

00362  
7



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DEL ESMALTE  
DENTAL HUMANO POR MICROSCOPIA  
ELECTRONICA, DIFRACCION ELECTRONICA Y  
DE HAZ CONVERGENTE.

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
**MAESTRIA EN CIENCIAS**  
**(CIENCIAS DE MATERIALES)**  
P R E S E N T A :  
**MARISOL REYES REYES**

200009

DIRECTOR DE TESIS: DR. JOSE REYES GASGA



MEXICO, D. F.

JUNIO DEL 2000



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.

COORDINACIÓN DEL POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES-UNAM, EDIFICIO "E"  
CIRCUITO EXTERIOR, CIUDAD UNIVERSITARIA  
04510 MEXICO, D.F.  
TEL. 5622-4730 y 5622-4731  
pccim@www-posgrado.unam.mx

REF C'PCeIM 0032/00

Asunto: Asignación de Jurado

ING. LEOPOLDO SILVA GUTIÉRREZ  
DIRECTOR GENERAL DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR  
P R E S E N T E .

Me permito informarle que después de analizar la situación académica de la alumna **MARISOL REYES REYES**, con número de cuenta 9261551-1 y número de expediente 3981170, la Coordinación del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales ha designado al siguiente sínodo a fin de dictaminar si el trabajo desarrollado como tesis titulado **"ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DEL ESMALTE DENTAL HUMANO POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA, DIFRACCIÓN ELECTRÓNICA Y DE HAZ CONVERGENTE"** reúne los méritos para obtener el grado de Maestro en Ciencias (Ciencia de Materiales).

CARGO	GRADO	NOMBRE COMPLETO
PRESIDENTE	DOCTOR	RAMIRO GARCIA GARCIA
PRIMER VOCAL	DOCTOR	JORGE ANTONIO MONTEMAYOR ALDRETE
SEGUNDO VOCAL	DOCTOR	LUIS DAVID FERNANDO ROMEU CASAJUANA
TERCER VOCAL	DOCTOR	JULIO ALBERTO JUAREZ ISLAS
SECRETARIO	DOCTOR	JOSE REYES GAS GA
SUPLENTE	M. EN C.	OCTAVIO ALVAREZ FREGOSO
SUPLENTE	DOCTOR	ALFREDO GOMEZ RODRIGUEZ

Sin más por el momento aprovecho la ocasión para enviarles un cordial saludo.

Atentamente

Cd. Universitaria, D.F., a 30 de marzo de 2000.

DR. RAÚL A. VALENZUELA MONJARÁS  
COORDINADOR DEL PROGRAMA

## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por ser parte de mi formación profesional. Al Dr. José Reyes Gasga, director de la presenta tesis, mi agradecimiento y admiración por su gran capacidad en el área de Microscopía Electrónica.

Al Comité revisor: Dr. Ramiro García García, Dr. Jorge Antonio Montemayor Aldrete, Dr. Luis David Fernando Romeu Casajuana, Dr. Julio Juárez Islas, M. en C. Octavio Fregoso y Dr. Alfredo Gómez Rodríguez, por sus valiosas sugerencias dadas para el mejoramiento de este trabajo.

Al apoyo técnico, mi agradecimiento y reconocimiento por su labor que desempeñan con gran ímpetu. Fis. Roberto Hernández Reyes, Pedro Mexía Hernández y Carlos Flores Morales. Gracias por su compañerismo y amistad.

Agradezco también la colaboración del Ing. Samuel Tehuacanero, Ing. Cristina Zorilla, Luis Rendón, Jaime García, Carlos Angeles, Jacquelin Cañetas y Alfredo Sánchez. Así también al IFUNAM, al IIMUNAM y al CONACYT (proyecto 31695 N) por las facilidades otorgadas.

A todas aquellas personas que han contribuido en mi formación personal y académica. A mis queridos amigos Paola Castro, Rafael Villaurrutia, Braulio Gutierrez y Oscar padilla de quienes he aprendido mucho; gracias por permitirme formar parte de su vida.

Quiero agradecer calurosamente a mi familia por su amor.  
A mis padres Teresa Reyes y Jaime Reyes por su entrega incondicional, por su  
paciencia y por tener Fe en mis proyectos.

Para el aprendiz perpetuo: Alejandro Suárez Moreno, quien ha sido parte importante y definitiva durante estos últimos cinco años y de quien admiro su gran capacidad de asombro. Gracias Ale por tu gran amistad, por el placer de ser cómplices, por estar aquí.

# RESUMEN

El presente trabajo de tesis tiene como objetivo el análisis de las reflexiones prohibidas  $(000l)$ ,  $l = 2n+1$ , en los patrones de difracción electrónica del esmalte dental humano. Este no es un problema exclusivo del esmalte dental, ya que en el estudio de muestras de hidroxiapatita sintética, obtenida por varios métodos de sinterización, se observó también este "defecto". La estructura de los granos nanométricos que conforman el esmalte dental es explicada, de acuerdo con los resultados de difracción de rayos X, a partir de la cristalografía de la celda unitaria de la hidroxiapatita. La hidroxiapatita presenta una celda unitaria hexagonal, en la cual se arreglan los átomos de Ca, O, P, e H; su grupo cristalográfico espacial es el No 176, que corresponde a  $P6_3/m$ . Este grupo tiene la característica de que sus reflexiones permitidas son para cuando  $l = 2n$ , pero no para  $l = 2n+1$  como se presentan en los patrones de difracción electrónica. La metodología seguida para el análisis de las reflexiones  $l = 2n+1$  se basó principalmente en las técnicas de difracción electrónica que se tienen en la microscopía electrónica. La difracción de área selecta permitió caracterizar la celda unitaria mientras que con la difracción de haz convergente se ahondó en sus características cristalográficas. No podíamos pasar por alto la amplia variedad de técnicas que ofrece la microscopía electrónica para el análisis estructural del esmalte dental principalmente en las direcciones en las que se presentan las reflexiones  $l = 2n+1$ . De este modo se utilizó la microscopía electrónica convencional y de alta resolución, así como el procesamiento y la simulación de imágenes. Después del análisis de los resultados obtenidos, se encontró que el origen de estas reflexiones se encuentra en las hileras de  $(OH)^{-1}$ , las cuales son desordenadas con cierta facilidad.

