco son las inversas de las utilizadas en espacio directo. Así, si el parámetro de red de algún cristal está dado en Å, el parámetro de red en espacio recíproco estará dado en Å⁻¹.

Dos propiedades fundamentales de la red recíproca, las cuales pueden ser demostradas fácilmente^[8], son las siguientes:

- a) Todo vector \mathbf{g} de red recíproca de coordenadas hkl , es perpendicular a la familia de planos (hkl) de la red directa cuyos índices de Miller son precisamente los enteros h, k, l .
- b) El módulo de un vector \mathbf{g}_{hkl} de red recíproca es inversamente proporcional a la distancia interplanar d_{hkl} .

Cuando los electrones con vector de onda \mathbf{k}_0 inciden sobre un cristal, los electrones difractados podrán ser observados únicamente en direcciones dadas por los vectores de onda \mathbf{k} que cumplan con la ley de Bragg:

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \mathbf{g} \quad \dots \dots (1.2)$$

donde \mathbf{g} es un vector de la red recíproca del cristal. Si $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_0|$, entonces los electrones son dispersados elásticamente, lo cual impone una restricción a los valores que el ángulo de dispersión puede tomar. Si 2θ es el ángulo entre \mathbf{k}_0 y \mathbf{k} , entonces:

$$|\mathbf{g}| = 2|\mathbf{k}_0| \text{sen}(\theta) \quad \dots \dots (1.3)$$

⁶ En algunos textos de Física del Estado Sólido aparece un factor de 2π en las relaciones dadas en (1.1), lo cual se hace para relacionar el vector de onda y la red recíproca. Así, nosotros consideraremos $k = 1/\lambda$, en vez de $k = 2\pi/\lambda$.

lo cual es simplemente una consecuencia del principio de conservación de la energía. Con esto, la ecuación (1.3) puede ser expresada geoméricamente mediante la construcción de la esfera de Ewald, la cual consiste en dibujar k_0 de tal manera que uno de sus extremos toque un punto O de la red recíproca, el cual se elige como origen. Así, una esfera de radio $|k_0|$ es dibujada haciendo que su centro coincida con el otro extremo C del vector de onda incidente k_0 . La condición para que exista difracción se satisface cuando la esfera intersecta algún otro punto G de la red recíproca dado por g . La onda difractada está dada entonces, por $k_0 + g$, tal y como se muestra en la figura 1.2.

Una propiedad importante del punto C es que éste pertenece a una frontera de la zona de Brillouin, la cual es el bisector perpendicular de g , y su utilidad en la comprensión de las propiedades eléctricas y electrónicas de los materiales es de gran importancia.

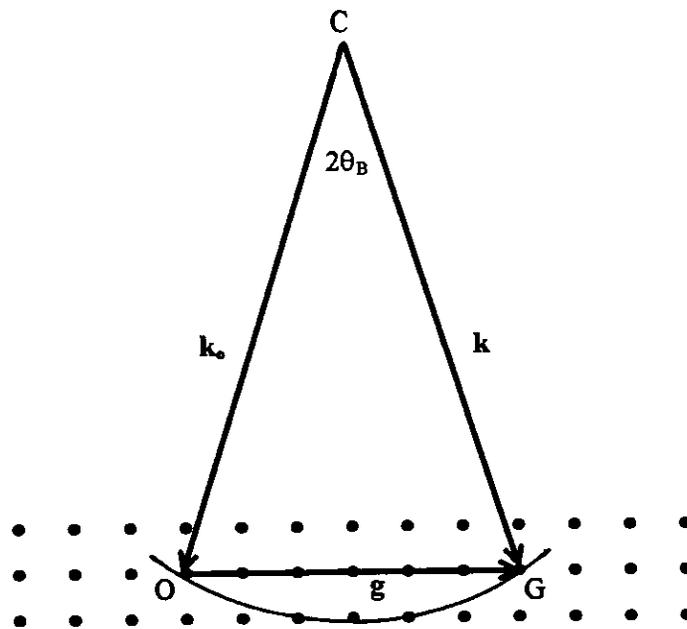


Fig. 1.2. Construcción de la esfera de Ewald para interpretar geoméricamente la ley de Bragg.

Para el caso de electrones sometidos a un voltaje de 100 kV, la magnitud del vector de onda incidente es de aproximadamente 27 \AA^{-1} , lo cual es bastante grande comparado con el espaciamento en red recíproca, el cual es de algunas décimas de Å^{-1} . Como resultado se tiene una esfera de Ewald grande y un ángulo de Bragg pequeño. En este caso, se puede considerar que la curvatura en la vecindad de OG es muy pequeña. Cuando se desprecia la curvatura de la esfera, la sección a través de OG puede considerarse como plana; a esto se le conoce como Aproximación de Proyección o de Capa Cero. Sin embargo, si se considera la curvatura de la esfera, se tendrá que considerar la cantidad S_g , llamada error de excitación, si es que deseamos que se siga cumpliendo la ley de Bragg. En este caso, la ecuación (1.2) quedará como:

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \mathbf{g} + \mathbf{S}_g$$

En la ecuación (3.10) se da una expresión para determinar la magnitud del error de excitación \mathbf{S}_g . Mientras mayor sea esta magnitud, menor será la intensidad de la reflexión \mathbf{g} .⁹

De acuerdo a la figura 1.2, el eje de zona perteneciente a los planos cristalinos que generan el plano de red recíproca indicado, sería aquel que coincida con el vector de onda que pase por el origen, es decir, aquel que sea perpendicular a dicho plano de red recíproca. En la sección 3.2.1 se indicará cómo determinar [uvw].

⁹ Esto se puede observar en un patrón de difracción electrónica (PD) típico, ya que mientras más alejadas estén las reflexiones del centro del PD, éstas serán cada vez menos intensas, lo cual era de esperarse, ya que a medida que uno se aleja del centro O de la figura 1.2, la esfera de Ewald dejará de intersectar más puntos de red recíproca, haciendo que la excitación de las reflexiones en el PD sea cada vez más débil.

CAPITULO II

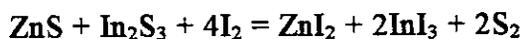
PREPARACION DE SULFUROS METALICOS

2.1. Obtención del In_2ZnS_4 por transporte químico

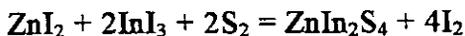
En 1950, Hahn sintetizó por primera vez calcogenuros ternarios^[1], es decir, compuestos del tipo $\text{IIb}\cdot\text{IIIb}_2\text{-VIb}_4$, tal como el In_2ZnS_4 . El calentó la mezcla de los compuestos IIb-VIb y $\text{IIIb}_2\text{-VIb}_3$ a una razón molar igual en alto vacío, y obtuvo muestras en polvo de compuestos $\text{IIb}\cdot\text{IIIb}_2\text{-VIb}_4$.

Las muestras del In_2ZnS_4 fueron obtenidas empleando el método de reacciones por transporte químico (también conocido como transporte en la fase de vapor) desarrollado por Schäfer^[2]. Para crecer estas muestras se siguió el mismo procedimiento utilizado por Nitsche^[3], quien creció por primera vez en 1960, monocristales de In_2ZnS_4 a partir de una mezcla estequiométrica de In_2S_3 y ZnS en un gradiente de temperaturas de 1000 °C a 700 °C, empleando yodo como agente de transporte.

La muestra de In_2S_3 , como uno de los materiales de partida, fue preparada pasando H_2S a través de una solución de InCl_3 , la cual había sido preparada disolviendo indio metálico de alta pureza en una solución de HCl . Las muestras en polvo de In_2S_3 y ZnS fueron mezcladas a una razón molar igual, y la mezcla de aproximadamente 5 g fue colocada en un extremo de un tubo de cuarzo de 2 cm de diámetro y 15 cm de largo. Después se añadió gas yodo en una cantidad de 5 mg/cm³ y el tubo fue evacuado y sellado. Para evitar la volatilización del yodo, el tubo fue enfriado con aire líquido durante la evacuación. El tubo sellado fue colocado en un horno, lográndose tener dos zonas de temperatura diferente colocando una pared diatérmica a la mitad del tubo. Las temperaturas de reacción fueron las mismas usadas por Nitsche, es decir, $T_1 = 750$ °C y $T_2 = 700$ °C. El tubo fue mantenido a estas temperaturas por 100 horas después de calentarlo uniformemente durante 12 horas a 1000 °C. Las reacciones químicas que se supone ocurren durante el proceso de calentamiento son:



y



Las muestras del In_2ZnS_4 así crecidas, son en forma de hojuelas delgadas planas de color amarillo, las cuales son relativamente frágiles. En la figura 2.1 se presenta una micrografía obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido en la que se manifiesta el crecimiento laminar del sulfuro. Lo que interesa al realizar estudios por Microscopía Electrónica de Transmisión es tener aisladas las laminillas del material; en la sección 6.1.1 se describe el procedimiento empleado para tal fin.

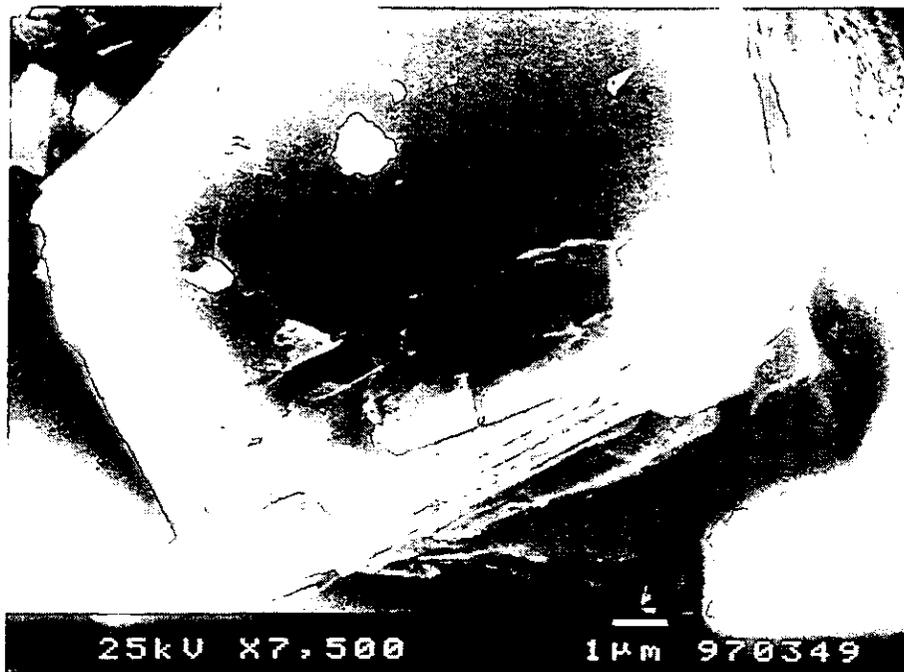


Fig. 2.1. Imagen del In_2ZnS_4 obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido en la que se aprecia claramente su estructura laminar.

2.2. Propiedades físicas del In_2ZnS_4

El In_2ZnS_4 es un semiconductor tipo n que presenta un ancho de banda mínimo^[4] de 2.86 eV. La densidad picnométrica de este material^[5] es de 4.38 g/cm^3 .[⊙]

Estudios por espectroscopías Raman e infrarroja en el In_2ZnS_4 , han sido bien estudiadas desde la década de los setenta^[6,7]. Los cristales de In_2ZnS_4 son luminiscentes; se ven de color rojo cuando se excitan con luz ultravioleta^[8]. El estudio de este sulfuro es de gran importancia pues ha existido gran interés en él debido a sus posibles aplicaciones en Óptica No Lineal^[9]. Este sulfuro tiene buenas propiedades de fotoconductividad^[10] y otros efectos interesantes tales como el almacenamiento de carga^[11].

La resistividad eléctrica aumenta si disminuye la temperatura de crecimiento del material^[12]. Valores óptimos de $10^{14} \Omega\text{cm}$ fueron obtenidos para cristales crecidos alrededor de $700 \text{ }^\circ\text{C}$. La conductividad eléctrica medida a lo largo del eje c y perpendicular a él, es altamente anisotrópica. Esto se debe no solo a la anisotropía en la estructura cristalina, sino a la existencia de fallas de composición^[13] en la estructura del In_2ZnS_4 .

[⊙] Bianchetti^[4] da un valor diferente de la densidad. El reporta 4.83 g/cm^3 , a pesar de que al dar este valor, cita la referencia de Lappe^[5].

2.3. Características estructurales del In_2ZnS_4

En la década pasada se publicaron varios artículos sobre el In_2ZnS_4 , tanto teóricos como experimentales. A pesar de eso, se han encontrado serias diferencias en varios experimentos^[13-16], por ejemplo, en valores de resistividad dc, lo cual puede deberse a que las condiciones experimentales no fueron las mismas (ya que no reportan las condiciones de humedad, el efecto de la luz o la posible reacción del material con los electrodos). Sin embargo, nosotros creemos que debido a que en el sistema $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3$ pueden formarse diversos politipos^[17], entonces la microestructura del material puede ser diferente, y esto será fundamental en las propiedades y comportamiento que este semiconductor presente. De aquí la importancia que tiene el estudio de politipos en el sulfuro In_2ZnS_4 .

Además de los estudios teóricos sobre politipismo en el compuesto ternario In_2ZnS_4 , en la literatura se reportan algunos estudios experimentales para estudiar la microestructura del material, principalmente por técnicas de difracción de rayos X. Así, una contribución de nuestro trabajo, será la identificación de politipos por diversas técnicas de Microscopía Electrónica de Transmisión en el In_2ZnS_4 , la cual se presenta en la sección 6.2.2 de este trabajo.

Ha sido reportado que el In_2ZnS_4 tiene una celda unitaria hexagonal con parámetros de red $a = 3.85 \text{ \AA}$ y $c = 37.0 \text{ \AA}$; sin embargo, el valor de c no ha sido bien establecido, ya que algunos autores reportan diferentes valores en este parámetro de red: $c = 37.06 \text{ \AA}$ ^[4,5], $c = 36.9 \text{ \AA}$ ^[8], $c = 37.02 \text{ \AA}$ ^[17]. Este material cristaliza en forma de capas apiladas a lo largo del eje c , siendo frecuente que durante su crecimiento se presenten secuencias de apilamiento de capas atómicas en diferente orden, es decir, existen diferentes politipos en la estructura del material. Entonces, cada politipo exhibirá una simetría cristalina diferente, dando origen a diferentes grupos espaciales. En la tabla 2.1 se muestran los politipos observados^[17] en la fase ternaria $\text{Zn}_m\text{In}_2\text{S}_{3+m}$. En esta tabla aparecen las variables Z y N , las cuales conviene explicar.

Cuando se mezclan $m\text{ZnS}$ e In_2S_3 se forman las fases de composición $m\text{ZnS} \cdot \text{In}_2\text{S}_3 = \text{Zn}_m\text{In}_2\text{S}_{3+m}$ ($m = 1, 2, 3, \dots$). Para la misma m de la correspondiente fase, diferentes estructuras cristalinas son posibles. Ellas contienen algún número entero de unidades formulares $Z = 1, 2, 3, \dots$. El número de capas de átomos S en la celda unitaria de tal estructura es^[17] $N = Z(3 + m)$. Así, dependiendo del valor de m y Z , estructuras únicamente con un número definido de capas de átomos S son posibles. Tales estructuras forman las familias de politipos de la fase dada $\text{Zn}_m\text{In}_2\text{S}_{3+m}$, las cuales difieren en el número de empaquetamientos Z para la misma composición. En este caso, es decir, cuando Z varía, los politipos se caracterizan por el parámetro de red c .

Luego, una caracterización cristalográfica completa de este sulfuro, deberá incluir, además de la determinación de los parámetros de red, del grupo puntual y grupo espacial, la identificación de los politipos que se hayan formado. Todo esto se tratará en el capítulo seis.

Tabla 2.1. Politipos observados en el compuesto $Zn_mIn_2S_{3+m}$.

Número	Fases	Z	Dimensiones de la celda unitaria:		N	Grupo espacial	
			a (Å)	c (Å)			
1	$ZnIn_2S_4$ (I)	1	3.85	12.34	4	P3m1	
2	$ZnIn_2S_4$ (II)a	2	3.85	24.68	8	R3m (5)	
3	$ZnIn_2S_4$ (II)b	2	3.85	24.68	8		
4	$ZnIn_2S_4$ (III)a	3	3.85	37.02	12		
5	$ZnIn_2S_4$ (III)b	3	3.85	37.02	12		
6	$ZnIn_2S_4$ (III)c	3	3.85	37.02	12		
7	$ZnIn_2S_4$ (IV)	4	3.85	49.36	16		
8	$ZnIn_2S_4$ (V)	5	3.85	61.70	20		
9	$ZnIn_2S_4$ (VI)a	6	3.85	74.04	24		
10	$ZnIn_2S_4$ (VI)b	6	3.85	74.04	24		
11	$ZnIn_2S_4$ (VI)c	6	3.85	74.04	24		
12	$ZnIn_2S_4$ (XII)a	12	3.85	148.08	48		R3m (9)
13	$ZnIn_2S_4$ (XII)b	12	3.85	148.08	48		
14	$ZnIn_2S_4$ (XIV)	14	3.85	172.76	56		
15	$ZnIn_2S_4$ (XXIV)a	24	3.85	296.16	96		
16	$ZnIn_2S_4$ (XXIV)b	24	3.85	296.16	96		
17	$Zn_2In_2S_5$ (II)	2	3.85	30.85	10	P-3m1 (8)	
18	$Zn_2In_2S_5$ (III)a	3	3.85	46.27	15		
19	$Zn_2In_2S_5$ (III)b	3	3.85	46.27	15		
20	$Zn_2In_2S_5$ (VI)a	6	3.85	92.55	36		
21	$Zn_2In_2S_5$ (VI)b	6	3.85	92.55	36		
22	$Zn_3In_2S_6$ (I)a	1	3.85	18.50	6		
23	$Zn_3In_2S_6$ (I)b	1	3.85	18.50	6		

Considerando las posiciones atómicas dadas por Lappe^[5], y que se presentan en la tabla 2.2, en la figura 2.2 se muestra la celda unitaria del In_2ZnS_4 así como su proyección sobre el plano diagonal (110), la cual indica la secuencia de apilamiento de capas de átomos S a lo largo del eje c, es decir, se sigue la secuencia ABCACABCBCAB. La estructura cristalina de esta fase se construye en base a un empaquetamiento hexagonal compacto de átomos S, en el cual los átomos In ocupan los huecos tetraedrales y octaedrales, mientras que los átomos Zn están situados únicamente en huecos tetraedrales. Con los valores dados en la tabla 2.2, se puede comprobar que el In_2ZnS_4 es un cristal no centrosimétrico.

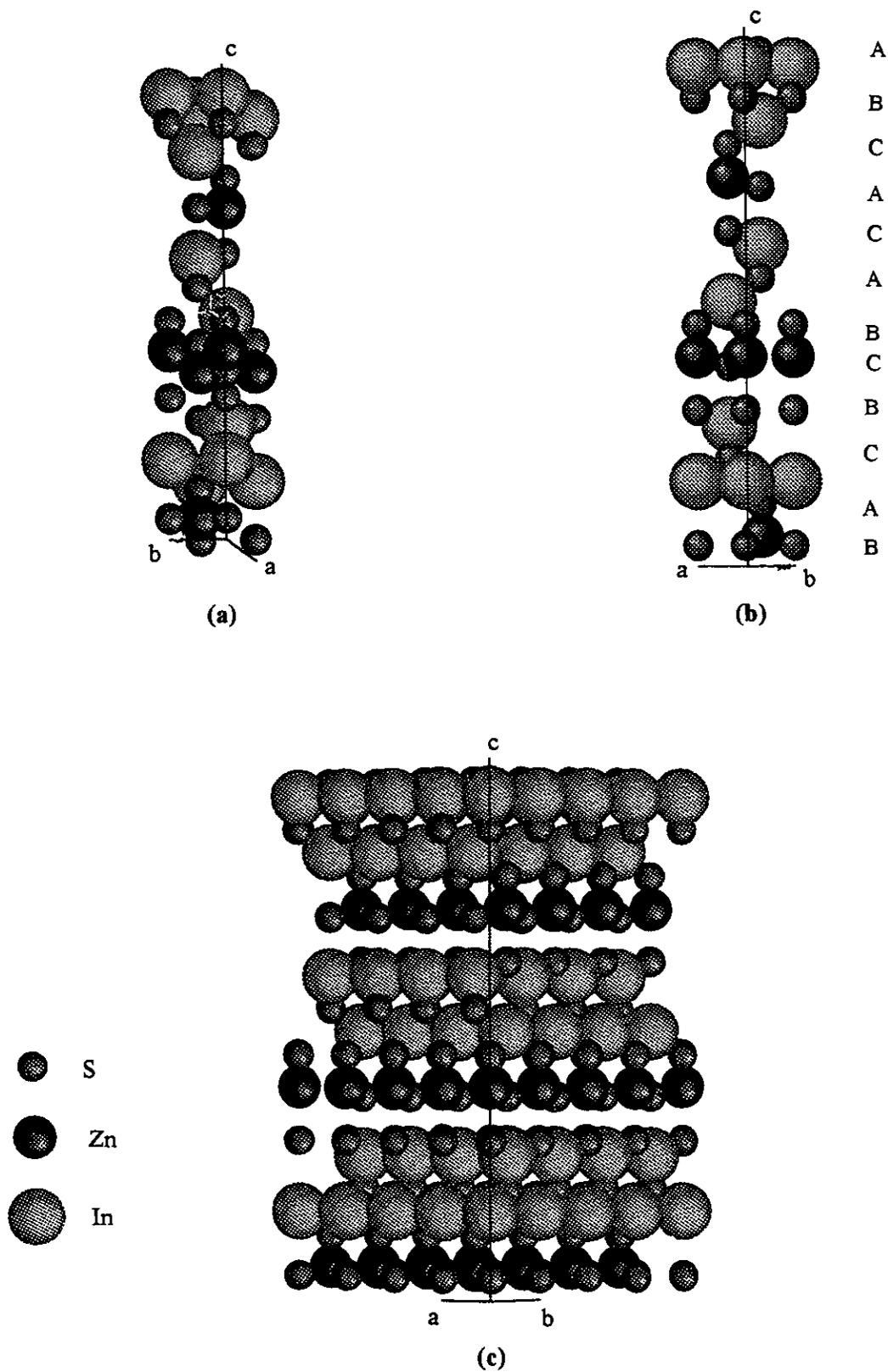


Fig. 2.2. (a) Celda unitaria del In_2ZnS_4 , (b) su proyección en la dirección $[110]$, mostrando la secuencia de apilamiento ABCACABCBCAB de los átomos S a lo largo del eje c, y (c) estructura en capas, vista a lo largo de la dirección $[110]$, al considerar $4 \times 4 \times 1$ celdas unitarias del In_2ZnS_4 .

Tabla 2.2. Posiciones atómicas en el In_2ZnS_4 .

Indio (In)			Azufre (S)		
x	y	z	x	y	z
0	0	0.16	0	0	0.04
0	0	0.93	0	0	0.29
1/3	2/3	0.8267	0	0	0.45
1/3	2/3	0.5967	0	0	0.87
2/3	1/3	0.4933	1/3	2/3	0.7067
2/3	1/3	0.2633	1/3	2/3	0.9567
Zinc (Zn)			1/3	2/3	0.1167
x	y	z	1/3	2/3	0.5367
0	0	0.39	2/3	1/3	0.3733
1/3	2/3	0.0567	2/3	1/3	0.6233
2/3	1/3	0.7233	2/3	1/3	0.7833
			2/3	1/3	0.2033

2.4. Obtención del MoS_2 por el método de transporte

Las muestras del MoS_2 (molibdenita) fueron obtenidas siguiendo el procedimiento empleado por Piña^[18]. Se comenzó con MoS_2 comercial 99.99 % puro; más tarde se usó Mo con 99.99 % de pureza, de Atomergic Chemetals Corp.. Como se quería crecer MoS_2 por el método de transporte, se usó I_2 99.5 % puro de Merck Products, como material de transporte. Los elementos fueron mezclados en cantidades estequiométricas y más tarde introducidos en ampollitas de cuarzo. Se utilizaron dos ampollitas de diferentes tamaños, una de 2.25 cm de diámetro interior y 22 cm de longitud, y la otra con diámetro interno de 2.1 cm y 15 cm de longitud. La cantidad de material preparado en la ampollita grande fue de 7 g, mientras que para la ampollita chica se prepararon 2 g. Los resultados fueron los mismos en ambos casos.

Inicialmente, la ampollita fue evacuada a una presión de 10^{-6} Torr y posteriormente sellada. Se obtuvieron los mismos resultados al evacuar a 10^{-7} Torr usando una bomba difusora o cuando se usó una bomba mecánica a 10^{-9} Torr, tan sólo llenando la ampollita con gas argón y evacuando nuevamente más tarde a 10^{-3} Torr. Este proceso fue repetido varias veces con el fin de reducir el oxígeno en la ampollita, ya que se sabe que a altas temperaturas el oxígeno se combina con el molibdeno, generando óxidos cristalinos en forma de agujas, lo cual se trató de evitar. Una vez que el material fue mezclado estequiométricamente en la ampollita y el oxígeno fue completamente evacuado, la ampollita fue sellada. La mezcla fue agitada por algunos minutos, esparcida horizontalmente en la ampollita e introducida al horno.

Un pequeño incremento en la temperatura es recomendado debido a la fuerte reacción exotérmica entre los elementos. Se aplicó un incremento de 50 °C/h hasta que 700 °C fueron alcanzados. La mezcla tuvo que ser mantenida a esta temperatura por lo menos 72 horas, para asegurarse que todo el material había reaccionado^[19].

El diseño del horno es bastante simple. Incluye un tubo de cuarzo de 5 cm de diámetro interior; alrededor de este tubo, se colocó una resistencia Kanthal.

Se obtuvo un polvo negro fino no cristalino, el cual fue usado como material de partida para el crecimiento cristalino. Para crecer el MoS₂, el material fue introducido en la ampolleta de cuarzo evacuada y el proceso de crecimiento del cristal comenzó.

Lo que se observó, fue que cuando se utilizó MoS₂ amorfo como material de partida, no hubo crecimiento cristalino; sin embargo, cuando se utilizó Mo y S como materiales de partida y se prepararon como se indicó arriba, sí hubo crecimiento cristalino. El material obtenido es en forma de "bulto" de color gris, conteniendo en su superficie secciones planas brillantes. En la figura 2.3 se puede apreciar la morfología de este sulfuro.

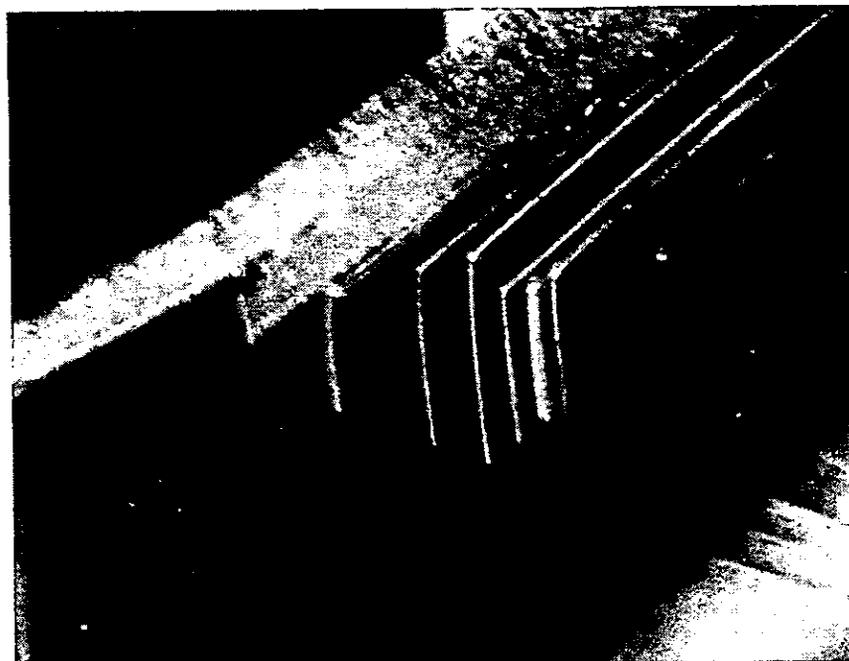


Fig. 2.3. Imagen del MoS₂ obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido en la que se aprecia una morfología bastante uniforme de los cristales.

Con el fin de asegurarnos de que no quedaran impurezas de I₂ en el MoS₂, la muestra fue analizada usando la técnica de EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry), la cual se basa en la detección de rayos X característicos emitidos por la muestra, debido a la excitación de ésta por un haz de electrones. Esto es importante, ya que la presencia de I₂ puede modificar su estructura cristalina y cambiar sus propiedades. Un espectro representativo de la muestra se presenta en la figura 2.4.

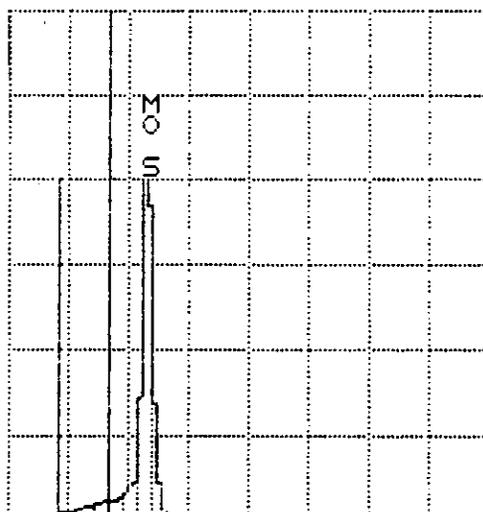


Fig. 2.4. Espectro EDS de la muestra del MoS_2 , el cual no revela la presencia de I_2 .

La muestra también fue analizada por difracción de rayos X. Para ello, se usó la muestra sin moler, lo cual sirvió para revelar que hubo un crecimiento preferencial en la dirección de los planos (002), tal y como se aprecia en la figura 2.5. Asimismo, se aprecia la estrechez de los picos debido a que el tamaño de grano no tiene importancia en este caso, pues se estudió un monocristal; se observa también que no aparecen todos los picos correspondientes a la tarjeta 37-1492 de la JCPDS (ver apéndice B) que se toman como referencia en el difractograma, debido a que al no moler la muestra, ésta no quedó policristalina y por lo tanto la altura de los picos no coincide, más sí sus posiciones.

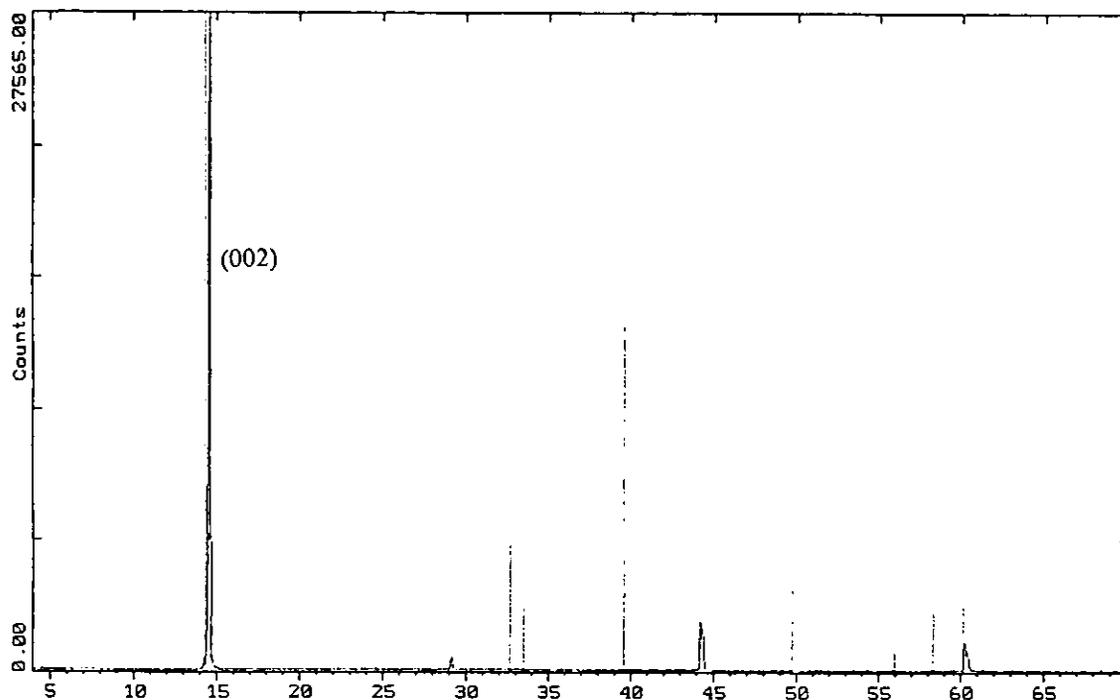


Fig. 2.5. Difractograma de rayos X de la muestra del MoS_2 , el cual revela una alta cristalinidad con crecimiento preferencial de los planos (002).

2.5. Características estructurales del MoS₂

El MoS₂ presenta una estructura hexagonal en capas. Los parámetros de red son $a = 3.1604 \text{ \AA}$ y $c = 12.295 \text{ \AA}$. El volumen de la celda unitaria es de 106.37 \AA^3 . Los átomos se encuentran en las posiciones (consistentes con P6₃/mmc) siguientes^o:

$$\text{Mo: } \pm(1/3, 2/3, 1/4)$$

$$\text{S: } \pm(1/3, 2/3, u; 2/3, 1/3, u-1/2)$$

donde $u = 0.629$. Los átomos S rodean a los átomos metálicos que están en las esquinas de prismas trigonales equiláteros rectos, los cuales comparten bordes verticales uno con otro para construir capas perpendiculares al eje c . Los cristales de MoS₂ se construyen repitiendo las capas unas encima de las otras de acuerdo a la forma de apilamiento del empaquetamiento hexagonal compacto. En la figura 2.6 se muestra el apilamiento de celdas unitarias para mostrar la estructura en capas del MoS₂. La distancia entre capas de Mo es 6.41 \AA . La distancia S-S entre capas dobles es 3.66 \AA , la cual es aproximadamente la suma radial de azufres iónicos. Las otras separaciones S-S son mucho menores; los átomos S más cercanos en un prisma trigonal están separados 2.98 \AA . La separación Mo-S es 2.35 \AA . Todas estas distancias pueden ser verificadas con el modelo estructural aquí considerado, usando el programa CaRIne^[21]. La formación de politipos en este compuesto también es posible.

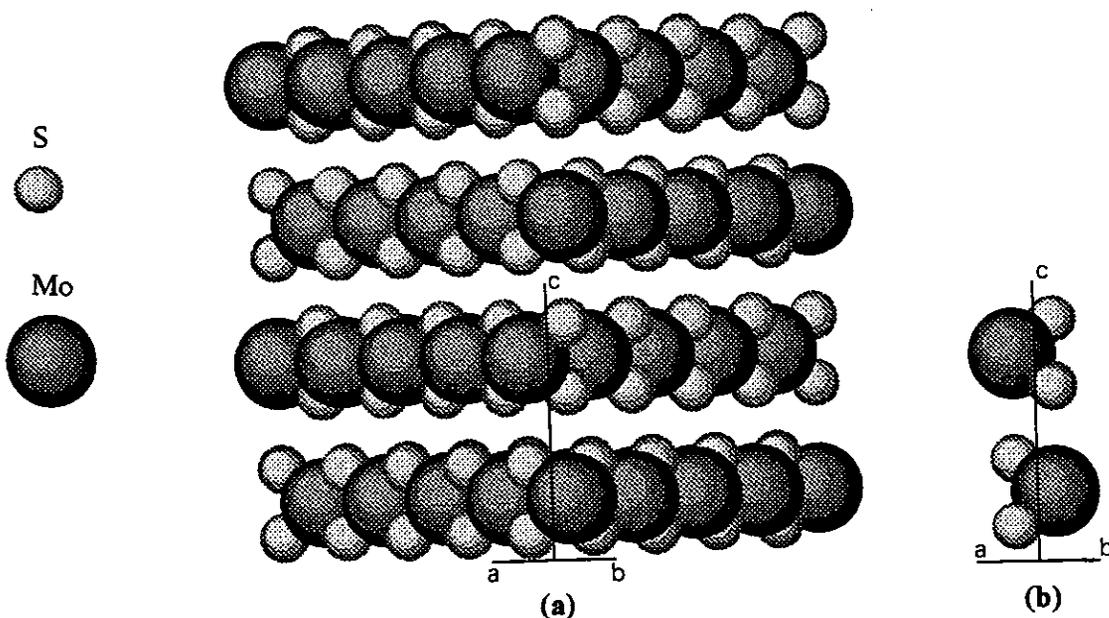


Fig. 2.6. (a) Esquema de la estructura en capas del MoS₂ al considerar 5x5x2 celdas unitarias, y (b) la celda unitaria del MoS₂. Ambos esquemas son vistos a lo largo de la dirección [110].

^o El libro de Wyckoff^[20] reporta $u+1/2$ en la tercera coordenada del S, lo cual es incorrecto. Nosotros hemos utilizado $u-1/2$, ya que para este valor, las proyecciones de S y Mo en la celda unitaria coinciden con las señaladas por el mismo autor.

2.6. Aplicaciones del MoS₂

El MoS₂ ha sido ampliamente estudiado debido a sus aplicaciones en el área de Catálisis. La reacción catalítica más importante en la que interviene el MoS₂ es la hidrodesulfuración^[22-26], aunque otras reacciones son también importantes. Por ejemplo, es útil para la hidrogenación en la recuperación de aceites pesados conteniendo azufre. Otra área en la que el uso del MoS₂ puede ser de interés, es en reacciones de metanación^[27-30].

Los catalizadores de MoS₂-alúmina para hidrotratamiento son normalmente promovidos con Co ó Ni. Se dice que la fase mixta Co:Mo:S ó Ni:Mo:S es la fase activa, aunque la estructura superficial no ha sido bien comprendida^[31-34]. Los catalizadores de MoS₂-sílice actualmente siguen siendo objeto de estudio.

La orientación de las partículas de sulfuros metálicos sobre el soporte podría ser también crucial en las propiedades catalíticas^[35]. Así, un conocimiento preciso del crecimiento cristalino del MoS₂ es sumamente necesario^[36-37].

CAPITULO III

PRINCIPIOS DE MICROSCOPIA ELECTRONICA

3.1. Teorías de la difracción electrónica

Cuando se habla de Microscopía Electrónica, uno siempre piensa en que se trata de una técnica que permite aumentar el tamaño de cuerpos microscópicos y ver sus detalles en una micrografía obtenida en un microscopio electrónico de transmisión (ME). Sin embargo, la interpretación de fotografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) no es tan simple, ya que se requiere de experiencia visual y sobre todo, de un conocimiento de las teorías sobre la formación de imágenes.

Sabiendo que una imagen es una distribución de intensidades, lo que debemos entender es cómo y porqué se forman diferentes distribuciones de intensidades para dar diferentes contrastes en una imagen. Existen diferentes teorías para entender la física de la formación de imágenes, algunas de las cuales serán tratadas más adelante; sin embargo, todas ellas pueden ser agrupadas en dos grandes teorías: la Teoría Cinemática y la Teoría Dinámica.

3.1.1. Teoría Cinemática

Al considerar la interacción entre el haz de electrones y la muestra cristalina, lo que uno desea conocer es la variación que sufre la función de onda asociada a los electrones incidentes cuando éstos atraviesan la muestra difractante. Esto en principio, se logra resolviendo la ecuación de Schrödinger, y para tal fin, deben hacerse una serie de aproximaciones para simplificar el problema y obtener soluciones lo más exactas posibles.

La primera aproximación, conocida como la Teoría Cinemática de la difracción, fue propuesta por Hirsch^[1] en 1960. En esta teoría, se supone que la intensidad del haz transmitido[⊙] es mucho mayor que la del haz difractado, y que no hay interacción entre estos haces.

Representando al material cristalino por un potencial $V(\mathbf{r})$, la función de onda ψ de un electrón que se mueve dentro del cristal con energía eE , satisfará la ecuación de Schrödinger:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 - eV(\mathbf{r}) \right] \psi = eE \psi \quad \dots \dots (3.1)$$

donde h es la constante de Planck, E es el voltaje de aceleración, m es la masa del electrón y e es su carga.

[⊙] Es común en Microscopía Electrónica, llamar haz transmitido al haz que no sufre desviación del eje óptico cuando atraviesa la muestra, sin embargo, creemos que es más conveniente llamarlo haz directo, ya que físicamente, los haces difractados también son haces transmitidos, sino, no sería posible verlos en un patrón de difracción.

Si consideramos un cristal ideal, entonces debido a su periodicidad perfecta, podemos expresar a $V(\mathbf{r})$ como una serie de Fourier:

$$V(\mathbf{r}) = V_0 + \sum_{\mathbf{g}} V_{\mathbf{g}} e^{i2\pi\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} \quad \dots\dots (3.2)$$

donde V_0 representa el potencial medio en el cristal. Cada uno de los coeficientes de Fourier $V_{\mathbf{g}}$ es responsable de la reflexión por una familia de planos y contiene la información necesaria como para poder distinguir determinado cristal de entre algunos otros. En la sección 4.2.3 se verá cómo determinar experimentalmente estos coeficientes por medio de la técnica de Difracción Electrónica de Haz Convergente.

Haciendo que^[2] $E' = E + V_0$ y considerando $V_0 > 0$, $eE' \cong \hbar^2 \mathbf{k}_0^2 / 2m$ y $V'(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) - V_0$, entonces podemos reescribir (3.1) como:

$$\nabla^2 \psi + 4\pi^2 \mathbf{k}_0^2 \psi = -\frac{8\pi^2 m e}{\hbar^2} V'(\mathbf{r}) \psi \quad \dots\dots (3.3)$$

haciendo $U(\mathbf{r}) = \frac{2me}{\hbar^2} V'(\mathbf{r})$, tendremos:

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} U_{\mathbf{g}} e^{i2\pi\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}}$$

donde $U_{\mathbf{g}} = \frac{2me}{\hbar^2} V_{\mathbf{g}}$; $U_0 = 0$. Con esto, la ecuación (3.3) quedará como:

$$\nabla^2 \psi + 4\pi^2 \mathbf{k}_0^2 \psi = -4\pi^2 U(\mathbf{r}) \psi \quad \dots\dots (3.4)$$

Suponiendo que la dispersión electrónica es demasiado débil, se pueden hacer las siguientes aproximaciones:

- a) Un electrón puede ser dispersado sólo una vez, es decir, que no existe interacción dinámica entre los haces.
- b) El haz incidente prácticamente no sufre disminución de su intensidad al pasar a través del cristal.

Si no hay dispersión, el término derecho de (3.4) es cero y su solución es:

$$\psi_0 = e^{2\pi i \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}}$$

lo cual indica que después de atravesar al cristal, la función de onda del haz electrónico sigue siendo plana.

Al considerar $U(\mathbf{r})$ como un término perturbativo, se puede aplicar la aproximación de Born^[3], que en nuestro caso consiste en reemplazar el término $U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$ por $U(\mathbf{r})\psi_0$, es decir, la función de onda verdadera por la función no perturbada. Ahora $U(\mathbf{r})\psi_0$ describe únicamente a los electrones que se han desviado del haz incidente, los cuales no serán afectados ya por el potencial. Bajo estas consideraciones, la ecuación que debe resolverse ahora es:

$$\nabla^2\psi + 4\pi^2\mathbf{k}_0^2\psi = -4\pi^2U(\mathbf{r})\psi_0 = -4\pi^2\sum_{\mathbf{g}}U_{\mathbf{g}}e^{2\pi i(\mathbf{k}_0+\mathbf{g})\cdot\mathbf{r}} \quad \dots\dots (3.5)$$

La solución de la ecuación homogénea es ψ_0 , mientras que para la ecuación inhomogénea tendremos diferentes $\psi_{\mathbf{g}}$, dependiendo del número de haces difractados \mathbf{g} . Así, la solución general de (3.5) la podemos representar como:

$$\psi = \psi_0 + \sum_{\mathbf{g}}\psi_{\mathbf{g}}$$

Esto quiere decir que la onda electrónica dentro del cristal está compuesta por la onda incidente ψ_0 y por varios haces difractados $\psi_{\mathbf{g}}$. Con el fin de simplificar la solución de (3.5), se considera que sólo dos haces (el directo y uno difractado) aparecen en el patrón de difracción, es decir, que la intensidad de los demás haces difractados es muy débil y puede despreciarse. A esto se le conoce como Condición de Dos Haces, y la manera de conseguirla en un ME se explica en la sección 6.1.3. Luego, al trabajar en Condición de Dos Haces, tendremos que $\psi \approx \psi_0 + \psi_{\mathbf{g}}$. La $\psi_{\mathbf{g}}$ tiene la forma:

$$\psi_{\mathbf{g}} = \phi_{\mathbf{g}}e^{2\pi i(\mathbf{k}_0+\mathbf{g})\cdot\mathbf{r}} \quad \dots\dots (3.6)$$

donde $\phi_{\mathbf{g}}$ es la amplitud del haz difractado. Esta onda difractada es el resultado de la superposición de muchas ondas planas. Al sustituir esta expresión de $\psi_{\mathbf{g}}$ en (3.5) y dividiendo entre la exponencial de (3.6) se obtendrá:

$$\nabla^2\phi_{\mathbf{g}} + i4\pi(\mathbf{k}_0+\mathbf{g})\cdot\nabla\phi_{\mathbf{g}} + 4\pi^2[\mathbf{k}_0^2 - (\mathbf{k}_0+\mathbf{g})^2]\phi_{\mathbf{g}} = -4\pi^2U_{\mathbf{g}} \quad \dots\dots (3.7)$$

Haciendo una serie de consideraciones y simplificaciones, (3.7) puede ser reescrita^[2] como:

$$\frac{\partial\phi_{\mathbf{g}}}{\partial z} + \tan\alpha\frac{\partial\phi_{\mathbf{g}}}{\partial x} - 2\pi i\frac{\mathbf{k}_0^2 - (\mathbf{k}_0+\mathbf{g})^2}{2|\mathbf{k}_0+\mathbf{g}|\cos\alpha}\phi_{\mathbf{g}} = \pi i\frac{U_{\mathbf{g}}}{|\mathbf{k}_0+\mathbf{g}|\cos\alpha} \quad \dots\dots (3.8)$$

En la sección 1.4 se vio que la desviación a la condición de Bragg es el error de excitación S_g , el cual satisface la relación:

$$|\mathbf{k}_o + \mathbf{g} + S_g|^2 = k_o^2$$

desarrollando esta relación cuadrática, tendremos:

$$|\mathbf{k}_o + \mathbf{g}|^2 + 2S_g |\mathbf{k}_o + \mathbf{g}| \cos\alpha + S_g^2 = k_o^2 \quad \dots\dots (3.9)$$

donde α es el ángulo entre S_g y $\mathbf{k}_o + \mathbf{g}$. Como S_g es muy pequeño en comparación a $|\mathbf{k}_o + \mathbf{g}|$, podemos despreciar el término S_g^2 en (3.9), con lo cual se encuentra que:

$$S_g = \frac{|\mathbf{k}_o|^2 - |\mathbf{k}_o + \mathbf{g}|^2}{2|\mathbf{k}_o + \mathbf{g}| \cos\alpha} \quad \dots\dots (3.10)$$

la cual es una expresión idéntica a la que aparece en el tercer término de (3.8), y que describe la orientación exacta del cristal con respecto al haz incidente.

Observando que el lado derecho de (3.8) tiene dimensiones del recíproco de longitud, se define:

$$\frac{1}{\xi_g} = \frac{|\mathbf{U}_g|}{|\mathbf{k}_o + \mathbf{g}| \cos\alpha} \quad \dots\dots (3.11)$$

donde ξ_g es la llamada distancia de extinción. Haciendo $U_g = |\mathbf{U}_g| e^{i\theta_g}$, y usando (3.10) y (3.11), podemos reescribir (3.8) como:

$$\frac{\partial \phi_g}{\partial z} + \tan\alpha \frac{\partial \phi_g}{\partial x} - 2\pi i S_g \phi_g = \frac{\pi i}{\xi_g} e^{i\theta_g} \quad \dots\dots (3.12)$$

Suponiendo una muestra homogénea, el origen de coordenadas puede ser elegido en cualquier punto de su superficie, con lo cual ϕ_g no dependerá de x , y (3.12) quedará como:

$$\frac{d\phi_g}{dz} - i2\pi S_g \phi_g = \frac{i\pi}{\xi_g} e^{i\theta_g}$$

la cual se resuelve fácilmente, dando:

$$\phi_g = A_g e^{2\pi i S_g z}$$

y para conocer A_g , se toma en cuenta la condición a la frontera de la onda difractada, a saber, que en la superficie superior del cristal su amplitud es nula; luego, considerando $A_g = 0$ cuando $z = 0$, se encuentra finalmente que:

$$\phi_g = \frac{i \operatorname{sen}(\pi S_g z)}{S_g \xi_g} e^{i\theta_g} e^{2\pi i S_g z} \dots \dots (3.13)$$

Luego, sustituyendo (3.13) en (3.6), se encuentra finalmente la expresión para la función de onda del haz difractado:

$$\psi_g = \frac{i \operatorname{sen}(\pi S_g z)}{S_g \xi_g} e^{i(\theta_g + \pi S_g z + 2\pi(k_x + g) \cdot r)}$$

Con esta expresión podemos conocer la intensidad del haz difractado que emerge de la superficie inferior del cristal de espesor t . La intensidad está dada por:

$$I_g = |\phi_g|^2 = \frac{\operatorname{sen}^2(\pi S_g t)}{(S_g \xi_g)^2} \dots \dots (3.14)$$

Como al inicio de esta sección se supuso que en el haz directo prácticamente no había disminución de intensidad, la expresión dada en (3.14) es válida sólo si $I_g \ll 1$. Dado que esta expresión depende de S_g y t , veamos por separado el efecto de cada una de estas variables:

- a) Cuando la orientación del cristal es fija y el espesor t de la muestra es variable, se encuentra que I_g se anula cuando $t = n/S_g$ y es máxima cuando $t = (n+1/2)/S_g$, donde n es un entero. La variación de la intensidad con el espesor se muestra en la figura 3.1.
- b) Cuando el espesor es constante y la orientación del cristal es variable, se encuentra que la intensidad se anula para $S_g = n/t$, donde n es un entero. Ahora, la variación de la intensidad en función de la desviación a la condición de Bragg será como se muestra en la figura 3.2.

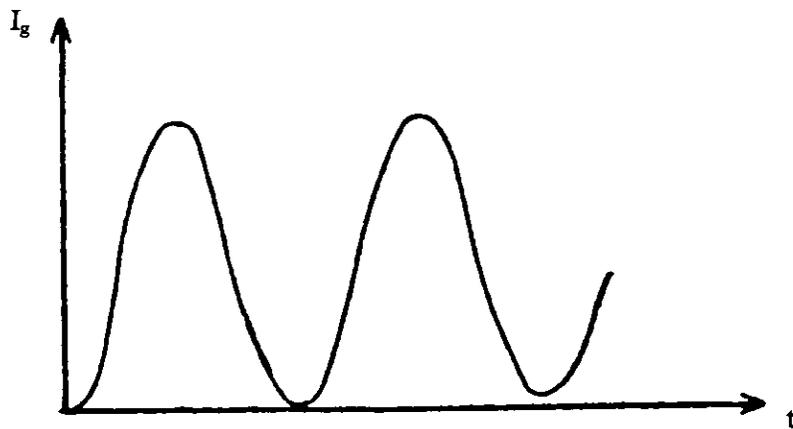


Fig. 3.1. Variación periódica de la intensidad en el haz difractado como función del espesor t de la muestra cristalina.

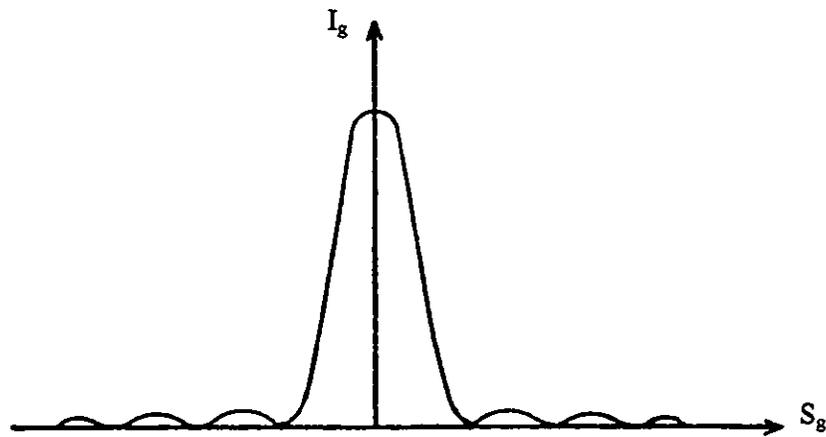


Fig. 3.2. Variación de la intensidad en el haz difractado en función del error de excitación S_g .

3.1.2. Limitaciones de la Teoría Cinemática

Con lo visto en la sección anterior, se puede decir que la Teoría Cinemática es válida sólo para muestras muy delgadas, y se puede aplicar si la intensidad del haz difractado es pequeña comparada con la intensidad del haz directo.

Cuando se está en condición exacta de Bragg, es decir, cuando $S_g = 0$, se encuentra a partir de la ecuación (3.14) que:

$$I_g = \left(\frac{\pi t}{\xi_g} \right)^2 \dots \dots (3.15)$$

lo cual indica que la intensidad se incrementa de manera cuadrática conforme aumenta el espesor t de la muestra! La condición de que $I_g \ll I_o$ se cumplirá sólo para valores de $t \ll \xi_g/\pi$. Además, si $t > \xi_g$, se violaría el principio de conservación de energía, ya que se tendría una intensidad mayor que la inicial.

Dado que en la práctica un patrón de difracción típico presenta varios haces difractados, es necesario considerar otra teoría que sea capaz de explicar la intensidad observada en cada haz difractado, así como la disminución significativa de intensidad en el haz directo. Por lo tanto, el caso de n haces restringe la validez de la Teoría Cinemática a espesores todavía más pequeños.

3.1.3. Teoría Dinámica

Para explicar la interacción dinámica entre los haces que producen un patrón de difracción electrónica, se han desarrollado diversas formulaciones^[4] de la Teoría Dinámica de la difracción de electrones, a saber, la que considera a esta teoría como un sistema de ecuaciones diferenciales y aquella que la considera como un problema de eigenvalores. En este trabajo se hablará del primer caso, el cual fue desarrollado inicialmente por Howie y Whelan^[5].

Consideremos el caso en que sólo aparecen dos reflexiones, es decir, que se está en Condición de Dos Haces. Como en el caso de la Teoría Cinemática, lo que nos va a interesar es conocer la función de onda e intensidad de cada haz, pero ahora considerando interacción entre ellos.

Para una onda incidente de amplitud ϕ_o y una onda difractada de amplitud ϕ_g , que inciden sobre una capa de espesor dz dentro de una muestra cristalina, se espera que sufran un cambio de amplitud después de atravesarla; la amplitud ϕ_o cambiará $d\phi_o$, y ϕ_g lo hará en $d\phi_g$. Estos cambios pueden ser calculados de la teoría de Fresnel de la difracción, usando la aproximación de la columna. El resultado es un sistema lineal de ecuaciones diferenciales acopladas^[6]:

$$\begin{aligned} \frac{d\phi_o}{dz} &= \frac{\pi i}{\xi_o} \phi_o + \frac{\pi i}{\xi_g} \phi_g e^{2\pi i S_g z} \\ \frac{d\phi_g}{dz} &= \frac{\pi i}{\xi_o} \phi_g + \frac{\pi i}{\xi_g} \phi_o e^{-2\pi i S_g z} \end{aligned} \quad \dots \dots (3.16)$$

Estas ecuaciones son conocidas como ecuaciones de Howie-Whelan. Las soluciones de estas ecuaciones para un cristal perfecto^o han sido encontradas por varios autores^[2], las cuales son:

^o Las soluciones de las ecuaciones de Howie-Whelan para el caso de cristales imperfectos, han sido obtenidas por Head^[7].

$$\phi_o(t) = \left[\cos\left(\frac{\pi t}{\xi_g} \sqrt{1+\omega^2}\right) - \frac{i\omega}{\sqrt{1+\omega^2}} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi t}{\xi_g} \sqrt{1+\omega^2}\right) \right] e^{\pi i S_g t}$$

..... (3.17)

$$\phi_g(t) = \frac{i \operatorname{sen}\left(\frac{\pi t}{\xi_g} \sqrt{1+\omega^2}\right)}{\sqrt{1+\omega^2}} e^{-\pi i S_g t}$$

donde el parámetro adimensional $\omega = S_g \xi_g$ se conoce como parámetro de desviación y denota la desviación de la condición de Bragg. Luego, a partir de (3.17) se encuentra que la intensidad de los haces difractado y directo está dada por las siguientes expresiones:

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

..... (3.18)

$$I_o = |\phi_o|^2 = 1 - |\phi_g|^2$$

donde $S_g = (S_g^2 + \xi_g^{-2})^{1/2}$ es el valor efectivo de S_g , el cual tiende a S_g cuando $S_g \ll \xi_g$. Se observa que (3.18) es idéntica a la expresión encontrada en la ecuación (3.14) para el caso cinemático, cuando nos desviamos mucho de la condición de Bragg. Para hacer una comparación con los resultados cinemáticos, usemos las ecuaciones (3.18) para representar gráficamente la variación de la intensidad en función del espesor t (ver figura 3.3). Se observa que ambas intensidades son complementarias y que cuando $S_g = 0$, la intensidad del haz directo se anula para $\xi_g/2$ (comparar con figura 3.1).

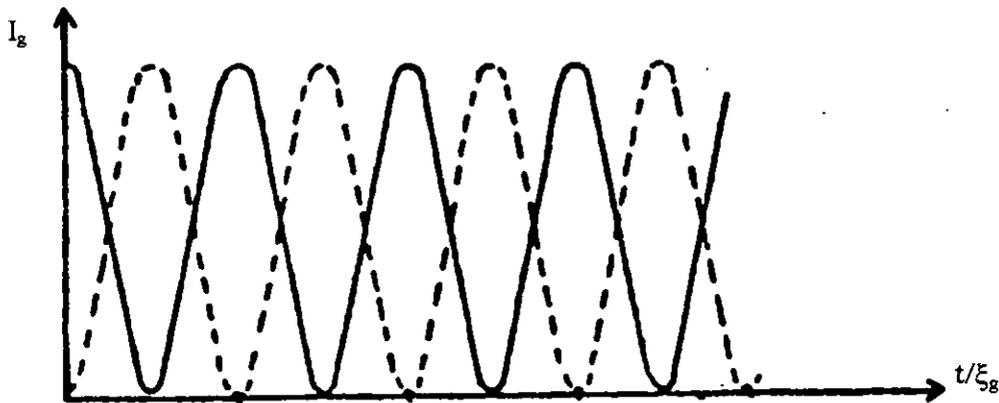


Fig. 3.3. Variación de intensidad en el haz directo (línea continua) y en el haz difractado (línea punteada) como función del espesor.

La distribución de intensidad alrededor de un punto de red recíproca es diferente al caso cinemático. Ahora, según se observa en la figura 3.4, la máxima intensidad corresponde a un valor de $S_g \neq 0$, y la envolvente tiene un semiancho de $2/\xi_g$, independientemente del espesor del cristal (comparar con figura 3.2).

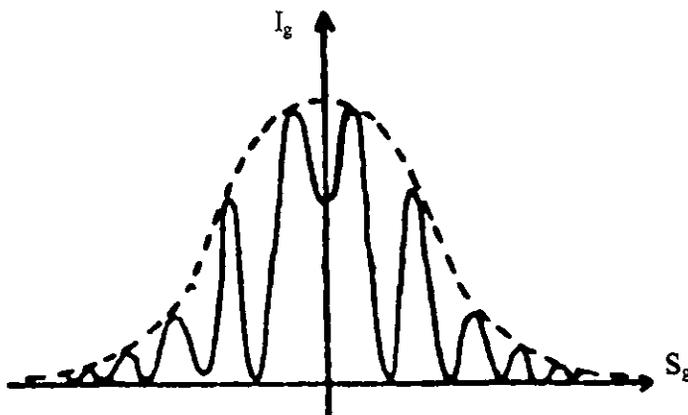


Fig. 3.4. Variación de intensidad en el haz difractado como función de la desviación a la condición de Bragg.

Hasta ahora no se ha dicho nada sobre la dispersión inelástica, la cual puede provocar una disminución en la intensidad de los haces, vía el fenómeno de absorción, el cual puede ser introducido en la Teoría Dinámica considerando al índice de refracción cristalino como un número complejo, de tal manera que el potencial cristalino puede ser expresado^[8] de la siguiente forma:

$$\varphi(\mathbf{r})_{ef} = \varphi(\mathbf{r}) + i\varphi'(\mathbf{r})$$

donde $\varphi(\mathbf{r})$ es el potencial debido a dispersión elástica y es real, e $i\varphi'(\mathbf{r})$ es un potencial imaginario debido al efecto de dispersión inelástica.

De manera análoga se pueden considerar complejas otras variables; por ejemplo, la distancia de extinción $\xi_0 \rightarrow \xi_0 + i\xi_0'$, la cual permite definir el coeficiente de absorción normal como $\delta_0 = 1/(2\xi_0')$. Sin embargo, cuando sólo se considera este tipo de absorción, es decir, aquella debida a un medio refractivo complejo, se encuentra que el contraste de una imagen no depende del espesor, lo cual está en contra de lo observado en la práctica. Pero ésto no quiere decir que no se deba tomar en cuenta, ya que sí explica la disminución de intensidad en el haz directo conforme aumenta el espesor de la muestra.

Con el fin de explicar lo que se observa en la práctica, necesitamos introducir en la teoría de dos haces la absorción selectiva de las ondas de Bloch⁹, lo cual se consigue haciendo las siguientes transformaciones:

$$f(\theta) \rightarrow f(\theta) + if'(\theta), \quad U_g \rightarrow U_g + iU_g', \quad \xi_g \rightarrow \xi_g + i\xi_g'$$

donde:

$$\xi_g' = \frac{|\mathbf{k}_0 + \mathbf{g}| \cos \alpha}{|U_g'|}$$

A este tipo de absorción selectiva se le conoce como absorción anómala.

Para obtener las ecuaciones dinámicas con absorción, se parte de las ecuaciones de Howie-Whelan (ecuaciones (3.16)) y se introducen las transformaciones anteriores, lo cual da como resultado:

$$\phi_0(t) = \left(\cos \chi - \frac{i\omega}{\sqrt{1+\omega^2}} \operatorname{sen} \chi \right) e^{i\pi t(S_g + i/\xi_g')}$$

$$\phi_g(t) = \frac{i \operatorname{sen} \chi}{\sqrt{1+\omega^2}} e^{-i\pi t(S_g - i/\xi_g')}$$

donde:

$$\chi = \frac{\pi t}{\xi_g} \sqrt{1+\omega^2} + \frac{i\pi t}{\xi_g' \sqrt{1+\omega^2}}$$

Con estas nuevas amplitudes, se encuentra que las intensidades mostradas en la figura 3.3, se deben amortiguar.

⁹ Las ondas de Bloch son ondas que se propagan dentro del cristal y que cumplen con el teorema de Bloch^[9] de la Física del Estado Sólido.

3.2. Formación de imágenes y patrones de difracción

Una vez que se conoce la amplitud de la onda transmitida a través del objeto (cristal), es posible calcular tanto el patrón de difracción, como la imagen de dicho objeto.

Considerando que la onda incidente ψ_0 sobre el objeto es una onda plana, entonces de la teoría de multicapas^[10] (ver sección 5.2.2) se sabe que la onda resultante Ψ a la salida, tendrá una distribución de fases relativas que dependen de las variaciones del potencial en el objeto. En el caso en que se consideren colisiones inelásticas entre los electrones incidentes y los átomos del objeto, se producirán cambios de amplitud debido a las pérdidas de energía que sufren los electrones durante la dispersión múltiple.

Existen diferentes técnicas para obtener imágenes y patrones de difracción en un ME. En él es posible obtener imágenes de campo claro, de campo oscuro y de alta resolución, principalmente, mientras que en el modo de difracción del ME, se pueden obtener diversos tipos de patrones de difracción electrónica, por ejemplo, patrones de difracción de área selecta, patrones de dispersión difusa, patrones de reflexión, patrones de microdifracción, patrones de difracción electrónica de haz convergente, entre otros. Cada uno de ellos es más favorable para determinada aplicación o necesidad en el estudio de estructuras cristalinas.

Para los propósitos de este trabajo, en lo que respecta a las técnicas de difracción, sólo usaremos las técnicas de difracción electrónica de área selecta (SAED) y principalmente, difracción electrónica por haz convergente (CBED). Por el momento basta decir que SAED es buena para la medición del ángulo entre planos y direcciones cristalinas, así como en la determinación de la posición de reflexiones satélite. Sin embargo, esta técnica no es adecuada para la medición de parámetros de red, simetrías y determinación del espesor promedio de la muestra analizada, siendo favorable para estos propósitos CBED, de la cual se hablará extensamente en el capítulo 4.

Por convención, la formación de imágenes con electrones en el ME se discute en los mismos términos e incluso con los mismos diagramas usados para describir la formación de imágenes con luz en el microscopio óptico. Aquí seguiremos esta convención. Así, en la figura 3.5 se presenta el trazo de rayos para mostrar, esquemáticamente, la formación de imágenes y patrones de difracción en el ME. En él, los electrones son enfocados por medio de campos magnéticos altamente concentrados, los cuales juegan el papel de lentes convergentes^o.

^o Existen diferentes tipos de campos, siendo el más común el tipo Glasser^[11]. El tipo de diagrama de rayos, para cierto modelo de ME, depende de la óptica electrónica considerada en su diseño.

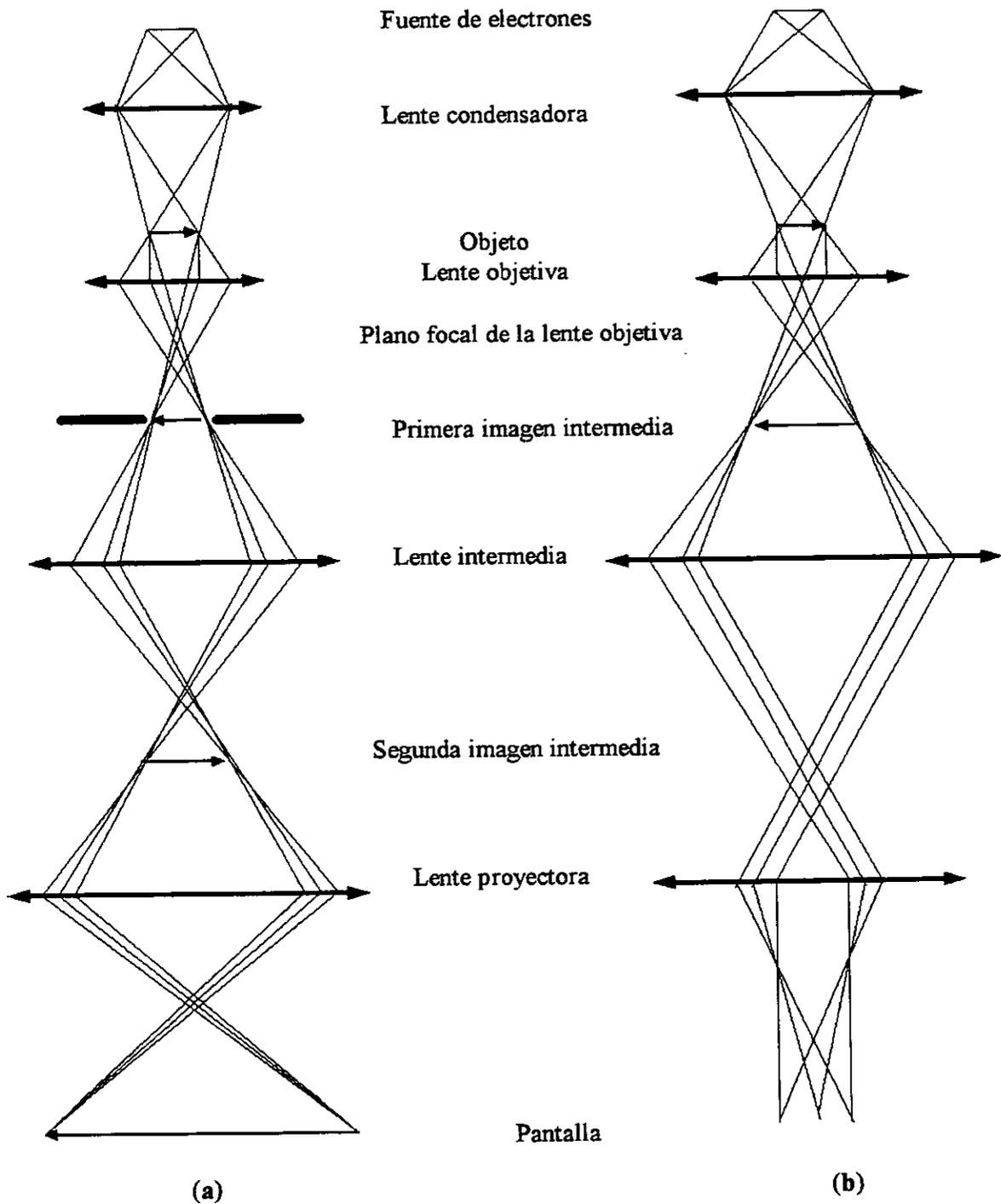


Fig. 3.5. Diagramas de rayos, según la Óptica Geométrica, para ilustrar la formación de (a) imágenes y, (b) patrones de difracción en el microscopio electrónico.

3.2.1. Indexación de patrones de difracción

Para obtener información estructural de los materiales estudiados por difracción electrónica, es necesario considerar la ecuación de la constante de cámara, la cual se puede obtener de la geometría del eje óptico y plano imagen en el ME, en relación al eje del vector de onda incidente y el vector de red recíproca. Aquí se supone que el eje óptico y el vector de onda son paralelos.

De la ley de Bragg sabemos que el ángulo de Bragg θ_B está dado por:

$$\theta_B = \text{sen}^{-1}(\lambda/2d)$$

donde λ es la longitud de onda de los electrones ($\lambda = 0.037 \text{ \AA}$ para una energía electrónica de 100 keV), y d es el espaciado interplanar. Ya que en difracción de electrones los ángulos de Bragg son pequeños ($\theta_B \sim 1^\circ$), podemos aproximar la función seno por la función tangente, lo cual nos da:

$$\frac{\lambda}{d} \approx \tan(2\theta_B) = \frac{R}{L}$$

donde R es la distancia del haz directo a algún haz difractado, medida directamente sobre una micrografía, y L es la longitud de cámara (distancia de la muestra a la placa fotográfica) del ME, según se muestra en la figura 3.6.

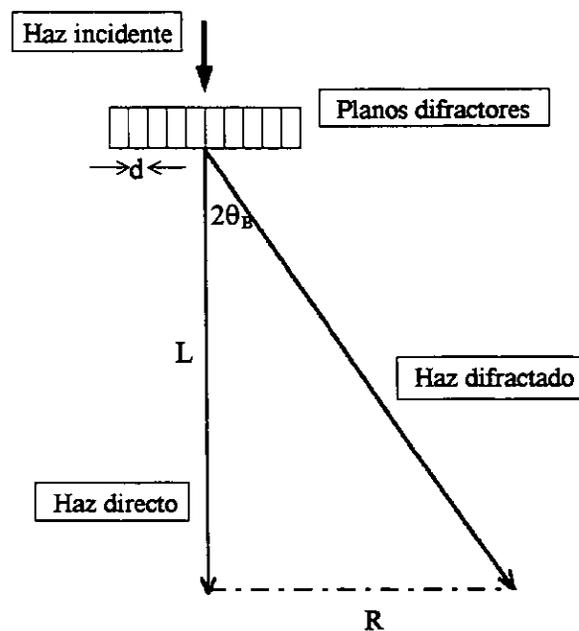


Fig. 3.6. Diagrama para mostrar las variables que intervienen en la ecuación de la constante de cámara.

Luego, como primera aproximación, la ecuación anterior se reduce a la ecuación de la constante de cámara:

$$Rd = \lambda L \quad \dots \quad (3.19)$$

que relaciona la distancia R medida en una micrografía, con la distancia d entre planos atómicos de la muestra difractante.

Así, para realizar estudios sobre la microestructura de los materiales, es necesario conocer las condiciones en que se trabajó durante la observación de la muestra; ésto se puede conseguir si se toma el patrón de difracción (PD) de alguna muestra conocida. En nuestro caso, se utilizó como estándar una película de oro policristalino, el cual produce un PD formado por anillos de diferente intensidad. Luego, para determinar la constante de cámara vía la relación (3.19), necesitamos medir el radio de cada anillo y multiplicarlo por la d_{hkl} correspondiente[®], con lo cual tendremos una serie de productos $r_i d_i$; la constante de cámara será el promedio de estos valores. Una vez conocida esta constante, al medir la distancia de los haces difractados al haz central, podremos conocer la d de los planos que produjeron determinada reflexión (hkl). En el caso de PD consistentes de puntos, los índices hkl deben poder ser sumados (sobre el PD) como si fueran las componentes de un vector. Los índices reportados en las tarjetas JCPDS pueden intercambiarse de orden y signo, dependiendo del sistema cristalino de la muestra que produjo el PD. Mientras menor sea la simetría del sistema cristalino, mayor será la restricción en la manipulación de los índices. En el caso del sistema hexagonal (al cual pertenecen los sulfuros aquí estudiados) se tiene la relación:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

donde a y c son los parámetros de red. Si se observa la relación anterior, se podrá notar que si intercambiamos h por k, la d sigue siendo la misma, y si se le cambia de signo a l, tampoco cambia d, sin embargo, cuando se intercambia h por l, sí puede haber cambio en d; el que no cambie d significa que la posición de la reflexión en el PD no cambia. Una vez asignados los índices a los puntos del PD, podemos determinar el eje de zona [uvw], es decir, la orientación del cristal respecto al haz de electrones incidente, para lo cual hay que realizar el producto cruz con los índices de dos reflexiones (como si fueran vectores) del PD siguiendo la regla de la mano derecha.

[®] En el libro de Edington^[12] se pueden encontrar las distancias interplanares d(Å) para las reflexiones (anillos) del oro y algunos otros elementos.

Con lo anterior, tendremos indexado al PD en la zona de Laue de orden cero (ZOLZ). En el caso de tener zonas de Laue de orden superior (HOLZ), la indexación de las reflexiones que aparecen en estas zonas (anillos de Laue) es similar^[13].

3.3. Microscopía Electrónica de Alta Resolución

Para electrones, los ángulos de dispersión son muy pequeños ($\sim 1^\circ$), así que al atravesar una muestra delgada ($\sim 100 \text{ \AA}$ de espesor), la onda electrónica no sufre desplazamientos laterales mayores a 1 \AA . Por lo tanto, como una primera aproximación, se puede suponer que una onda electrónica atravesando una muestra delgada sufre un cambio de fase que depende de la distribución de potencial a lo largo de una trayectoria en línea recta a través del objeto (ver figura 3.7). Así, si la distribución de potencial en el objeto es representada por una función $\phi(xyz)$, una onda plana transmitida a través del objeto en la dirección z sufre un cambio de fase que es una función de las coordenadas xy , proporcional a la proyección del potencial en la dirección z :

$$\phi(xy) = \int \phi(xyz) dz$$

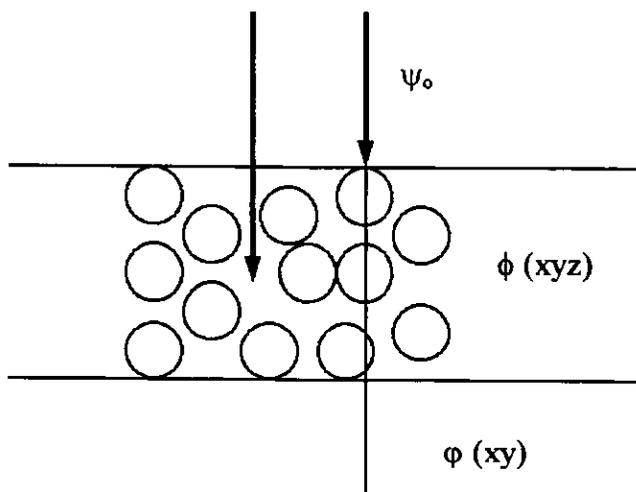


Fig. 3.7. Representación de un objeto delgado en la aproximación de objeto fase.

El cambio de fase de la onda electrónica, relativo al de una onda propagándose en el vacío ($\phi = 0$), está dado por el producto de $\phi(xy)$ y una constante de interacción σ (igual a $\pi/\lambda E$), la cual define “la fuerza” de interacción de la onda electrónica con la materia. Matemáticamente, el efecto sobre una onda incidente en su cambio de fase está dado multiplicando la amplitud de la onda incidente por una función de transmisión:

$$q(xy) = \exp [-i\sigma\phi(xy)] \quad \dots \dots (3.20)$$

Esta ecuación es la llamada aproximación del objeto fase (POA). En esta aproximación se ignora la dispersión lateral de las ondas, la cual puede tener efectos significativos en las imágenes cuando se consideran espesores mayores a varias decenas de angstroms. Por esta razón, los procesos de dispersión inelástica son también ignorados, y por lo mismo, la absorción de electrones es sumamente pequeña y no tiene efectos en la imagen.

A pesar de sus limitaciones, la POA es útil ya que enfatiza la naturaleza no lineal de la dispersión electrónica. Si la onda electrónica pasa sucesivamente a través de una fila de átomos, los cambios de fase se suman, y la naturaleza no lineal de la función (3.20) asegura que las amplitudes de dispersión no se suman linealmente.

Para muestras lo suficientemente delgadas, la función de onda en la superficie de salida de la muestra puede ser descrita como una función bidimensional $\psi_1(xy)$, la cual puede ser representada como el producto de la amplitud de la onda incidente $\psi_0(xy)$ y la función de transmisión $q(xy)$ de la muestra. La onda saliente tiene variaciones de fase y amplitud relacionadas con la estructura de la muestra. Debido a estas variaciones, las ondas dispersadas divergen hacia la apertura de la lente objetiva, por lo que el proceso de formación de imágenes será entonces producir una representación amplificada de $\psi_1(xy)$, y fotografiar la distribución de intensidades ($|\psi_1(xy)|^2$), de la cual alguna información acerca de la estructura de la muestra puede ser obtenida o inferida. En general, el contraste ($1 - |\psi_1(xy)|^2$) consiste del potencial proyectado modulado por aperturas y aberraciones debidas a las lentes. Para entender mejor el contraste de una imagen de Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM), ver sección 3.4.

Sin embargo, la obtención de información acerca de la muestra no es tan simple, ya que es necesario conocer todas las variables que intervienen en la formación de la imagen. Por ejemplo, si se desprecian efectos de absorción, el único efecto de una muestra delgada es cambiar la fase de la onda incidente. Con la micrografía^o de una imagen HREM podríamos obtener un difractograma óptico, el cual consistiría de un conjunto de puntos de red recíproca distribuidos periódicamente, de manera análoga a los patrones SAED. Con el difractograma óptico podríamos determinar, por ejemplo, el desenfoque de la imagen y la dirección del haz electrónico, lo cual sería de gran ayuda para interpretar la micrografía HREM. Asimismo, de una micrografía o fotografía de este tipo, se puede determinar su transformada de Fourier a través de software especial. Los patrones de difracción óptica y la transformada de Fourier rápida (FFT) de micrografías HREM (obtenidas bajo condiciones óptimas) son equivalentes a los patrones SAED (ver sección 5.4).

^o Durante todo este trabajo, se utilizará la palabra micrografía para referirme a la placa o negativo de alguna imagen o patrón de difracción, según sea el caso.

3.4. La Función de Transferencia de Contraste

Cuando una onda plana interactúa con una muestra de potencial proyectado $\phi(xy)$, puede sufrir cambios en su amplitud y/o fase. Supongamos que únicamente la fase de la onda incidente es modificada debido a su interacción con la muestra. La onda electrónica al final de su interacción con la muestra es $\psi_{fin}(xy)$ (ver sección 3.3), es decir:

$$\psi_{fin}(xy) = \exp[-i\sigma N_z \phi(xy)]$$

donde la constante de interacción es $\sigma = 2\pi m e \lambda / h^2$, y N_z es el número de unidades que se repiten a lo largo del eje z. Si ahora esta función de onda pasa a través de una lente objetiva perfecta, entonces se formará una imagen en el plano focal posterior de la lente, la cual es idéntica a la función de onda que sale de la muestra. Esta imagen está descrita por la función $\psi_{im}(xy)$, donde:

$$\psi_{im}(xy) = \psi_{sal}(xy) = \exp[-i\sigma N_z \phi(xy)]$$

Si ahora una lente con coeficiente de aberración esférica C_s es desenfocada por ε (en Å), entonces la onda electrónica que se propague en la dirección \mathbf{u} sufrirá un cambio de fase respecto a la onda propagándose a lo largo de la dirección de la onda incidente, dado por^[11]:

$$\chi(\mathbf{u}) = \pi \varepsilon \lambda \mathbf{u}^2 + \pi C_s \lambda^3 \mathbf{u}^4 / 2$$

de donde se observa que este cambio de fase $\chi(\mathbf{u})$ depende del desenfoco, el coeficiente de aberración esférica, la longitud de onda de los electrones y la resolución $|\mathbf{u}|$.

Además de los cambios de fase introducidos por la lente objetiva, las amplitudes de las ondas dispersadas son moduladas por efectos de coherencia parcial del haz electrónico. De la Óptica Física se sabe que hay principalmente dos tipos de coherencia parcial: la coherencia temporal parcial debida a la aberración cromática, y la coherencia espacial parcial debida a la convergencia del haz electrónico incidente.

Denotaremos a la función envolvente debida a la aberración cromática como $E_\nu(\mathbf{u})$, y a la función envolvente debida a la convergencia del haz incidente como $E_\alpha(\mathbf{u})$. Además, durante la formación de una imagen, se suele insertar una apertura de difracción (ver sección 3.2), denotada por $A(\mathbf{u})$.

Considerando los tres efectos anteriores (apertura, aberración cromática y convergencia del haz) en una función $D(\mathbf{u})$, tendremos:

$$D(\mathbf{u}) = A(\mathbf{u})E_\nu(\mathbf{u})E_\alpha(\mathbf{u})$$

El efecto total del sistema óptico sobre la onda electrónica que se propaga a lo largo de la dirección u puede ser expresado por la función siguiente:

$$D(\mathbf{u})\exp[i\chi(\mathbf{u})] = A(\mathbf{u})E_{\nu}(\mathbf{u})E_{\alpha}(\mathbf{u})\exp[i\chi(\mathbf{u})]$$

Así, la onda electrónica en el plano focal posterior de la lente objetiva puede ser representada como:

$$\psi_{im}(\mathbf{u}) = D(\mathbf{u})\exp[i\chi(\mathbf{u})]\psi_{sal}(\mathbf{u})$$

la cual muestra que las amplitudes de la función de onda $\psi_{sal}(\mathbf{u})$ son atenuadas por la función envolvente $D(\mathbf{u})$, mientras que sus fases son cambiadas por $\chi(\mathbf{u})$ debido a la lente objetiva.

La función $T(\mathbf{u})$ definida como:

$$T(\mathbf{u}) = D(\mathbf{u})\sin[\chi(\mathbf{u})]$$

se conoce como la Función de Transferencia de Contraste (CTF), y es de gran importancia en la interpretación de imágenes HREM, pues permite en un momento dado, decidir si los puntos (blancos o negros) que aparecen en una imagen de este tipo, corresponden o no a columnas atómicas. Además, la CTF permite conocer el límite de resolución del ME para ciertas condiciones de operación, por ejemplo, para cierto desenfoque. Para visualizar este tipo de función, en la figura 3.8 se presenta la CTF para ciertas condiciones de simulación de una imagen HREM producida por el MoS_2 .

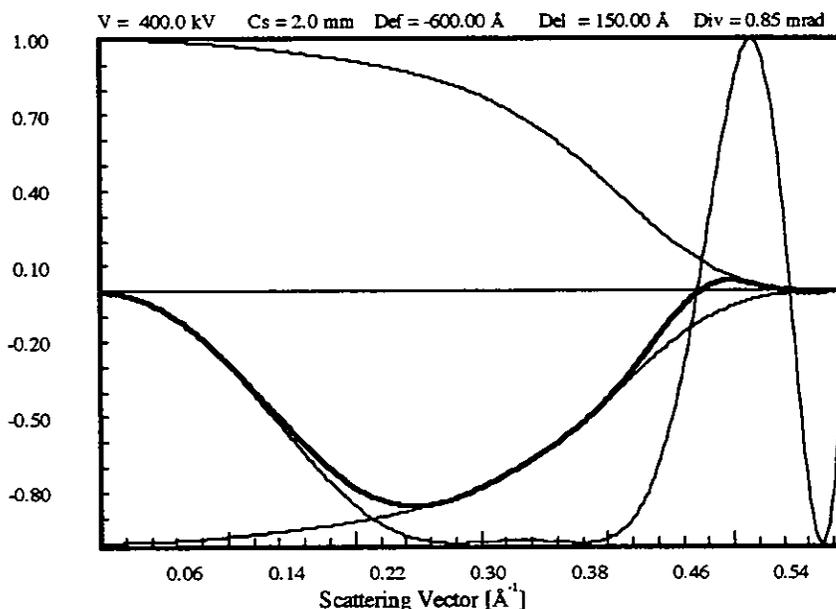


Fig. 3.8. Función de Transferencia de Contraste (CTF) correspondiente a la imagen HREM simulada en la parte superior izquierda de la fig. 5.7.