# ÍNDICE

<b>INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>I ESMALTE DENTAL</b>	
<b>I 1 ESMALTE DENTAL</b>	3
I 1.1 ESTRUCTURA DEL ESMALTE	4
I 1.2 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ESMALTE	5
<b>II FUNDAMENTOS DE CRISTALOGRAFÍA</b>	
<b>II 1 CRISTALES</b>	7
<b>II 2 REDES DE BRAVAIS</b>	8
<b>II 3 GRUPOS PUNUALES Y ESPACIALES</b>	11
<b>II 4 ESTRUCTURA Y CRISTALOGRAFÍA DE LA HIDROXIAPATITA</b>	15
II 4.1 ESTRUCTURA DE LA HIDROXIAPATITA	17
II 4.2 CRISTALOGRAFÍA DE LA HIDROXIAPATITA	19
II 4.3 USO DE LAS TABLAS INTERNACIONALES EN LA HIDROXIAPATITA	23
<b>III MICROSCOPIA ELECTRÓNICA</b>	
<b>III 1 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN (MET)</b>	26
<b>III 2 DISEÑO DEL MET</b>	27
<b>III.3 FORMACIÓN DE IMÁGENES EN EL MET</b>	29
<b>III 4 DIFRACCIÓN ELECTRÓNICA</b>	31
<b>III.5 LA RED RECÍPROCA</b>	32
<b>III.6 ESFERA DE EWALD</b>	33
<b>III.7 FACTOR DE ESTRUCTURA ATÓMICA</b>	34
<b>III.8 REFLEXIONES PROHIBIDAS</b>	36
<b>IV TEORÍA DEL CONTRASTE POR DIFRACCIÓN</b>	
<b>IV 1 TEORÍA CINEMÁTICA</b>	37
<b>IV 2 TEORÍA DINÁMICA EN CONDICIÓN DE DOS HACES</b>	40



IV.3 ABSORCIÓN	44
IV.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ALTA RESOLUCIÓN	47
<b>V DIFRACCIÓN ELECTRÓNICA DE HAZ CONVERGENTE</b>	
V.1 PRINCIPIOS DE CBED	53
V.2 SELECTOR- $\alpha$	53
V.3 ZONAS DE LAUE	57
V.4 CBED EN UNA DIMENSIÓN (CASO SISTEMÁTICO)	59
V.5 CBED BIDIMENSIONAL (ZOLZ Y HOLZ)	61
V.6 LÍNEAS DE KIKUCHI Y HOLZ EN CBED	64
V.7 APROXIMACIÓN CINEMÁTICA PARA LAS LÍNEAS DE HOLZ	67
V.8 CÁLCULO DINÁMICO DE PATRONES CBED	68
V.9 LÍNEA HOLZ DINÁMICA	70
V.10 UTILIDAD DE LOS CBEDP'S	73
V.10.1 DETERMINACIÓN DEL ESPESOR DE LA MUESTRA	73
V.10.2 IMPORTANCIA DE LOS ANILLOS HOLZ	75
V.10.3 OBTENCIÓN DEL GRUPO PUNTUAL	78
V.10.4 DETERMINACIÓN DEL GRUPO ESPACIAL	84
<b>VI PROCESO EXPERIMENTAL</b>	88
<b>VII RESULTADOS</b>	
VII.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ALTA RESOLUCIÓN	91
VII.2 SIMULACIÓN DE IMÁGENES	95
VII.3 DIFRACCIÓN ELECTRÓNICA	99
VII.4 DIFRACCIÓN ELECTRÓNICA DE HAZ CONVERGENTE	105
VII.5 PROCESAMIENTO DE IMÁGENES	113
<b>VIII DISCUSIÓN</b>	
VIII.1 PATRONES CBED	115
VIII.2 ESTRUCTURA MODULADA	116

# INTRODUCCIÓN

En ciencias de materiales la hidroxiapatita es un importante fosfato de calcio ya que es el principal constituyente de dientes, huesos y cemento<sup>[1-2]</sup>. Por lo que determinar y estudiar su estructura cristalográfica, nos permitirá desarrollar un material sintético con mayor grado de biocompatibilidad. La hidroxiapatita puede presentarse tanto con una celda unitaria hexagonal como con una celda monoclinica<sup>[1-5]</sup>. La principal diferencia entre los sistemas hexagonal y monoclinica es la ausencia del desorden estadístico en los sitios OH. Se supone que la hidroxiapatita pura presenta una celda unitaria monoclinica; sin embargo la forma hexagonal, descrita por la fórmula  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , es mucho más abundante en la naturaleza.

Al hacer la comparación entre la composición química de la hidroxiapatita sintética y biológica (natural) se encuentra que la última tiene un alto grado de impurezas debido a que ésta permite con facilidad el acomodo de átomos de impureza en su celda unitaria<sup>[3-5]</sup>. A pesar de estas diferencias varios estudios estructurales y químicos han mostrado que tal variación composicional en el esmalte dental puede ser interpretada en términos del modelo de celda unitaria dada por la hidroxiapatita sintética.

Recientemente se ha reportado la transición aislante-superconductor iónico en el esmalte dental. Por lo tanto, la caracterización estructural y químico de éste es esencial para la interpretación del fenómeno. El esmalte dental, en particular, presenta ciertas características estructurales óptimas para ser estudiadas por microscopía electrónica. Este se compone de prismas que van de la unión amelodentinaria a la superficie realizando un recorrido de aproximadamente 2mm en promedio. Los prismas están formados por pequeños cristales nanométricos de hidroxiapatita, los cuales presentan una "línea oscura central" que desempeña un papel aún desconocido. Otra característica que presenta, que es muy evidente, y el cual es el objeto de estudio del presente trabajo, es en el campo de la difracción electrónica: sus patrones de difracción de electrones no son compatibles, a primera vista, con la cristalografía del grupo espacial reportado para la hidroxiapatita, ya que muestra reflexiones prohibidas.

El objetivo que perseguimos, por lo tanto, en este trabajo de tesis es el análisis de la presencia de las reflexiones prohibidas  $(000l)$ ,  $l = 2n + 1$ , que no son compatibles con el grupo espacial  $P6_3/m$  de la hidroxiapatita. Así como las características principales que las imágenes de microscopía electrónica presentan en la dirección  $[10\bar{1}0]$ .

Para analizar estas características estructurales, haremos uso de la microscopía electrónica de transmisión, tanto en su modalidad convencional como de alta resolución, la difracción electrónica Convencional (SAD) y de haz convergente (CBED), así como de la simulación y procesamiento de imágenes utilizando la celda hexagonal de la hidroxiapatita<sup>[5-7]</sup>.

Los microscopios electrónicos Jeol 100CX y 2010 fueron utilizados para hacer la microscopía electrónica analítica y el estudio por difracción, y un Jeol 4000EX para hacer las observaciones de alta resolución. Algunas imágenes fueron digitalizadas para realzar su contraste. Las imágenes digitalizadas y las simuladas por difracción electrónica dinámica para el cristal de hidroxiapatita, se realizaron usando el MACTEMPAS PROGRAM. Los cálculos de difracción cinemática se realizaron bajo las reglas de doble difracción.