CAPITULO IV

DIFRACCION ELECTRONICA DE HAZ CONVERGENTE

4.1. Formación de patrones de haz convergente

En esta sección se describirá la manera en que se forman los patrones de Difracción Electrónica de Haz Convergente (CBED), según la Óptica Geométrica. La manera de obtenerlos (experimentalmente) en un Microscopio Electrónico de Transmisión (ME) se describe en la sección 6.1.2. Por el momento basta decir que los requisitos para obtener un patrón CBED son:

- a) Haz convergente en el ME.
- b) ME y muestra limpios.
- c) Muestra de lados paralelos y región libre de defectos.

Las variables en el ME que controlan la formación y visibilidad de patrones CBED son la longitud de cámara, voltaje de aceleración, tamaño de la apertura condensadora C2, enfoque del patrón, y tiempo de exposición de la placa. Estas variables, así como aquellas debidas a la muestra, se describen en la sección 5.5 donde se considera la simulación de patrones CBED.

Una vez que se ha producido el haz de electrones, el tamaño de éste puede ser controlado con las aperturas condensadoras, principalmente con la apertura C2. La primera lente condensadora controla también el tamaño del haz (spot size), mientras que la segunda condensadora sirve para enfocar el haz sobre la muestra. Tanto la apertura como la lente condensadora C2 se pueden usar para variar el ángulo de convergencia del haz; sin embargo, si el ME cuenta con una pieza polar potente debajo de la lente C2 (ver figura 4.1), la formación del haz convergente se facilitará enormemente.

Si quitáramos la muestra de la figura 4.1, podría pensarse que el haz convergente termina en un "pico", lo cual en la práctica no sucede, ya que la "punta" del haz convergente tiene un cierto diámetro (probe size). Lo que se recomienda para obtener un patrón CBED enfocado, es hacer que la punta del haz incidente quede a la mitad de la muestra, aunque también, para ciertos propósitos, se puede hacer que la punta quede por encima (overfocus) de la posición ideal, o por debajo (underfocus).

Subiendo o bajando la muestra, y enfocando el haz sobre ella, se puede variar el ángulo de convergencia α . Este ángulo α puede ser determinado de un patrón CBED, si se mide el diámetro a del disco, y la separación b entre el haz directo y algún haz difractado (hkl) producido a cierto ángulo de Bragg θ_B ; la relación necesaria es[⊙]:

$$\alpha = \frac{a}{b} \theta_B$$

[⊙] Esta relación se deduce fácilmente ya que el diámetro del disco en el patrón CBED es proporcional al ángulo de convergencia, y es válida si se trabaja en el modo STEM del ME.

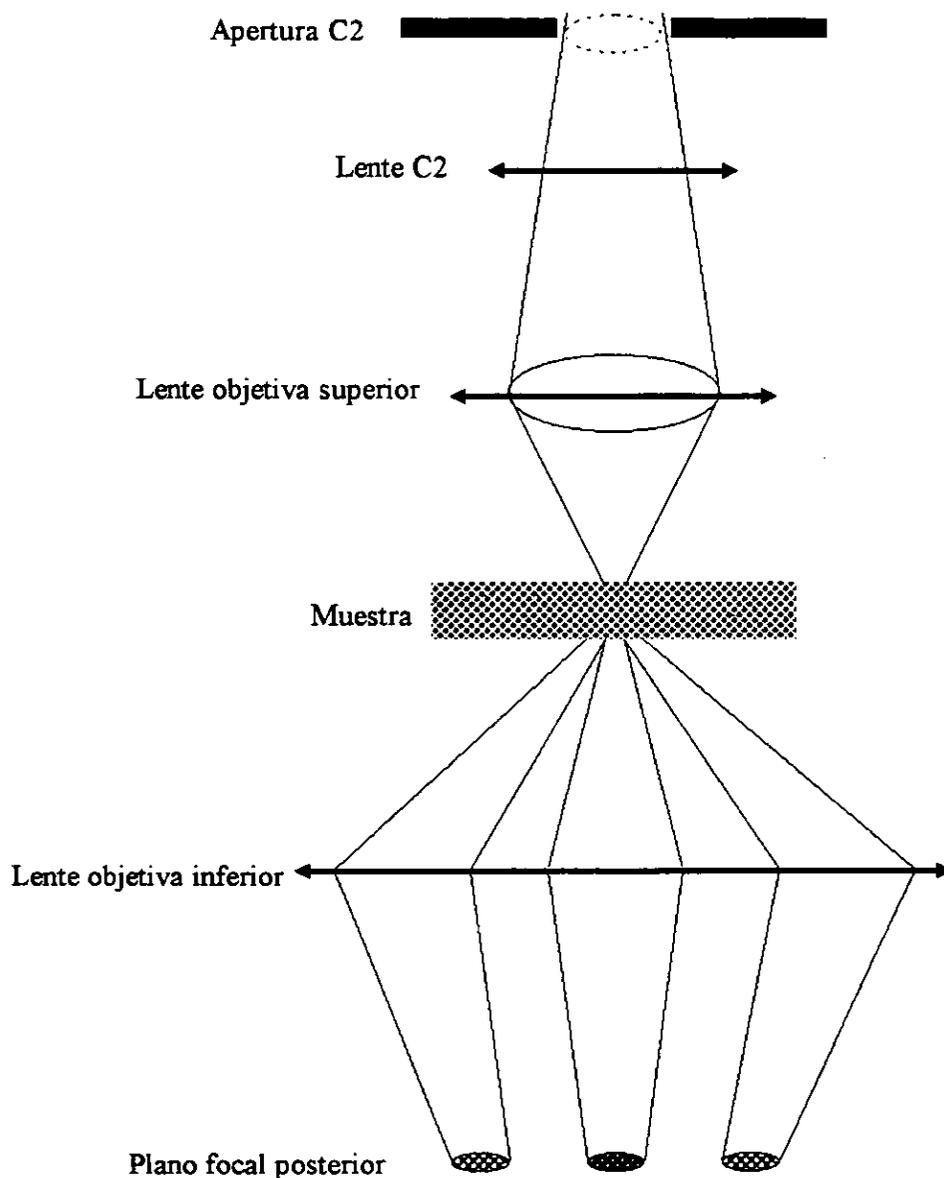


Fig. 4.1. Diagrama esquemático para mostrar, según la Óptica Geométrica, la forma en que un haz electrónico converge hacia la muestra y genera un patrón de difracción que consiste de un arreglo de discos.

4.2. Características y aplicaciones de los patrones CBED

Una vez estudiado cómo se forman los patrones de haz convergente, veremos en esta sección qué características presentan y qué información nos pueden dar sobre la estructura cristalina de la región de la muestra que los produce.

Para hablar de los detalles que presenta un patrón CBED típico, tomaremos como referencia al patrón CBED del In_2ZnS_4 mostrado en la figura 4.2.

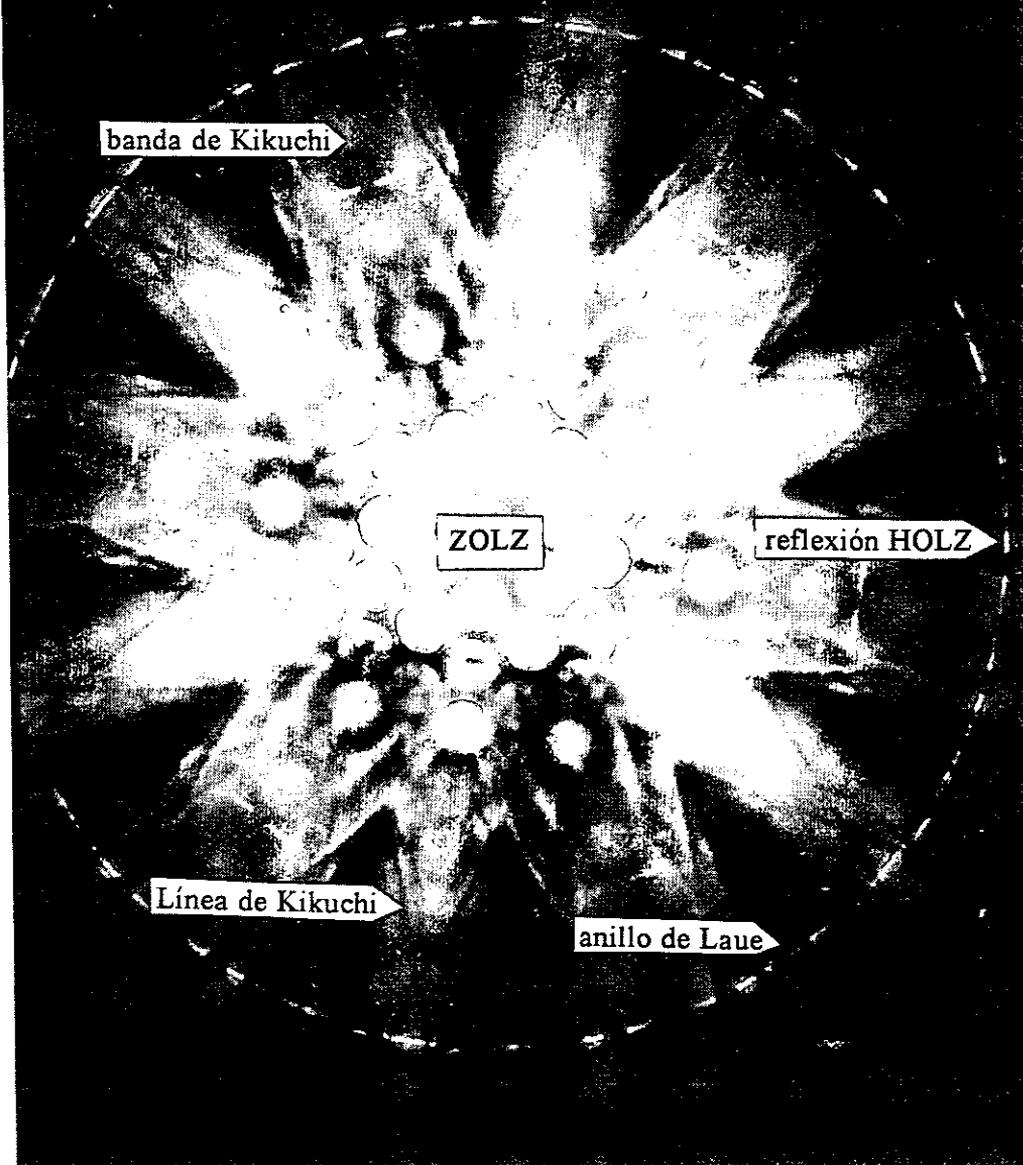


Fig. 4.2. Patrón de Difracción Electrónica de Haz Convergente (CBED) de alta simetría en el que se señalan sus partes principales. Este patrón fue tomado en la dirección [0001].

El tamaño de los discos está determinado principalmente por el ángulo de convergencia del haz, y es independiente del tipo de material que genera al patrón CBED. La posición de los discos en el patrón depende principalmente del tipo de estructura cristalina y de la dirección del haz electrónico en la muestra. La variación de intensidad en el interior de los discos, debida a la interacción dinámica del haz electrónico con la muestra, contiene información importante, lo

cual representa una ventaja respecto a SAED. Dado que en el cono del haz incidente tenemos un rango de direcciones, la variación radial de intensidad en los discos difractados será una función del ángulo de incidencia dentro del cono mismo.

La zona de Laue de orden cero (ZOLZ) es el conjunto de discos que rodean al círculo central (haz directo), incluyendo a éste, y su número depende principalmente del voltaje de operación del ME. Las zonas de Laue de orden superior (HOLZ) consisten de un conjunto de circunferencias (anillos de Laue) formadas por reflexiones debidas a excitaciones de capas superiores de red recíproca (ver figura 4.3). Por lo general, no hay reflexiones entre ZOLZ y FOLZ (primer anillo de Laue); cuando este no sea el caso, la aparición de reflexiones entre estas zonas de Laue puede deberse a defectos planares en el cristal, principalmente gemelaciones y fallas de apilamiento^[1]. El diámetro de los anillos HOLZ da información estructural de gran importancia, según se explica en la próxima sección. La visibilidad y número de anillos de Laue en un patrón CBED se mejora si se logra disminuir la dispersión inelástica^o. La presencia de líneas y bandas de Kikuchi en los patrones CBED (ver figura 4.2) es de gran utilidad, principalmente para la determinación de simetrías, según se explica en detalle en la sección 4.2.2.

Gracias a la gama de detalles que aparecen en los patrones CBED, la técnica CBED tiene aplicaciones muy diversas, entre las cuales las más importantes (y que serán consideradas en este trabajo) son:

- a) Determinación de elementos de simetría cristalina.^[2]
- b) Medición de parámetros de red de estructuras.^[3,4]
- c) Medición de espesores de muestras.^[5]
- d) Evaluación de componentes de Fourier del potencial cristalino.^[5,6]
- e) Caracterización de defectos de red.^[7]

Algunas otras aplicaciones de la técnica (y que no serán tratadas en este trabajo) son acerca del análisis de interfases^[8], estudio de materiales amorfos^[9], determinación de factores de estructura^[10,11], entre otras.

^o Experimentalmente se logra disminuir la dispersión inelástica (para hacer más visibles los detalles en todo el patrón CBED) enfriando la muestra con nitrógeno líquido durante su observación en el ME.

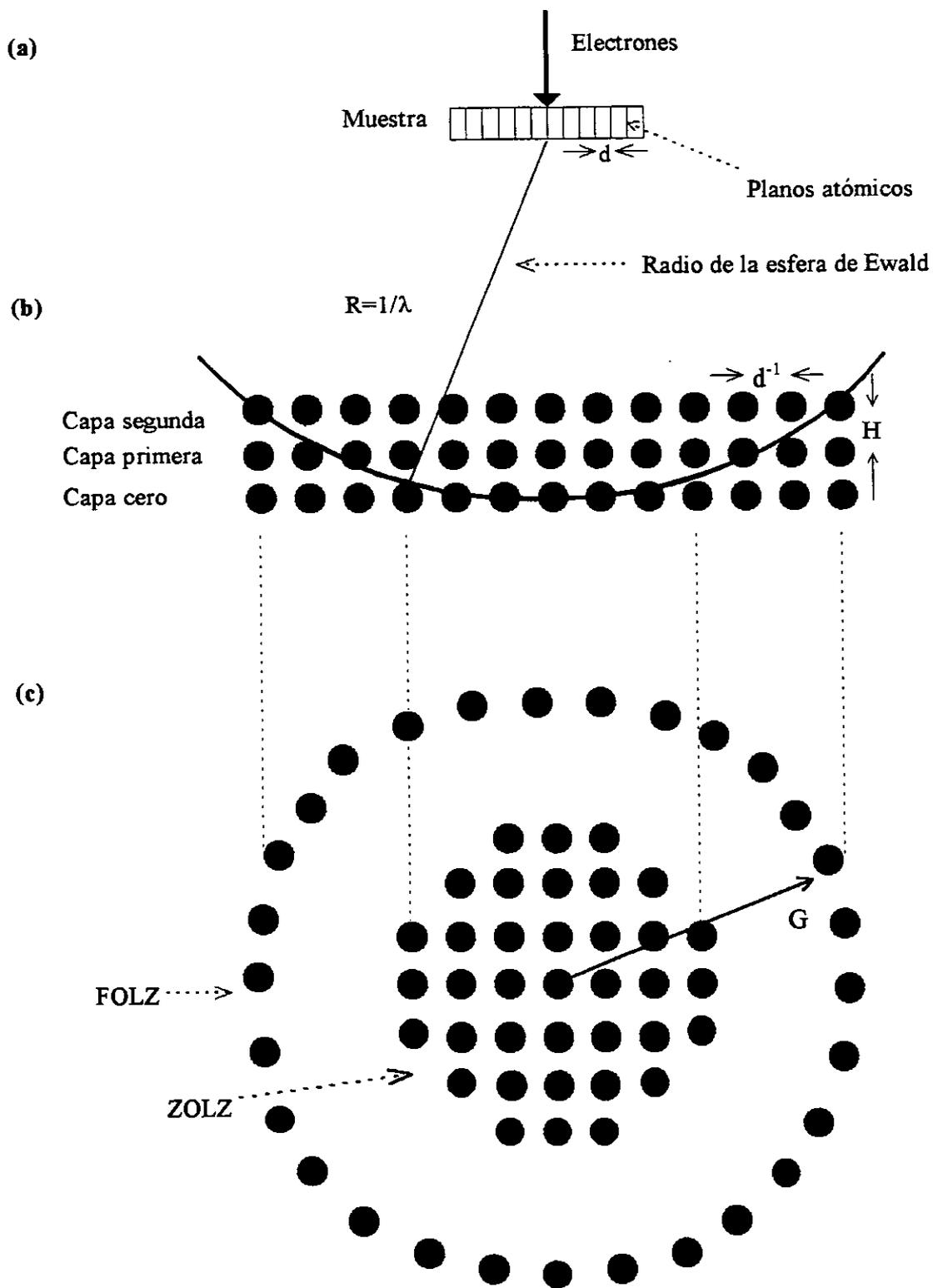


Fig. 4.3. Interpretación geométrica de CBED. (a) Incidencia perpendicular del haz de electrones en una muestra plana, (b) representación de las zonas de Laue en términos de puntos de red recíproca, y (c) su proyección en el plano de difracción.

4.2.1. Medición de patrones de haz convergente

Dado un patrón CBED con anillos HOLZ, nosotros podemos usar la relación dada por Steeds^[12], para determinar el espaciamento H de planos de red recíproca a lo largo de la dirección del haz electrónico incidente, según la cual:

$$G = (2kH)^{1/2} \quad \dots \quad (4.1)$$

donde: G = radio del anillo FOLZ (en \AA^{-1}).

k = magnitud del vector de onda = $1/\lambda$.

Como G es la magnitud de un vector de red recíproca para las reflexiones en el primer anillo de Laue, sabemos de la sección 1.2 que $G = 1/d_{hkl}$. Ahora bien, al usar la relación de la constante de cámara, vista en la sección 3.2.1, a saber:

$$\lambda L = R d_{hkl}$$

obtenemos que:

$$1/d_{hkl} = G = R/(\lambda L) \quad \dots \quad (4.2)$$

donde: R = radio del primer anillo de Laue (en cm).

d_{hkl} = distancia interplanar de los planos (hkl) que produjeron la reflexión en el primer anillo de Laue (en \AA).

Así, igualando (4.1) y (4.2), tenemos que:

$$H = R^2/(2\lambda L^2)$$

Con esto, hemos encontrado una relación que da información cristalográfica a partir de la medición del radio FOLZ del patrón CBED. Esto representa una ventaja respecto a los patrones SAED, ya que puede darse el caso de que dos fases cristalinas diferentes (para dos ejes de zona diferentes) presenten patrones SAED idénticos, lo cual dificultaría su identificación por esta técnica; en este caso, la determinación de H a partir del patrón CBED experimental y su comparación con el valor calculado, permitiría solucionar este problema de caracterización estructural. En nuestro caso, como los sulfuros aquí estudiados pertenecen al sistema hexagonal, podríamos usar la relación siguiente^[13] para calcular H:

$$H = \left[(u^2 + v^2 - uv)a^2 + (wc)^2 \right]^{-1/2}$$

El uso de la relación anterior^o podría ser útil también, para discernir entre fases con simetrías semejantes o iguales, debido a que para un mismo eje de zona, se pueden tener diferentes valores de H . Una vez conocida la H , se puede determinar el volumen de la celda unitaria primitiva en espacio recíproco^[15]; el área de la base se obtiene de ZOLZ y la altura sería H . La obtención del volumen en espacio real es inmediata, y con ello, es posible identificar alguna fase comparando el volumen determinado por CBED con el esperado (a partir de los parámetros de red).

De lo anterior, queda claro que la medición del espaciamiento H a partir del anillo FOLZ, no requiere un conocimiento previo de la orientación de la estructura cristalina o dimensiones de la celda unitaria. Sin embargo, si la estructura cristalina y el eje de zona del patrón CBED son conocidos, el cálculo de H es posible. Si la indexación del patrón de difracción es correcta, entonces los valores medidos (H_m) y calculados (H_c) deberán ser idénticos, siempre y cuando el factor de estructura del cristal permita reflexiones en todas las zonas de Laue. Si el factor de estructura permite reflexiones sólo en algunas zonas de Laue debido a extinciones sistemáticas, entonces éstas estarán ausentes y los valores de H_m y H_c diferirán por valores enteros. Esto es así, ya que las ecuaciones para calcular H se derivan únicamente de la teoría de la red recíproca. Si la diferencia entre H_m y H_c no es un entero, entonces la indexación de ZOLZ será incorrecta^[13], y por lo tanto, los índices del eje de zona también serán incorrectos.

4.2.2. Determinación de simetrías por CBED

Uno de los objetivos de este trabajo fue identificar las simetrías cristalinas que presentan los sulfuros In_2ZnS_4 y MoS_2 , los cuales son compuestos que crecen en forma de capas apiladas a lo largo del eje c , según se señaló en el capítulo dos. Para determinar las simetrías de grupo puntual se utilizó la técnica de difracción electrónica en el modo de haz convergente (CBED), ya que esta técnica ha mostrado ser el medio más sensible y preciso para determinar la simetría de muestras cristalinas^[16]. Esto es muy importante ya que la comprensión de muchos de los fenómenos de interés en Física del Estado Sólido, tales como ondas de densidad de carga, transformaciones de fase y efecto Mössbauer, dependen del conocimiento de la simetría de las fases presentes.

En un cristal, su simetría está completamente caracterizada por su grupo espacial. La determinación del grupo espacial por difracción de electrones se realiza en dos etapas. Primero se determina el grupo puntual a partir de los experimentos de difracción electrónica, y entonces se identifica el grupo espacial a partir del hecho de que los ejes de tornillo y planos de deslizamiento dan origen a rasgos bien definidos (líneas de extinción dinámica o líneas G-M) que pueden ser reconocidos en el patrón CBED.

^o Las expresiones correspondientes a los demás sistemas cristalinos se pueden ver^[14] en el apéndice C.

En un experimento de difracción electrónica de transmisión con una muestra cristalina, hay 31 simetrías posibles. Estas simetrías son conocidas como grupos de difracción^[2]. Estos están relacionados a las simetrías del cristal (los 32 grupos puntuales). Un mismo cristal puede dar diferentes simetrías de difracción cuando es orientado de manera diferente con respecto al haz de electrones; asimismo, cristales de diferente simetría pueden dar origen al mismo grupo de difracción, esto debido a que algunos elementos de simetría del cristal pueden no aparecer en la simetría de difracción.

En un eje de zona principal, la mayoría de los patrones de difracción involucran reflexiones en la capa cero (ZOLZ). Si no hubiera difracción fuera de la capa cero, entonces la simetría del patrón CBED correspondería a la simetría, no del cristal tridimensional, sino a la proyección del cristal visto a lo largo del eje de zona.

Cuando la difracción HOLZ es incluida, entonces la simetría del patrón CBED refleja la simetría completa, es decir, la simetría tridimensional del cristal. En un patrón CBED es a menudo posible distinguir la simetría de proyección de la simetría tridimensional; cuando esto sea posible, la información así obtenida será de gran valor.

Dentro de los discos ZOLZ de un patrón típico, los rasgos que están relacionados a la simetría de proyección (el grupo de difracción de proyección) son generalmente anchos y difusos, mientras que los rasgos adicionales que están relacionados a la simetría completa del cristal (el grupo de difracción) son líneas oscuras finas (líneas HOLZ), generalmente rectas. Las líneas HOLZ son relativamente invariantes con cambios en el espesor de la muestra, mientras que los rasgos de la capa cero tienden a hacerse más estrechos conforme el espesor de la muestra se incrementa.

Dado que la simetría de un cristal está íntimamente relacionada a la simetría de su patrón CBED, conviene mostrar las simetrías que pueden presentar este tipo de patrones de difracción. Estas se presentan en la tabla 4.1. La simetría del patrón completo (WHOLE PATTERN) es la simetría del grupo puntual bidimensional de los patrones mostrados en la tabla 4.1; ésto es útil ya que un sólo patrón CBED exhibe esta simetría.

Los patrones CBED de alta simetría (en ejes de zona principales) son la clave y el punto de partida para determinar simetrías en los materiales. Dado un patrón CBED, lo que se debe hacer para determinar la simetría de grupo puntual, es usar las tablas de Buxton^[2], las cuales se presentan aquí en las tablas 4.2 y 4.3.

Tabla 4.1. Representación gráfica de los 31 grupos de difracción.

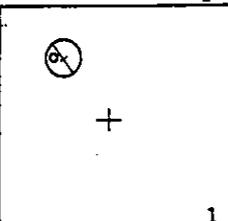
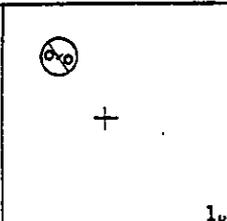
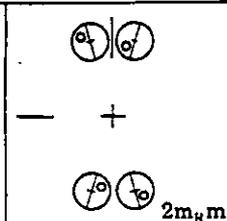
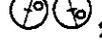
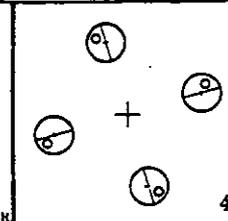
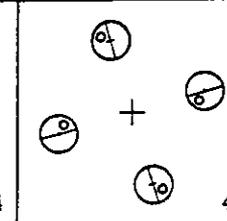
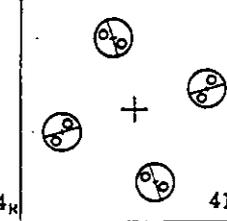
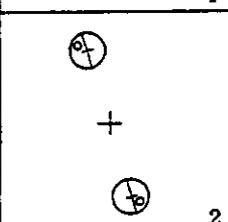
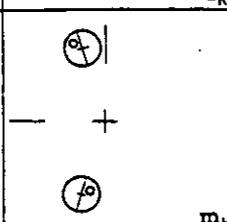
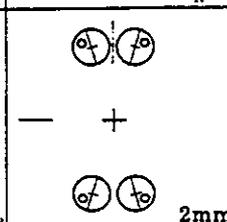
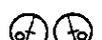
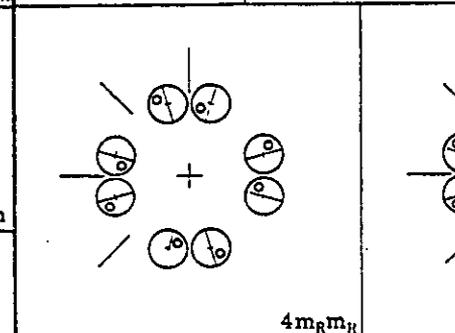
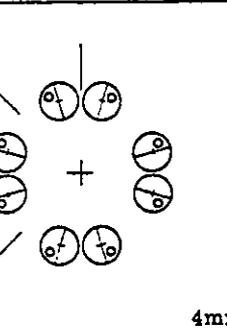
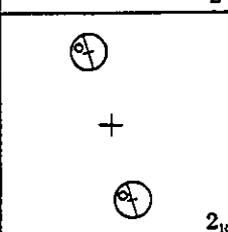
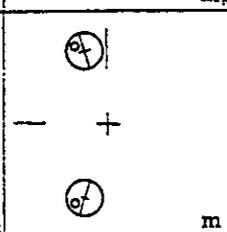
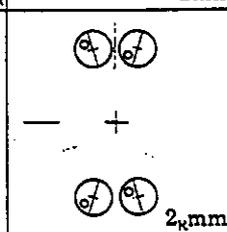
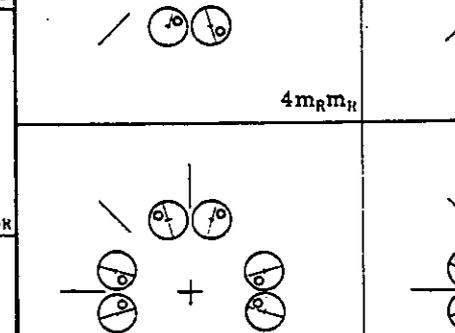
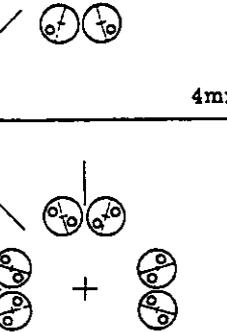
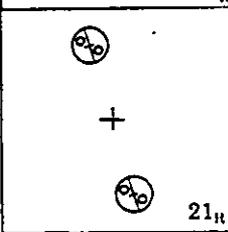
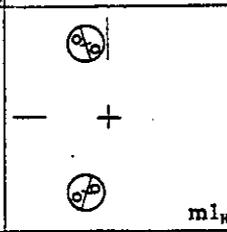
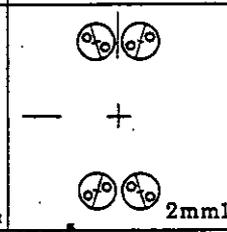
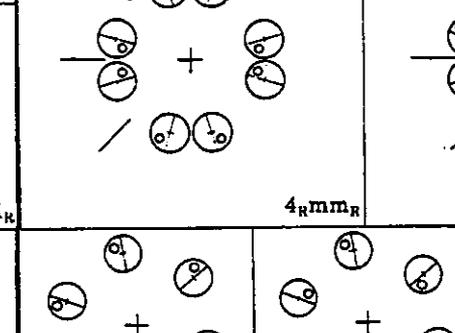
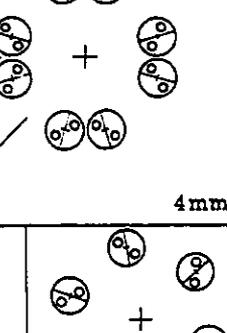
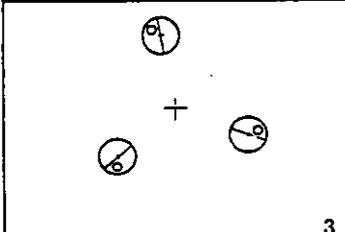
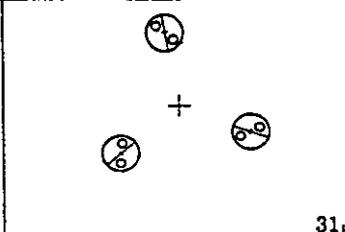
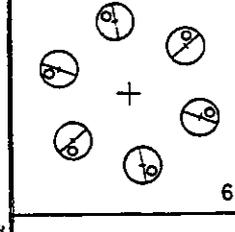
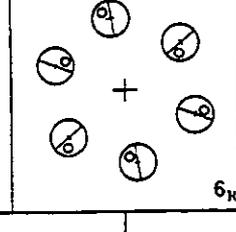
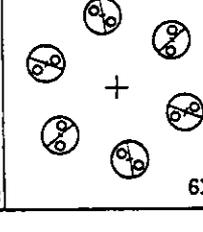
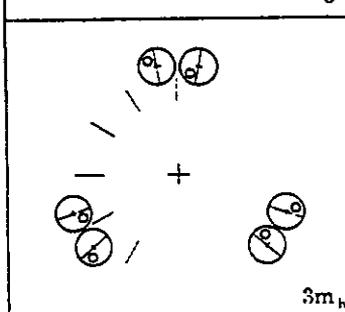
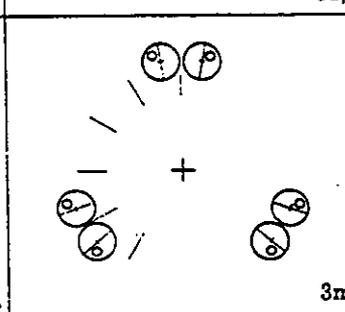
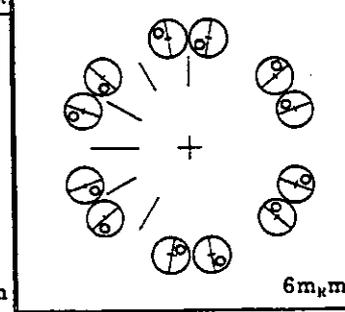
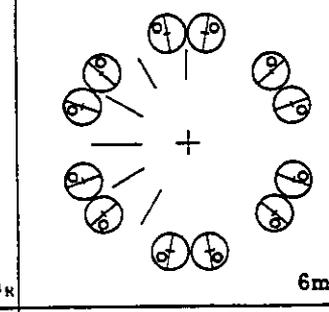
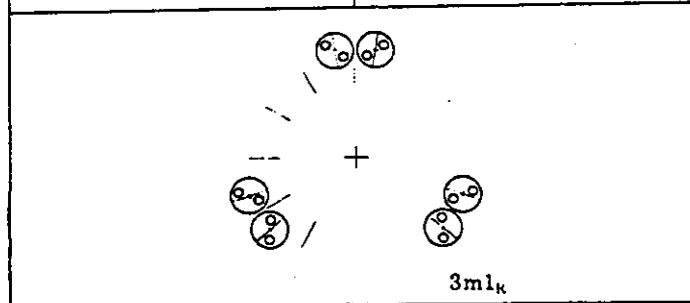
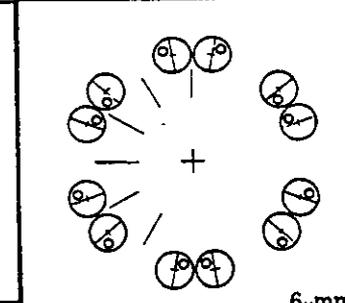
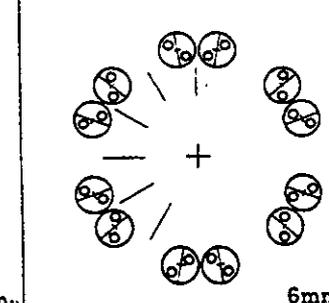
 +	 +	 - + 	 +	 +	 +
 +	 - + 	 - + 	 +		 +
 +	 - + 	 - + 	 +		 +
 +	 - + 	 - + 	 +		 +
 +	 +	 +	 +	 +	
 +	 +	 +	 +		
 +		 +	 +		

Tabla 4.2. Grupos de Difracción y Simetrías de Patrones de Haz Convergente.

Grupo de difracción	Campo claro	Patrón completo	Campo oscuro		± G		Grupo de difracción de proyección
			General	Especial	General	Especial	
1	1	1	1	ninguna	1	ninguna	1 _R
1 _R	2	1	2	ninguna	1	ninguna	1 _R
2	2	2	1	ninguna	2	ninguna	21 _R
2 _R	1	1	1	ninguna	2 _R	ninguna	21 _R
21 _R	2	2	2	ninguna	21 _R	ninguna	21 _R
m _R	m	1	1	m	1	m _R	m1 _R
m	m	m	1	m	1	m	m1 _R
m1 _R	2mm	m	2	2mm	1	m1 _R	m1 _R
2m _R m _R	2mm	2	1	m	2	-	2mm1 _R
2mm	2mm	2mm	1	m	2	-	2mm1 _R
2 _R mm _R	m	m	1	m	2 _R	-	2mm1 _R
2mm1 _R	2mm	2mm	2	2mm	21 _R	-	2mm1 _R
4	4	4	1	ninguna	2	ninguna	41 _R
4 _R	4	2	1	ninguna	2	ninguna	41 _R
41 _R	4	4	2	ninguna	21 _R	ninguna	41 _R
4m _R m _R	4mm	4	1	m	2	-	4mm1 _R
4mm	4mm	4mm	1	m	2	-	4mm1 _R
4 _R mm _R	4mm	2mm	1	m	2	-	4mm1 _R
4mm1 _R	4mm	4mm	2	2mm	21 _R	-	4mm1 _R
3	3	3	1	ninguna	1	ninguna	31 _R
31 _R	6	3	2	ninguna	1	ninguna	31 _R
3m _R	3m	3	1	m	1	m _R	3m1 _R
3m	3m	3m	1	m	1	m	3m1 _R
3m1 _R	6mm	3m	2	2mm	1	m1 _R	3m1 _R
6	6	6	1	ninguna	2	ninguna	61 _R
6 _R	3	3	1	ninguna	2 _R	ninguna	61 _R
61 _R	6	6	2	ninguna	21 _R	ninguna	61 _R
6m _R m _R	6mm	6	1	m	2	-	6mm1 _R
6mm	6mm	6mm	1	m	2	-	6mm1 _R
6 _R mm _R	3m	3m	1	m	2 _R	-	6mm1 _R
6mm1 _R	6mm	6mm	2	2mm	21 _R	-	6mm1 _R

A continuación se dará una breve explicación de lo que significa cada columna de la tabla 4.2 de Buxton:

- La simetría del grupo de difracción (DIFFRACTION GROUP) nos indica las relaciones de simetría entre los discos difractados. Cada grupo de difracción tiene un conjunto único de propiedades, según se puede ver en las columnas de la tabla 4.2. Para entender mejor este tipo de simetría, ver la representación gráfica de los grupos de difracción dada en la tabla 4.1.
- La simetría de campo claro (BRIGHT FIELD) es la simetría exhibida dentro del disco del haz directo (disco central del patrón CBED) cuando las líneas HOLZ están presentes. La simetría de

campo claro de proyección es la simetría cuando no hay efectos HOLZ ó despreciando cualesquier líneas HOLZ que estén presentes.

c) La simetría del patrón completo (WHOLE PATTERN) es la simetría de todos los rasgos presentes en el patrón CBED. Ya que los efectos tridimensionales deben estar incluidos, y debido a que las líneas HOLZ no son siempre visibles en la capa cero, se debe tomar el patrón a baja longitud de cámara (para incluir reflexiones HOLZ). Cualquier rasgo visible en el patrón CBED debería ser incluido para cuando se quiera considerar esta simetría; por ejemplo, la dispersión difusa, incluyendo líneas Kikuchi, deberían mostrar también la simetría apropiada.

d) Las columnas 4 y 5 dan la simetría dentro de cada disco de campo oscuro (DARK FIELD), es decir, de cada disco difractado. Para examinar esta simetría es necesario llevar a cabo una pequeña reorientación de la muestra, tal que el punto de Bragg esté situado en el centro de cierto disco difractado. Ya que el punto de Bragg es el bisector perpendicular de la línea que une el centro del disco difractado con el centro del haz directo, la reorientación es pequeña para haces difractados que están cerca del haz directo. Para haces difractados cercanos, el desplazamiento de la apertura objetiva o deflexión del haz DARK FIELD puede ser usado. El patrón CBED puede contener líneas espejo. Cuando la reflexión de Bragg elegida esté sobre la línea espejo, se tendrá el caso DARK FIELD ESPECIAL, sino, se tendrá el caso GENERAL. Cuando aparece "ninguna", significa que no hay reflexiones especiales en este caso. Luego, la columna 4 (GENERAL) da la presencia o ausencia del eje interno de rotación 2, mientras que la columna 5 (ESPECIAL) da la simetría interna de imágenes DARK FIELD correspondiendo a imágenes formadas en reflexiones paralelas a alguna o a todas las líneas radiales de la tabla 4.1.

e) El par de columnas contenidas en $\pm G$ dan la relación de simetría entre las imágenes DARK FIELD usando las reflexiones G y $-G$. La columna 6 da la relación general (la cual puede ser observada directamente de la tabla 4.1), mientras que la columna 7 da las relaciones adicionales, las cuales se aplican cuando G es paralela a alguna o a todas las líneas radiales en la tabla 4.1. Estas relaciones entre imágenes DARK FIELD G y $-G$ son dadas usando los símbolos del grupo de difracción apropiado. Los diagramas correspondientes a 2 , 2_R y 21_R son los mismos que los dados en la tabla 4.1, pero los diagramas para m , m_R y $m1_R$ son ligeramente diferentes de los diagramas correspondientes en la tabla 4.1, donde los discos DARK FIELD no son $\pm G$, sino únicamente relacionados por planos espejo^[2]. El símbolo 21_R significa que los patrones están relacionados por una rotación de orden 2 alrededor del centro del patrón, separada de una rotación de orden 2 alrededor del punto de Bragg. El guión en la columna ESPECIAL significa la ausencia de simetría de este tipo. Los términos general y especial tienen el mismo significado dado en el inciso anterior.

f) La simetría del patrón completo de proyección es la simetría del patrón CBED tomando en cuenta únicamente los discos de la capa cero (ZOLZ), y despreciando los efectos de cualesquier líneas HOLZ.

Luego, lo que hay que hacer para determinar el grupo de difracción con la tabla 4.2, es fijarse en la simetría que presenta cada rasgo (disco central, bandas de Kikuchi, etc.) en el patrón CBED, es decir, hay que asignar un símbolo de simetría y checar que estos símbolos estén sobre la misma fila de la tabla para que sean consistentes con un determinado grupo de difracción. Cabe mencionar que la determinación del grupo de difracción no siempre es tan directa, ya que puede darse el caso de que haya símbolos de simetría idénticos, por ejemplo, $6mm$ para el disco central y el patrón completo, y exista la incertidumbre para elegir el grupo de difracción correcto, ya que en este caso son posibles $6mm$ y $6mm1_R$. En este caso se debe usar la técnica de campo oscuro para elegir el grupo de difracción correcto (ver columnas 4 y 5 de la tabla 4.2), y no elegir otro eje de zona que no sea de alta simetría.

Una vez que se haya determinado el grupo de difracción, necesitamos, para conocer el grupo puntual, ubicar el símbolo del grupo de difracción en la primera columna de la tabla 4.3, y fijarnos en las cruces que se encuentran en la fila donde está el símbolo del grupo de difracción; los símbolos que se encuentran en la última fila corresponderán al grupo puntual si éste se encuentra en la columna donde hay alguna de estas cruces.

Bajo la aproximación de proyección, los discos (en condición de Bragg) son céntricos, es decir, presentan un centro de simetría. Luego, si éstos no presentan un centro de simetría, tendríamos evidencia de defectos en el material, ya que los defectos disminuyen los elementos de simetría^[18]. Así, la pérdida de simetría en los patrones CBED puede ser usada para detectar la presencia de defectos en el material.

Para terminar esta sección, conviene dar algunas reglas que son de ayuda para evitar errores de interpretación:

- 1) Recordar que los elementos de simetría pueden ser checados individualmente. Cualquier eje en el plano de un espejo debería mostrar un espejo del patrón completo (WP). A la inversa, cualquier dirección perpendicular al plano de un eje de rotación debería mostrar un espejo normal de campo claro (BF) al eje pareja.
- 2) No fiarse ciegamente de las tablas de los grupos de difracción, sino usar el sentido común para limitar los posibles grupos puntuales.
- 3) Es un ejercicio útil trabajar por medio de las tablas y checar su consistencia, especialmente para los grupos puntuales que contienen pocos elementos de simetría.
- 4) Siempre usar reflexiones HOLZ para determinar la simetría de todo el patrón (WP). Recordar que el patrón de capa cero nunca puede mostrar una simetría más baja que las reflexiones HOLZ, a menos que haya distorsiones debido a esfuerzos en el material.
- 5) De ser posible, nunca fiarse de un sólo eje de zona; checar siempre nuestras hipótesis en otros ejes de zona. Por ejemplo, un sistema cúbico debe contener cuatro ejes de rotación tres.
- 6) La simetría es una propiedad absoluta, independiente del espesor de la muestra, voltaje del ME y ángulo de convergencia del haz.

7) Obtener varios patrones, ya que es posible que algún error de alineación, variación de corriente o esfuerzos, reduzcan la simetría. La simetría verdadera será siempre la simetría más alta.

4.2.3. Determinación de potenciales cristalinos

Una propiedad básica de un cristal es que su potencial interior $V(\mathbf{r})$, es periódico. Esto puede expresarse como:

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R})$$

donde \mathbf{R} representa cualquier vector de la red cristalina y \mathbf{r} representa cualquier vector del espacio real. La expresión anterior es la definición fundamental de un cristal perfecto: los alrededores en el punto \mathbf{r} son idénticos a los del punto $\mathbf{r} + \mathbf{R}$.

Sabemos que para cualquier cristal, el potencial interior debe ser real, es decir, que la energía potencial debe ser real, por lo que $V(\mathbf{r})$ y su complejo conjugado $V^*(\mathbf{r})$, son idénticos. Más aún, para el caso en que el cristal sea centrosimétrico, se cumple que:

$$V(\mathbf{r}) = V(-\mathbf{r})$$

Ya que $V(\mathbf{r})$ es periódico, entonces se puede expresar como una serie de Fourier en la cual se suma sobre todos los puntos de red en espacio recíproco:

$$V(\mathbf{r}) = \sum V_g e^{2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}}$$

donde V_g es la componente g de V en las series de Fourier.

Cuando en un patrón CBED sólo dos discos son fuertemente excitados, se tiene la llamada Condición de Dos Haces. Si aparecen más reflexiones, las ecuaciones de la teoría dinámica de la difracción electrónica, válidas para la Condición de Dos Haces (ver ec. (3.18)), dejan de tener validez y su uso implicará resultados imprecisos.

En este trabajo se pretende mostrar también, la utilidad que presentan los patrones de difracción electrónica en el modo de haz convergente (CBED) bajo la Condición de Dos Haces. Por ello, en esta sección nos concentraremos en la determinación de coeficientes de Fourier V_g del potencial cristalino, lo cual se consigue usando el método de Kelly^[19]. Este se basa en medir las distancias desde cada una de las franjas de espesor que aparecen en el haz difractado, al centro de éste.

Las distancias a ser medidas son L_0 desde el centro del perfil del haz difractado al centro del haz directo, y L_i (L_1, L_2, L_3 y L_4) desde el centro del perfil del haz difractado a cada uno de los mínimos sucesivos dentro de este mismo haz. Estas distancias se indican en la figura 4.4, la cual muestra el perfil de intensidades en la reflexión 2-20 de un cristal de silicio tomado en Condición de Dos Haces.^[20]

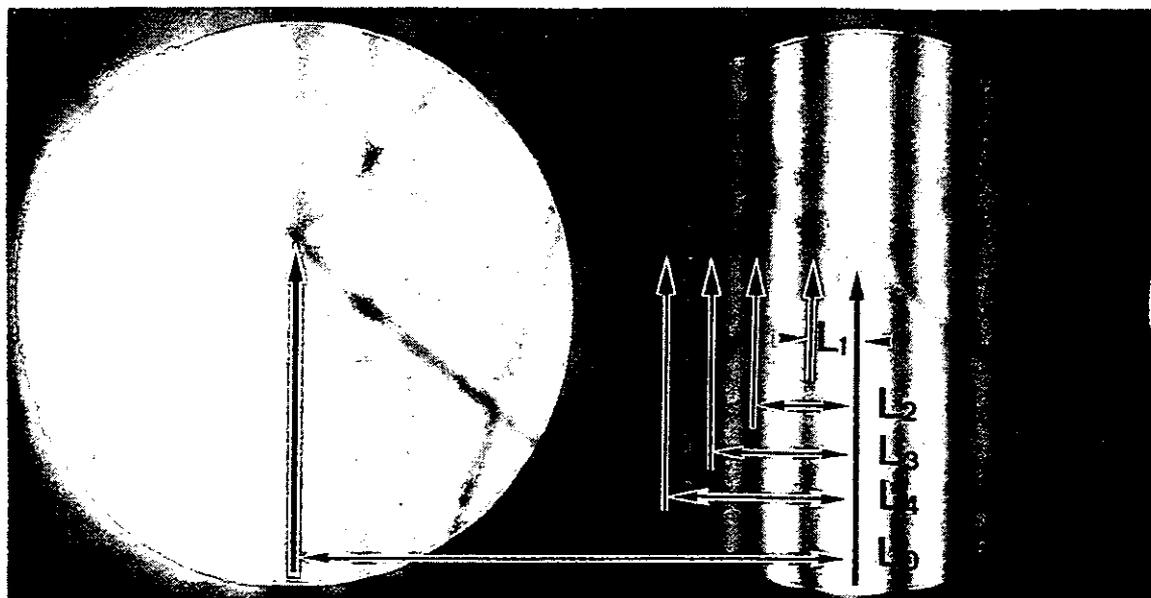


Fig. 4.4. Nomenclatura empleada en la determinación de coeficientes de Fourier V_g y espesores, vía franjas de espesor en un patrón CBED en Condición de Dos Haces.

Primero describiremos el método para determinar el espesor de la muestra, en la región donde ésta es atravesada por el haz de electrones. A partir de la ecuación 3.18, la cual da la variación de intensidad $|\phi_g|^2$ en el disco difractado en la Aproximación de Dos Haces (sin considerar absorción), se puede obtener, por diferenciación con respecto al error de excitación, el mínimo en $|\phi_g|^2$, lo cual nos lleva, según lo demuestra Allen^[6], a la siguiente ecuación:

$$(S_i/n_i)^2 = -(1/\xi_g^2)(1/n_i)^2 + 1/t^2 \quad \dots \dots (4.3)$$

donde ξ_g es la distancia de extinción de una reflexión excitada g , t es el espesor de la muestra a ser determinado, S_i expresa la desviación del i -ésimo mínimo de la posición exacta de Bragg, y está definida por:

$$S_i = (\lambda/d^2)(L_i/L_0) \quad \dots \dots (4.4)$$

donde λ es la longitud de onda del haz de electrones incidente, y d es el espaciamiento de los planos cristalinos que producen el haz difractado.

Usando los valores de S_i y haciendo $n_1 = 1$ y $n_{i+1} = n_i + 1$, los valores de $(S_i/n_i)^2$ y $(1/n_i)^2$ son calculados. Luego, haciendo $n_2 = 2$ y $n_{i+1} = n_i + 1$, los valores de las dos expresiones anteriores (entre paréntesis) son calculados nuevamente. Estos cálculos son repetidos sucesivamente haciendo $n_i = 3, 4, \dots$. Para cierto valor de n_i , la gráfica de $(S_i/n_i)^2$ vs. $(1/n_i)^2$ se aproxima más a una línea recta. De la ec. (4.3), se encuentra que el espesor de la muestra se obtiene de la ordenada al origen, mientras que la distancia de extinción se obtiene de la pendiente de la recta. Conociendo la distancia de extinción ξ_g , el valor del coeficiente de Fourier V_g del potencial cristalino puede ser determinado usando^[21] la relación^o :

$$\xi_g = \pi/(V_g \sigma) \quad \dots \dots (4.5)$$

donde σ es la constante de interacción.

Con los resultados obtenidos por esta técnica, se podría determinar el índice de refracción promedio del material (en una región en la que $V = V_o = \text{const.}$) usando la relación dada por Hirsch^[22].

$$n = \frac{\lambda_o}{\lambda_v} = \left(1 + \frac{V_o}{E}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \dots \dots (4.6)$$

Aquí, E representa el voltaje de operación del ME. Así, determinando el potencial V_o de la región examinada, podríamos tener información del comportamiento óptico de nuestros sulfuros.

Debe ser mencionado que lo ideal es conocer λ (ó V_o) con precisión, ya que si tomamos la λ correspondiente a los 100 kV nominales del ME, los resultados al usar las expresiones (4.4) y (4.6) podrían ser imprecisos.

Las vibraciones térmicas de los átomos causan una distorsión en la periodicidad de la red, y producen los siguientes efectos^[23]:

- 1) Disminución de los coeficientes V_g del potencial efectivo por el factor de Debye-Waller con el incremento de temperatura, afectando así las distancias de extinción ξ_g .
- 2) Dispersión difusa térmica en el fondo, entre reflexiones de Bragg y cerca de ellas.

Por lo tanto, es de esperarse un incremento en ξ_g (ver relación (4.5)), lo cual puede ser detectado experimentalmente^[24]. De lo anterior, queda claro que para mejorar la precisión de V_g es necesario disminuir la dispersión inelástica, por ejemplo, disminuyendo la temperatura del material del cual se desean determinar los V_g .

^o El resultado dado en la ecuación (4.5) es válido sólo si se considera la Aproximación de Dos Haces.

La observación de franjas de espesor está limitada a cierto rango de espesores [t_{\min} , t_{\max}]. Esto es lógico, ya que si $t < t_{\min}$, habrá poca interacción dinámica y el disco difractado podría no tener variación de intensidad (franjas de interferencia); por otro lado, si $t > t_{\max}$, los haces podrían ser demasiado débiles debido a la absorción. Además, si hubiese una capa amorfa de material sobre la superficie del material cristalino, esta no podría ser cuantificada ya que no contribuiría al haz difractado.

4.3. Teoría de la difracción del haz convergente

Los fundamentos teóricos de la difracción HOLZ hacen referencia al concepto de superficie de dispersión, el cual no es fácil de entender, mucho menos tratar de explicarlo. Por ello se citan dos buenas referencias donde se habla extensamente de este concepto^[25,26]. La principal dificultad radica, a nuestro juicio, en la comprensión de los diagramas utilizados para explicarlo. Sin embargo, ya que utilizaremos el concepto de superficie de dispersión más adelante, diremos únicamente que este concepto es equivalente al de las relaciones de dispersión (E vs. k) utilizadas cuando se habla de la propagación de ondas en redes periódicas, tema de gran importancia en Física del Estado Sólido.

La aproximación de capa cero ignora las zonas de Laue de orden superior (HOLZ) cuando se construye la red recíproca, es decir, se ignoran efectos de difracción tridimensional. Ya que en muchos casos la difracción HOLZ es relativamente débil, la aproximación anterior se puede considerar válida. De hecho, el éxito de ésta depende de las magnitudes relativas de los desdoblamientos de capa cero, introducidos en las esferas de dispersión por los potenciales de cuerda atómica, en comparación con la separación entre capas sucesivas de la red recíproca. Cuando estos desdoblamientos son pequeños, comparados con el espaciamiento entre ZOLZ y FOLZ, la aproximación es válida. Sin embargo, para desdoblamientos grandes de capa cero y espaciamentos pequeños entre zonas de Laue, la aproximación podría dejar de ser válida.

Para capas de red recíproca bien separadas, se puede esperar que la superficie de dispersión de la primera capa coincida bastante bien con las esferas de dispersión, las cuales son sus asíntotas que se apartan de algunos desdoblamientos locales causados por interacciones de dos o tres haces. Para ir más allá de la aproximación de proyección, se tomará como la extensión más simple, el caso de una esfera de dispersión FOLZ centrada sobre una reflexión H que intersecta la superficie de dispersión de capa cero (ver figura 4.5).

Cada una de estas intersecciones resultará en una hibridación local entre la esfera de dispersión FOLZ y una rama particular de la superficie, y esto puede ser discutido en términos de la teoría de dos ramas. Detalles de estas intersecciones son dados por Jones^[3], y sus consecuencias geométricas descritas por Steeds^[27].

Geoméricamente, ya que las esferas de dispersión son relativamente planas y fuertemente inclinadas hacia la primera rama (casi plana) de la superficie de dispersión, el resultado es esencialmente una sección plana vertical de la superficie de dispersión. Este es el punto medular en la explicación de la estructura fina de la difracción HOLZ, la cual puede ser observada como líneas brillantes en las zonas de Laue de un patrón CBED. Esencialmente, esta estructura fina es un mapa directo de las ramas fuertemente excitadas en la superficie de dispersión de capa cero^[28].

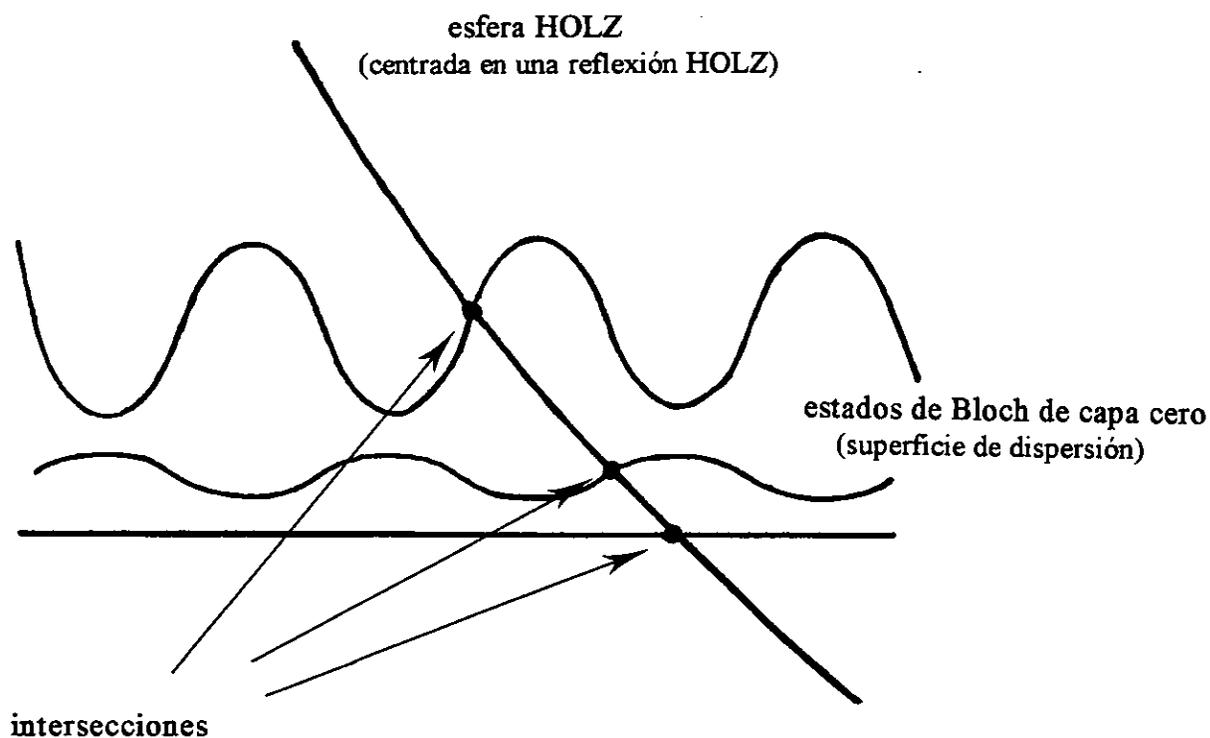


Fig. 4.5. Diagrama para indicar la inclusión de una sola reflexión HOLZ en la solución obtenida al hacer la aproximación de proyección.

Luego, la excitación de capas superiores de red recíproca (zonas de Laue) hace que los anillos de Laue estén formados por reflexiones en forma de segmentos brillantes (ver figura 4.2), mientras que en el haz directo suelen aparecer una serie de líneas oscuras. Tanto las líneas brillantes como las oscuras son llamadas líneas HOLZ. Ya que en general cada línea en el disco central tiene su correspondiente en el anillo de Laue^[12] (ambas tienen los mismos índices hkl), en la siguiente sección se hablará con más detalle sobre las líneas HOLZ, las cuales son una parte importante en un patrón CBED.

4.3.1. Aproximación Cinemática para las líneas HOLZ

En la Aproximación Cinemática, la posición de las líneas HOLZ está dada por la ley de Bragg. Por conveniencia, escribiremos la ley de Bragg en la forma^[29]:

$$2KS_g = K^2 - (K + g)^2 = 0 \quad \dots \dots (4.7)$$

con

$$K = [k_o^2 + (2meV_o/h^2)]^{1/2}$$

y

$$\frac{1}{k_o} = \lambda = \left[\frac{2m_e eE}{h^2} \left(1 + \frac{eE}{2m_e c^2} \right) \right]^{-1/2}$$

donde \mathbf{K} es el vector de onda promedio dentro del cristal, k_o es el vector de onda en el vacío, V_o es el potencial promedio en el cristal, \mathbf{g} es un vector de red recíproca, y E es el voltaje de aceleración; S_g es el error de excitación y es cero en las posiciones de las líneas HOLZ. Eligiendo un sistema de coordenadas ortogonal con el eje z como la dirección del eje de zona más cercano, el eje x como uno de los vectores base \mathbf{g} para el eje de zona y el eje y perpendicular a los ejes z y x , además de normalizar los tres ejes a una longitud unitaria (ver figura 4.6), se tendrá que la ecuación de las líneas HOLZ, dada por la ecuación (4.7), ahora en este sistema de coordenadas será^[30]:

$$K_y = -\frac{g_x}{g_y} K_x + \frac{g_z}{g_y} K_z - \frac{g^2}{2g_y} \quad \dots \dots (4.8)$$

donde los subíndices denotan las componentes x , y y z del vector de onda \mathbf{K} y el vector de red recíproca \mathbf{g} , y

$$K_z = (K^2 - K_x^2 - K_y^2)^{1/2} \approx (K^2 - K_{xc}^2 - K_{yc}^2)^{1/2} \quad \dots \dots (4.9)$$

aquí, K_{xc} y K_{yc} son las componentes en x y y , respectivamente, del vector de onda \mathbf{K} en el centro del disco de orden cero en el patrón CBED (ver figura 4.6). La aproximación hecha en la ecuación (4.9) es una buena aproximación para difracción electrónica de alta energía. Por ejemplo, para $E = 100$ kV, $1/k_o = 0.037$ Å y un radio del disco CBED de 0.4 Å⁻¹, el máximo error introducido en K_z es aproximadamente 0.01 %. Entonces, dentro de esta aproximación, la

ecuación (4.8) es la ecuación de una línea. Esto significa que una línea HOLZ en el disco central de un patrón CBED puede ser aproximada por una línea recta en la Aproximación Cinemática. Cuando se consideran efectos dinámicos, las líneas HOLZ son segmentos de hipérbolas, es decir, que debido a la interacción entre líneas HOLZ, éstas se curvan. Cuando se hacen simulaciones por computadora con el fin de indexar dichas líneas, es suficiente considerar la Aproximación Cinemática, ya que la posición de las líneas HOLZ no cambia si se considera el caso cinemático o dinámico. Para una orientación dada, la posición de las líneas HOLZ cambiará sólo si hay variaciones en los parámetros de red (por ejemplo, durante una transformación de fase) y si se varía el voltaje de aceleración^[3].

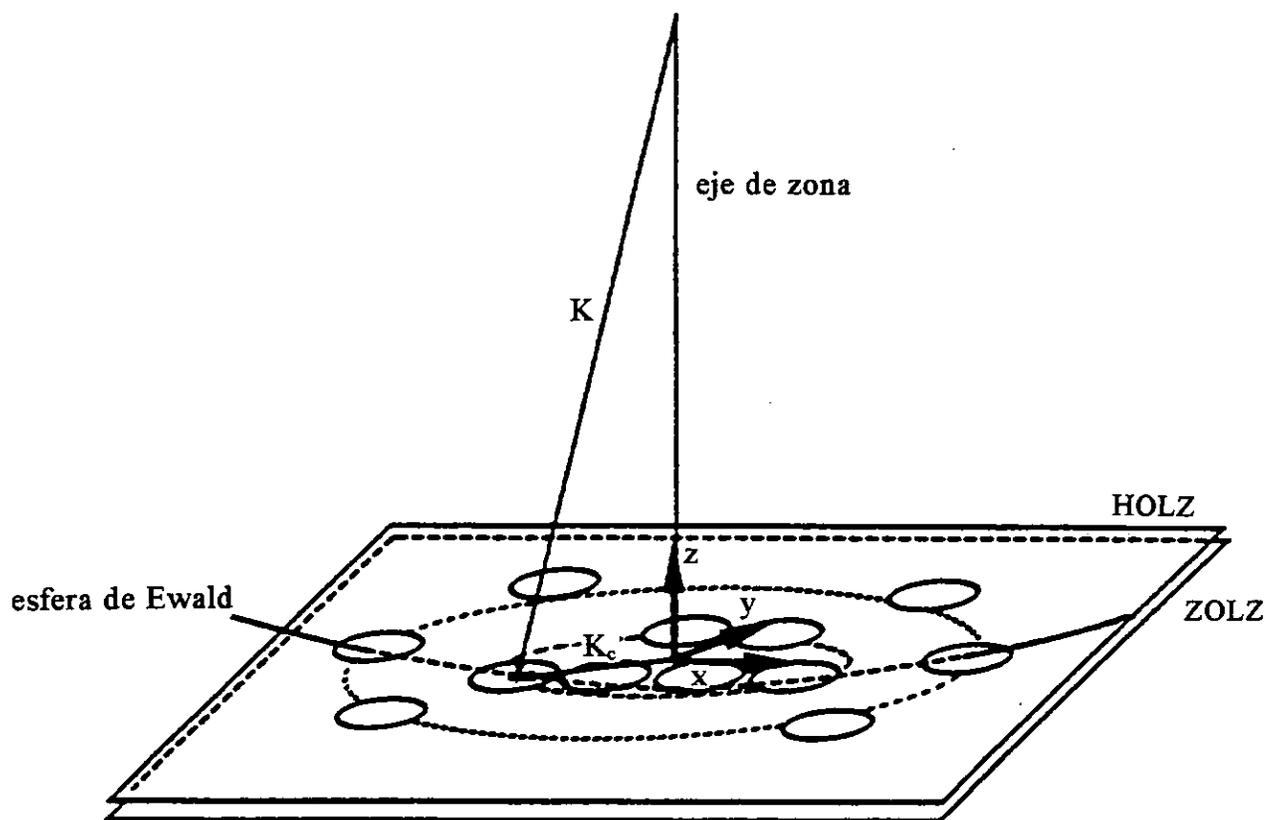


Fig. 4.6. Definición del vector de onda K para el haz incidente. Aquí K no es paralelo al eje de zona en la dirección z . El círculo discontinuo interno es el círculo de Laue, y el externo es la intersección de la esfera de Ewald con FOLZ. K_c va del eje de zona al centro del disco de orden cero en el patrón HOLZ.

CAPITULO V

CALCULO DE IMAGENES

5.1. Importancia de las simulaciones por computadora

Hasta hace poco más de una década, la interpretación de imágenes obtenidas por medio de un microscopio electrónico de transmisión (ME), era hecha por simple inspección visual de las mismas. En la actualidad, la interpretación de fotografías en términos de la microestructura de la muestra está menos sujeta a la experiencia e intuición del microscopista, al poder compararlas con imágenes simuladas por computadora. Así, el uso de programas de simulación es fundamental en el estudio de materiales por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). De hecho, el desarrollo de software a nivel comercial desde finales de la década pasada, ha ido haciendo de la simulación de imágenes, además de una herramienta de apoyo, una línea de investigación, pues lo que se desea es mejorar las imágenes simuladas para reproducir fielmente las imágenes obtenidas en el ME.

La comparación entre imágenes experimentales y calculadas se hace comunmente de manera visual, y podrá seguir siendo así, siempre y cuando se tomen en cuenta las características de contraste de la película o papel utilizado^o, lo cual en la práctica no se hace. Asimismo, en la simulación se deberán tomar en cuenta las características de trabajo, tanto del microscopio electrónico como de la muestra, a saber, voltaje, desenfoque, espesor, tipo y tamaño de la celda unitaria, etc.. Es importante señalar que mientras menos variables desconozcamos, la interpretación de la imagen experimental se simplificará, ya que el tiempo de trabajo en la computadora se reducirá; de no ser así, considerando tan sólo las 4 variables mencionadas anteriormente, y asignando diez valores posibles a cada una de ellas, tendríamos un total de $10 \times 10 \times 10 \times 10 = 10^4$ imágenes posibles!, lo cual nos llevaría meses en hacer estas simulaciones.

5.2. Métodos de cálculo de imágenes

En general, el cálculo de imágenes de Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM), y de patrones de difracción electrónica, es un proceso que involucra los siguientes pasos:

- a) El modelado de la estructura cristalina o defecto.
- b) La propagación de la onda electrónica incidente a través del cristal.
- c) La transferencia de la onda dispersada por el sistema óptico del ME.
- d) La comparación cuantitativa con las fotografías experimentales.

^o También es importante considerar si se ha usado o no, algún filtro en la obtención de la fotografía.

La propagación del frente de onda incidente a través del cristal es bien conocida cuando se asume dispersión elástica, según se vio en el capítulo 3. Este proceso se explica, principalmente, ya sea con el *método de multicapas*, formulado inicialmente por Cowley^[1], ó con la aproximación de Bethe, también conocida como el *método de ondas de Bloch*^[2]. Estos métodos, que son la base de la simulación de imágenes HREM y de patrones CBED, se tratan en las dos secciones siguientes.

5.2.1. El método de multicapas

Este método se basa en el enfoque de la Óptica Física.^[3] En él, el cristal de espesor z es “rebanado” en un número muy grande de rebanadas delgadas de espesor dz muy pequeño. Para cada rebanada, el potencial cristalino es proyectado sobre la entrada del plano subsiguiente e introduce una modulación en la transmitancia de la rebanada, lo cual es equivalente a asumir que la dispersión del frente de onda incidente por el potencial cristalino de cada rebanadita está completamente localizado sobre el plano de proyección. La propagación del frente de onda modificado a la próxima rebanadita se realiza en el vacío a lo largo de dz .

La interpretación equivalente, dada por la Óptica Física, está descrita por la aproximación de Fresnel en la fórmula de la difracción dada por Rayleigh-Sommerfeld (ver ecuación 5.1). En la figura 5.1 se ilustra este esquema dado por la Óptica Física. Aquí, cada rebanadita es reemplazada por un número infinito de fuentes puntuales, las cuales emiten onditas esféricas con su amplitud compleja dada por el producto del frente de onda incidente y la transmitancia de cada rebanadita.

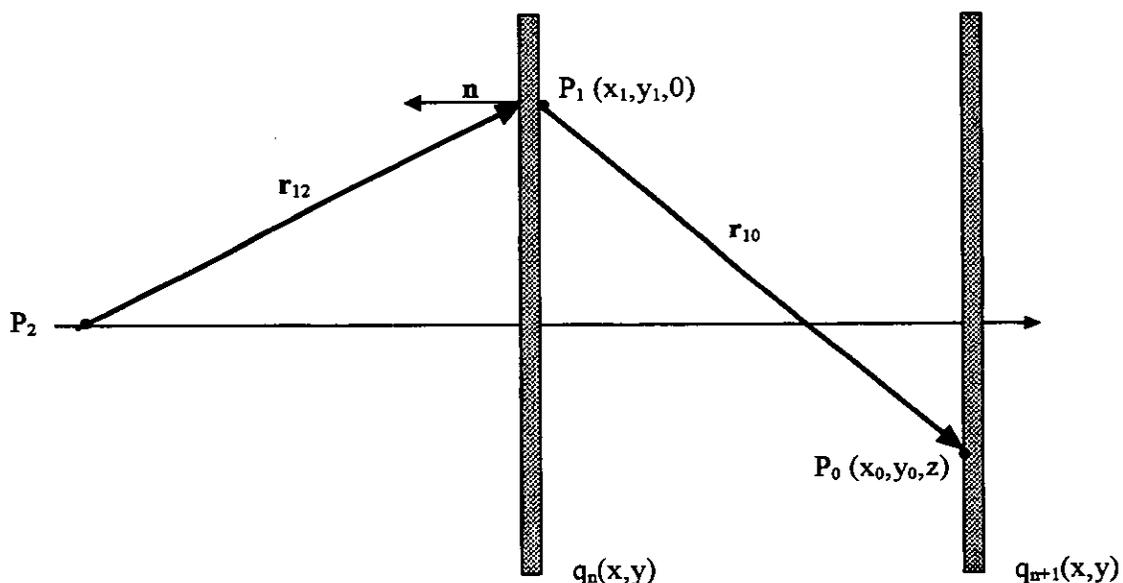


Fig. 5.1. Difracción de la onda incidente por un objeto de transmitancia compleja $q_n(x,y)$.

Para un frente de onda incidente de amplitud $\Psi(x,y)$, la fórmula de Rayleigh-Sommerfeld es:

$$\Psi(x_0, y_0, z) = \frac{1}{i\lambda} \int \Psi(x_0, y_0, 0) q_n(x_1, y_1) \frac{\exp(-2\pi i k r_{01})}{r_{01}} ds \quad \dots (5.1)$$

En el caso de la Óptica Física, $q_n = [(q_0 * p_1) q_1] * p_2 \dots$, donde $q_n(x,y)$ es la función de transmisión o de transferencia, y p_i es el propagador.^o Como la integral en la ecuación 5.1 se realiza sobre las variables x, y , la expresión para la función de onda en $P_0(x_0, y_0, z)$ será:

$$\Psi(P_0) = \frac{1}{i\lambda z} \exp(-2\pi i k z) \int \Psi(P_1) q_n(P_1) \exp\left[\frac{-\pi i k}{z} ((x_0 - x_1)^2 + (y_0 - y_1)^2)\right] ds$$

la cual nos indica que la función de onda en cada punto sobre la rebanadita de la muestra (ver figura 1) consiste de la superposición de onditas esféricas de diferente amplitud. La función de onda en cada rebanadita puede ser calculada a partir de la función de onda en la rebanadita anterior, usando: $\Psi_{n+1} = [\Psi_n \cdot q_n] * p_{n \rightarrow n+1}$, donde $p_{n \rightarrow n+1}$ es el propagador de la rebanadita n a la rebanadita $n + 1$.

Considerando nuestra muestra como un objeto de espesor z (ver figura 5.2), sobre el cual incide una onda plana, lo que se desea conocer es la amplitud que tendrá la onda transmitida a través del objeto. Para el caso de difracción de Fraunhofer, es decir, para un punto alejado de la muestra, el resultado es^[4]:

$$\Psi(x, y, z) = \exp(2\pi i k_0 \cdot r) \exp(-i\sigma V_p)$$

el cual nos indica que se tiene una onda plana modulada por la función de transferencia $q(x,y) = \exp(-i\sigma V_p(x,y))$, donde σ es la constante de interacción, y $V_p = \int_0^z V(x,y,z) dz$ es el potencial proyectado.

Aquí se ha dado una explicación de la física del método de multicapas; el tratamiento matemático completo, el cual sirve como algoritmo para el desarrollo de software para la simulación de imágenes HREM, no será considerado en este trabajo.

^o El símbolo “ * “ en la expresión para la función de transmisión denota un efecto convolutivo, y no multiplicativo, de las funciones p_i y q_i .

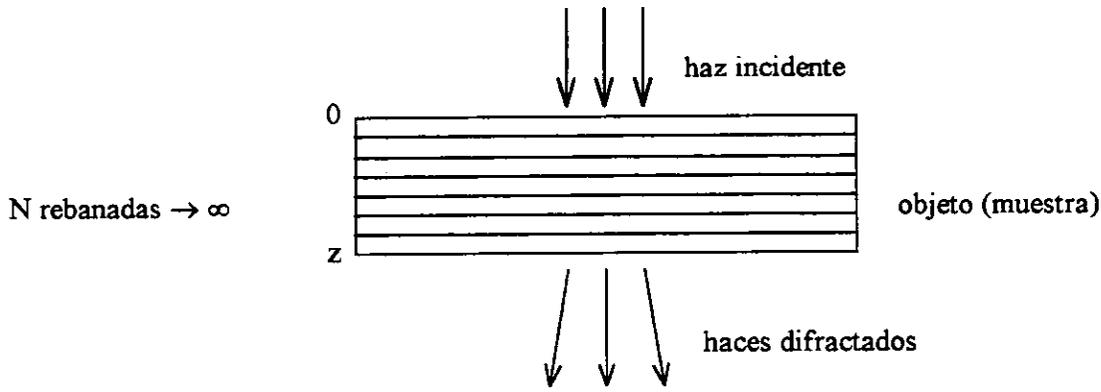


Fig. 5.2. Objeto dispersor de espesor z utilizado en el método de multicapas.

5.2.2. El método de ondas de Bloch

El método de ondas de Bloch es más conveniente que el método de multicapas, para hacer el cálculo dinámico de patrones CBED y líneas HOLZ. Este método ha sido revisado ampliamente en la literatura^[2,5]. Aquí sólo se hablará de la forma en que el programa EMS^[6] lo usa.

El método de ondas de Bloch resuelve directamente la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) + \frac{8\pi^2 m e}{h^2} [E + V(\mathbf{r})] \Psi(\mathbf{r}) = 0$$

La función de onda dentro del cristal se puede representar por una suma de ondas de Bloch, las cuales son representadas en términos de ondas planas cuyos coeficientes se determinan resolviendo la ecuación general de eigenvalores (valores propios): $\det(A) = 0$; los elementos de matriz de A son:

$$A_{gh} = \left\{ \mathbf{K}^2 - |\mathbf{k}^{(j)} + \mathbf{g}|^2 \right\} \delta_{gh} + (1 - \delta_{gh}) U_{g-h} \quad \dots \dots (5.2)$$

donde U_g está dado por (ver sección 3.1.1) $U_g = 2m e V_g / h^2$. Para cristales centrosimétricos (ver sección 1.2) los V_g son reales, mientras que para los cristales no centrosimétricos $V_{-g} = V_g^*$. Luego, la matriz A_{gh} puede ser real simétrica o hermitiana compleja. La absorción, la cual describe la atenuación de la función de onda elástica debido a la dispersión inelástica, se introduce como una perturbación de primer orden de los eigenvalores y eigenvectores.

La j-ésima onda de Bloch está dada por:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_j \varepsilon^{(j)} b^{(j)}(\mathbf{r})$$

donde $\varepsilon^{(j)}$ es el coeficiente de excitación de la j-ésima onda de Bloch, y:

$$b^{(j)}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} c_{\mathbf{g}}^{(j)} \exp\{2\pi i(\mathbf{k}^{(j)} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}\}$$

Transformando los vectores de onda de Bloch como:

$$\mathbf{k}^{(j)} = \mathbf{K} + \gamma^{(j)} \mathbf{n} \quad \dots \dots (5.3)$$

tendremos que:

$$|\mathbf{K}| = |\boldsymbol{\chi}| + U_0$$

donde \mathbf{n} es un vector unitario normal y dirigido hacia afuera del cristal, y $\boldsymbol{\chi}$ es el vector de onda de los electrones en el vacío ($|\boldsymbol{\chi}| = 1/\lambda$). Introduciendo la definición del vector de onda de Bloch (ecuación 5.3) en A_{gh} (ecuación 5.2), tendremos:

$$A_{gh} = \{ \mathbf{K}^2 - (\mathbf{K} + \mathbf{g})^2 - 2(\mathbf{K} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{n} \gamma^{(j)} - \gamma^{(j)2} \} \delta_{gh} + (1 - \delta_{gh}) U_{g-h}$$

Despreciando $\gamma^{(j)2}$ se llega a un problema de eigenvalores linearizado. Esta linearización se presenta sólo si se consideran electrones incidentes de alta energía, espesores cristalinos mayores a un par de nanómetros y si se ignora la retrodispersión.

Los coeficientes de las ondas de Bloch $C_{\mathbf{g}}^{(j)}$, y los $\gamma^{(j)}$, se encuentran resolviendo el siguiente sistema lineal de ecuaciones:

$$2\mathbf{K} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{g}} C_{\mathbf{g}}^{(j)} + \sum_{\mathbf{g} \neq \mathbf{h}} U_{\mathbf{g}-\mathbf{h}} C_{\mathbf{h}}^{(j)} = 2\mathbf{K} \cdot \mathbf{n} \left(1 + \frac{\mathbf{g} \cdot \mathbf{n}}{\mathbf{K} \cdot \mathbf{n}} \right) \gamma^{(j)} C_{\mathbf{g}}^{(j)}$$

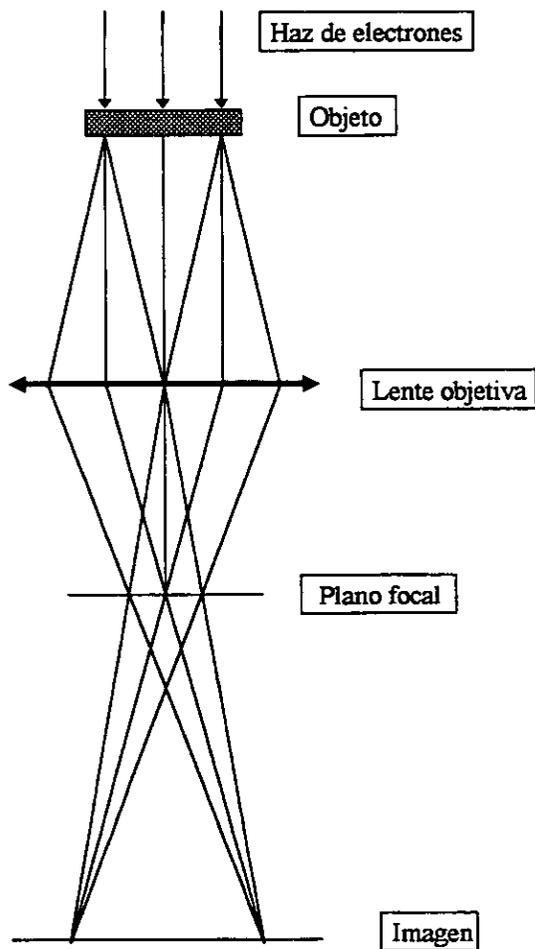
donde $\mathbf{S}_{\mathbf{g}}$ es el error de excitación. Los coeficientes de excitación $\varepsilon^{(j)}$ de las ondas de Bloch individuales están dados por los $C_0^{(j)}$.

Esta formulación no considera la aproximación de proyección hacia adelante del potencial cristalino, lo cual es conveniente para el cálculo de efectos tridimensionales, tales como patrones CBED y líneas HOLZ, o como una herramienta para calcular las funciones de onda necesarias para la simulación de imágenes HREM.

5.3. Simulación de imágenes de alta resolución

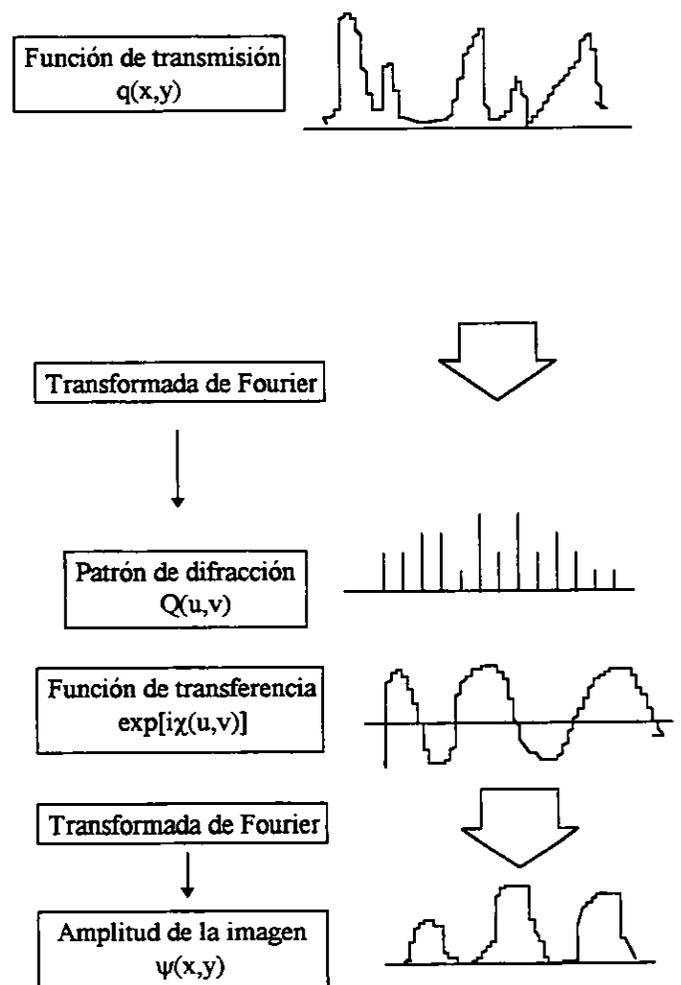
Podemos considerar que el proceso de formación de imágenes en el ME consiste esencialmente de una doble transformada de Fourier. El proceso completo^[7], el cual se ilustra en la figura 5.3b, sirve como algoritmo para el desarrollo de software comercial, por ejemplo, del Mactempas^[8] utilizado en este trabajo. Asimismo, en la figura 5.3 se muestra la analogía entre la Optica Geométrica y la Optica Física para entender las diferentes etapas en el proceso de formación de imágenes.

OPTICA GEOMETRICA



(a)

OPTICA ONDULATORIA



(b)

Fig. 5.3. Comparación entre la trayectoria de los electrones en forma de rayos según la Optica Geométrica, y la transferencia de la onda incidente según la Optica Ondulatoria, para mostrar el proceso de formación de imágenes.

En forma general, el cálculo de imágenes HREM puede ser usado para:

- a) Saber si la resolución de un ME operado bajo ciertas condiciones es la correcta para resolver un problema, es decir, para distinguir entre dos o más modelos estructurales propuestos.
- b) Predecir la resolución necesaria para resolver la columna atómica de cierto elemento, una vez conocido el modelo estructural.
- c) Comparar las simulaciones con las micrografías experimentales y poder determinar así, las condiciones experimentales bajo las cuales las micrografías fueron tomadas.
- d) Investigar los efectos de inclinación de la muestra (alejada de eje de zona).
- e) Investigar los efectos de inclinación del haz debido a una mala alineación del haz en el ME.
- f) Comprender el contraste de micrografías experimentales.
- g) Caracterizar un determinado ME.

A continuación se describen los principales parámetros que intervienen en una simulación de imágenes HREM:

a) *Espesor*. Como se vio anteriormente, las aproximaciones lineales sólo se aplican a cristales delgados. El espesor mínimo de la muestra cristalina dependerá del tamaño de su celda unitaria, mientras que el límite superior del espesor dependerá de los pesos atómicos de los átomos en el cristal, pero se considera comunmente en el rango de 20 a 40 Å. Sin embargo, a menudo es necesario obtener imágenes de cristales más gruesos que este rango; entonces, bajo estas condiciones no lineales, la simulación de imágenes HREM puede ser de gran ayuda.