La presentación escrita de la tesis sigue una secuencia lógica de los conceptos necesarios para un mejor entendimiento de los resultados y conclusiones obtenidos. Con este objetivo presente, el trabajo de tesis se ha dividido en ocho secciones. En la sección I se da a conocer la estructura y composición química del esmalte dental, así como las últimas investigaciones realizadas en este campo. El estudio de la muestra por difracción electrónica requirió conceptos fundamentales de cristalografía, los cuales son presentados en la sección II. La comprensión del fenómeno de difracción requiere conocimiento del microscopio electrónico, el análisis de la interacción entre el haz electrónico con la muestra, y de la información que de éstos se pueda obtener; lo anterior es comentado en la sección III. En la sección IV se tratan los fundamentos teóricos para explicar los contrastes observados en las micrografías obtenidas con el microscopio electrónico, parte crucial para el entendimiento de la difracción electrónica y la formación de imágenes en este equipo. Con los conceptos introducidos en las secciones III y IV, se tienen las bases para abordar el tema de difracción electrónica de haz convergente (CBED) el cual es tratado en la sección V. La técnica CBED es una de las técnicas más completas de caracterización cristalográfica microestructura, y es indispensable para el estudio de los defectos cristalinos en diferentes materiales. En el análisis de las micrografías obtenidas por CBED es necesario realizar el procesamiento digital de éstos, como lo es en nuestro caso. Los resultados obtenidos indican un estudio más profundo sobre los efectos dinámicos que ocurren en la interacción del haz de electrones con la muestra. En este trabajo de tesis se introducen los conceptos, sección V, que están relacionados con los resultados obtenidos en la teoría dinámica y absorción como son las líneas HOLZ dinámica, la cual puede ser simulada y comparada con resultados experimentales. Así también se introduce el concepto de línea dinámica GM, que es resultado a un proceso dinámico. Por lo que la teoría expuesta en este trabajo es el

principio para el seguimiento de esta investigación. La preparación de muestras es esencial en todo tipo de investigación que se realice en microscopía electrónica; el proceso seguido en la preparación de muestras se describe en la sección VI. Los resultados obtenidos se presentan en la sección VII, sus conclusiones obtenidas y la bibliografía consultada.

De los resultados obtenidos y de la discusión se concluyó que las reflexiones prohibidas para el grupo espacial  $P6_3/m$  son producto de un desorden a lo largo del eje  $c^*$  debido a la interacción del haz electrónico con la muestra, ya que durante la observación de la hidroxiapatita por MET la columna de los hidroxilos se modifica dando lugar al grupo espacial  $P6/m$ , para el cual las reflexiones prohibidas ya no lo son.

# I. ESMALTE DENTAL

En esta sección se describirán las características químicas y estructurales del esmalte dental humano e hidroxiapatita, su principal componente

## I.1 ESMALTE DENTAL

El esmalte cubre la corona anatómica del diente (figura 11) En las cúspides de los molares y premolares humanos, el esmalte alcanza un espesor máximo de 2 a 2.5mm aproximadamente, adelgazándose a nivel del cuello del diente. Debido a su contenido de minerales y a su disposición cristalina, el esmalte es el tejido calcificado más duro del cuerpo humano y tiene como función específica la de formar una cubierta resistente de los dientes, haciéndolos adecuados para la masticación<sup>181</sup> También actúa en cierta forma como una membrana semipermeable, al permitir el paso completo o parcial de ciertas moléculas:  $C^{14}$ ,  $I^{131}$ , etc<sup>19-101</sup> que se encuentran en la saliva, para mantener irrigado al diente

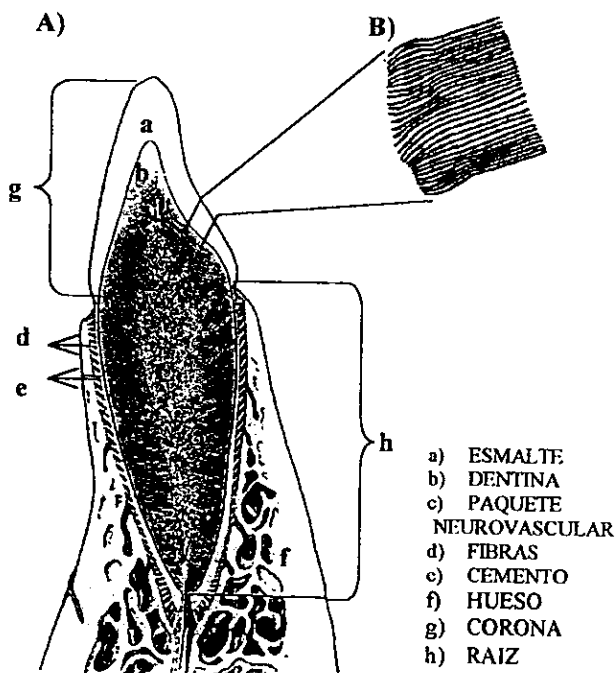


Figura 11 A) Esquema del diente humano indicando sus componentes principales. B) Prismas vistos en sección longitudinal y que van de la unión amelodentinaria superficial del esmalte

### 1.1.1 ESTRUCTURA DEL ESMALTE

La unidad estructural del esmalte es el prisma, que visto en sección longitudinal (figura 1.2a) crece a partir de la unión amelodentinaria hacia la superficie del diente (figura 1.1b). Los prismas vistos en sección transversal<sup>[8, 11]</sup> (figura 1.2b, 1.3a) tienen la forma de "ojo de cerradura" (figura 1.3c). La longitud de la mayor parte de los prismas es mayor que el espesor del esmalte, debido a su dirección oblicua y curso ondulado. Su diámetro, generalmente, mide 4 micras en promedio. El prisma está compuesto por granos cristalinos de hidroxiapatita (figura 1.3b), con diámetros que oscilan entre 20 y 200 nm<sup>[2]</sup>. El espacio entre los cristales de hidroxiapatita está lleno de material orgánico, principalmente proteico.