Conforme el espesor del cristal aumenta, el contraste de la imagen irá variando (ver figura 5.4). A espesores más grandes, la imagen experimental no puede ser interpretada intuitivamente como la representación de cierta estructura, ya que deben considerarse cálculos dinámicos, lo cual se consigue con el software utilizado^[6].

b) *Desenfoque*. El conocimiento de este parámetro es muy importante en la interpretación de imágenes HREM, ya que diferentes desenfoques pueden dar imágenes totalmente distintas (ver figura 5.5). La imagen se puede interpretar directamente sólo si se trabaja con el desenfoque de Scherzer, sino, hay que recurrir a la función de transferencia de contraste (ver sección 3.4). El desenfoque se puede conocer si se toma el difractograma óptico de una micrografía que contenga la imagen del carbón amorfo que sirve como soporte de la muestra. Si el desenfoque (en Å) es negativo, se dice que hay subenfoco (underfocus), y si es positivo, se habla de sobreenfoco (overfocus).

c) *Orientación*. Esta se puede cambiar inclinando la muestra. En principio, cada eje de zona nos mostrará una simetría diferente en la imagen HREM, si las otras variables permanecen fijas y si los ejes de zona no son cristalográficamente equivalentes (comparar figuras 5.4 y 5.5). En la práctica lo que se quiere es tener imágenes HREM con orientaciones en ejes de zona, ya que con ésto, la interpretación de la imagen se facilita.

5.3.1. Simulación de imágenes HREM del In_2ZnS_4

Con el fin de tener una visualización del tipo de imágenes HREM que se pueden esperar en el ME Jeol 4000-EX, cuando se observe la muestra del In_2ZnS_4 , considerando el modelo estructural descrito en la sección 2.3, en las figuras 5.4 y 5.5 se presentan varias simulaciones hechas con el programa EMS. El voltaje nominal en todas estas simulaciones es de 400 kV.

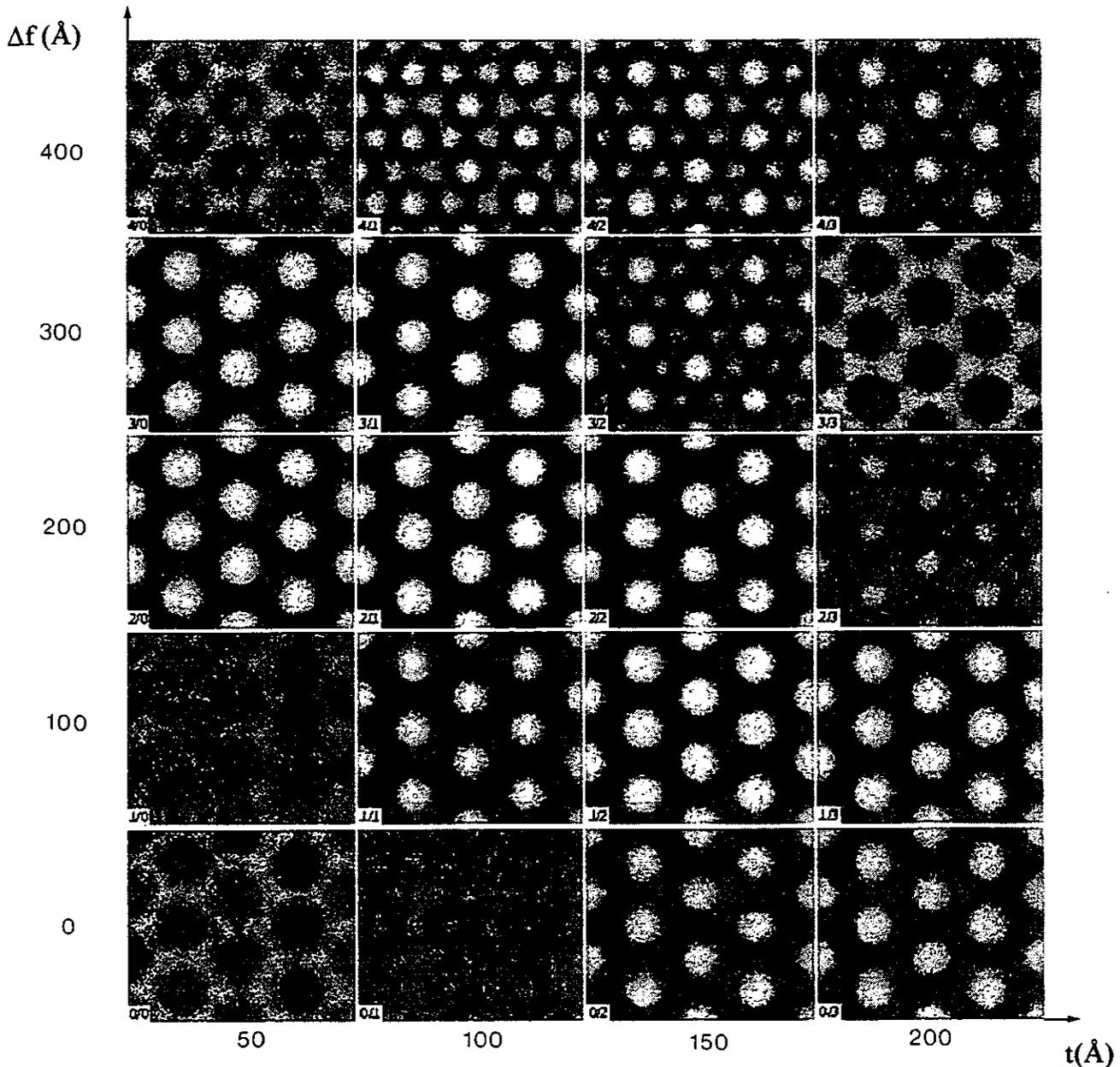


Fig. 5.4. Variación de contraste en imágenes simuladas del In_2ZnS_4 al variar el desenfoque del ME y el espesor de la muestra. La orientación es la $[0001]$.

Conviene mencionar que existen otras variables que intervienen en una simulación, como por ejemplo el tamaño de la apertura objetiva[®], sin embargo, el cambio que producen en una imagen HREM es mucho menor que el que producen las tres variables consideradas en la sección anterior.

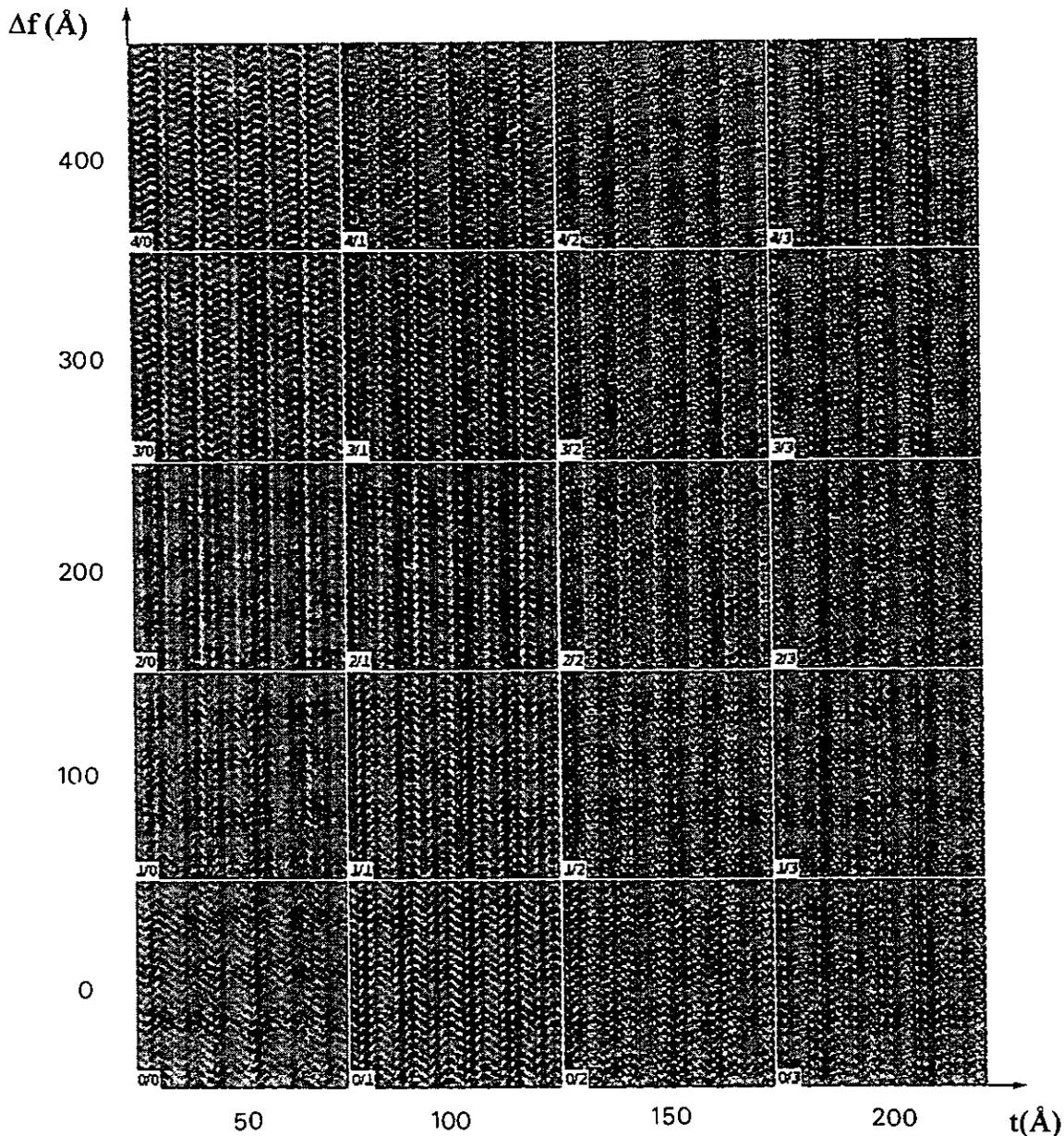


Fig. 5.5. Variación de contraste en imágenes simuladas del In_2ZnS_4 al variar el desenfoque del ME y el espesor de la muestra. La orientación es la $[1\ 1\ -2\ 0]$.

[®] En el programa EMS se pide el número de haces que intervienen en el proceso de formación de la imagen, lo cual es equivalente al tamaño de la apertura objetiva (en Å^{-1}) que se pide en el programa Mactempas.

5.3.2. Simulación de imágenes HREM del MoS₂

Para hacer la simulación de imágenes HREM del MoS₂, se usó el modelo estructural presentado en la sección 2.5. Las simulaciones presentadas en las figuras 5.6 y 5.7, hechas con el programa Mactempas^[8], corresponden a un voltaje de 400 kV. Nuestros resultados concuerdan con los obtenidos por Shiojiri^[9].

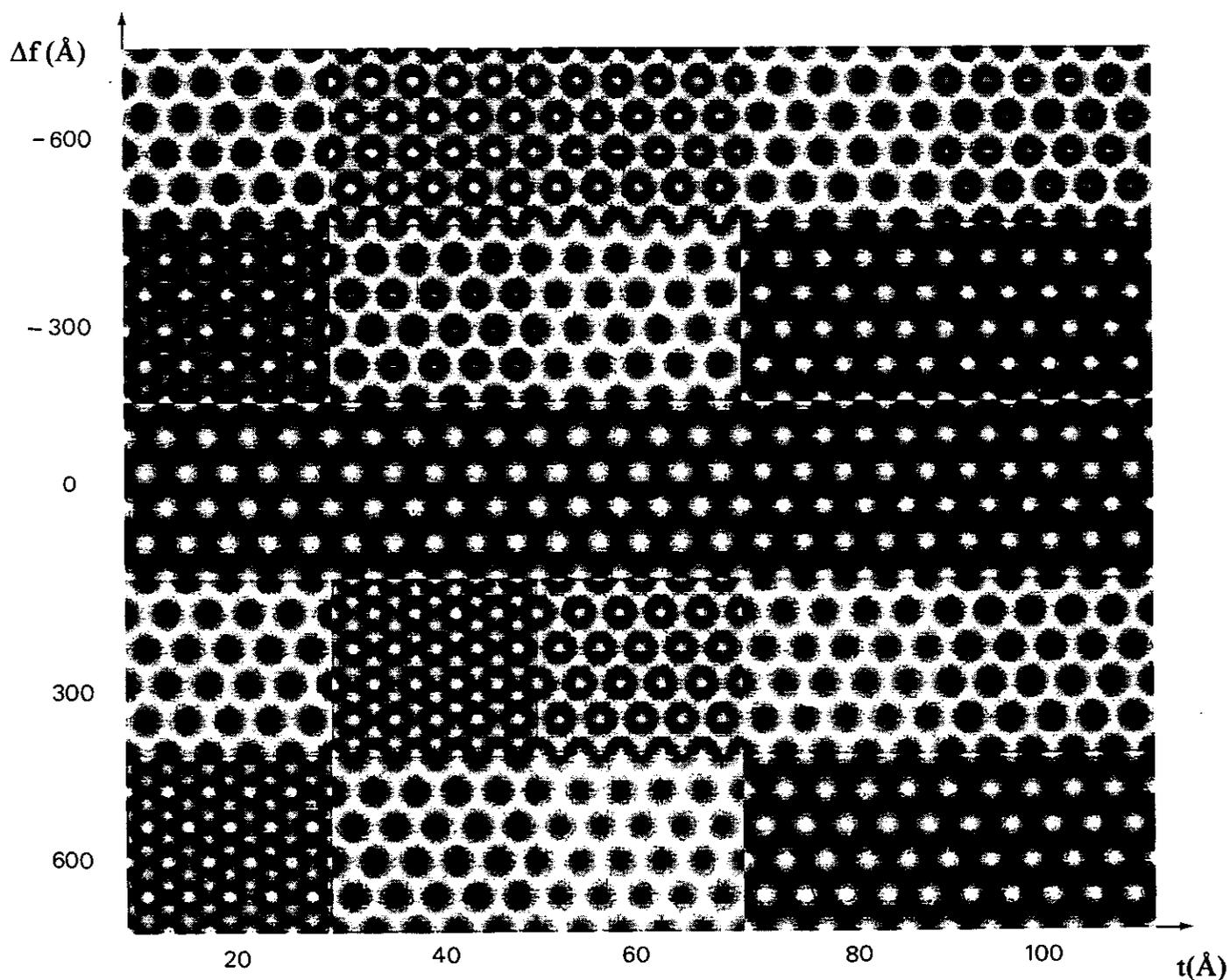


Fig. 5.6. Secuencia de imágenes simuladas del MoS₂ mostrando variación de contraste al cambiar el desenfoque del ME y el espesor de la muestra. La orientación es la [0001].

Las simulaciones presentadas en las figuras 5.6 y 5.7 muestran 5x5 celdas para cada valor del desenfoque y el espesor. Algunos otros parámetros considerados al hacer estas simulaciones se pueden ver en la CTF mostrada en la figura 3.8.

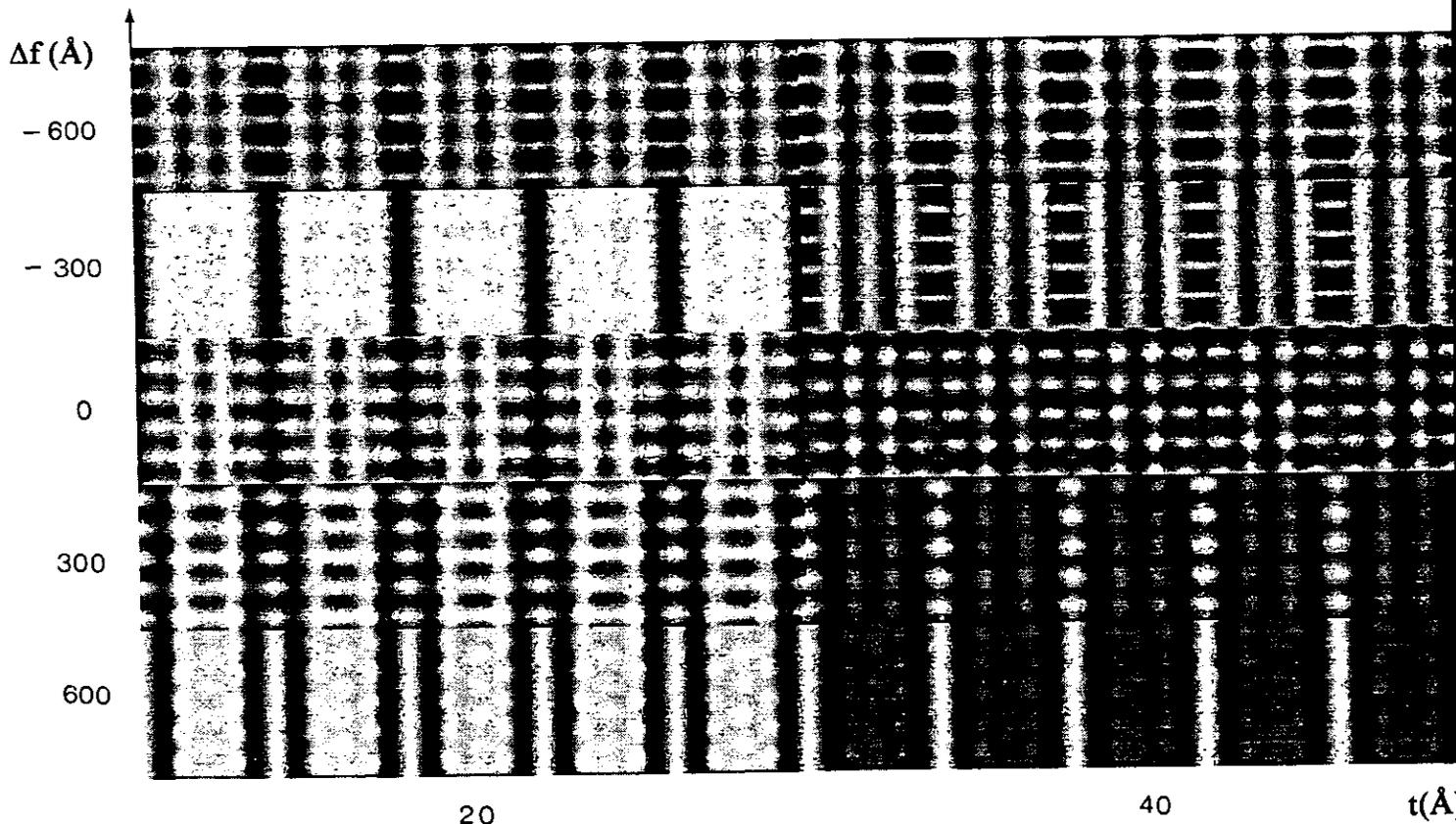


Fig. 5.7. Secuencia de imágenes simuladas del MoS_2 mostrando variación de contraste al cambiar el desenfoque del ME y el espesor de la muestra. La orientación es la [11-20].

Es importante señalar que los “puntos blancos” que vemos en las imágenes simuladas, no siempre coinciden con la proyección de columnas atómicas del Mo o del S. Esto sólo pasa cuando se trabaja con el desenfoque ideal (de Scherzer). En nuestro caso (ver figura 5.7), para $\Delta f = 0$, las posiciones del S casi coinciden con los “puntos blancos” de la imagen simulada; las posiciones del Mo están entre los dos puntos blancos de mayor intensidad.

Desde luego, se podrían obtener cientos de simulaciones asignando otros valores al desenfoque y al espesor, o dejar constantes los valores de estos parámetros y variar la orientación del cristal (eje de zona).

5.4. Patrones FFT de imágenes HREM

Además de auxiliarnos en la simulación de imágenes HREM para interpretar nuestras imágenes experimentales, obtuvimos también las Transformadas de Fourier Rápidas (FFT) de las imágenes HREM experimentales de los sulfuros aquí estudiados. Luego, conviene hablar un poco de este tipo de transformadas.

Una FFT es un algoritmo que calcula eficientemente la transformada de Fourier discreta^[10]. Los patrones de difracción óptica y patrones FFT de micrografías de imágenes con resolución atómica son equivalentes a los patrones SAED, sólo si los primeros son obtenidos bajo condiciones óptimas^[11], es decir, bajo el desenfoque propuesto por Scherzer. El área seleccionada en la imagen, de la cual se habrá de obtener la FFT, puede ser tan pequeña como la celda unitaria del material bajo estudio.

Los patrones de difracción electrónica y patrones FFT son idénticos únicamente para el caso en que se trabaje con cristales muy delgados, es decir, sólo para el caso en que la aproximación WPO valga.

Los patrones FFT pueden mostrarnos directamente si las imágenes HREM obtenidas en el ME están o no, astigmáticas.

5.5. Simulación de patrones de haz convergente

Para realizar simulaciones de patrones CBED de los sulfuros aquí estudiados, se utilizó diverso software. Algunos de los programas utilizados están basados esencialmente en la Teoría Cinemática, por ejemplo, el Diffract^[12] y el Microdiffraction^[13], mientras que otros se basan en la teoría dinámica, por ejemplo, el EMS^[6].

Los parámetros que intervienen en una simulación de este tipo, reflejan lo que señala la teoría de la formación de patrones CBED. A continuación se mencionan las principales características de cada uno de ellos:

a) *Espesor*. Al aumentar el espesor de la muestra se observa disminución en el número de discos. Al disminuir el espesor, los detalles en los discos (debido a efectos dinámicos) son menos visibles; ésto es importante ya que si no se toman en cuenta estos efectos, puede mal interpretarse la simetría del patrón CBED. Los hkl de las reflexiones en el patrón no cambian si se varía el espesor. El valor del espesor se considera en Å.

b) *Voltaje*. Al aumentar el valor del voltaje se observa un aumento en el radio de los anillos HOLZ (zonas de Laue), lo cual trae como consecuencia que el número de discos en la zona ZOLZ (capa cero) aumente. El valor del voltaje se considera en kV.

c) *Longitud de cámara.* Este parámetro juega el papel de una escala, es decir, que al aumentar la longitud de cámara L , los detalles que aparecen en el patrón aumentan proporcionalmente. Los hkl de las reflexiones en el PD no cambian al variar L . El valor de la longitud de cámara se considera en mm.

d) *Angulo de convergencia.* Este parámetro controla el tamaño de los discos. Por ejemplo, si consideramos líneas HOLZ en el disco central, al aumentar el ángulo de convergencia aumentará el diámetro de este disco, y serán visibles más líneas y más detalles en él. El valor de este parámetro se considera en miliradianes, aunque puede necesitarse conocerlo en Å^{-1} .

e) *Eje de zona.* Los valores (enteros) del eje de zona $[uvw]$ determinan la simetría del patrón CBED[®]. Existe la opción en el programa EMS, de obtener el PD alejado de la orientación exacta, sin embargo, lo que uno busca es tener PD en ejes de zona (ZAP) ya que así, se manifiesta mejor la simetría del patrón CBED.

En el caso del software EMS, es necesario decir cuántos haces (mínimo 40) habrán de contribuir a la formación del PD. Al aumentar el número de ondas de Bloch, el número de reflexiones en el PD aumenta. Mientras mayor sea el número de haces, mayor será el tiempo de máquina.

5.5.1. Simulación de patrones CBED del In_2ZnS_4

En esta sección se presentan las simulaciones de patrones CBED del In_2ZnS_4 hechas con software diverso, ésto para mostrar el alcance y limitaciones de los programas utilizados.

En la figura 5.8 se presentan cuatro patrones CBED obtenidos a diferentes voltajes, calculados a lo largo de la secuencia de apilamiento de capas en el material, es decir, en la dirección $[0001]$. Estas simulaciones fueron hechas con el programa EMS; obsérvese la semejanza de las bandas de Kikuchi de esta figura 5.8 con las de la imagen experimental presentada en la figura 4.2.

Dado que este semiconductor presenta politipos, se ha decidido ver las diferencias que hay al considerar al material con diferentes valores en el parámetro de red c . Así, en la figura 5.9 se presentan cuatro patrones CBED considerando múltiplos de $c = 12.34 \text{ Å}$. Estas simulaciones fueron hechas con el programa Microdiffraction.

La simetría que presenta un patrón CBED cambia si se varía la orientación del cristal respecto al haz de electrones. Esto se puede apreciar en las simulaciones hechas con el programa EMS que se presentan en la figura 5.10.

[®] La simetría en el patrón CBED depende del eje de zona (por eso se recomienda trabajar con patrones en ejes de zona principales), aunque, desde luego, depende también del tipo de cristal (red de Bravais) que se estudie.

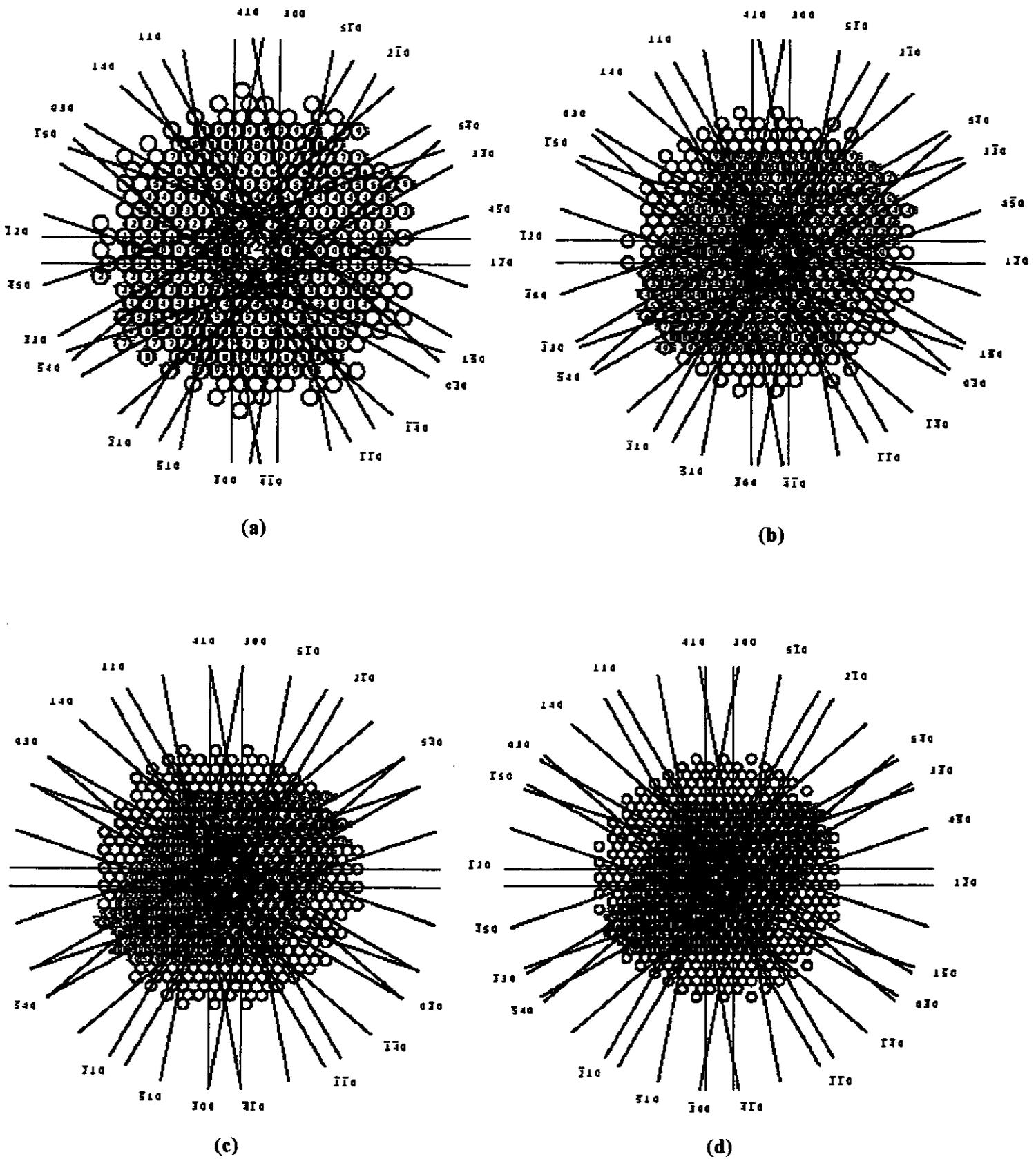
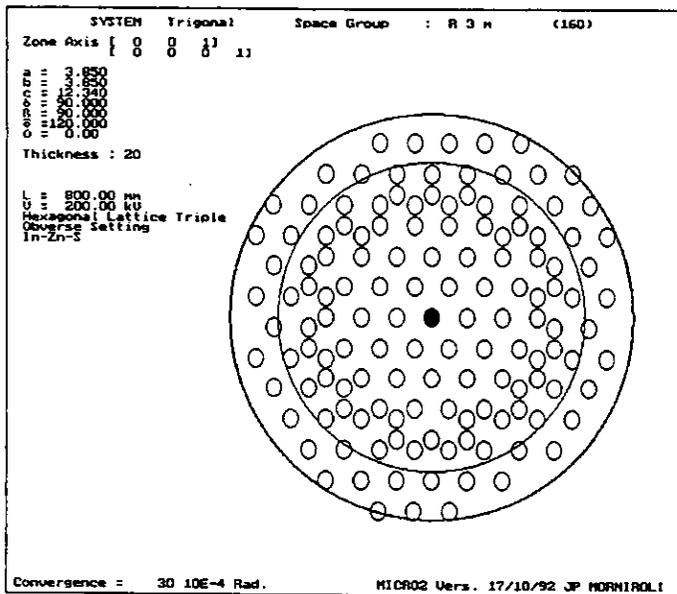
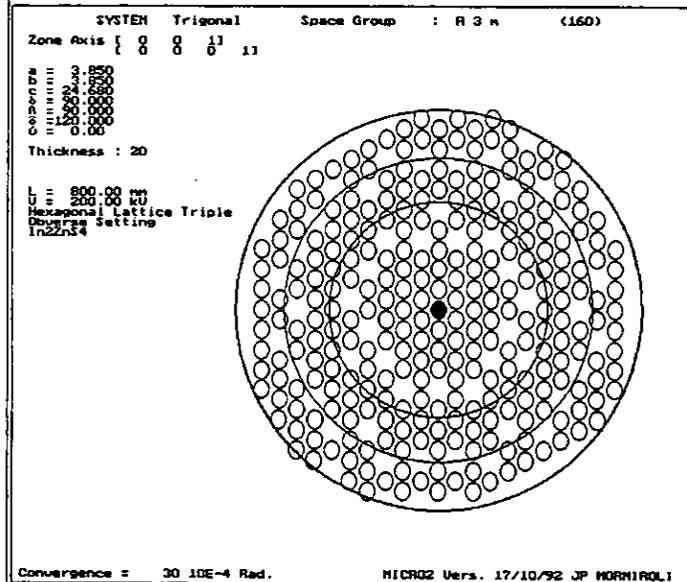


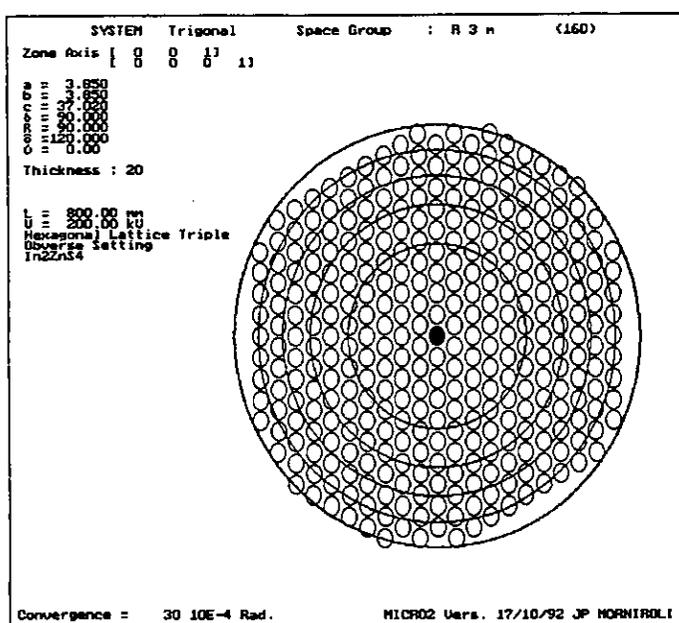
Fig. 5.8. Simulación de patrones ZOLZ en el In₂ZnS₄. Estos patrones tomados en la dirección [0001], corresponden a los voltajes: (a) 100 kV, (b) 150 kV, (c) 200 kV, (d) 250 kV.



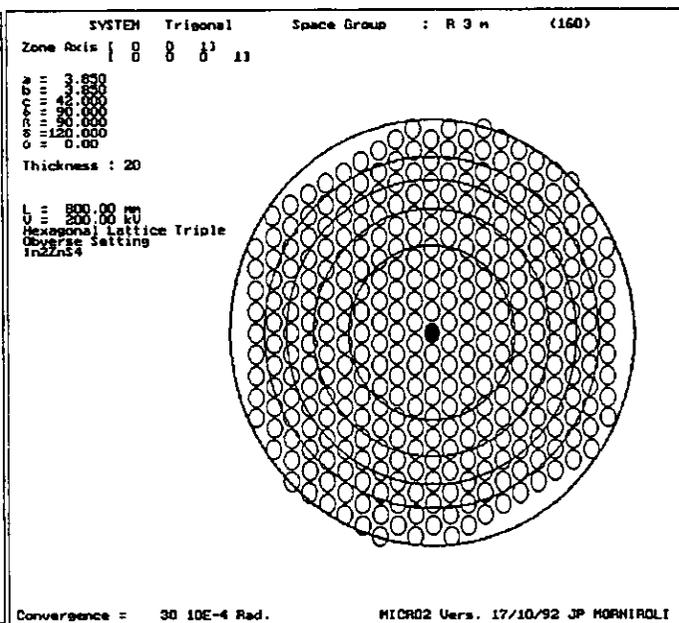
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 5.9. Simulación de patrones CBED para el In_2ZnS_4 calculados a 200 kV en la dirección [0001]. Estos corresponden a diferentes valores de c : (a) 12.34 Å, (b) 24.68 Å, (c) 37.02 Å, (d) 49.36 Å.

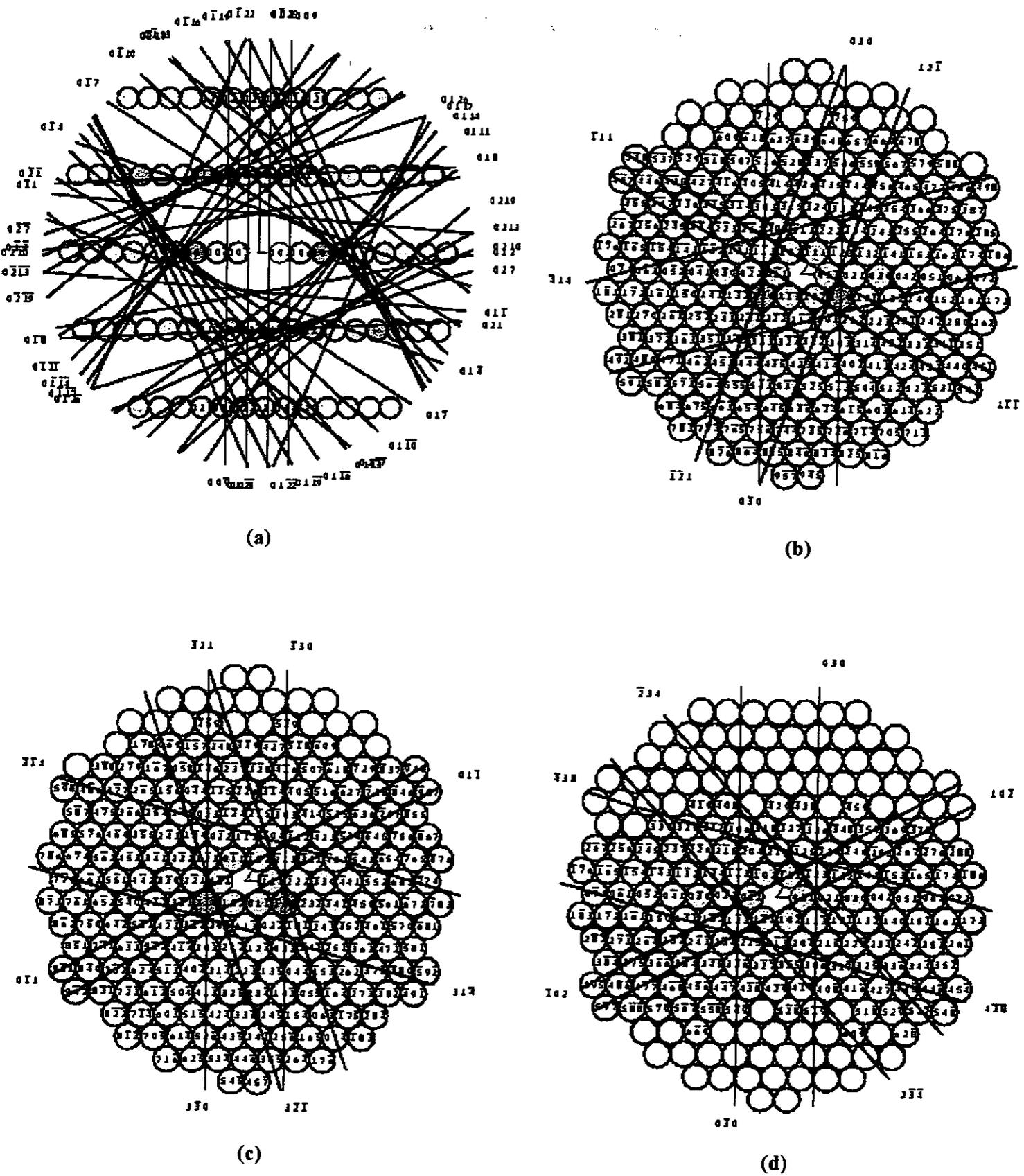


Fig. 5.10. Cambio en la simetría de los patrones ZOLZ al considerar diferentes ejes de zona:
 (a) [10-10], (b) [10-11], (c) [11-21], (d) [20-21]. El voltaje es 200 kV y $c = 37.02 \text{ \AA}$.

La figura 5.11 muestra un patrón CBED obtenido con el programa EMS. Las simulaciones hechas con este programa se ajustan mejor a los patrones CBED experimentales. Esto es debido a que el programa EMS, desarrollado por Stadelmann^[6], realiza cálculos dinámicos.

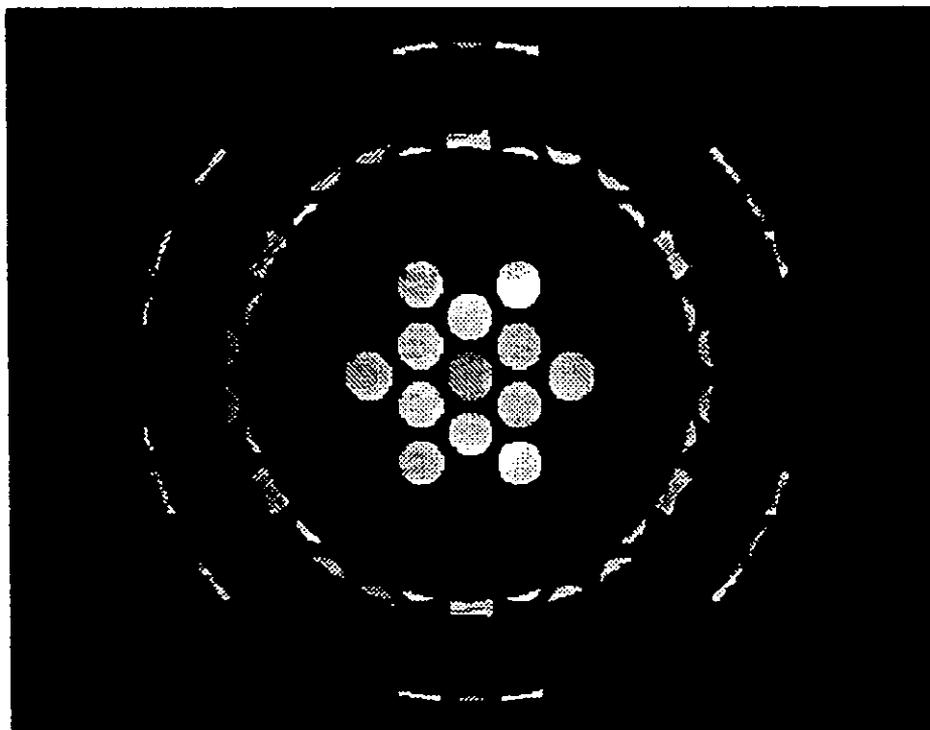
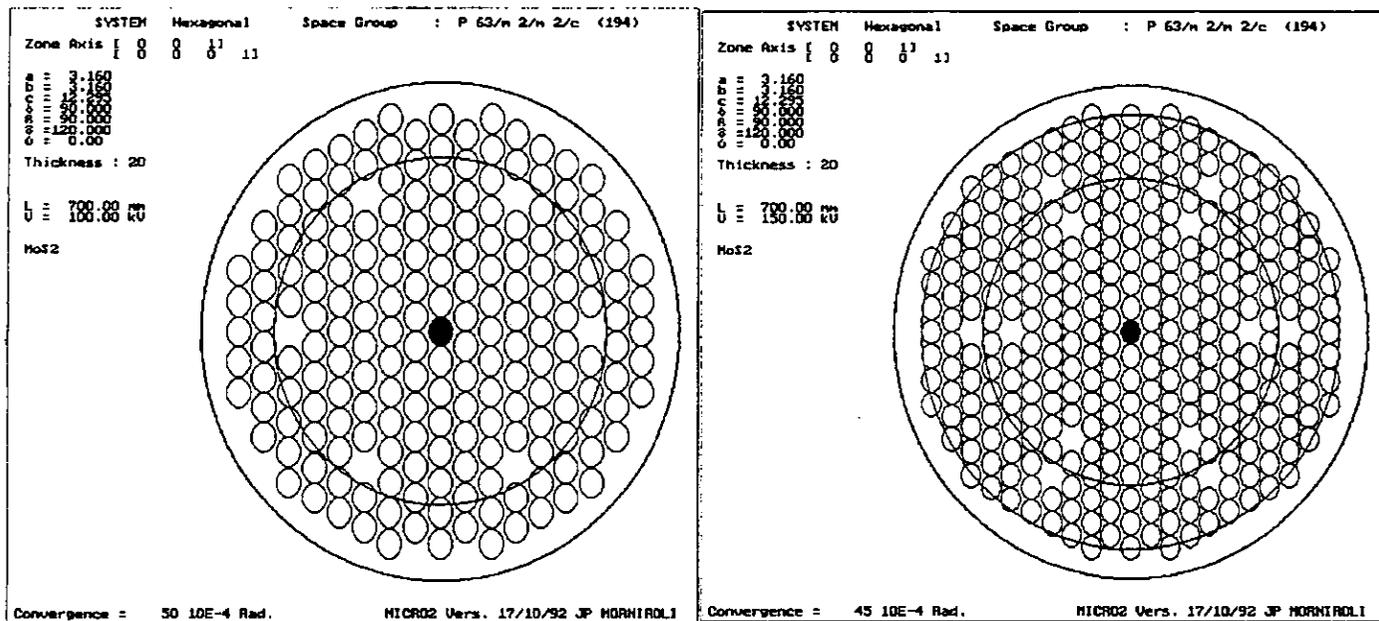


Fig. 5.11. Simulación de un patrón CBED en la dirección [0001]. El voltaje es de 100 kV y el parámetro de red es $c = 37.02 \text{ \AA}$. El eje de rotación 6 es evidente.