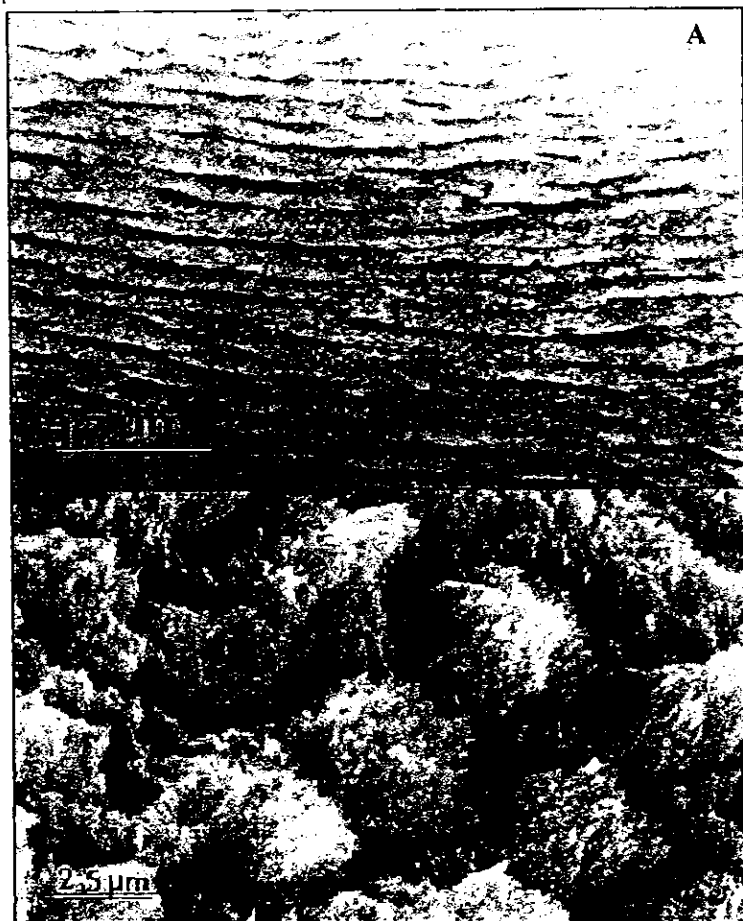
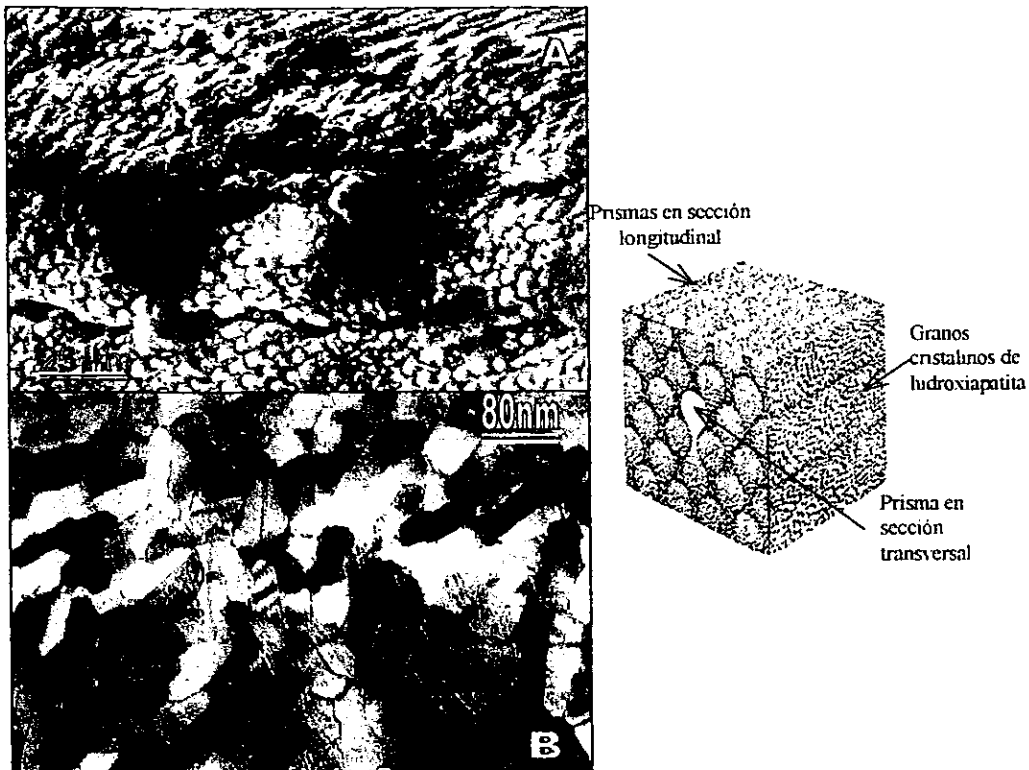


Figura 1.2. Imágenes de MEB del esmalte dental humano.  
(A) Sección longitudinal. (B) Sección transversal.



*Figura 1.3 Imágenes del esmalte dental (A) Vista general por MET (B) Cristales de hidroxiapatita observados por MET (C) Diagrama que representa la orientación de los prismas en el esmalte dental*

## 1.1.2 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ESMALTE

El esmalte está compuesto principalmente de material inorgánico (96%) y sólo una pequeña cantidad de sustancia orgánica y agua (4%). El principal componente inorgánico es la hidroxiapatita<sup>[8]</sup>. El material orgánico consiste principalmente de proteínas conocidas con el nombre de amelogeninas y enamelinas. Durante el desarrollo del esmalte el material orgánico controla la nucleación y orientación de los cristales de apatita. En el esmalte maduro el material orgánico forma la matriz que embebe a los cristales de hidroxiapatita, dándole resistencia a la fractura.

La hidroxiapatita del esmalte no es completamente pura, porta varios elementos de impurezas. El esmalte maduro está expuesto a un ambiente de saliva sobresaturada con calcio y fósforo, y contiene otros iones con concentración diferente a un esmalte recién erupcionado. No es raro encontrar diferente composición en la superficie y en el interior del esmalte. Bress et al.,<sup>[12]</sup> reportaron

que el fluoruro y el zinc tienen un gradiente de concentración decreciente de la superficie del esmalte a la unión amelodentinaria, mientras el dióxido de carbono y el magnesio tienen un gradiente en dirección opuesta. El esmalte de la superficie está más mineralizado que el esmalte interno y tiene menor contenido de agua. Elementos como el estroncio y cobre están distribuidos uniformemente por todo el esmalte, lo que sugiere que se depositaron en el momento de la formación del esmalte y no estuvieron sometidos a cambios <sup>[14]</sup>. Dióxido de carbono y magnesio, que se encuentran en mayor proporción en la superficie exterior a la unión amelodentinaria, también se depositaron en el momento de su formación. En la tabla I.1 se muestran los principales componentes inorgánicos del esmalte dental y sus rangos de concentración relativos (promedios), así como la razón Ca/P

<b>TABLA I.1 Principales componentes inorgánicos del esmalte dental</b>	
<b>Elementos</b>	<b>Porcentaje en peso molecular</b>
Ca	33.6 - 39.4
P	16.1 - 18.0
CO <sub>2</sub>	1.95 - 3.66
Na	0.25 - 0.90
Mg	0.25 - 0.56
Cl	0.19 - 0.30
K	0.05 - 0.30
F	Partes por millón 5000 en la superficie
Fe	8 - 218
Zn	152 - 227
Sr	50 - 400
Cu	10 - 100
Mn	0 - 18
Ag	0 - 100
Relación en peso Ca/P	1.92 - 2.17
Relación molar Ca/P	1.5 - 1.68



# II. FUNDAMENTOS DE CRISTALOGRAFÍA

La aplicación del fenómeno de difracción en cristales ha sido la herramienta más importante para elucidar la estructura cristalina de la materia. La clasificación de los grupos de simetría espaciales y el desarrollo de la teoría de la difracción le han dado cuerpo a lo que conocemos como cristalografía<sup>[14]</sup>. La cristalografía estudia el arreglo geométrico de los átomos en los cristales. En esta sección se tratarán los conceptos, ideas y notación más usados en cristalografía<sup>[1+17]</sup>, que han de ser empleados en las siguientes secciones.

## II.1 CRISTALES

Un cristal está basado en un sistema tridimensional, aunque, para una mejor visualización de éste, se hará referencia al concepto en dos dimensiones llamado mosaico. El mosaico tiene la propiedad de ser periódico; es decir, consiste de un motivo fundamental que se repite periódicamente como se muestra en la figura II.1a. Por lo tanto, a todo mosaico le podemos asociar una red de la siguiente manera (ver figura II.1b):

1. Seleccionamos un punto al azar en el mosaico.
2. Encontramos todos los puntos de idéntica posición en el motivo que se repite.

La red no es más que una colección regular de puntos en el espacio que, al igual que el mosaico, es periódica, y se genera por las traslaciones de una unidad (paralelepípedo) que se conoce como *celda unitaria* (sombreada en la figura II.1c). La elección de una celda unitaria es arbitraria para algunas redes. La celda unitaria puede contener un punto en su interior, en tal caso se denomina *centrada*. Si su interior se encuentra vacío, se trata de una celda *primitiva*.

Al contenido de la celda unitaria se le llama *decoración* (figura II.1d). Si conocemos la red y la decoración de la celda unitaria, podemos reproducir el mosaico de la siguiente manera:

### MOSAICO = RED BIDIMENSIONAL + DECORACIÓN

La discusión anterior nos permitirá abordar el caso que nos interesa: el de los cristales físicos. Un cristal real consiste de un arreglo tridimensional periódico de átomos que, como los mosaicos, pueden describirse con una red tridimensional más una decoración o unidad estructural. La decoración en este caso consiste de un grupo de átomos o de un único átomo. El cristal, por lo tanto, se forma de la siguiente manera:

### CRISTAL = RED TRIDIMENSIONAL + DECORACIÓN ATÓMICA

Una red  $\mathcal{L}$  en  $\mathbb{E}^3$  será generada por tres vectores  $\{a_1, a_2, a_3\}$ . En la figura II 1c se muestra para el caso en  $\mathbb{E}^2$ . Si  $p$  es un punto de la red, entonces  $p$  puede escribirse de manera única como  $p = xa_1 + ya_2 + za_3$ , donde  $x, y$  y  $z$  son enteros. Como es usual en álgebra lineal, decimos que el conjunto  $\{a_1, a_2, a_3\}$  es una base de la red  $\mathcal{L}$ , y que  $(x, y, z)$  son las coordenadas del punto  $p$  con respecto a la base  $\{a_1, a_2, a_3\}$ .

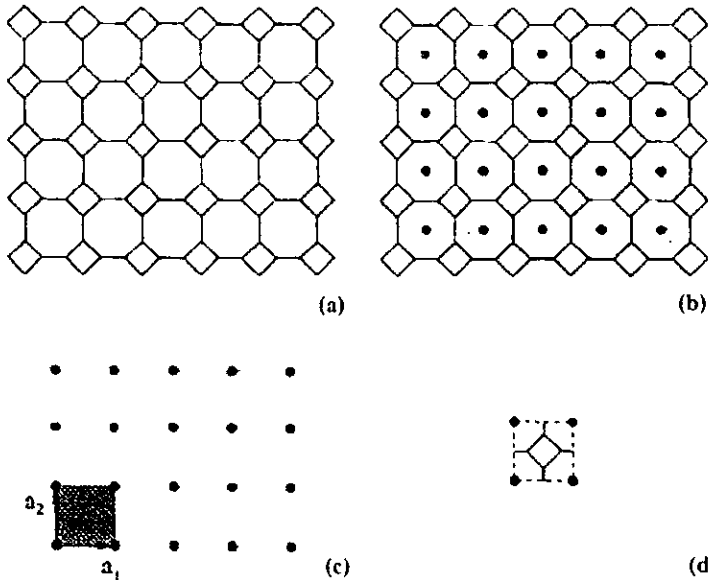


Figura II 1. Mosaico periódico (a) y su red de Bravais asociada (c)

La red está generada por los vectores  $a_1$  y  $a_2$ . La celda unitaria se muestra sombreada en (c) y la decoración en (d).

## II.2 REDES DE BRAVAIS

Existen 14 formas en  $\mathbb{R}^3$  de acomodar los puntos en las redes cristalinas, de tal modo que todos los puntos de dichas redes tengan exactamente el mismo medio circundante. Estas redes reticulares reciben un nombre especial *Red de Bravais*. Una red de Bravais es necesariamente periódica y describe todas las formas geométricas que un cristal puede presentar. La figura II 2 muestra éstas en

el caso bidimensional. El caso tridimensional se describe en la tabla II.1 y sus respectivas celdas unitarias se muestran en la figura II.3