5.5.2. Simulación de patrones CBED del MoS₂

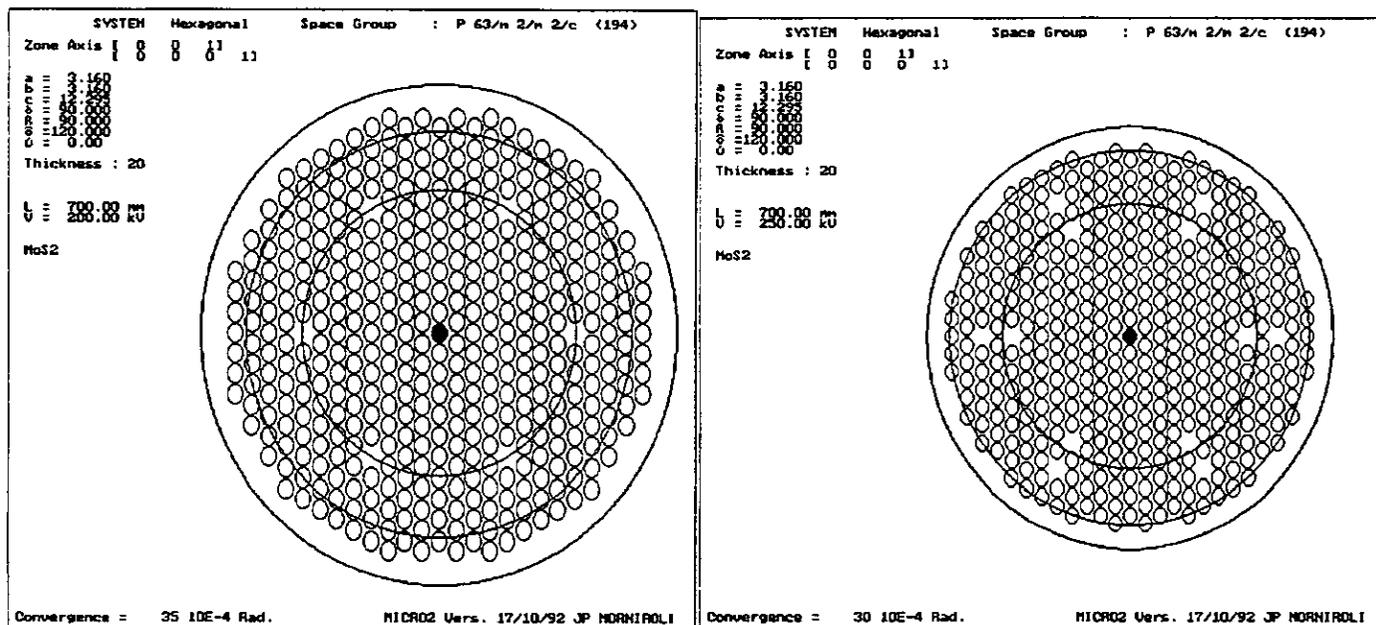
Los patrones CBED de cristales del MoS₂ (molibdenita), correspondientes al sistema hexagonal, presentan un eje de rotación de orden 6 cuando se obtienen en la dirección [0001]. Esto es así, independientemente del voltaje utilizado en el ME, según se puede ver en la figura 5.12. La simetría rotacional del PD cambiará si se varía el eje de zona, tal y como se muestra en la figura 5.13. El efecto del espesor en los patrones CBED del MoS₂ se presenta en la figura 5.14. Las simulaciones presentadas en esta sección fueron hechas con el programa Microdiffracción.^o Para visualizar la variación de intensidad dentro de los discos, es necesario el uso del programa EMS.

^o Las simulaciones hechas con este programa no requieren del conocimiento de las posiciones atómicas (más si del grupo espacial), a diferencia del programa EMS.



(a)

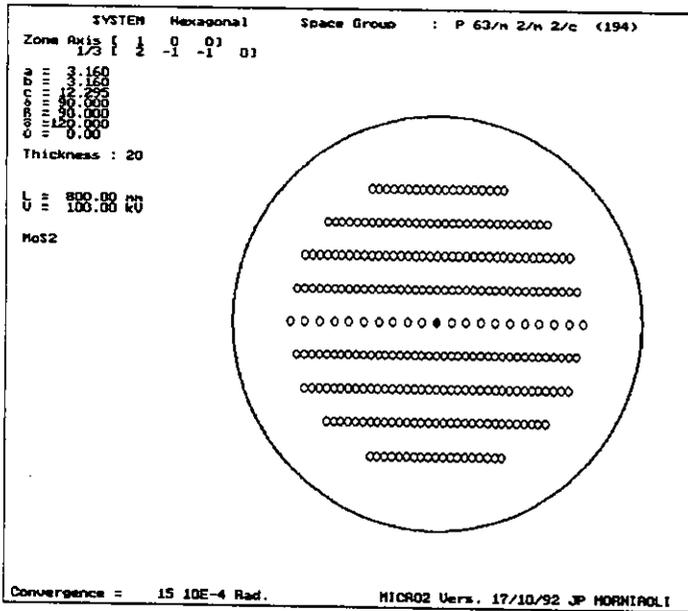
(b)



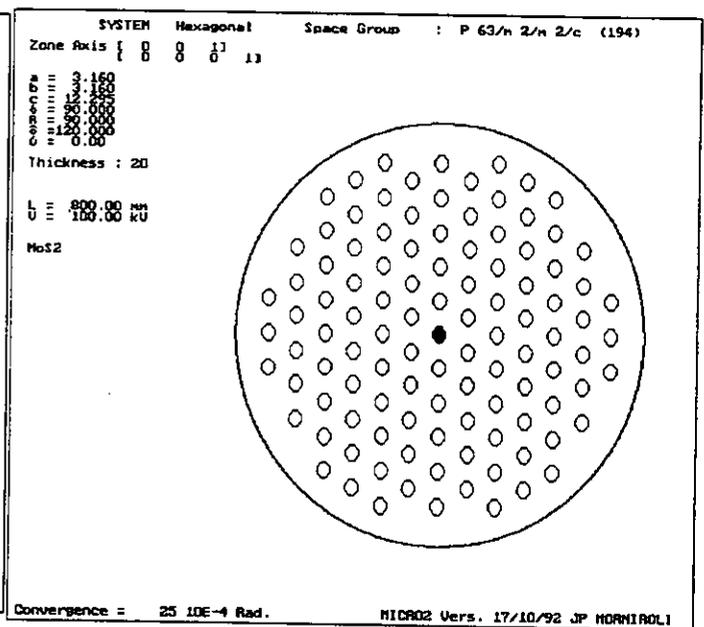
(c)

(d)

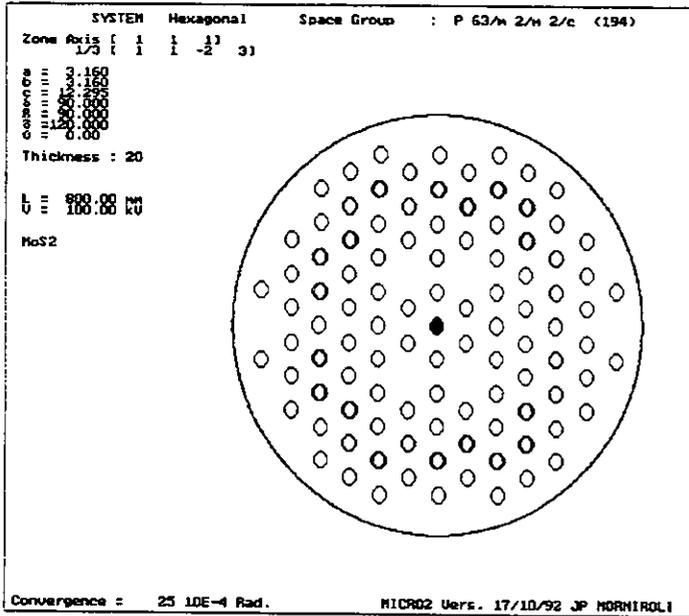
Fig. 5.12. Simulación de patrones CBED para el MoS₂. Estos corresponden a la dirección [0001] y a los voltajes: (a) 100kV, (b) 150 kV, (c) 200 kV, (d) 250 kV.



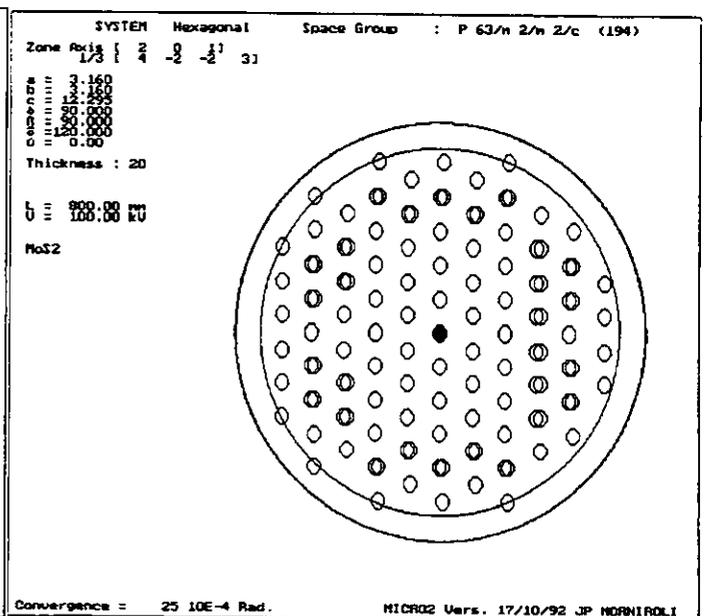
(a)



(b)

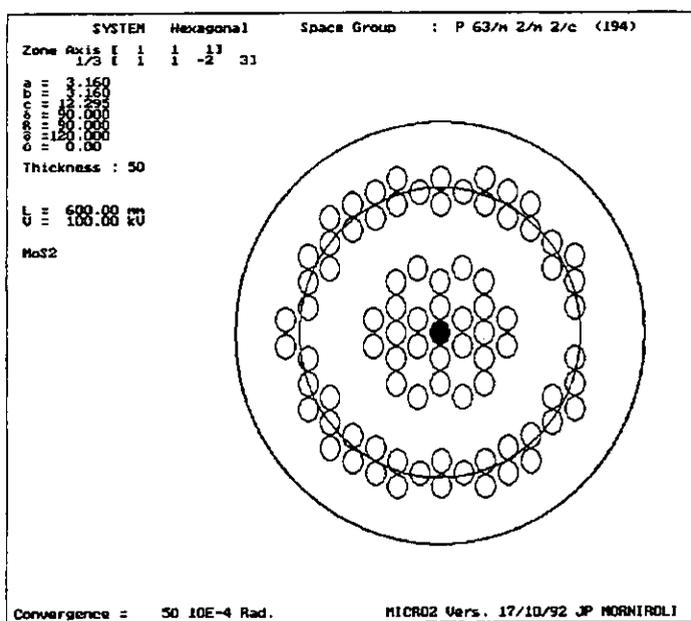


(c)

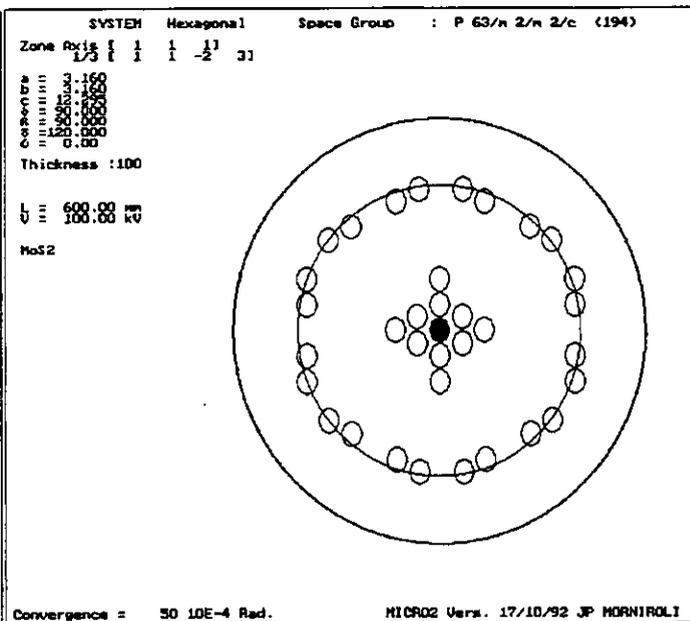


(d)

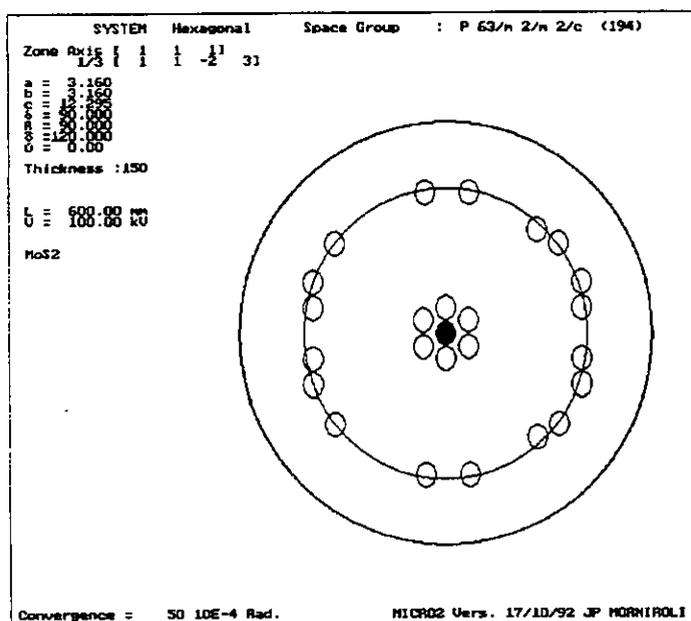
Fig. 5.13. Simulación de patrones CBED para el MoS₂. Estos fueron obtenidos a 100 kV en las direcciones: (a) [1 0 -1 0], (b) [1 0 -1 1], (c) [1 1 -2 1], (d) [2 0 -2 1].



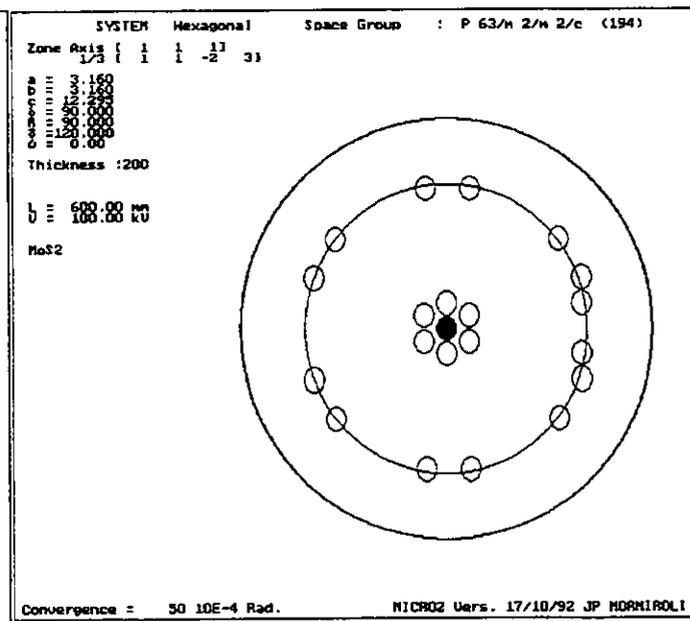
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 5.14. Simulación de patrones CBED en el MoS₂ tomados en la dirección $[1\ 1\ -2\ 1]$. Estos corresponden a los espesores: (a) 50 Å, (b) 100 Å, (c) 150 Å, (d) 200 Å.

CAPITULO VI

PROCEDIMIENTOS Y RESULTADOS EXPERIMENTALES

6.1. Procedimiento experimental

En esta sección se mencionará la forma en que se prepararon las muestras de los sulfuros In_2ZnS_4 y MoS_2 para ser observadas en el microscopio electrónico de transmisión (ME). Se indicará también, el procedimiento utilizado para obtener los diversos detalles en los patrones CBED, con el fin de obtener la información estructural de los sulfuros analizados. Además, se señalan las dificultades más frecuentemente encontradas durante nuestras observaciones con el ME, así como la forma en que pueden corregirse y evitarse.

6.1.1. Preparación de muestras

Para estudiar la microestructura de los sulfuros, se necesitó adelgazar las muestras para su observación en el ME. Para ello, se fueron colocando las muestras entre dos tiras de "diurex", de tal manera que al despegarlas, la muestra quedara en ambas tiras; al repetir el proceso de pegado-despegado varias veces, se obtuvieron láminas muy delgadas en cada muestra^o para ser analizadas por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), pero lo suficientemente gruesas para visualizar efectos dinámicos en los patrones de difracción. Para separar las laminillas del "diurex", se depositó éste en una caja pyrex con cloroformo. Una vez que se observe que el cloroformo ha disuelto el pegamento del "diurex", y que las laminillas se encuentran dispersas en el cloroformo, se toman algunas gotas de la solución y se depositan en alcohol isopropílico (propanol). El uso de ultrasonido es recomendable para obtener una mejor dispersión de las laminillas. Finalmente, se deposita una gota de la solución en una rejilla de cobre, previamente cubierta de una película de colodión y otra de carbón amorfo, lo cual sirve como soporte para la muestra.

El método anterior presenta una ventaja respecto al método convencional de preparación de muestras (principalmente polvos) para su observación por TEM, a saber, la molienda de la muestra en un mortero agata, ya que esto podría maltratar la muestra, es decir, se podrían crear defectos en ella. Además, con el fin de tener una mayor estabilidad de la muestra, se decidió también utilizar rejillas de doblez, las cuales permiten prensar las laminillas de las muestras sin que sea necesario el uso del soporte como en una rejilla típica; sin embargo, con las rejillas de doblez es más difícil corregir el astigmatismo de la lente objetiva.

^o Este método es más sencillo que el empleado por Anagnostopoulos⁽¹⁾, quien preparó muestras del In_2ZnS_4 para hacer estudios por HREM y SAED. El embebió el sulfuro en una resina, la seccionó con un microtomo e hizo el adelgazamiento final con bombardeo iónico (ion sputtering).

6.1.2. Obtención de patrones de haz convergente

El primer paso en la observación de muestras por TEM, es la alineación del haz de electrones. Para esto existen procedimientos rutinarios indicados en los manuales y que presentan ligeras diferencias, dependiendo del modelo del ME que se utilice. El procedimiento a seguir para obtener patrones CBED ha sido claramente indicado por Tanaka^[2]. Aquí se mencionarán algunas experiencias adquiridas durante las sesiones de trabajo en el ME, para obtener patrones CBED de nuestros sulfuros. En la sección 4.1 se han introducido las variables que intervienen en la formación de patrones de este tipo.

El uso de un portamuestras de doble inclinación es fundamental para mejorar la simetría de los patrones obtenidos, es decir, para conseguir patrones en ejes de zona principales. Una vez que se ha obtenido un patrón SAED, para obtener un patrón CBED, además de inclinar la muestra, hay que mover principalmente las perillas de la lente condensadora y de la lente objetiva del ME.

Durante la observación de la muestra en el ME, puede suceder que sólo hayan discos con poco contraste en el PD, lo cual indica que se está observando una zona muy delgada de la muestra. Esto no es conveniente, ya que la información que se obtenga del patrón CBED será parcial, por lo cual es necesario elegir otra zona de la muestra; si al hacerlo se observan bandas de Kikuchi que no se intersectan en el disco central, hay que inclinar la muestra hasta lograr que se intersecten.

Al observar patrones de alta simetría del In_2ZnS_4 en el ME Jeol 2010-FX, se encontró que subiendo la muestra, es decir, aumentando la longitud de cámara, se hacía más visible el segundo anillo HOLZ, lo cual puede deberse a que se aumenta la zona de interacción del haz con la muestra y por lo tanto, se reduce la intensidad de la dispersión difusa.

Dado que la convergencia del haz se controla esencialmente con la lente condensadora, el "truco" para variar la zona de observación, manteniendo fija la lente condensadora, es mover la perilla del control Z (para subir o bajar la muestra), con lo cual se logra también, cambiar la convergencia del haz si se enfoca cada vez que se usa este control.

En el ME Jeol 100-CX, con las perillas de desplazamiento de ALIGNMENT (de BRIGHT FIELD) se regresaba a la posición eucéntrica conforme se iba inclinando la muestra con el pedal del ME. En este caso, con Alignment se puede cambiar también de espesor y región donde llega el haz sobre la muestra.

Una vez que uno haya obtenido un patrón CBED (en eje de zona principal) en la pantalla del ME, conviene tomar su micrografía con diferentes tamaños de apertura condensadora $C2^\circ$, y

^o La importancia de utilizar diferentes tamaños en la apertura condensadora, radica en que con ello se varía el tamaño de los discos en el patrón CBED, y con ello puede evitarse o propiciarse su traslape. El efecto del tamaño de esta apertura en los patrones CBED se discutió en la sección 4.1 y ha sido mostrado por Mansfield^[3].

a diferentes tiempos de exposición con cada una de ellas; para obtener buen detalle en ZOLZ, usar tiempos de exposición cortos, y para visualizar HOLZ, usar tiempos largos.

Para visualizar las zonas de Laue se debe trabajar con longitudes de cámara baja (menores de 50 cm), y para visualizar líneas HOLZ en el disco central del patrón CBED es necesario usar longitudes de cámara alta (mayores de 200 cm).

6.1.3. Condición de Dos Haces

Lo interesante del procedimiento para conseguir la Condición de Dos Haces, es que no se trabajó en el modo de difracción del ME Jeol 100-CX, sino en el de imagen. Para ello, inicialmente se localiza la imagen de alguna laminilla sobre la rejilla, y se observa su patrón SAED. Una vez conseguido esto, lo que se hace es pasarse al modo de imagen seleccionando primero la menor amplificación, y luego se incrementa el enfoque grueso del ME; en este segundo paso, hay que tener cuidado pues con facilidad se pierde el haz, logrando recuperarlo con las perillas de desplazamiento X-Y del haz.

Una vez hecho lo anterior, lo que hay que hacer es variar la intensidad de la lente condensadora y el enfoque medio del ME.

Cuando se inclina la muestra, su imagen no debe desplazarse, ya que de lo contrario no se estará trabajando en la posición eucéntrica del ME. Así, cuando se incline la muestra y se observe que la imagen se desplaza, hay que regresarla a su posición inicial con el control Z del ME, de tal manera que la imagen ya no se desplace cuando se vuelva a inclinar la muestra.

Lo recomendable es tener un porta-muestras de doble inclinación, ya que con esto se facilita la elección de una dirección en la cual sólo dos reflexiones del patrón de difracción, sean las más intensas.

6.1.4. Dificultades en las observaciones

Es importante mencionar aquí algunos puntos que pueden dificultar la observación de patrones CBED en una sesión de trabajo con el ME, a fin de que quien vaya a trabajar con esta técnica, sepa de los problemas a que puede enfrentarse, así como la manera en que podría superarlos.

La preparación de la muestra para su observación en el ME es fundamental para obtener buenas imágenes y patrones CBED; si la muestra es relativamente gruesa, las imágenes presentarán poca variación de contraste, y la observación de patrones CBED se dificultará debido al fenómeno de absorción.

Una cosa en la que debe tenerse mucho cuidado es en la alineación del haz electrónico, tanto al comienzo de una sesión de trabajo como durante la sesión misma, ya que puede presentarse distorsión de los discos difractados (en forma de elipses) en la pantalla fluorescente del ME, o directamente en las micrografías sin haber sido percibido antes algún tipo de distorsión durante la observación de la muestra en el ME. Los anillos de Laue deben ser circunferencias, es decir, que el diámetro de cada anillo HOLZ debe ser constante.⁹ Al mover la perilla del foco (FOCUS), el haz no debe moverse lateralmente.

Al intentar conseguir patrones CBED de alta simetría, o sea, en el eje de zona [0001], se dificultó su obtención debido a que en la zona de observación había generalmente laminillas sobrepuestas, impidiendo la definición del PD. En este caso, conviene mejor buscar otra zona más favorable de la muestra, y no entretenerse tratando de mejorar el patrón CBED por medio de la inclinación de la muestra.

Para asegurarnos que el patrón CBED presentaba el eje de zona correcto, lo que hicimos fue variar la convergencia del haz con la lente condensadora, y observar que los seis discos difractados que rodean al disco central, se toquen tangencialmente; si esto no sucede, no se tendrá el eje de zona [0001], y habrá que continuar inclinando la muestra con los pedales del ME hasta que se forme un hexágono regular con los discos difractados centrales.

Al trabajar con diferentes voltajes se presentaron algunos problemas, como por ejemplo, la distorsión del disco central cuando se trabajó a 60 kV, o la pérdida del eje de zona cuando se trabajó a 80 kV. Esto es particularmente válido para la observación del In_2ZnS_4 en el ME Jeol 2010-FX. Al hacer el cambio de voltaje durante una sesión de trabajo, debe tenerse cuidado con continuar hasta que se estabilice el voltaje, de lo contrario, el patrón CBED podría no quedar en condición de Laue exacta; además, el valor de la constante de cámara (λL) podría ser impreciso.

Podría mejorarse la visualización de detalles en los patrones (micrografías) si se toman para un mismo patrón, varias placas a diferentes tiempos. Esto es particularmente indicado para quienes comienzan a usar la técnica CBED, debido a que al principio es difícil estimar el tiempo de exposición adecuado para maximizar la impresión de la gama de detalles (intensidades) presentes en un patrón de este tipo. Con ésto, uno puede salvar horas de trabajo, ya que de lo contrario las placas podrían salir "quemadas", y el trabajo habrá sido en vano.

⁹ Si se llegasen a observar algunas regiones en la muestra donde las zonas de Laue aparecen como circunferencias, y otras donde los anillos HOLZ aparecen "ligeramente ovalados", podría decirse que en este último caso las regiones estudiadas contienen defectos.

6.2. Análisis estructural de los sulfuros metálicos

En esta sección se presenta la información estructural de cada sulfuro, obtenida a partir de las diversas técnicas TEM empleadas en este trabajo. Las fotografías presentadas en este capítulo fueron obtenidas en diferentes ME: (a) en un Jeol 100-CX se obtuvieron imágenes de campo claro y patrones SAED de ambos sulfuros, y patrones CBED del MoS_2 , (b) en un Phillips 400 se obtuvieron los patrones CBED del In_2ZnS_4 , y (c) en un Jeol 4000-EX se obtuvieron las imágenes HREM de ambos sulfuros. Con el Jeol 2010-FX sólo se realizaron observaciones del In_2ZnS_4 . El uso de diferentes ME permite tener menos restricción en las variables físicas que intervienen en la formación de imágenes, tales como voltaje, tamaño de aperturas, etc..

Se encontró que ambos sulfuros (In_2ZnS_4 y MoS_2) corresponden al sistema cristalino hexagonal^o, según se determinó de sus patrones SAED y de la simetría mostrada en sus patrones CBED. La estructura laminar en ambos sulfuros es evidente de las imágenes de campo claro y de aquellas obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido (mostradas en el capítulo dos).

6.2.1. Análisis estructural del In_2ZnS_4

Las muestras del In_2ZnS_4 presentan una estructura laminar, según puede verse en las imágenes de campo claro presentadas en la figura 6.1. Estas imágenes se obtuvieron sin preparar la muestra como se indicó en la sección 6.1.1, de ahí que predomine el apilamiento de láminas; cuando las láminas están aisladas puede observarse su transparencia.

Durante la observación de este sulfuro con el ME, encontramos una gran diversidad de fenómenos tales como franjas de Moiré, contornos de doblado (ver figura 6.1), entre otros; todos ellos proporcionan información estructural de gran utilidad, sin embargo, éstos no serán considerados en este trabajo.

En la figura 6.2a se presenta un patrón SAED típico del In_2ZnS_4 . De este patrón se determinaron las distancias interplanares d_{hkl} asociadas a las reflexiones más cercanas al haz directo; en la figura 6.2a se indican dos reflexiones, las cuales permiten indexar a todo el patrón, y verificar que el eje de zona es el [0001]. Tomando el cociente r_{110}/r_{100} , donde r_{110} es la distancia de la reflexión 110 a la 000, y r_{100} es la distancia de la reflexión 100 a la 000 (ver figura 6.2a), se encontró el valor de 1.73, tal y como corresponde a patrones tomados en la dirección [0001] de una red de Bravais hexagonal. Sin embargo, encontramos otros patrones SAED (ver figura 6.2b) que presentaban la misma simetría hexagonal pero con una relación mayor que 1.73. Esto se debe seguramente a una distorsión en la red del material debido a impurezas de yodo o cambios en la composición química del material. Debe recordarse que este sulfuro puede

^o La red de Bravais es, por lo tanto, hexagonal primitiva.

presentar diferentes valores en su parámetro de red c (ver tabla 2.1), aunque en las tablas JCPDS sólo aparece la fase del In_2ZnS_4 con $c = 37.02 \text{ \AA}$ (ver apéndice B).^o Para detectar variaciones en el parámetro c se usaron patrones CBED; los resultados se presentan en la sección 6.3.1.

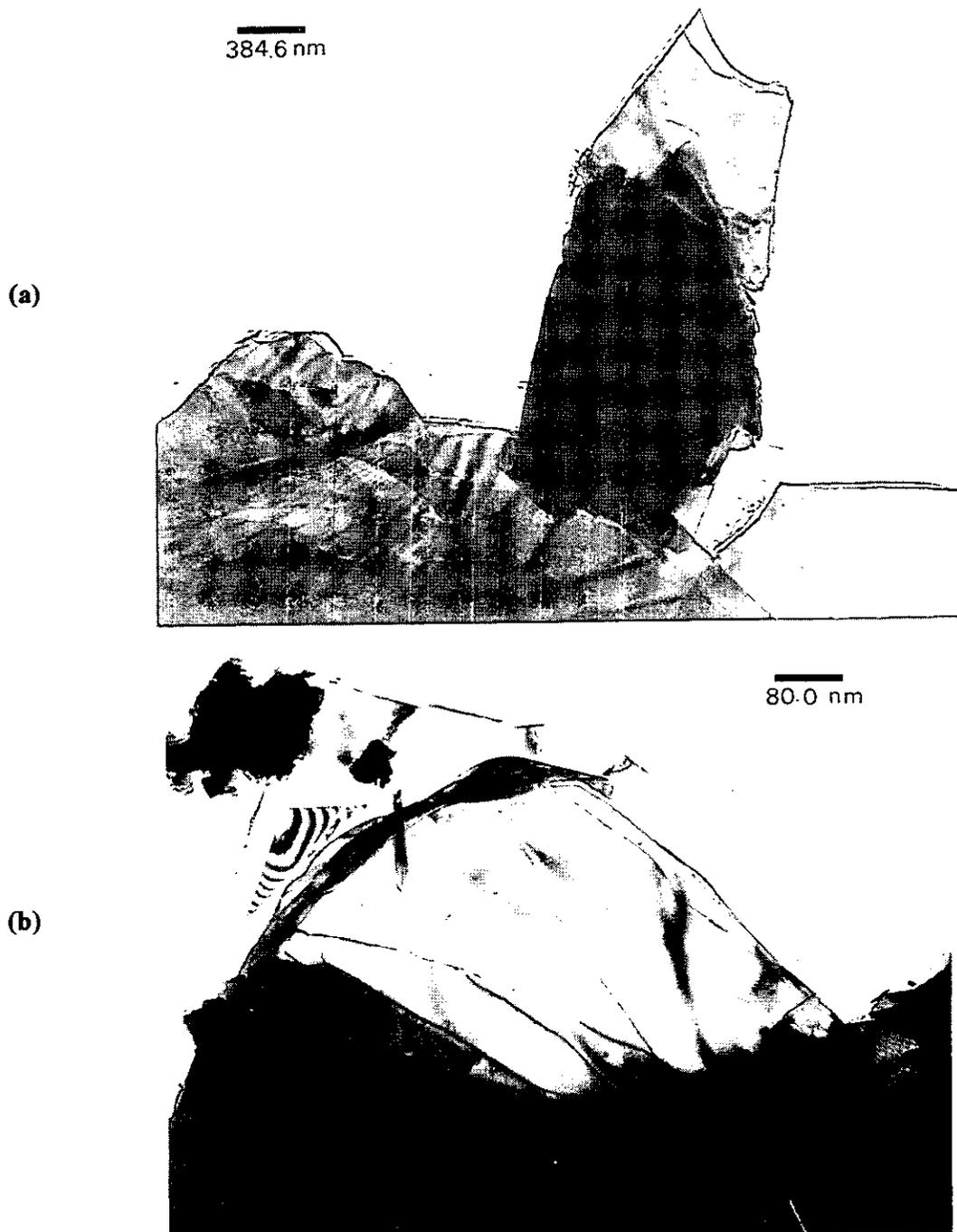
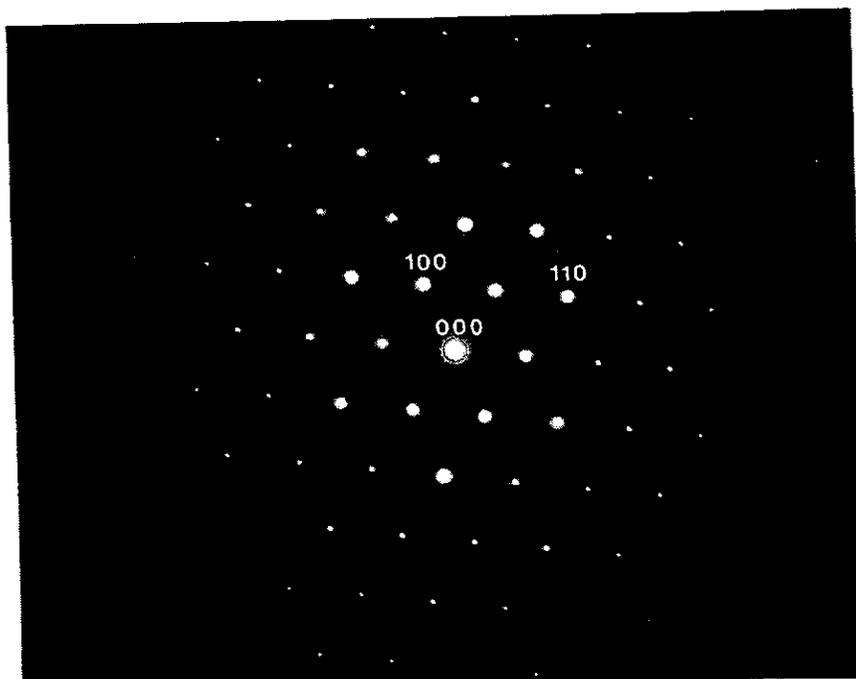


Fig. 6.1. Imágenes de campo claro de la muestra del In_2ZnS_4 en las que se aprecia su estructura laminar.

^o En el archivo de la JCPDS también se encuentra la tarjeta 23-295, la cual corresponde a la fase cúbica del In_2ZnS_4 ($a = 10.59 \text{ \AA}$ y grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}m$ (227)), sin embargo, nuestros resultados concuerdan sólo con los de la fase hexagonal de este sulfuro. Además, la fase hexagonal es la que ha sido reportada al crecer el In_2ZnS_4 por el método de transporte químico.

(a)



(b)

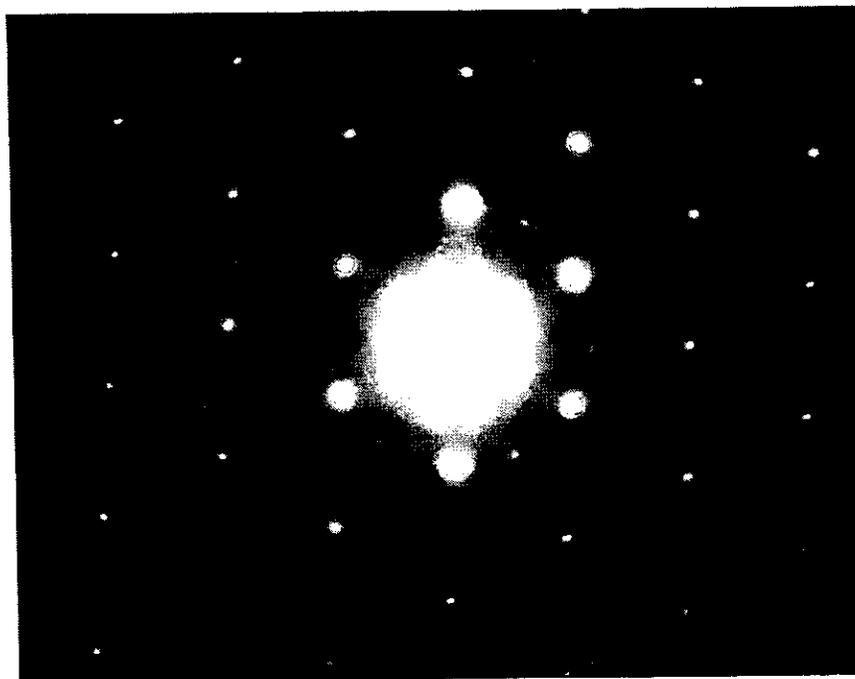


Fig. 6.2. Patrones de difracción electrónica de área selecta (SAED) del In_2ZnS_4 . Estos patrones fueron tomados en la dirección $[0001]$. El voltaje al que fueron tomados es: (a) 250 kV, (b) 100 kV.

Se encontró concordancia de los ángulos entre los planos cristalinos que produjeron las reflexiones en el patrón SAED, y los ángulos entre las reflexiones correspondientes medidos directamente en el patrón.

Además, se encontraron patrones SAED que presentan reflexiones satélite, los cuales son más difíciles de interpretar en base a un modelo estructural particular. Estos patrones se presentan y discuten en la sección 6.2.2.

6.2.2. Identificación de politipos en el In_2ZnS_4

Se encontró que el In_2ZnS_4 presenta variación en la secuencia de apilamiento de capas atómicas, es decir, que el material presenta varios politipos. En los patrones SAED mostrados en las figuras 6.3 y 6.4 se observa una serie de hileras de reflexiones satélite, las cuales son características (en red recíproca) de estructuras politípicas. Dado que las reflexiones son puntos bien definidos, es decir, que prácticamente no hay “rayitas” de intensidad (a lo largo de la dirección [0001]) uniendo reflexiones satélite, entonces, podemos asegurar que no hay regiones desordenadas entre politipos. Del número de reflexiones satélite presentes en cada hilera de los patrones SAED, se encontró que existe una gran diversidad de politipos en este material, entre ellos, el 4H y el 5H (ver figura 6.3).[◊] En el patrón SAED mostrado en la figura 6.4 puede advertirse el politipo 24H. El curvamiento de las hileras mostrado en el patrón de la figura 6.4 se debe seguramente a esfuerzos acumulados en la región en que se encuentra el politipo; esta distorsión de la red puede ser atribuida a los átomos de yodo que quedaron acumulados durante el proceso de crecimiento del material.

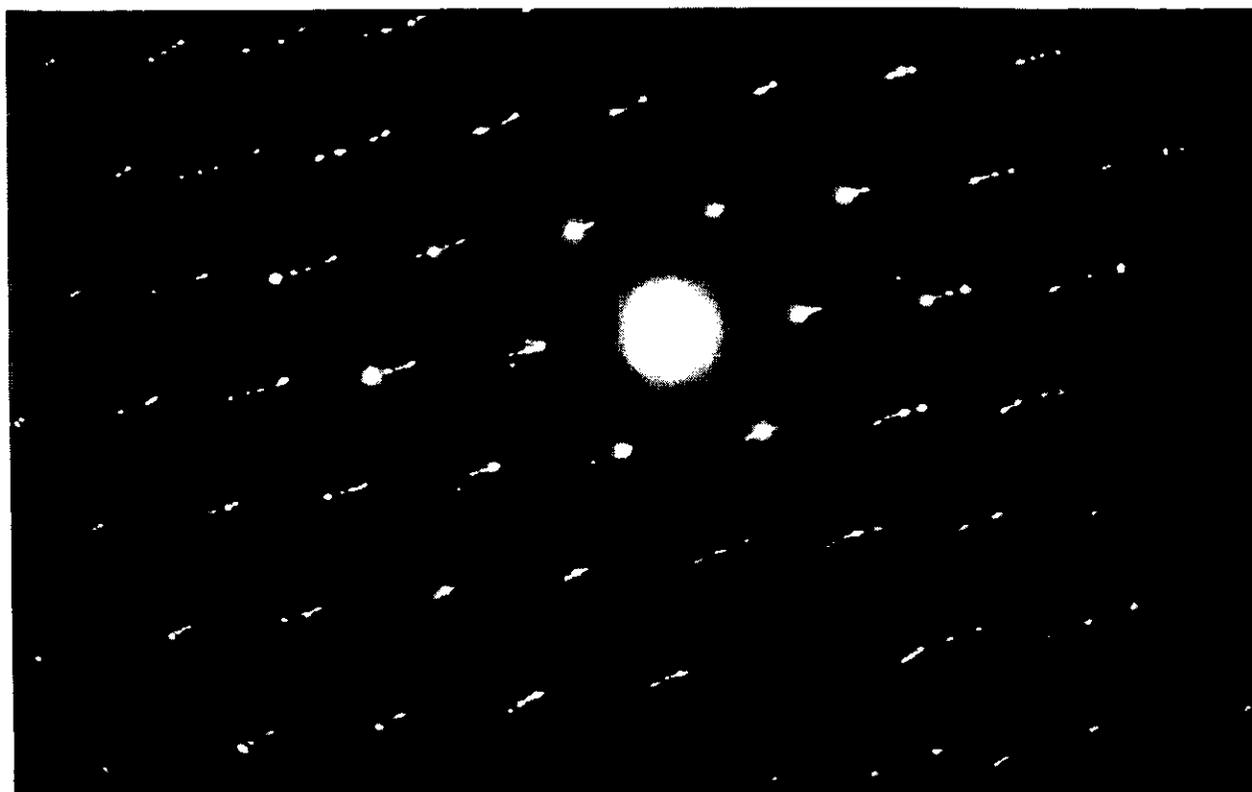


Fig. 6.3. Patrón SAED del In_2ZnS_4 mostrando reflexiones satélite correspondientes a los politipos 4H y 5H.

[◊] En el PD mostrado en la figura 6.3 se observa que hay algunas hileras conteniendo cuatro reflexiones satélite, mientras que otras contienen cinco. En base a la tabla 2.1, puede verse que si el número de capas de átomos S en la celda unitaria es 4, entonces el politipo 4H está asociado al In_2ZnS_4 , mientras que si $N = 5$, el politipo 5H puede asociarse al $\text{In}_2\text{Zn}_2\text{S}_5$.

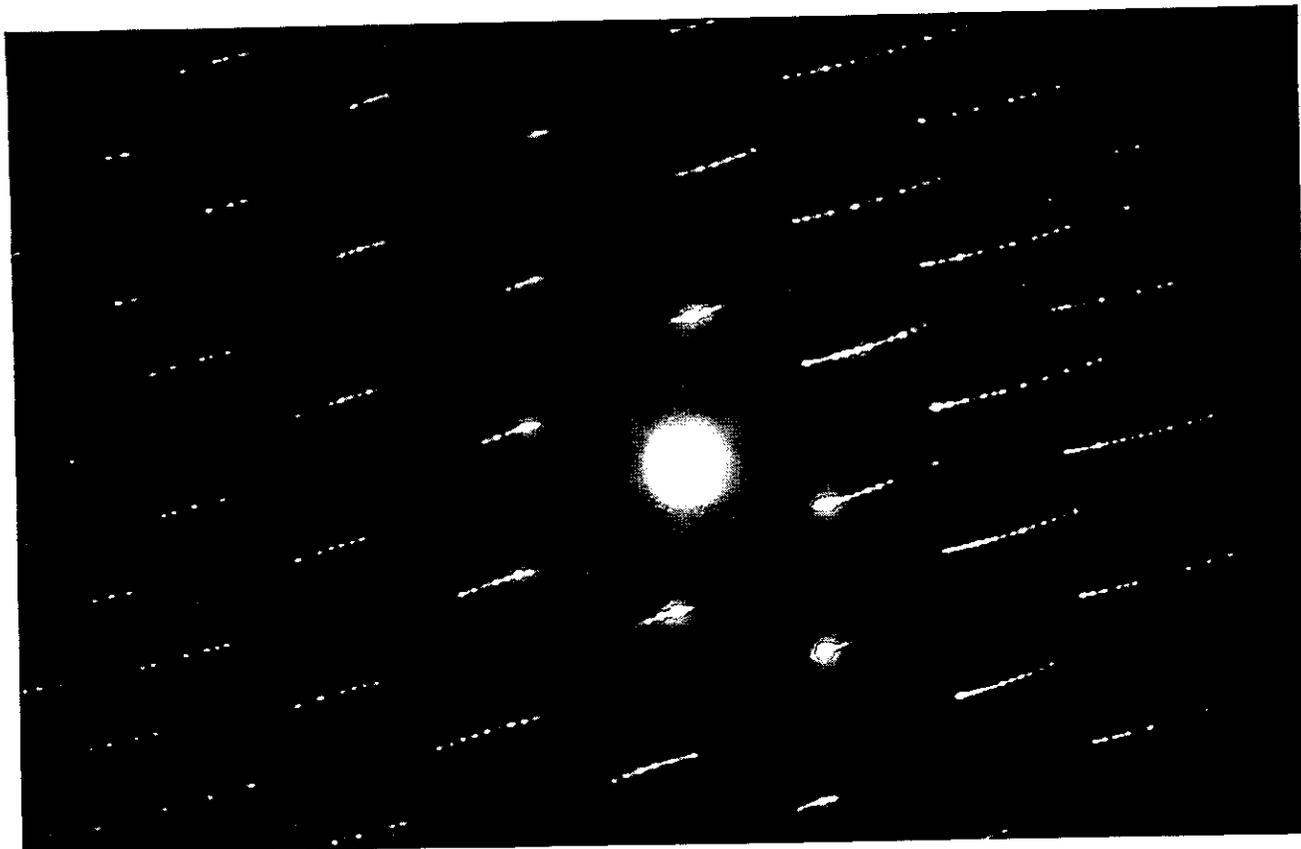


Fig. 6.4. Patrón SAED del In_2ZnS_4 correspondiente al politipo 24 H. Alguna distorsión en el material puede ser inferida debido al curvamiento de algunas hileras de reflexiones satélite.

Considerando el modelo estructural del In_2ZnS_4 (ver sección 2.3), en la figura 6.5 se presenta la proyección de la red recíproca en una dirección cercana a la $[1\ 1\ -2\ 0]$. En esta sección de red recíproca, hecha con el programa CaRIne, se observan hileras de puntos de red recíproca, las cuales podrían estar relacionadas con las reflexiones satélite encontradas en varios patrones SAED del In_2ZnS_4 . Lo que observamos en el eje de zona $[1\ 1\ -2\ 0]$ fue un número de reflexiones satélite menor que el caso en que se considera cierta inclinación ($\pm 5^\circ$) respecto a dicha dirección.

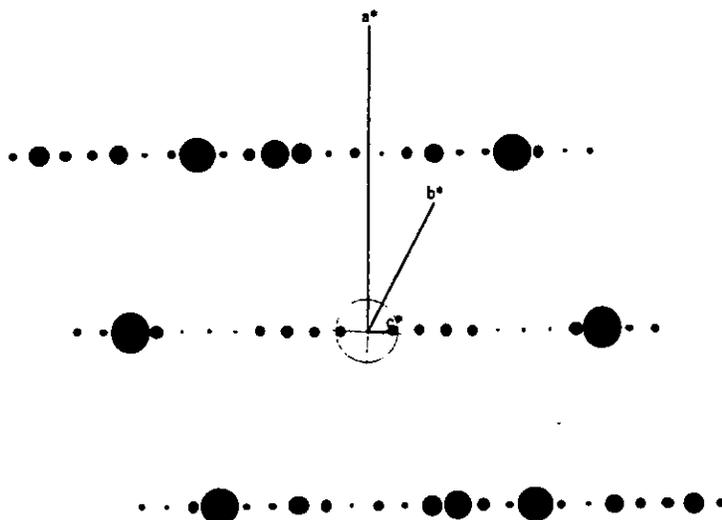


Fig. 6.5. Sección de red recíproca del In_2ZnS_4 vista cerca del eje de zona $[1\ 1\ -2\ 0]$.

Además de los patrones SAED, que dan indicio en espacio recíproco de estructuras politípicas vía reflexiones satélite, se obtuvieron imágenes HREM, las cuales muestran variación periódica de intensidad en diversas zonas de la muestra (ver figura 6.6), lo cual es debido a secuencias de apilamiento bien definidas de capas atómicas. Para verificar ésto, determinamos distancias entre planos atómicos de la imagen y comparamos con las distancias asociadas a los diferentes politipos posibles en el material.

Más aún, para enfatizar que lo que observamos en las imágenes HREM son politipos, obtuvimos la transformada de Fourier (FFT) de las zonas que se indican en la figura 6.6.

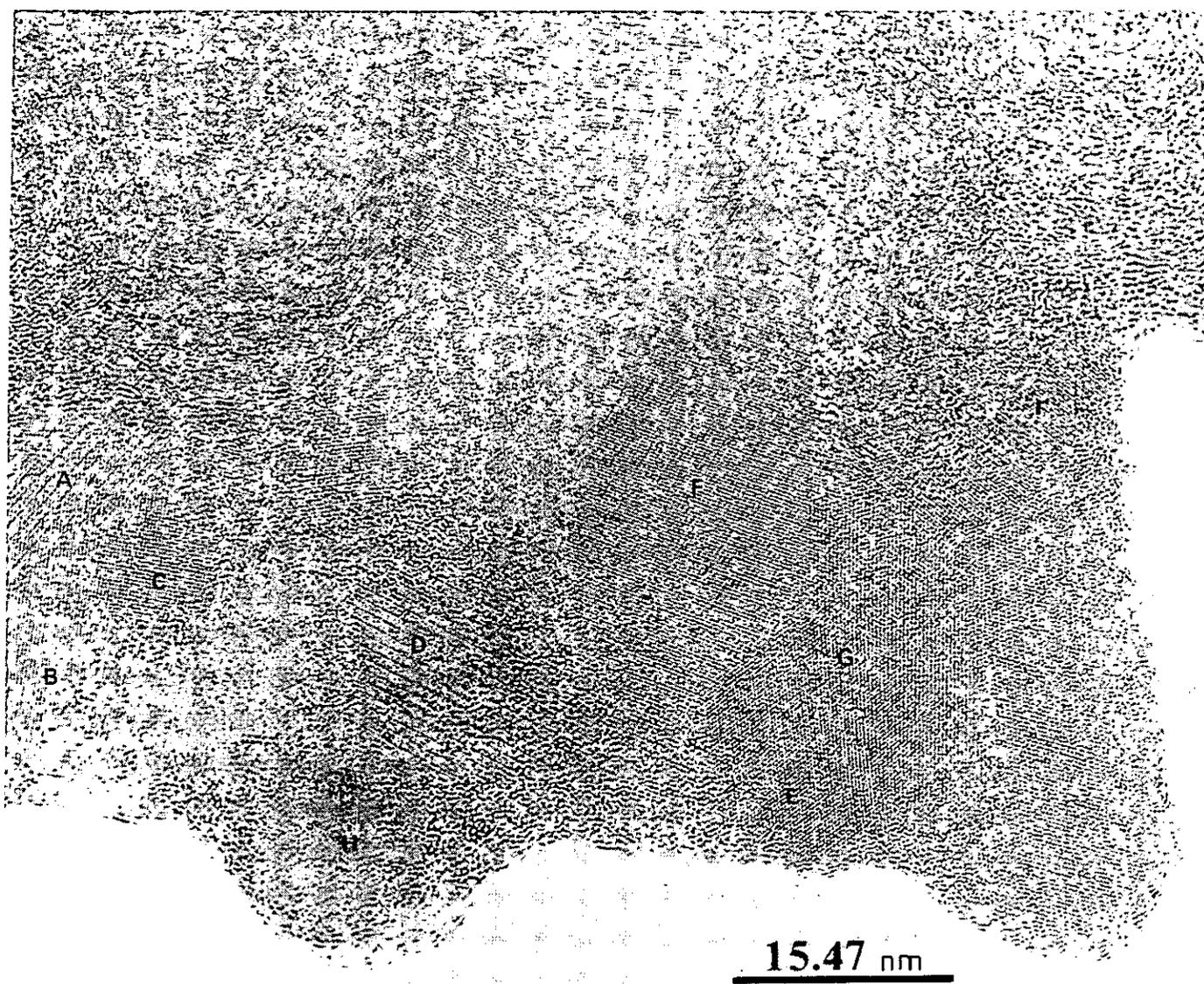


Fig. 6.6. Imagen de alta resolución del In_2ZnS_4 mostrando zonas con diferente contraste. De las zonas E, I, F y H se obtuvieron sus FFT (ver figura 6.8). El cuadrado en la parte superior izquierda indica el tamaño de la zona del que puede obtenerse su FFT.

Como al variar el desenfoque de la región de la muestra mostrada en la figura 6.6 se observó que hubo cambio de contraste, e incluso (des)aparición de resolución atómica en ciertas zonas (ver figura 6.7), se decidió verificar si esto tenía que ver con algún cambio en la red recíproca (vía los patrones FFT)⁶; los patrones FFT de las dos imágenes HREM se comparan en la figura 6.8. Estos patrones se obtuvieron con el uso del programa CRISP^[4]. Se encontró que la estructura no varía, ya que este tipo de patrones son prácticamente idénticos; o sea, no importa que al variar el desenfoque, los detalles en la imagen HREM cambien, si acaso se puede perder información pero esto no quiere decir que haya un cambio de estructura. Esto era de esperarse, ya que al cambiar el desenfoque, la resolución también cambia, en acuerdo con lo predicho por la CTF (ver sección 3.4).

Debe ser mencionado que cuando se obtenían las FFT de las diversas zonas de las imágenes HREM aquí presentadas, casi siempre se obtenían patrones de puntos pero que exhibían poca simetría; la interpretación a estas observaciones es que probablemente hay diversas contribuciones al patrón FFT debido a que hay apilamiento de varias láminas del In_2ZnS_4 , a que hay microzonas donde hay algo de desorden, o a que estas zonas presentan una orientación alejada del eje de zona. Lo ideal hubiera sido tomar patrones de microdifracción en las diversas zonas señaladas en la figura 6.6. Se encontraron pocas zonas de las que se obtuvieron patrones FFT con reflexiones satélite; el patrón mostrado en la figura 6.9 es uno de ellos. El tamaño de las zonas que producían reflexiones satélite en su FFT son del orden de la décima parte del cuadrado mostrado en la figura 6.6.

Al tomar la FFT en los bordes de las imágenes HREM no se encontraron patrones FFT con puntos, lo cual puede indicarnos que estas zonas son amorfas, o que con los desenfoques utilizados (para los espesores de las orillas) no se puede obtener resolución atómica.

Como se mencionó anteriormente, dependiendo del desenfoque en las imágenes HREM del In_2ZnS_4 , se puede observar que en algunas zonas aparece o desaparece la resolución (comparar las figuras 6.6 y 6.7). En algunos casos la resolución permanece pero cambian los detalles (arreglo de puntos) que aparecen en ciertas zonas de la imagen; por ejemplo, en la zona E, donde habían planos luego aparecieron puntos (con simetría hexagonal).

De las zonas indicadas en la figura 6.6 se pudieron determinar los espaciamentos interplanares siguientes: $d_E = 6.061 \text{ \AA}$ (entre franjas oscuras, las cuales contenían tres franjas blancas), $d_B = 1.919 \text{ \AA}$ (entre líneas contiguas) y $d_A = 6.061 \text{ \AA}$ (entre franjas negras). Comparando estos resultados con los reportados en las diferentes fases del sistema In-Zn-S, encontramos que d_B se aproxima al valor de $d_{1-20} = 1.932 \text{ \AA}$ reportado para el In_2ZnS_4 hexagonal, mientras que d_A se aproxima más al de $d_{111} = 6.09 \text{ \AA}$ reportado para el In_2ZnS_4 cúbico (ver apéndice B).

⁶ Al cambiar el desenfoque de una imagen HREM cambia lo que vemos en la misma, lo cual hace que la interpretación de la imagen se dificulte, sin embargo, la estructura cristalina que produce la imagen debe ser la misma no importa si se cambia o no el desenfoque.

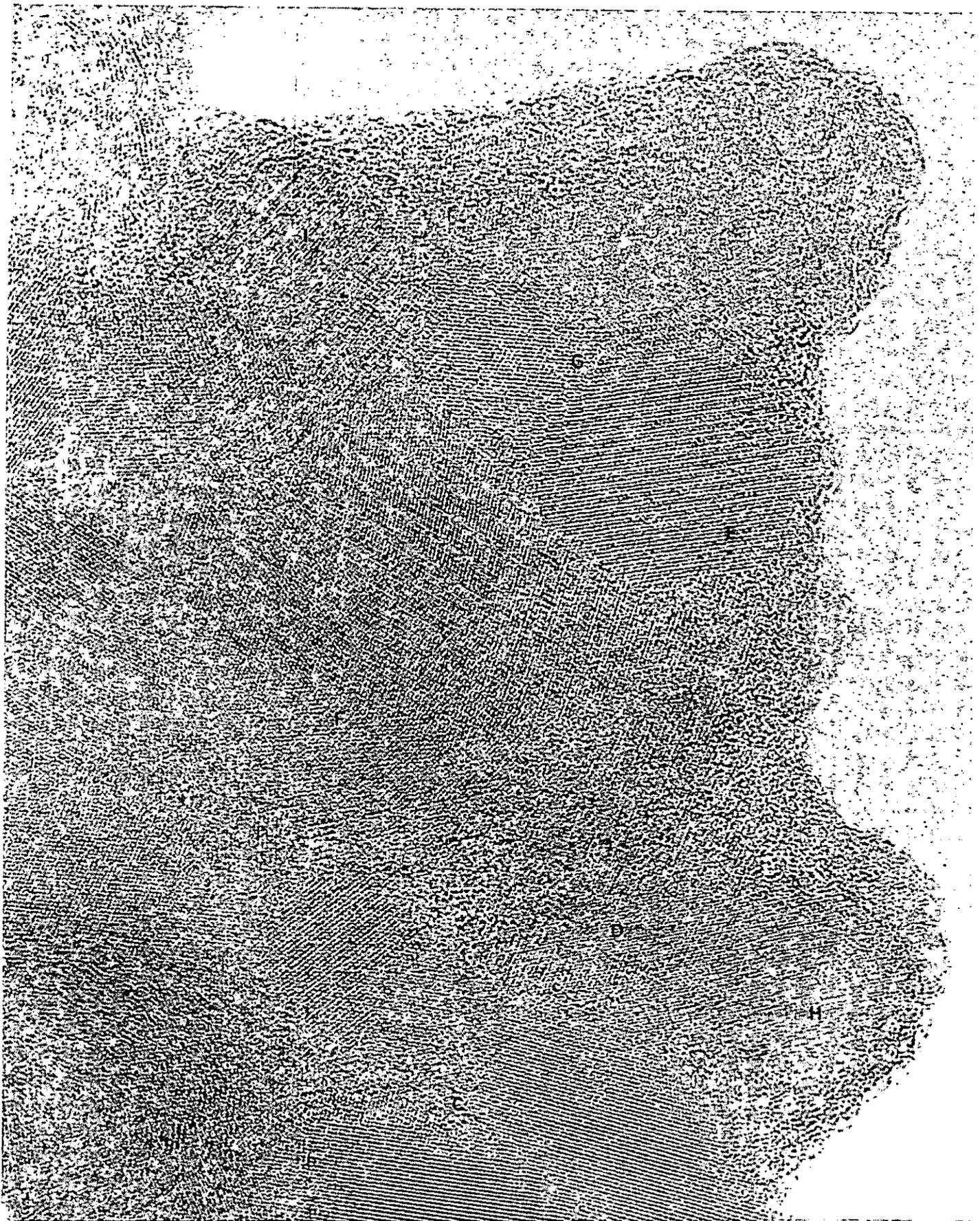


Fig. 6.7. Imagen de alta resolución para la misma región de la muestra que la mostrada en la figura 6.6, pero con un desenfoco diferente.

E

I

F

H

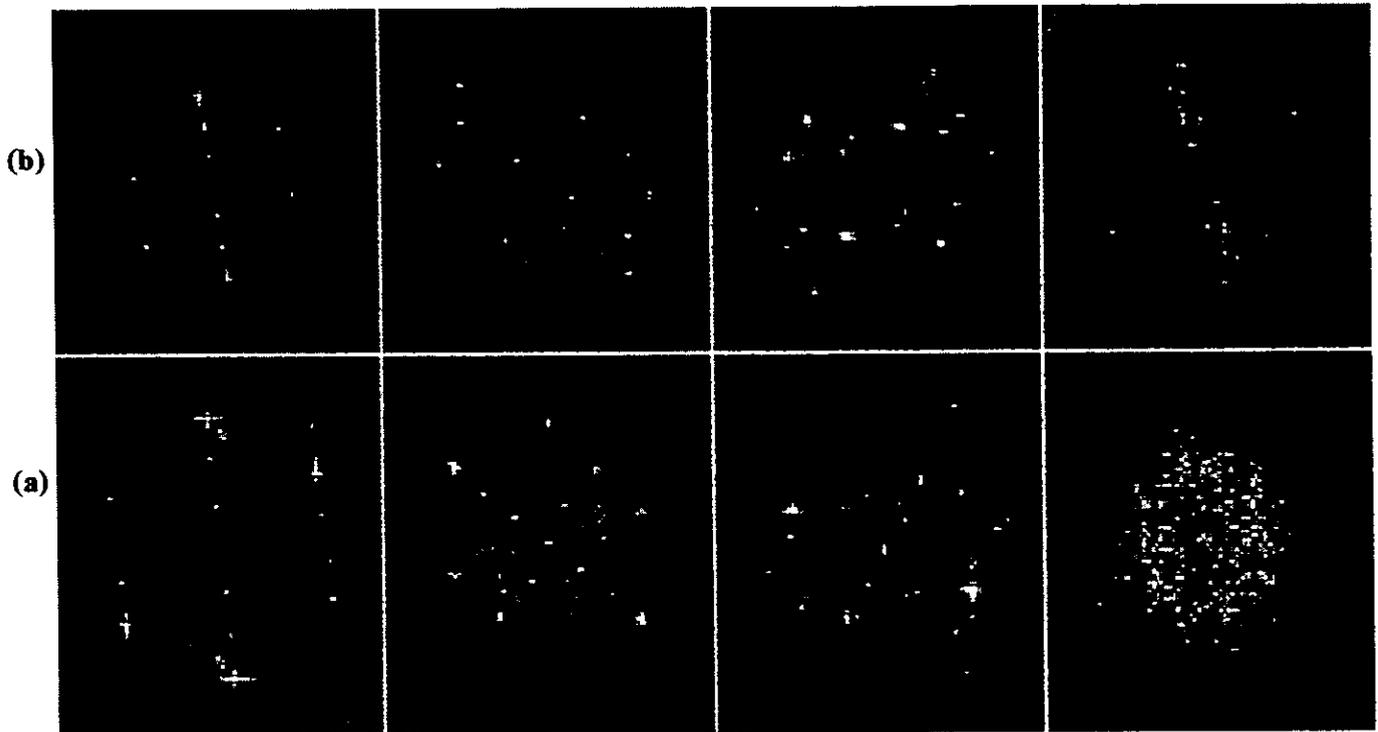


Fig. 6.8. Comparación de Transformadas de Fourier de las zonas indicadas en la imagen HREM mostrada en la figura 6.6, respecto a las zonas equivalentes de la figura 6.7. Estas zonas son la E, I, F y H. En (a) se tienen las FFT de la figura 6.6 y en (b) las de la figura 6.7.

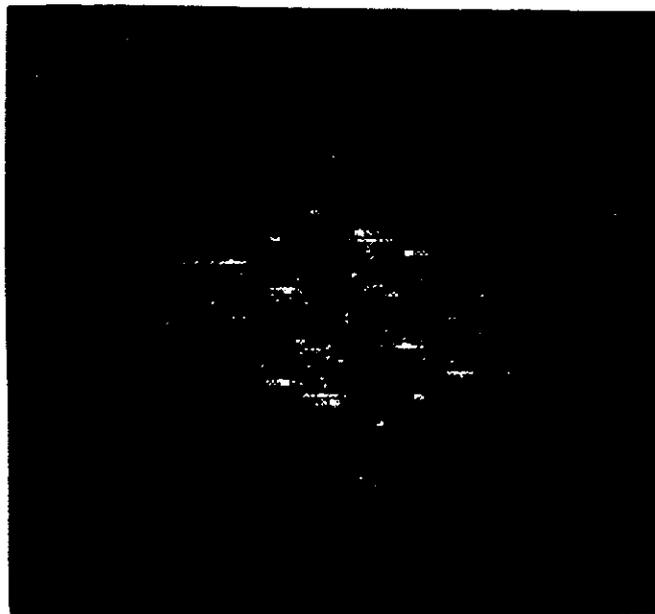


Fig. 6.9. Patrón FFT de una zona a la izquierda de la F de la imagen HREM de la figura 6.7. La aparición de reflexiones satélite es un indicio de que hubo formación de politipos en el In_2ZnS_4 .

6.2.3. Análisis estructural del MoS₂

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para el caso del MoS₂, los cuales se dan en base al análisis e interpretación de imágenes de campo claro, patrones SAED e imágenes HREM. Los estudios por CBED de este sulfuro se presentan en la sección 6.3.2.

En la figura 6.10 se presenta un par de imágenes de campo claro del MoS₂, las cuales muestran que el material creció en forma de capas.

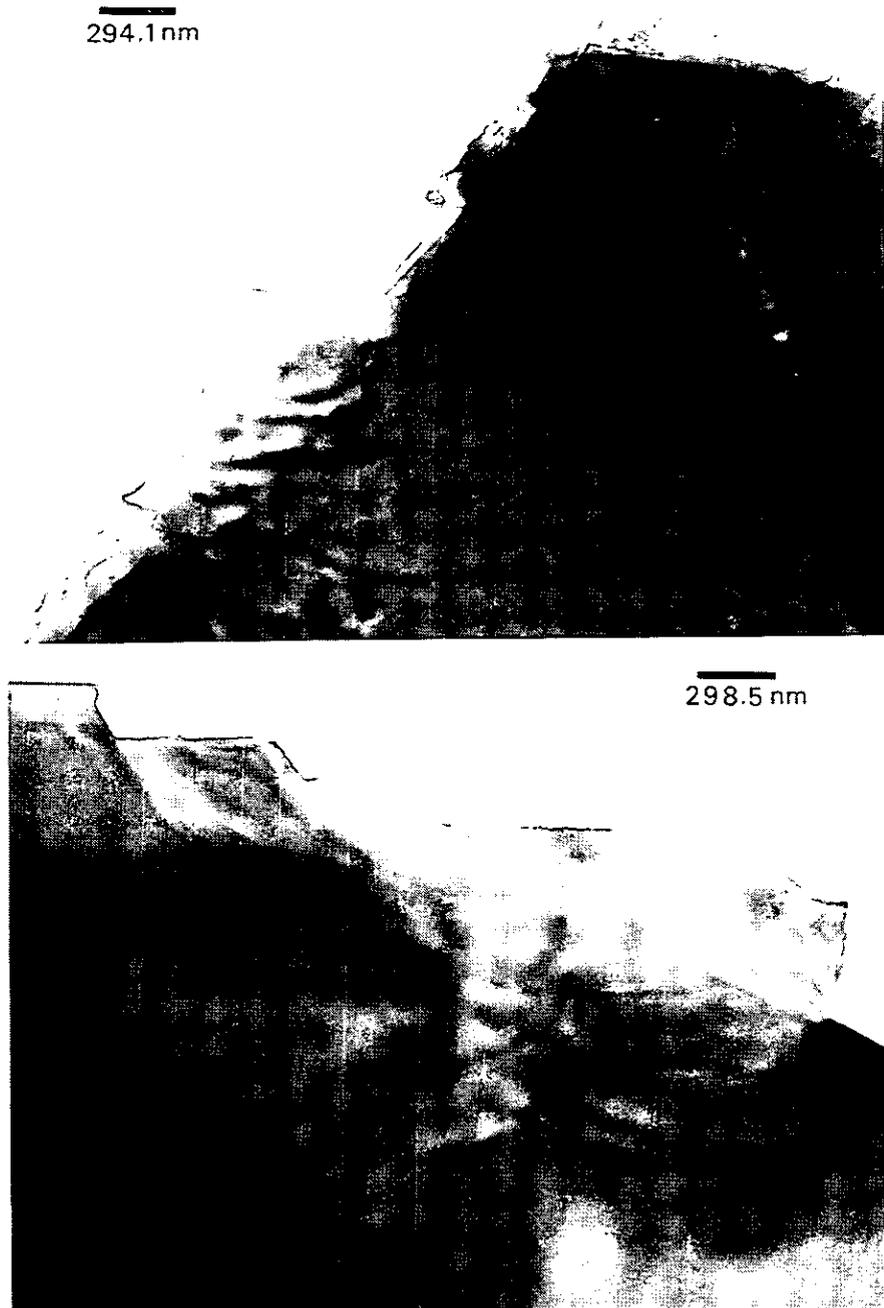


Fig. 6.10. Imágenes de campo claro del MoS₂ en las que se aprecia su estructura laminar. Se puede observar que hay un escalonamiento en los bordes de las láminas.

Al comparar la morfología y textura de esta muestra con la del In_2ZnS_4 (ver figura 6.1) se observa que las láminas del MoS_2 no están tan aisladas ni tan planas como en la muestra del In_2ZnS_4 . Lo que si se observa en las imágenes de la figura 6.10 es que los bordes de las láminas están escalonados.

Para la muestra del MoS_2 se encontró que las distancias interplanares asociadas a las reflexiones que aparecen en sus patrones SAED, corresponden mejor con las reportadas^o en la tarjeta 37-1492 de la JCPDS (ver apéndice B), o sea, que la fase encontrada es la Molibdenita-2H. Por el tamaño de cristal (láminas) obtenido en este sulfuro, sólo se obtuvieron patrones SAED formados por "puntos". En la figura 6.11 se presenta un patrón SAED del MoS_2 , el cual corresponde al eje de zona $[1\ 2\ -3\ -1]$. Patrones SAED del MoS_2 (obtenido por otras técnicas de crecimiento) formados por anillos han sido publicados por Cruz^[5].

En la muestra del MoS_2 también se encontraron algunos patrones SAED con reflexiones satélite, aunque este tipo de PD se observó con mucho menor frecuencia en esta muestra que en la del In_2ZnS_4 . En el patrón SAED de la figura 6.12, las reflexiones satélite son debidas a una frontera gemela; en este patrón se observa un plano espejo, a diferencia de los patrones SAED con reflexiones satélite del In_2ZnS_4 , los cuales no presentan este tipo de plano espejo.

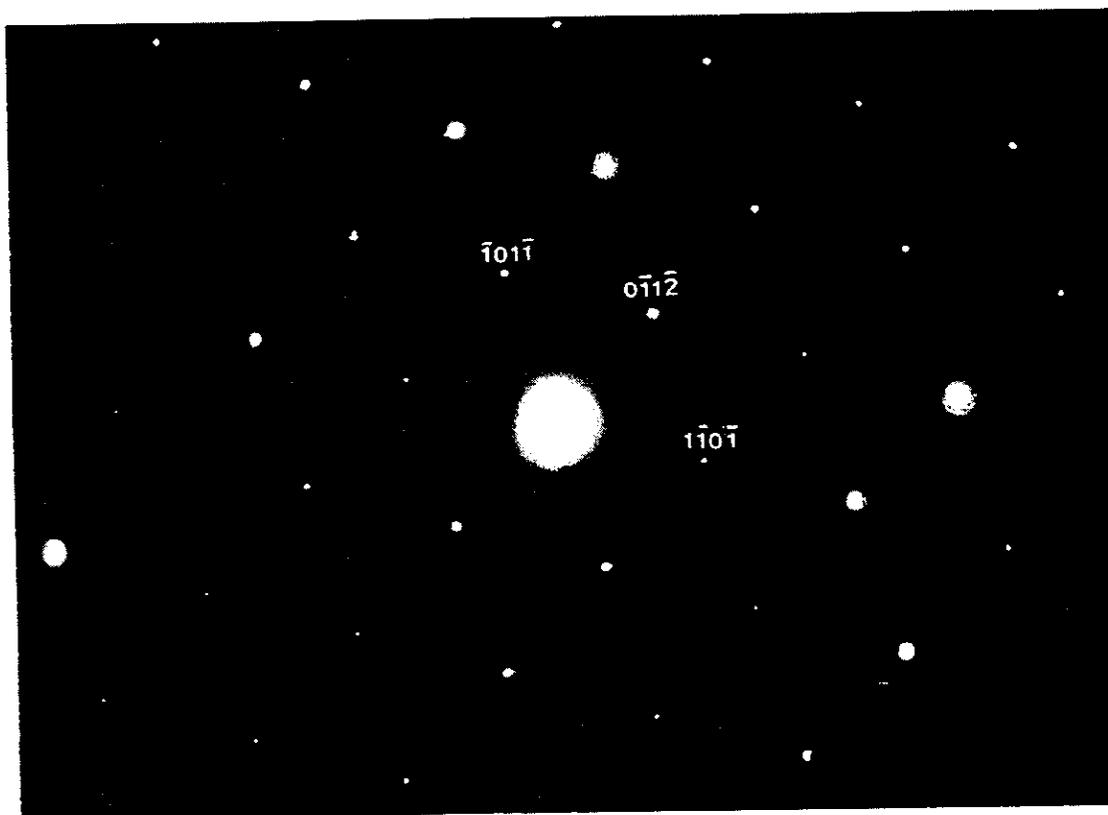


Fig. 6.11. Patrón SAED del MoS_2 obtenido cerca de la dirección $[1\ 2\ -3\ -1]$.

^o El MoS_2 es una fase polimórfica. Para esta misma estequiometría, la JCPDS reporta diferentes estructuras cristalinas (tarjetas 6-0097, 24-515, 12-692 y 37-1492). Además, se debe tener presente que estas tarjetas corresponden a una estructura promedio, a diferencia de los estudios por TEM, los cuales son más locales.

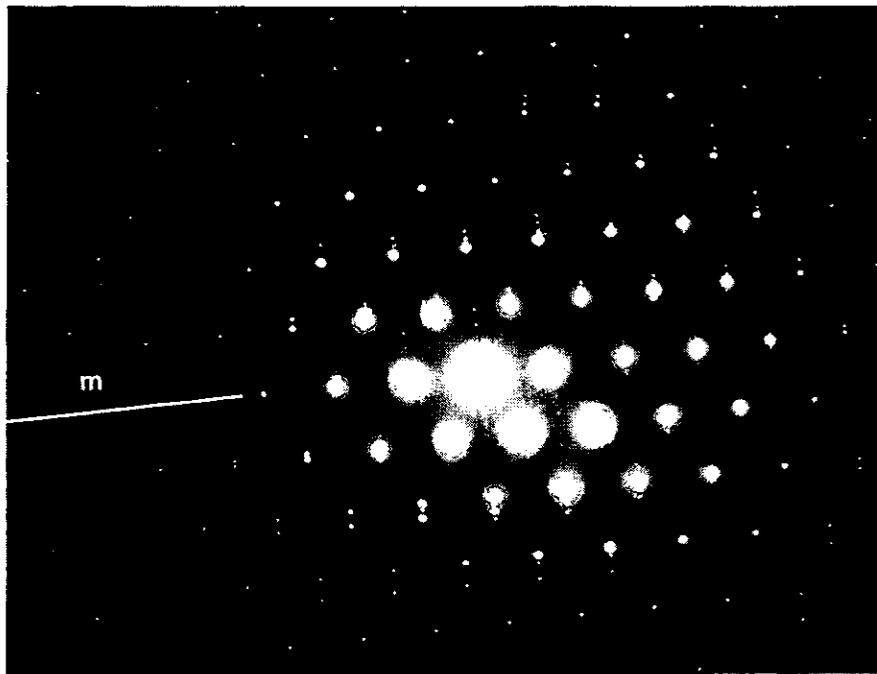


Fig. 6.12. Patrón SAED del MoS₂ mostrando reflexiones satélite.
El plano espejo m en este PD pasa por la línea indicada.

En la figura 6.13 puede observarse la imagen HREM del MoS₂, la cual presenta una gran homogeneidad en el contraste de su estructura. Tal parece que dicha imagen es la de una de las láminas como las mostradas en la figura 2.3.

El patrón FFT mostrado^o en la figura 6.14 es prácticamente el mismo en todas las zonas de la imagen de la figura 6.13, lo cual confirma la homogeneidad en las láminas de la muestra. Este patrón FFT presenta un hexágono regular, el cual es característico de la dirección [0001] en un sistema cristalino hexagonal. Tomando la FFT inversa, podemos tener una mejor imagen (ver figura 6.15). Así, usando las simulaciones de la figura 5.6, se puede ver que efectivamente la imagen mostrada en la figura 6.13 corresponde al MoS₂ visto en la dirección [0001]. Esto se comprueba en la figura 6.15, en la cual se ha insertado una de estas simulaciones en la imagen experimental; la concordancia entre ambas imágenes es evidente.

Si se observa con cuidado la imagen experimental de la figura 6.15, se podrá apreciar cierto “corrimiento” de la intensidad al lado de los “puntos” blancos, siempre a lo largo de una misma dirección; ésto puede deberse a que la imagen está ligeramente fuera del eje de zona [0001], o sea, que la lámina está ligeramente inclinada hacia la dirección $\langle 1\ 0\ -1\ 0 \rangle$.

^o Este patrón fue filtrado con el mismo programa CRISP; con ello, al tomar la FFT inversa puede obtenerse una imagen de mucho mejor contraste (ver figura 6.15).

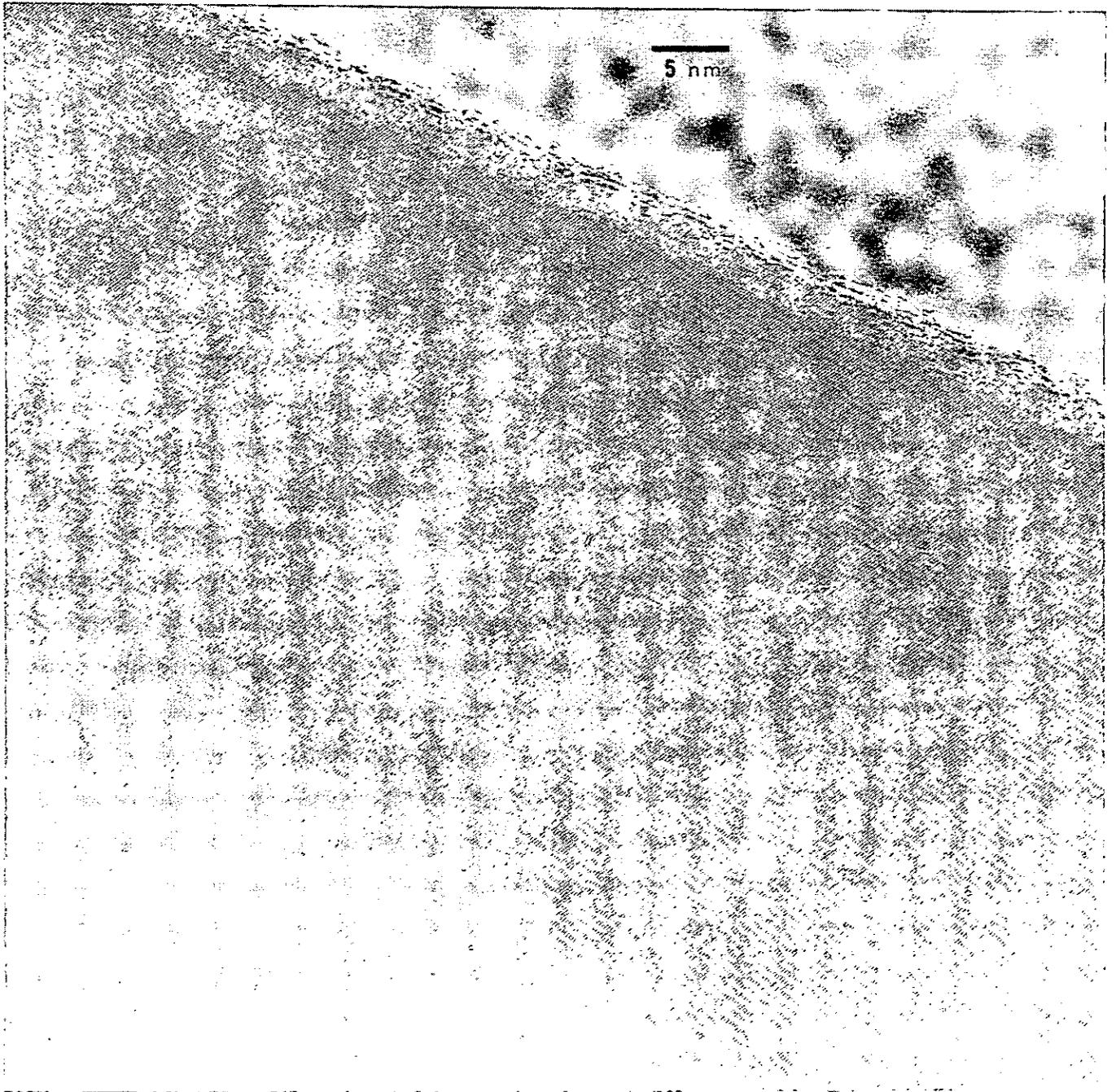


Fig. 6.13. Imagen HREM del MoS₂ tomada a 400 kV. Se observa una gran homogeneidad en todas las zonas de esta imagen. La resolución es mayor en el borde.

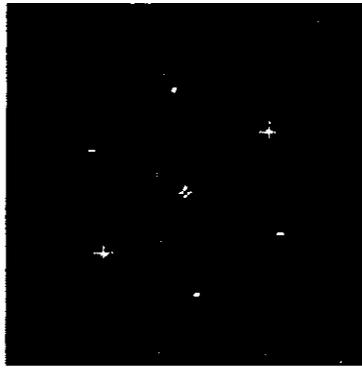


Fig. 6.14. Patrón FFT tomado cerca de la orilla de la imagen HREM mostrada en la figura 6.13. La dirección [0001] puede ser deducida del hexágono regular que aparece en este patrón.

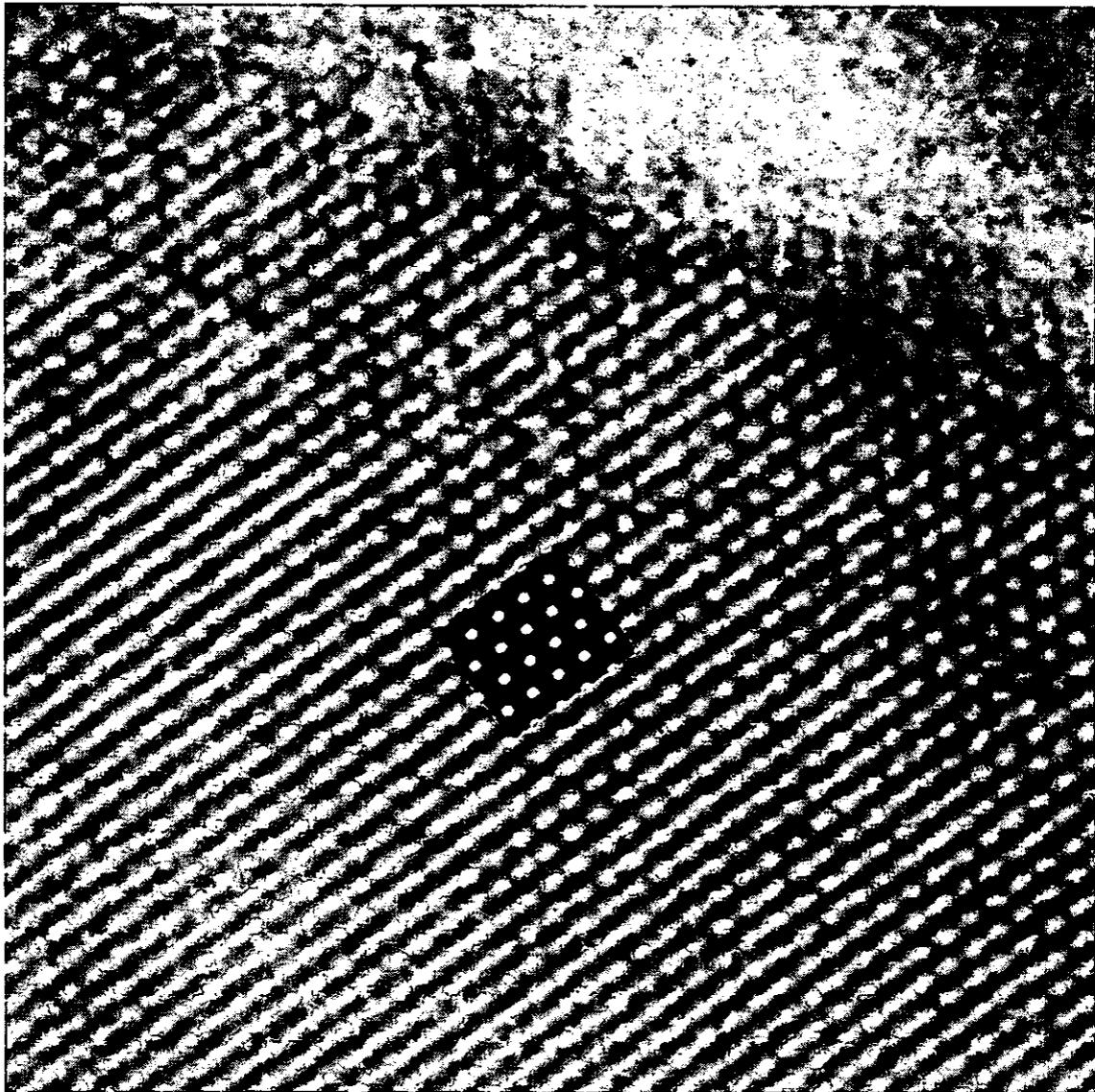


Fig. 6.15. Imagen HREM del MoS₂ después de filtrar la parte superior de la imagen mostrada en la figura 6.13. En la parte central se ha insertado una imagen simulada para confirmar que la estructura de la imagen experimental es la del MoS₂ vista en la dirección [0001].