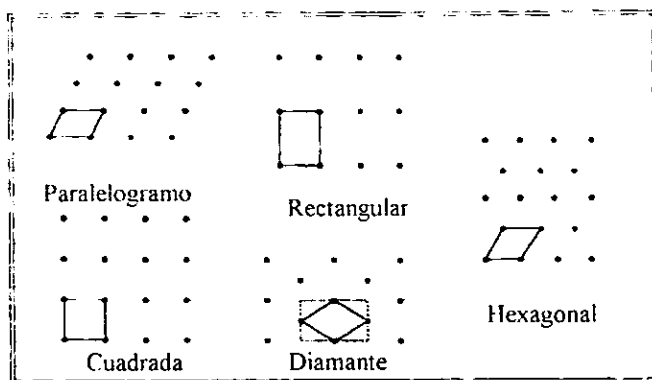
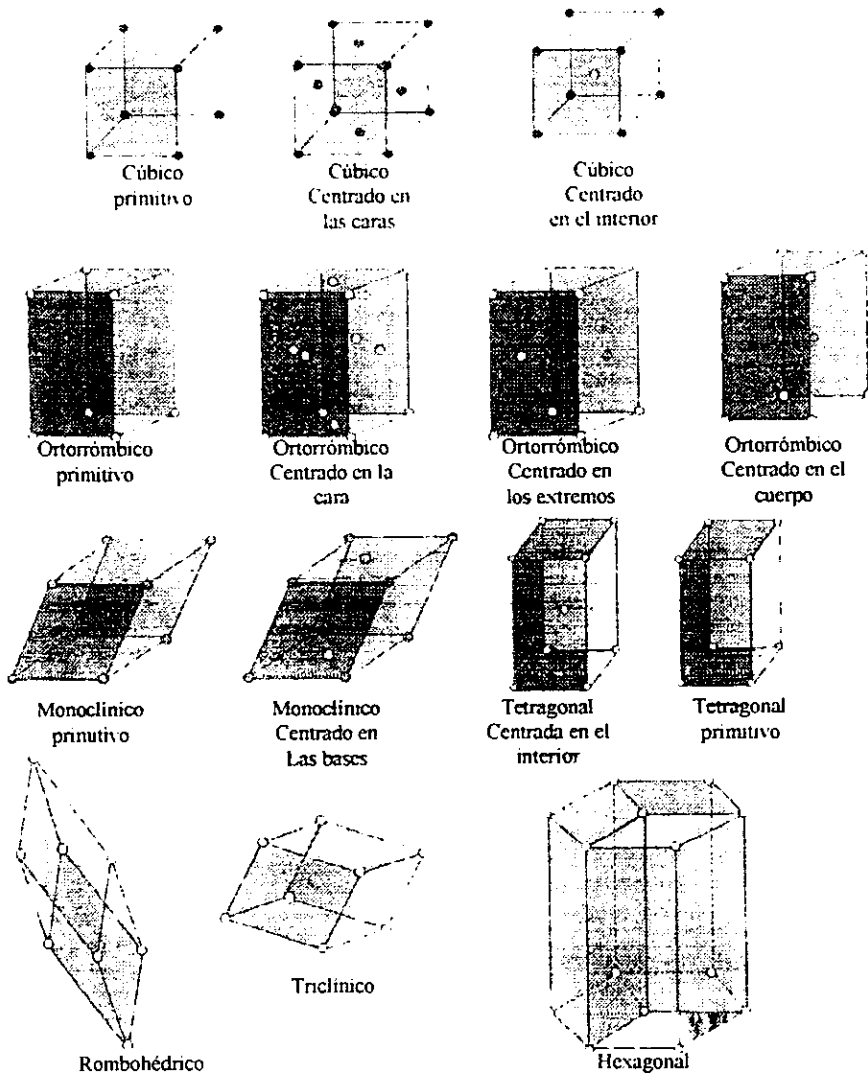


Figura II.2. Las 5 redes de Bravais en el plano.

TABLA II.1. Descripción de los parámetros de las redes de Bravais en tres dimensiones			
SISTEMA CRISTALINO	RED DE BRAVAIS	RESTRICCIONES	SIMBOLO
Cúbico	Simple	$a=b=c,$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	P
	Centrado en el cuerpo		I
	Centrado en las caras		F
Tetragonal	Simple	$a=b \neq c,$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	P
	Centrado en el cuerpo		I
Hexagonal	Simple	$a=b \neq c,$ $\alpha=\beta=90^\circ \quad \gamma=120^\circ$	P
Ortorrómico	Simple	$a \neq b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	P
	Centrado en el cuerpo		I
	Centrado en las caras		F
	Centrado en las bases		C
Trigonal	Simple	$a=b=c,$ $\alpha=\beta=\gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$	P
Rhombohedral	Simple	$a=b=c,$ $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	
Monoclinico	Simple	$a \neq b \neq c$ $\alpha=\gamma \neq 90^\circ \neq \beta$	P
	Centrado en las bases		C
Triclinico	Simple	$a \neq b \neq c,$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	P



*Figura 11.3. Las 14 redes de Bravais en tres dimensiones y el sistema cristalino al que pertenecen.*

## II.3 GRUPOS PUNUALES Y ESPACIALES

Se dice que una forma geométrica es simétrica respecto a una transformación si ésta "se ve" exactamente igual antes y después de aplicar la transformación, es decir, si la figura es invariante bajo la transformación. Las transformaciones que no causan cambios en la figura se llaman operaciones de simetría o isometrías. Las isometrías en el plano se muestran en la figura II 4, junto con las dos notaciones que se utilizan más frecuentemente. La colección de todas las operaciones de simetría que dejan invariante a una figura forman un *grupo* y se habla entonces del *grupo de simetría* del objeto ó figura. Existen dos clases de grupos: puntuales y espaciales. Los primeros mantienen un punto de la figura invariante, los segundos incluyen contienen translaciones y líneas de deslizamiento.





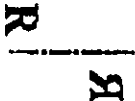
Isometría	Ejemplo	Schoenflies	Herman-Maugin	Tipo
Rotación por $2\pi/n$		$C_n$	$n$	Puntual
Inversión		$i$	$\bar{1}$	Puntual
Reflexión		$\sigma$	$m$	Puntual
Traslación				Espacial
Línea de deslizamiento		$a$ ó $b$	$g$	Espacial

Figura II.4. Isometrías en dos dimensiones.

La *traslación* es aquella operación en que todos los puntos de un objeto, o motivo, son desplazados en igual magnitud y en la misma dirección. Las traslaciones pueden ser ejecutadas sobre planos o en dirección normal a planos, pero también se pueden definir con respecto los ejes de simetría. Si la operación de traslación se realiza en la dirección de un eje de rotación, de multiplicidad  $n$ , por una cantidad  $t$  y el periodo es  $T$ , entonces  $nt$  es proporcional a  $T$ . Esta es en realidad una operación en la que se haría la traslación y enseguida la rotación correspondiente, el resultado puede verse como un movimiento helicoidal o de tornillo. De aquí que se le conozca como *eje de tornillo o helicoidal*, aunque formalmente se trata de una rototraslación. El factor de proporcionalidad entre  $nt$  y  $T$  debe ser un número entero que preserve la periodicidad del cristal. Si  $p$  es un número entero entonces  $nt = pT$  o bien  $t = (p/n)T$

lo cual significa que las restricciones posibles para los valores de  $t$  son impuestos por  $n$ , y  $0 \leq p < n$ . Un eje de tornillo se denota por  $n_p$ . La tabla II.2 muestra todos los posibles ejes de tornillo con su respectiva notación Hermann-Mauguin y en la figura II.5 se muestra la representación gráfica y sus respectivos símbolos de ejes de tornillo para el sistema hexagonal.