6.3. Estudios por CBED de los sulfuros metálicos

Para realizar los estudios por CBED de los sulfuros In_2ZnS_4 y MoS_2 , se buscó tener ejes de zona de alta simetría; se obtuvieron patrones CBED en la orientación [0001]. En este caso, los patrones obtenidos presentan simetría rotacional de orden 6. Se trabajó más con el In_2ZnS_4 que con el MoS_2 , ya que el primero presenta una estructura más interesante, y también más compleja. Así, se dio prioridad a la observación de la muestra del In_2ZnS_4 con un ME Philips 400; la muestra del MoS_2 se observó con un ME Jeol 100-CX. Este hecho se refleja en una mejor calidad de los patrones CBED del In_2ZnS_4 .

6.3.1. Estudios por CBED del In_2ZnS_4

Durante la observación de las muestras del In_2ZnS_4 se buscó tener patrones CBED en ejes de zona principales (de alta simetría) ya que estos facilitan su interpretación. Trabajando con longitudes de cámara pequeñas, se obtuvieron patrones de haz convergente que exhiben reflexiones de las Zonas de Laue de Orden Superior (anillos HOLZ) como los que se muestran en las figuras 6.16 y 6.17, los cuales debido a su gran simetría, permiten determinar el grupo de difracción de una manera directa, tal y como se indicó en la sección 4.2.2; se encontró que el grupo de difracción es el 6mm (ver tabla 4.2). Para determinar el grupo puntual se consultó la tabla de Buxton que relaciona, precisamente, los 31 grupos de difracción con los 32 grupos puntuales (ver tabla 4.3); se encontró que el grupo puntual es el 6mm.

Debido a que no se pudieron obtener patrones CBED que mostrasen líneas HOLZ en el disco central, no se puede concluir con certeza que el grupo puntual en el In_2ZnS_4 sea el 6mm. Además, debido a la no visibilidad de estas líneas en nuestros patrones^o, no se puede saber si hay o no fallas de apilamiento en el material, ya que no se puede seguir el criterio del desdoblamiento de las líneas debido a la presencia de una falla de apilamiento, según ha sido señalado por Tanaka^[6]. Sí se observaron líneas de Gjonnes-Moodie en el material, sin embargo, como todavía no se tenía al patrón cerca del eje de zona, no se tomó ninguna placa; debido a esto, la determinación del grupo espacial del In_2ZnS_4 es imposible.

Cuando no se trabaja con ejes de zona principales, es necesario tomar varios patrones y encontrar los posibles grupos puntuales para cada uno de ellos; el grupo puntual del material será aquel que sea común a todos los patrones CBED.

^o De la experiencia en la observación de muestras en las que se han reportado líneas HOLZ, se sabe que antes de que aparezcan estas líneas, deben aparecer ausencias de intensidad en el disco central; algo semejante observamos nosotros (ver figura 6.18).

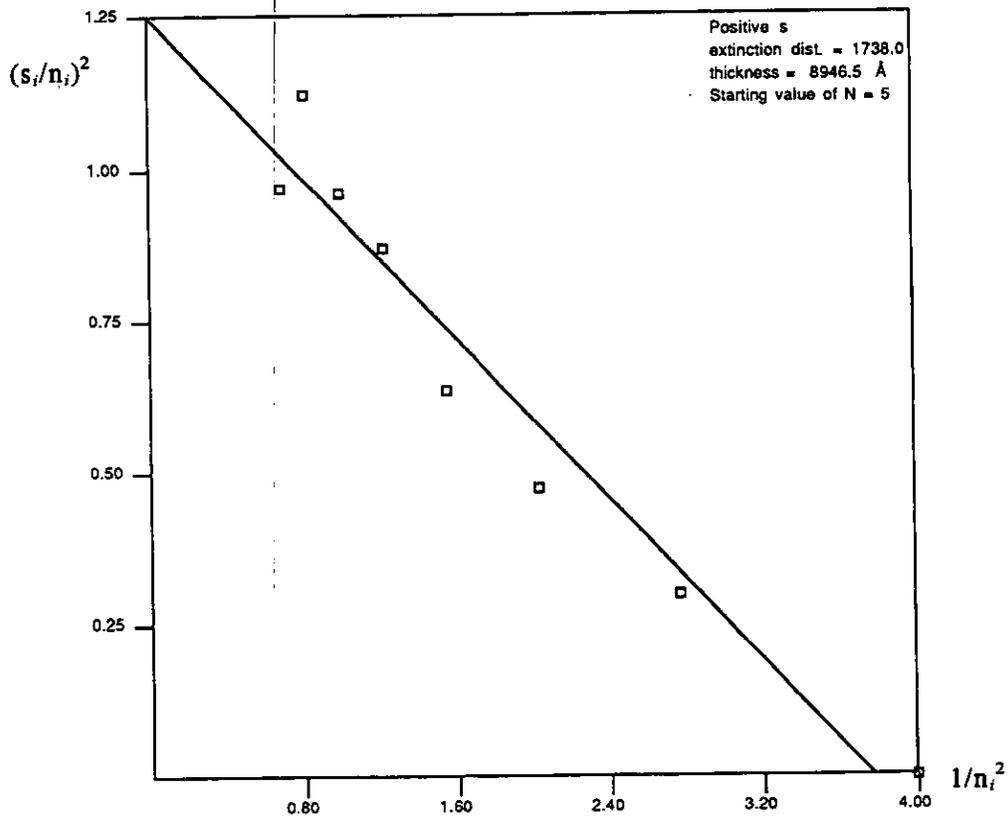


Fig. 6.27. Relación lineal para determinar el espesor en la región de la muestra donde se produjo el patrón mostrado en la figura 6.26.

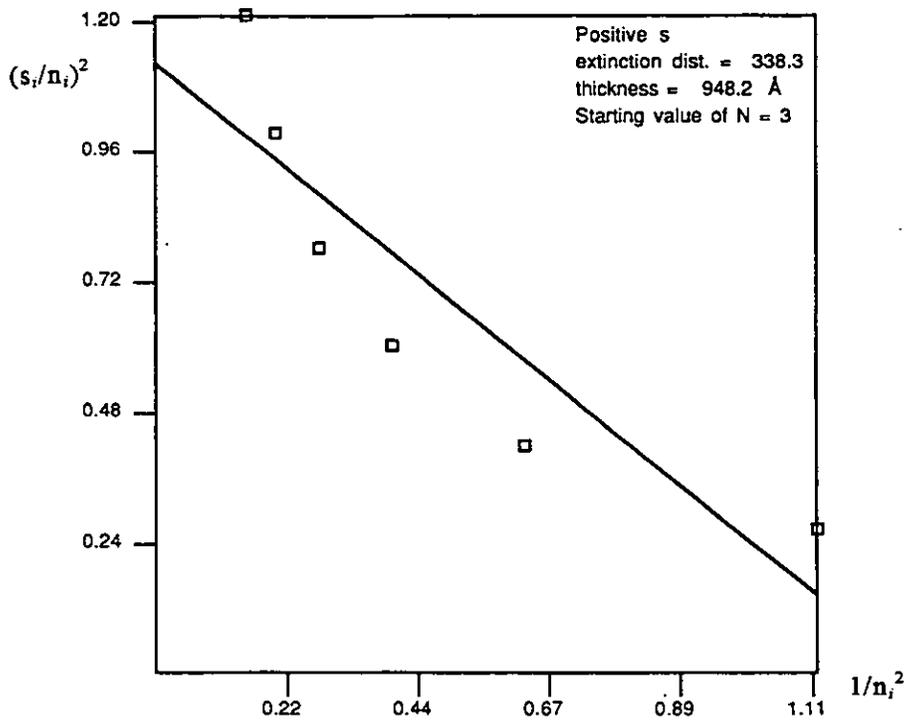


Fig. 6.28. Relación no lineal la cual da valores menos precisos para ξ_g y t , que los proporcionados por la relación lineal mostrada en la figura 6.27.

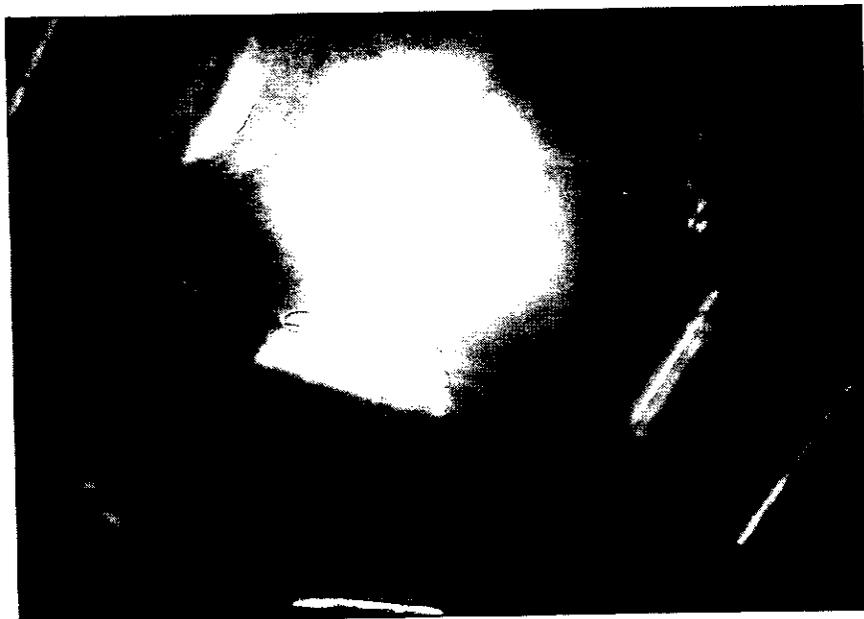
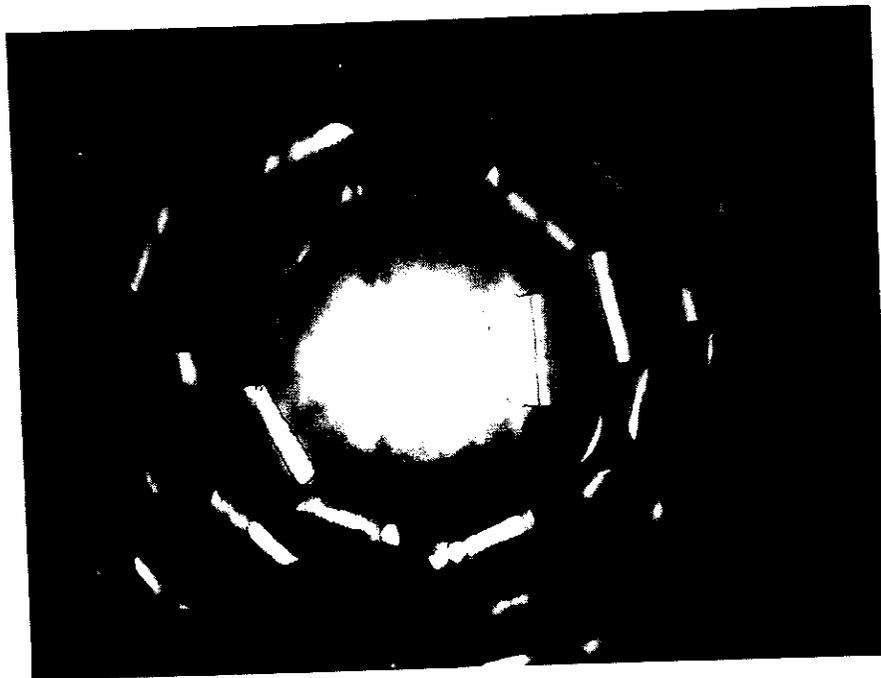


Fig. 6.29. Patrones de haz convergente alejados de la Condición de Dos Haces.
La gran cantidad de reflexiones rodeando a las 2 reflexiones centrales
más intensas, hace que no se pueda aplicar la teoría de Dos Haces.

CAPITULO VII

CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS

7.1. Discusión del trabajo de tesis

Se estudió la microestructura de los sulfuros metálicos: In_2ZnS_4 y MoS_2 , los cuales fueron crecidos usando el método de reacciones por transporte químico. En base a imágenes de campo claro y de Microscopía Electrónica de Barrido se observó que los sulfuros presentan una estructura laminar. Esto ha sido reportado ya en la literatura, aunque debe mencionarse que el MoS_2 puede presentar otras morfologías, según el método que se utilice para su crecimiento.

Al estudiar los sulfuros In_2ZnS_4 y MoS_2 , tanto por SAED como por CBED, se encontró que ambos corresponden al sistema cristalino hexagonal, lo cual es un resultado importante, ya que como en estos materiales pueden tenerse otros sistemas cristalinos (o redes de Bravais), el determinar el sistema cristalino constituye un aspecto fundamental en la caracterización estructural de materiales.

Al estudiar el In_2ZnS_4 por CBED, se encontró que el apilamiento de capas es a lo largo del eje c , ya que las láminas son perpendiculares a la dirección $[0001]$. Por otra parte, dado que no se obtuvieron patrones CBED de alta simetría en el MoS_2 , no se puede asegurar que las láminas del MoS_2 hayan también crecido a lo largo de la dirección $[0001]$, aunque es de esperarse que esto suceda, ya que en este material hay un crecimiento preferencial de los planos (0002) , según pudo determinarse por estudios de rayos X.

El In_2ZnS_4 presenta la microestructura más interesante ya que se identificaron diferentes politipos en él, tanto por SAED como por HREM, lo cual no ha sido reportado en la literatura, sino únicamente por difracción de rayos X y en base a modelos teóricos. Se encontró que este sulfuro es altamente fallado, es decir, que presenta una gran cantidad de defectos, debido en parte al daño por irradiación electrónica que se generó en él.

En este trabajo de tesis se presenta la difracción electrónica de haz convergente (CBED) como una técnica potencialmente útil en el análisis cristalográfico de los sulfuros In_2ZnS_4 y MoS_2 , a saber, determinación de: red de Bravais, tipo de celda unitaria, parámetros de red, simetrías cristalinas (grupo puntual y grupo espacial), y posibles defectos generados, tanto durante el crecimiento de los cristales como durante la observación de las muestras en el microscopio electrónico (ME), es decir, aquellos debidos a la irradiación de electrones sobre las muestras. El camino a seguir para determinar el grupo espacial de los materiales ha sido indicado. Nosotros no pudimos determinarlo ya que para ello se requiere de muchas sesiones de trabajo en el ME.

Se presentan imágenes HREM, las cuales permitieron identificar directamente planos cristalinos y defectos en los sulfuros. La interpretación de estas imágenes puede hacerse en base a la Aproximación del Objeto de Fase Débil hecha en la teoría de la formación de imágenes. Dado que también fue necesario realizar simulaciones por computadora, en este trabajo se explican los parámetros que modifican las imágenes HREM; tanto los de la muestra (espesor,

grupo espacial, posiciones atómicas en la celda unitaria, etc.), como los del ME (desenfoque, voltaje de aceleración, número de haces difractados, etc.).

Dado que la tesis es esencialmente sobre Cristalografía Electrónica, se hace una exposición de los conceptos y convenciones que se necesitan conocer para entender este trabajo. Por ello en el capítulo uno se habla del concepto de red recíproca y la ley de Bragg para entender geoméricamente la formación de patrones de difracción electrónica; además, se explica la notación dada a los índices de Miller hkl para referirse a planos cristalinos, ejes de zona y puntos específicos de red recíproca. Se explican también las características que presentan algunas estructuras especiales como los politipos (secuencias de capas atómicas) y las fallas de apilamiento, los cuales se presentan en nuestros sulfuros.

Se mencionan las propiedades que presentan los sulfuros estudiados en este trabajo; por ejemplo, la conductividad eléctrica, la luminiscencia y fotoconductividad en el semiconductor In_2ZnS_4 , y propiedades catalíticas como actividad y selectividad en el catalizador MoS_2 . Se mencionan también las características estructurales de estos sulfuros, así como las aplicaciones que se les ha dado.

Aún cuando los fundamentos teóricos de la Microscopía Electrónica de Transmisión han sido ampliamente tratados en la literatura especializada, aquí se presentan los aspectos teóricos más importantes para entender el proceso de formación de imágenes en el ME. Se exponen las teorías cinemática y dinámica de la difracción de electrones, las cuales sirven para explicar la interacción del haz electrónico con el cristal, e interpretar el contraste en las imágenes. En el capítulo cuatro se habla extensamente de la difracción electrónica por haz convergente (CBED), tema central de este trabajo de tesis. Se describe el procedimiento para obtener información cristalográfica a partir de mediciones directas sobre un patrón CBED, por ejemplo, la determinación del espaciamiento de capas de red recíproca a lo largo del haz incidente, y el tamaño de la celda unitaria, a partir del diámetro de los anillos de Laue. En el capítulo cinco se habla de la importancia de las simulaciones por computadora y de los métodos de cálculo de imágenes. Para ello, se habla de la teoría de multicapas desarrollada por Cowley, y se simulan por computadora imágenes HREM; además, se habla del método de ondas de Bloch el cual permite simular patrones CBED. En ambos casos se mencionan los parámetros que intervienen en cada tipo de simulación. La presentación de simulaciones hechas con diversos programas tiene como finalidad ver cual de ellos puede reproducir mejor nuestras imágenes (o patrones) experimentales, lo cual permite asimismo, mostrar las ventajas y desventajas que presentan los diferentes programas utilizados.

7.2. Conclusiones generales

De las imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido y por campo claro, se pudo comprobar que la estructura de los sulfuros aquí estudiados, es laminar. No se observaron grandes diferencias en la morfología de cada uno de ellos, más sí en su textura: el In_2ZnS_4 presenta láminas más planas y transparentes que el MoS_2 . Por los estudios SAED y CBED, se encontró que a nivel microestructural el In_2ZnS_4 es menos homogéneo que el MoS_2 , debido principalmente a que en el primero se encontró una gran variedad de politipos, lo cual se sustenta en la aparición de reflexiones satélite en algunos patrones SAED, y en la determinación del espaciamiento de ciertas secuencias de apilamiento en imágenes HREM. La formación de politipos en el In_2ZnS_4 se presenta sólo en zonas bien localizadas. Atribuimos la formación de diversos politipos en el In_2ZnS_4 , y no en el MoS_2 , debido a que durante el crecimiento de las muestras, sólo en el primer sulfuro hay contenido de yodo en su interior, y esto puede favorecer su formación. Además, el sistema ternario In-Zn-S es más complejo que el binario Mo-S, de ahí que la probabilidad de que haya diferentes secuencias de apilamiento de capas atómicas sea mayor en el In_2ZnS_4 que en el MoS_2 . En este sentido, es posible que se hayan formado otras fases en el sistema In-Zn-S, tales como el $\text{In}_2\text{Zn}_2\text{S}_5$ y el In_2ZnS_4 cúbico.

Se encontró por HREM, que la muestra del In_2ZnS_4 presenta defectos en su estructura, ya que en ciertas zonas del material se observaron dislocaciones, variación del espaciamiento interplanar a lo largo de algunos politipos, y que ciertos planos atómicos estaban curvados. La muestra del MoS_2 por ser más homogénea que la del In_2ZnS_4 , presenta menos defectos.

El uso de patrones CBED tomados en ejes de zona principales, ha mostrado ser de gran utilidad para estudiar estructuralmente a los sulfuros metálicos: In_2ZnS_4 y MoS_2 . La presencia de anillos HOLZ (zonas de Laue de orden superior) en este tipo de patrones permitió determinar distancias H entre capas de red recíproca, principalmente a lo largo de la dirección [0001], con lo cual se pudo comparar los valores experimentales con los calculados para cada sulfuro. Esto permitió mostrar que en el sistema In-Zn-S son posibles diferentes valores en el parámetro de red c.

En este trabajo se ha mostrado también la utilidad de los patrones CBED obtenidos en condiciones próximas a la Condición de Dos Haces. Se logró determinar el coeficiente de Fourier para el potencial cristalino correspondiente a la reflexión (222) en el semiconductor In_2ZnS_4 ; se encontró que $V_g = 2.35$ volts.

El éxito en la obtención de buenos patrones CBED es mayor si se usa un ME Philips 400 o un Jeol 2010 FX-II, que si se usa un Jeol 100-CX. Esto se debe a que en los primeros, el diseño óptico-electrónico de los mismos contempla una función especial para hacer CBED.

No fue posible obtener líneas HOLZ en el disco central de patrones CBED en ninguno de los sulfuros aquí estudiados; sin embargo, se realizaron simulaciones por computadora de líneas HOLZ para ambos compuestos con el fin de conocer la simetría de campo claro, es decir, la

APENDICE A

Lista de las siglas (en inglés) de términos técnicos usados en este trabajo de tesis, así como una breve descripción de los mismos.

TEM (*Transmission Electron Microscopy*). Técnica para estudiar la morfología, textura y microestructura de materiales cristalinos y no cristalinos.

SAED (*Selected Area Electron Diffraction*). Técnica comúnmente empleada para estudiar la microestructura de materiales cristalinos. En el caso de que una muestra esté compuesta por cristales menores a una micra, el patrón SAED consistirá de un conjunto de anillos de diferente intensidad; si el tamaño de los cristales en la muestra es mayor a varias micras se podrá obtener un patrón consistente de un arreglo periódico de puntos. La geometría de éstos en el patrón dependerá del tipo de cristal que se estudie y de la dirección del haz de electrones en el cristal.

CBED (*Convergent Beam Electron Diffraction*). La Difracción Electrónica en el modo de Haz Convergente es una técnica que presenta ciertas ventajas respecto a la difracción electrónica convencional (SAED). Su mayor utilidad es en el estudio de simetrías en cristales, pues permite en principio, identificar el grupo espacial de éstos.

HREM (*High Resolution Electron Microscopy*). Técnica para visualizar columnas y planos atómicos en materiales cristalinos.

POA (*Phase Object Approximation*). Aproximación para enfatizar la naturaleza no lineal de la dispersión electrónica.

FFT (*Fast Fourier Transform*). Algoritmo para calcular la transformada de Fourier discreta.

CTF (*Contrast Transfer Function*). Función útil en la interpretación de imágenes HREM.

WPO (*Weak Phase Object*). Aproximación válida para el caso de cristales delgados.

ZOLZ (*Zero Order Laue Zone*). Conjunto de reflexiones en un plano de red recíproca conteniendo al origen.

HOLZ (*Higher Order Laue Zones*). Conjunto de reflexiones contenidas en capas de red recíproca por encima de ZOLZ.

ZAP (*Zone Axis Pattern*). Patrón de difracción obtenido en orientación exacta.

EMS (*Electron Microscopy Simulation*). Programa para simular, en base a cálculos dinámicos, patrones CBED e imágenes HREM.

JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Archivo en el que se encuentran registradas las características estructurales de las fases cristalinas.

APENDICE B

Tarjetas de la JCPDS correspondientes a los sulfuros aquí estudiados: In_2ZnS_4 y MoS_2 .

© Joint Committee on Powder Diffraction Standards 1974

24-1449 24-1448

d	4.11	3.15	2.71	12.2	$\text{Zn}_8\text{In}_{16}\text{S}_{32}$	$8\text{ZnS} \cdot 8\text{In}_2\text{S}_3$	i			
I/I ₁	100	80	80	30	Zinc Indium Sulfide					
Rad. CuK α	λ 1.7902	Filter Fe	Dia. I/1 ₁ Visual	Ref. Boorman and Sutherland, J. Mat. Sci., <u>4</u> 658 (1969)	d A	I/I ₁	hkl	d A	I/I ₁	hkl
Cut off					12.2	30	003	1.574	10	208
					4.11	100	009	1.523	40	0210
					3.34	50	101	1.502	10	1022
					3.286	30	012	1.449	10	0123
Sys. Hexagonal		S.G.			3.148	80	104	1.442	10	0213
a ₀ 3.86	b ₀	c ₀ 36.95	A	C	3.049	20	015	1.406	10	1118
α	β	γ	Z	Dx	2.827	10	107	1.368	20	0027
Ref. Ibid.					2.709	80	018	1.354	10	0216
					2.484	20	1010	1.325	20	2017
c ₀	$n\omega\beta$	mp	$\epsilon\gamma$	Color	2.467	20	0015	1.308	30	0126
2V	D				2.371	10	0111	1.1230	10	1031
Ref.					2.168	80	1013			
					2.072	30	0114			
					2.055	40	0018			
					1.932	70	110			
					1.904	10	1016			
					1.821	80	0117			
					1.761	30	0021			
					1.749	40	119			
					1.646	10	024			

FORM M-2
9

23-295 23-296

d	3.19	1.87	2.66	6.09	In_2ZnS_4 (at 40K bar, 400°C)	ZnIn_2S_4	★			
I/I ₁	100	75	55	25	Indium Zinc Sulfide					
Rad. CuK α	λ 1.5418	Filter	Dia. I/1 ₁ Diffraction	Ref. Range et al., Z. Naturforsch., <u>24B</u> 811 (1969)	d A	I/I ₁	hkl	d A	I/I ₁	hkl
Cut off					6.09	25	111	1.217	4	662
					3.75	10	220	1.186	15	840
					3.19	100	311			
					3.06	10	222			
Sys. Cubic		S.G.	Fd3m (227)		2.655	55	400			
a ₀ 10.59	b ₀	c ₀	A	C	2.417	6	351			
α	β	γ	Z	Dx	2.156	8	422			
Ref. Ibid.					2.040	50	511,533			
					1.874	75	440			
c ₀	$n\omega\beta$	mp	$\epsilon\gamma$	Color	1.791	10	531			
2V	D				1.670	4	620			
Ref.					1.615	10	533			
					1.595	8	622			
					1.530	10	444			
					1.484	6	711,551			
					1.417	4	642			
					1.380	15	731,553			
					1.324	8	800			
					1.249	2	822,660			
					1.224	10	751,555			

© Joint Committee on Powder Diffraction Standards 1973

Pattern : 37-1492

Radiation = 1.540560

Quality : High

Mo S₂

Molybdenite-2H, syn / Molybdenum Sulfide

Lattice : Hexagonal

S.G. : P63/mmc (194)

a = 3.16116

Alpha = 90.00

b = 3.16116

Beta = 90.00

c = 12.29850

Gamma = 120.00

a/b = 1.00000

Z = 2

c/b = 3.89050

Mol. weight = 160.06

Volume [CD] = 106.43

Dx = 4.994

SAMPLE SOURCE OR LOCALITY : The sample was obtained from Aesar, a branch of Johnson Matthey Inc., Seabrook, NH, USA. It was labelled 98% Mo S₂.
 COLOR : Dark gray
 STRUCTURE : The structure was determined by Dickinson and Pauling (1).
 TEMP. OF DATA COLLECTION : The mean temperature of data collection was 25.8 deg..
 POLYMORPHISM : A rhombohedral form of molybdenite, with 'c' multiplied by 1.5, was found as a natural mineral (Traill, 2).
 ADDITIONAL PATTERN : To replace 6-97, Swanson et al. (3).
 GENERAL COMMENTS : References to other early patterns will be found in Swanson et al., (3).

d (A)	I	h	k	l
6.1554	100	0	0	2
3.0737	2	0	0	4
2.7382	22	1	0	0
2.6721	12	1	0	1
2.5014	10	1	0	2
2.2774	58	1	0	3
2.0496	11	0	0	6
1.8299	29	1	0	5
1.6414	4	1	0	6
1.5805	14	1	1	0
1.5372	12	0	0	8
1.4782	2	1	0	7
1.4055	1	1	1	4
1.3691	3	2	0	0
1.3601	2	2	0	1
1.3406	5	1	0	8
1.2982	7	2	0	3
1.2514	7	1	1	6
1.2297	2	0	0	10
1.2225	2	1	0	9
1.1961	4	2	0	5
1.1384	1	2	0	6
1.1220	1	1	0	10
1.1018	10	1	1	8
1.0799	1	2	0	7
1.0350	9	1	0	11
1.0222	3	2	0	8
1.0032	6	2	1	3
0.9707	2	1	1	10
0.9670	1	2	0	9
0.9537	5	2	1	5
0.9125	3	3	0	0
0.9026	1	3	0	2
0.8941	5	1	0	13
0.8908	1	3	0	3
0.8785	1	0	0	14
0.8658	4	2	0	11
0.8584	2	2	1	8
0.8365	1	1	0	14
0.8337	1	3	0	6

CAS: 1317-33-5

*Powder Diffraction, volume 1, page 269, (1986) primary reference : McMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Hubbard, C.

*J. Am. Chem. Soc., volume 45, page 1466, (1923) :

1. Dickinson, R., Pauling, L.

*Can. Mineral., volume 7, page 524, (1963) :

2. Traill, R.

*Nati. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume 5, page 47, (1955) :

3. Swanson, H., Gilfrich, N., Ugrinic, G.

Radiation : CuKα1

Filter : Monochromator crystal

Lambda : 1.54060

d-sp : Diffractometer

SS/FOM : F30= 70(0.0111,3)

Internal standard : Ag

APENDICE C

A continuación se presentan las expresiones^[1] para el espaciamiento H de capas de red recíproca en términos del eje de zona [uvw] y los parámetros de red a, b, c, α , β , γ , para algunos sistemas cristalinos.

CUBICO:

a) P:

$$H = \frac{1}{a\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}}$$

b) FCC:

$$H = \frac{p}{a\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}}$$

donde $p = 1$, si $u+v+w = \text{impar}$; $p = 2$, si $u+v+w = \text{par}$.

c) BCC:

$$H = \frac{p}{a\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}}$$

donde $p = 2$, si u, v, w son todos impares; $p = 1$, si u, v, w son pares ó mixtos.

TETRAGONAL:

$$H = \frac{1}{\sqrt{a^2(u^2 + v^2) + c^2w^2}}$$

ORTORROMBICO:

$$H = \frac{1}{\sqrt{a^2u^2 + b^2v^2 + c^2w^2}}$$

MONOCLINICO:

$$H = \frac{1}{\sqrt{a^2u^2 + b^2v^2 + c^2w^2 + 2acuw \cos \beta}}$$

Referencias

- I.1. J.C.H. Spence. *Electron Microdiffraction*. Plenum Press 1992.
- I.2. C. Sung et al., *Journal of Electron Microscopy Technique* 17 (1991) 95.
-
- 1.1. C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley 1996.
- 1.2. Sands. *Introducción a la Cristalografía*. Reverté 1965.
- 1.3. T. Hahn (editor). *International Tables for Crystallography*. Dordrecht: Reidel 1983.
- 1.4. A.G. Jackson. *Handbook of Crystallography*. Springer-Verlag 1991.
- 1.5. A.R. Verma et al., *Polymorphism and Polytypism in Crystals*. Wiley 1966.
- 1.6. H. Jagodzinski, *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* 3 (1954) 49.
- 1.7. *CaRIne*, ver. 3.0, CaRIne Cristallographie 1995.
- 1.8. J. Piqueras. *Problemas de Introducción a la Física del Estado Sólido*. Alhambra 1980.
-
- 2.1. H. Hahn et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 263 (1950) 177.
- 2.2. H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 291 (1957) 221.
- 2.3. R. Nitsche, *J. Physic. Chem. Solids* 17 (1960) 163.
- 2.4. M. Bianchetti et al., *Solid State Ionics* 50 (1992) 115.
- 2.5. F. Lappe et al., *Zeitschrift für Kristallographie*, Bd. 117, S. (1962) 146.
- 2.6. A. Serpi, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 9 (1976) 1881.
- 2.7. W.K. Unger et al., *Phys. Status Solidi a* 46 (1978) 81.
- 2.8. S. Shionoya et al., *J. Phys. Soc. of Japan* 19 (1964) 1142.
- 2.9. S.I. Radautsan et al., *Sov. Phys. Semicond.* 9 (1976) 1476.
- 2.10. J.A. Beun et al., *Physica* 26 (1960) 647.
- 2.11. N. Romeo et al., *Appl. Phys. Letters* 22 (1973) 21.
- 2.12. R. Nitsche et al., *Compte rendu de la réunion de la Société Suisse de Physique* 35 (1962) 274.
- 2.13. A.N. Anagnostopoulos et al., *Phys. Status Solidi a* 72 (1982) 731.
- 2.14. A.N. Anagnostopoulos et al., *Phys. Status Solidi a* 77 (1983) 595.
- 2.15. V.F. Zhitar et al., *Il Nuovo Cimento* 2D (1983) 1919.
- 2.16. E. Grilli et al., *Phys. Status. Solidi a* 90 (1985) 691.
- 2.17. S.I. Radautsan et al., *Phys. Stat. Sol.* 37 (1970) k123.
- 2.18. C. Piña et al., *Journal of Crystal Growth* 96 (1989) 685.
- 2.19. A.A. Al-Hilli et al., *J. Crystal Growth* 15 (1972) 93.
- 2.20. W. Wyckoff. *Crystal Structures*. Vol. 3. John Wiley & Sons 1981.
- 2.21. *CaRIne*, ver. 3.0, CaRIne Cristallographie 1995.
- 2.22. Z. Gabelica et al., *J. Catal.* 99 (1986) 253.
- 2.23. D.S. Thakur et al., *J. Catal.* 91 (1985) 318.
- 2.24. Harris et al., *J. Catal.* 86 (1984) 400.

- 2.25. J.V. Sanders et al., *J. Catal.* 67 (1981) 331.
- 2.26. R.R. Chianelli et al., *J. Catal.* 92 (1985) 56.
- 2.27. J. Klose et al., *J. Catal.* 85 (1984) 105.
- 2.28. R.E. Hayes et al., *J. Catal.* 92 (1985) 312.
- 2.29. S.E. Moore et al., *J. Catal.* 77 (1982) 297.
- 2.30. M. Saito et al., *J. Catal.* 63 (1980) 438.
- 2.31. E. Derouane et al., *J. Catalysis* 107 (1987) 587.
- 2.32. R.J.H. Voorhoeve et al., *J. Catalysis* 23 (1971) 243.
- 2.33. S.J. Tauster et al., *J. Catalysis* 63 (1983) 515.
- 2.34. N.Y. Topsoe et al., *J. Catalysis* 75 (1982) 354.
- 2.35. F. Pedraza et al., *Actas del VI Simposio Iberoamericano de Catálisis* (1988) 179.
- 2.36. B. Miremadi et al., *J. Catalysis* 103 (1987) 334.
- 2.37. R.R. Chianelli. *Solid State Chemistry in Catalysis*. American Chemical Society 1985.
(Editor: R. Grasselli).
- 3.1. P.B. Hirsch et al., *Phil. Trans.* A252 (1960) 499.
- 3.2. R.A. Barrio. *Formación de Imágenes en el Microscopio Electrónico*. U.N.A.M. 1982.
- 3.3. N.F. Mott et al. *The Theory of Atomic Collisions*. Clarendon Press 1949.
- 3.4. L. Reimer. *Transmission Electron Microscopy*. Springer-Verlag 1984.
- 3.5. D.B. Williams et al. *Transmission Electron Microscopy*. Vol. 2. Plenum Press 1996.
- 3.6. A. Howie et al., *Proc. Roy. Soc.* A263 (1961) 217; A267 (1962) 206.
- 3.7. A.K. Head, *Philosophical Magazine A*, vol. 44, num. 4 (1981) 827.
- 3.8. H. Yoshioka, *Journal of the Physical Society of Japan* 12 (1957) 618.
- 3.9. C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley 1994.
- 3.10. P.R. Buseck et al. (editores). *High Resolution Transmission Electron Microscopy*.
Oxford University Press 1992.
- 3.11. D.C. Joy et al. (editores). *Principles of Analytical Electron Microscopy*. Plenum Press
1986.
- 3.12. J.W. Edington. *Electron Diffraction in the Electron Microscope*. Macmillan Press 1975.
- 3.13. D. Fournier et al., *Journal of Elect. Microsc. Tech.* 13 (1989) 123.
- 4.1. M. Raghavan et al., *Journal of Metals*, junio de 1983, 44.
- 4.2. B.F. Buxton et al., *Phil. Trans. Roy. Soc. London* A281 (1976) 171.
- 4.3. P.M. Jones et al., *Proc. Roy. Soc. Lond.* A354 (1977) 197.
- 4.4. R. Ecob et al., *Phil. Mag.* A44 (1981) 1117.
- 4.5. R. Blake et al., *Phil. Mag.* A37 (1978) 1.
- 4.6. S.M. Allen, *Phil. Mag.* A43 (1981) 325.
- 4.7. R. Carpenter et al., *Acta Cryst.* A38 (1982) 55.
- 4.8. D. Cherns et al., *Journal of Electron Microscopy Technique* 13 (1989) 111.

- 4.9. J.M. Rodenburg, *Ultramicroscopy* 25 (1988) 329.
- 4.10. R. Rier et al., *Ultramicroscopy* 26 (1988) 25.
- 4.11. M. Matsumura et al., *Ultramicroscopy* 39 (1991) 65.
- 4.12. J.W. Steeds. *Introduction to Analytical Electron Microscopy*. Cap.15. Plenum Press 1979.
(Editores: J.J. Hren et al.).
- 4.13. M. Raghavan et al., *Metallurgical Transactions* 15A (1984) 1299.
- 4.14. A.G. Jackson. *Handbook of Crystallography*. Springer-Verlag 1991.
- 4.15. G.H. Kim et al., *Microscopy Research and Technique* 33 (1996) 510.
- 4.16. J.A. Eades, *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 93*: vol. 1 (1988) 3.
- 4.17. L.P. Stoter, *Journal of Materials Science* 16 (1981) 1356.
- 4.18. Ishizuka, *Ultramicroscopy* 9 (1982) 255.
- 4.19. P. Kelly et al., *Phys. Stat. Sol. (a)* 31 (1975) 771.
- 4.20. M. Tanaka et al. *Convergent Beam Electron Diffraction*. Jeol 1985, p. 38.
- 4.21. J.C.H. Spence. *Electron Microdiffraction*. Plenum Press 1992.
- 4.22. P. Hirsch et al. *Electron Microscopy of Thin Crystals*. Krieger Publishing Co. 1977.
- 4.23. L. Reimer. *Transmission Electron Microscopy*. Springer-Verlag 1984.
- 4.24. A. Howie et al., *Philos. Mag.* 15 (1967) 777.
- 4.25. M.J. Whelan, *Acta Cryst.* A42 (1986) 493.
- 4.26. D.B. Williams et al. *Transmission Electron Microscopy*. Vol. 2. Plenum Press 1996.
- 4.27. J.W. Steeds et al., *Proc. of the 10th Int. Cong. of El. Mic.* 1 (1982) 617.
- 4.28. J.W. Steeds, *Proc. EUREM 80*, 4 (1980) 96. (Editor: P. Brederoo et al.).
- 4.29. C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley 1994.
- 4.30. J.M. Zuo, *Ultramicroscopy* 41 (1992) 211.
-
- 5.1. J.M. Cowley et al., *Proc. Phys. Soc.* 71(4): 533.
- 5.2. A.J.F. Metherell. *Electron Microscopy in Material Science, 3rd Course of Intern. School of Electron Microscopy*. Ettore Majorana 1973.
- 5.3. J.M. Cowley. *Diffraction Physics*. North-Holland 1984.
- 5.4. A. Gómez et al., *Physica Status Solid* A107 (1988) 845.
- 5.5. D.B. Williams et al. *Transmission Electron Microscopy*. Vol. 2. Plenum Press 1996.
- 5.6. P. Stadelmann, *EMS Software* (1995).
- 5.7. D. Van Dyck, *Phys. Stat. Sol.(b)* 72 (1975) 321.
- 5.8. R. Kilaas, *MacTempas PPC*, ver. 1.7.2.
- 5.9. M. Shiojiri et al., *Phil. Mag. A* 64 (1991) 971.
- 5.10. E.O. Brigham. *The Fast Fourier Transform*. Prentice-Hall 1974.
- 5.11. T. Tanji et al., *Acta Cryst.* A34 (1978) 453.
- 5.12. *Diffract*, ver. 1.2a, Microdev Software.
- 5.13. J. Morniroli, *Microdiffraction* (1992). Lab. de Métallurgie Physique, Université de Lille.

- 6.1. A.N. Anagnostopoulos et al., *Phys. Status Solidi a* 72 (1982) 731.
 - 6.2. M. Tanaka. *Convergent Beam Electron Diffraction II*. Jeol Ltd. 1988.
 - 6.3. J. Mansfield. *Convergent Beam Electron Diffraction of Alloy Phases*. Adam Hilger 1984.
 - 6.4. S. Hovmöller. *CRISP* ver. 1.4a, Stockholm University, Softhard Technology 1995.
 - 6.5. J. Cruz et al, *Journal of Catalysis* 137 (1992) 232.
 - 6.6. M. Tanaka et al., *Jeol News* vol. 27E, no. 2 (1989) 8.
 - 6.7. *Diffract*, ver. 1.2a, Microdev Software.
-
- 7.1. M. Tanaka. *Convergent Beam Electron Diffraction II*. Jeol Ltd. 1988.
 - 7.2. J. Mansfield. *Convergent Beam Electron Diffraction of Alloy Phases*. Adam Hilger 1984.
 - 7.3. J.H. Turner et al., *Journal of Electron Microscopy Technique* 5 (1987) 211.
 - 7.4. M. Tanaka et al., *J. Electron Microscopy* 29 (1980) 408.
-
- A.1. A.G. Jackson. *Handbook of Crystallography*. Springer-Verlag 1991.