**TABLA II.2. Símbolos de todos los ejes de tornillo**

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

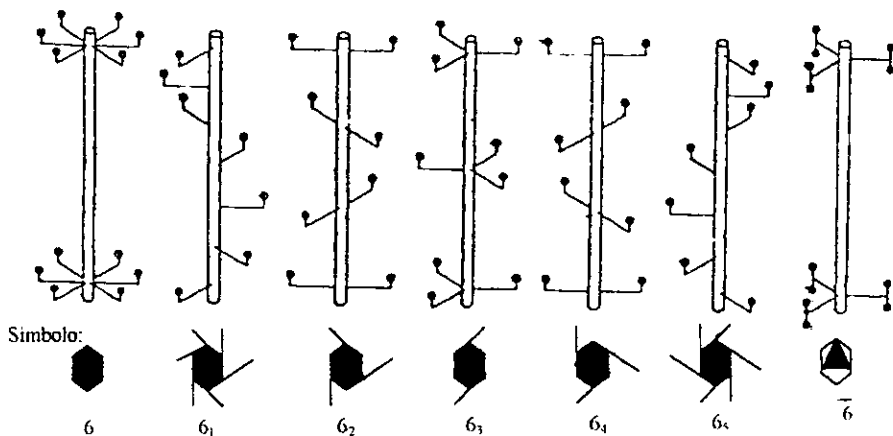


Figura II.5. Representación gráfica y símbolos de ejes de tornillo para el sistema hexagonal.

A una red de Bravais infinita se le puede asociar un grupo espacial ya que es invariante bajo translaciones y, algunas de ellas, contienen también líneas de deslizamiento. La condición de periodicidad restringe los posibles ejes de rotación que la celda unitaria de una red de Bravais pueda poseer, y estos son 2, 3, 4 y 6.

Para estudiar el grupo puntual de alguna de las redes de Bravais es suficiente con analizar la simetría puntual de su celda unitaria. La combinación de un grupo puntual con la simetría de una red da lugar al *grupo espacial*. En el caso de dos dimensiones, en un mosaico, el grupo puntual de la decoración debe mostrar una de las 10 posibles simetrías que se exhiben en la figura II 6. Combinando esta simetría con la simetría de la red (ver figura II 2) observamos que sólo existen 17 grupos espaciales en el plano: 13 se obtienen por simple localización de los elementos de simetría de los 10 grupos puntuales en las redes de Bravais y las otras 4 a partir de operaciones compuestas entre reflexión y rotación. La posición de los símbolos mostrados en la figura II 6, por ejemplo 2mm, indican los elementos de simetría a realizar:

- i) La primera posición se refiere a la rotación alrededor del punto, el eje 2
- ii) La segunda posición se refiere a una línea espejo normal al eje de rotación, m
- iii) La tercera posición se refiere a otra línea espejo no contenida en la primera línea espejo, m

Operación	Grupo Puntual	Símbolo
Identidad		1
Eje 2		2
Línea especular		m
Eje 2 y dos líneas especulares		2mm
Eje 3		3
Eje 3 y tres líneas especulares		3m
Eje 4		4
Eje 4 y cuatro líneas especulares		4m
Eje 6		6
Eje 6 y seis líneas especulares		6mm

Figura II.6. Los 10 grupos puntuales en dos dimensiones.



Existen 32 *grupos puntuales* distintos en 3 dimensiones que una estructura cristalina puede tener. A cada grupo puntual cristalográficos tridimensionales que pueda expresarse en términos de uno de los 6 conjuntos de ejes cristalográficos se le llama un *sistema cristalino*. En la tabla II.2 se muestran los 32 grupos puntuales y su la relación con alguno de los seis sistemas cristalinos

Los grupos espaciales en  $\mathbb{R}^3$  se generan decorando las redes de Bravais, en cada una de las redes de un sistema cristalino colocamos objetos con la simetría de cada uno (de 32) de los grupos puntuales de ese sistema (naturalmente, en lugar de líneas de reflexión y deslizamiento se consideran planos de reflexión y de deslizamiento). Esto produce los 230 *grupos espaciales* que se muestran en la tabla II.3, en donde son clasificados según el sistema cristalino al que pertenecen. Las Tablas Internacionales de Cristalografía de Rayos X, editado por la Unión Internacional de Cristalografía<sup>[18]</sup> contienen, entre otros datos, información detallada sobre cada uno de los 230 grupos espaciales.

## II.4 ESTRUCTURA Y CRISTALOGRAFÍA DE LA HIDROXIAPATITA

La hidroxiapatita es un fosfato de calcio, el principal componente inorgánico del diente, huesos y cemento<sup>[1-2]</sup>. De acuerdo a lo reportado por Gross et al.,<sup>[19]</sup> las muestras de hueso tienen una relación Ca/P de 1.50, mientras que la estequiometría de la hidroxiapatita pura es de 1.67. Esta diferencia se atribuye principalmente a que el fósforo se encuentra unido a otros cationes. De la tabla I.1 se observa que el cociente Ca/P en el esmalte dental es alrededor de 2.

De las apatitas biológicas, la hidroxiapatita es la más conocida, pero se sabe que en forma natural no es completamente pura puesto que permite con facilidad el acomodo de átomos de impureza en su celda unitaria<sup>[3-5]</sup>. Esto es evidente ya que en el esmalte dental se da fácilmente la sustitución en concentración de alrededor de 10% de iones OH por F (produciendo fluorapatita) y iones Cl (produciendo clorapatita), antes de que ocurra algún cambio en su celda unitaria<sup>[6, 20]</sup>. A pesar de estas diferencias, varios estudios estructurales y químicos han mostrado que tal variación composicional en el esmalte dental puede ser interpretado en términos del modelo de celda unitaria dada de la hidroxiapatita pura.

TABLA II.3

SISTEMA CRISTALINO	GRUPO PUNTUALES	GRUPO ESPACIALES					
Triclinico	1 I	P1 P1					
Monoclinico	2 m 2/m	P2 Pm P2/m	P2 <sub>1</sub> Pc P2 <sub>1</sub> /m	C2 Cm C2'/m	Cc C2/c	P2 <sub>1</sub> /c	C2' <sub>c</sub>
Ortorrombico	222	P222 F222	P222 <sub>1</sub> I222	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 I2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	C222 <sub>1</sub>	C222
	mm2	Pmm2 Pmn2 <sub>1</sub> Ccc2 Fdd2	Pmc2 <sub>1</sub> Pna2 <sub>1</sub> Amm2 Imm2	Pcc2 Pna2 <sub>1</sub> Abm2 Iba2	Pma2 Pna2 Ama2 Ima2	Pca2 <sub>1</sub> Cmm2 Aba2	Pnc2 Cmc2 <sub>1</sub> Fmm2
	mmm	Pmmm Pmna Pmnn Cmmm Immm	Pnna Pcca Pbcn Cccn Ibam	Pccm Pbam Pbca Cmma Ibca	Pban Pccn Pma Ccca Imna	Pmma Pbcm Cmcm Fmmm	Pnna Pnm Cmca Fddd
Tetragonal	4	P4	P4 <sub>1</sub>	P4 <sub>2</sub>	P4 <sub>3</sub>	I4	I4 <sub>1</sub>
	3	P3	I3				
	4/m	P4/m	P4 <sub>2</sub> /m	P4/n	P4 <sub>2</sub> /n	I4/m	I4 <sub>1</sub> /a
	422	P422 P4 <sub>2</sub> 22	P4 <sub>2</sub> 2 P4 <sub>2</sub> 2 <sub>1</sub> 2	P4 <sub>1</sub> 22 I422	P4 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 I4 <sub>1</sub> 22	P4 <sub>2</sub> 22	P4 <sub>2</sub> 2 <sub>1</sub> 2
4mm	P4mm P4 <sub>2</sub> mc	P4bm P4 <sub>2</sub> bc	P4 <sub>2</sub> cm I4mm	P4 <sub>2</sub> nm I4cm	P4cc I4 <sub>2</sub> md	P4nc I4 <sub>1</sub> cd	
32m	P32m P432	P32c P32n	P32 <sub>1</sub> m I3m2	P32 <sub>1</sub> c I3c2	P4m2 I32m	P32c I32d	
4/mmm	P4'/mmm P4'/mnm P4 <sub>2</sub> /mbc I4 <sub>1</sub> /amd	P4'mcc P4'nc P4 <sub>2</sub> /mm I4 <sub>1</sub> /acd	P4'/nbm P4 <sub>2</sub> /mmc P4 <sub>2</sub> /nmc	P4'/nnc P4 <sub>2</sub> /mcm P4 <sub>1</sub> /ncm	P4'/mbm P4 <sub>2</sub> /nbc I4 <sub>1</sub> /mmm	P4' <sub>2</sub> nc P4 <sub>2</sub> 'nnc I4' <sub>2</sub> mcm	
Trigonal/ Rombohedral	3	P3	P3 <sub>1</sub>	P3 <sub>2</sub>	R3		
	3	P3	R3				
	32	P312 R32	P321	P3 <sub>1</sub> 12	P3 <sub>1</sub> 21	P3 <sub>2</sub> 12	P3 <sub>2</sub> 21
	3m	P3m1	P31m	P3c1	P31c	R3m	R3c
	3m	P31m	P31c	P3m1	P3c1	R3m	R3c
Hexagonal	6	P6	P6 <sub>1</sub>	P6 <sub>3</sub>	P6 <sub>2</sub>	P6 <sub>4</sub>	P6 <sub>5</sub>
	6	P6					
	6/m	P6'/m	P6 <sub>2</sub> /m				
	622	P622	P6 <sub>2</sub> 22	P6 <sub>3</sub> 22	P6 <sub>2</sub> 22	P6 <sub>2</sub> 22	P6 <sub>2</sub> 22
6mm	P6mm	P6cc	P6 <sub>2</sub> cm	P6 <sub>2</sub> mc			
6m2	P6m2	P6c2	P62m	P62c			
6'/mmm	P6' mmm	P6'mcc	P6 <sub>3</sub> /mcm	P6 <sub>3</sub> /mnc			
Cubico	23	P23	F23	I23	P2 <sub>1</sub> 3	I2 <sub>1</sub> 3	
	m3	Pm3	Pn3	Fm3	Fd3	Im3	Pa3
	32	Ia3 F432	P4 <sub>2</sub> 32	F432	F4 <sub>1</sub> 32	I432	P4 <sub>2</sub> 32
	3m	P4 <sub>2</sub> 32	I4 <sub>1</sub> 32				
	m3m	Pm3m Im3m	Fm3m F43c	I33m Im3m	P33m Pn3m	F43c Im3m	I33m Im3c

## II.4.1 ESTRUCTURA DE LA HIDROXIAPATITA

La hidroxiapatita puede presentarse tanto con celda unitaria hexagonal como monoclinica<sup>[1, 3-5]</sup> La principal diferencia entre los sistemas hexagonal y monoclinico es la ausencia de desorden estadístico en los sitios OH. Se presume que la hidroxiapatita pura se presenta con una celda unitaria monoclinica. Sin embargo la estructura hexagonal, descrita por la formula  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , es mucho más abundante en la naturaleza. Los resultados experimentales muestran que la estructura de la hidroxiapatita del esmalte dental humano presenta un sistema hexagonal (ver tabla II.4)

La hidroxiapatita que pertenece al sistema monoclinico tiene un grupo espacial  $P2_1/b$  (No 14), el cual esta estrechamente relacionado con el sistema hexagonal<sup>[4-5]</sup>. Sus parámetros de red son  $a = 0.942nm$ ,  $b = 2a$ ,  $c = 0.688nm$ , y  $\gamma = 120^\circ$ . La hidroxiapatita con sistema hexagonal<sup>[6-7, 20]</sup> tiene un grupo espacial  $P6_3/m$  (No 176) con parámetros de red  $a = 0.942nm$ ,  $c = 0.688nm$ . En la figura II.7, en donde se muestra el sistema hexagonal de la hidroxiapatita, la zona marcada con linea oscura muestra una celda unitaria en donde se incluye 10 átomos de calcio, 6 grupos de fosfato ( $PO_4$ ) y 2 grupos oxhidrilos (OH). En esta figura los grupos oxhidrilos están ubicados en las esquinas de la celda unitaria. Los diez átomos de calcio están definidos como calcio columnares (Ca I) o calcios en eje de tornillo (Ca II) dependiendo de su medio ambiente: Cuatro de los átomos de calcio ocupan la posición de calcio columnar (Ca I), los otros seis calcios ocupan la posición de eje de tornillo (Ca II), formando los triángulos de calcio alrededor del grupo OH central ubicado a lo largo del eje c. Los 6 grupos  $PO_4$  están ordenados alrededor de los grupos OH ubicados en las esquinas de la celda unitaria (figura I.4)<sup>[21]</sup>.

Tabla II.4 Tarjeta de rayos X de la hidroxiapatita contenida en el ASM. Nótese que esta tarjeta indica el sistema cristalino, el grupo espacial y los parámetros de red de la hidroxiapatita.

9-432 MAJOR CORRECTION

d	2.51	2.13	1.75	1.37	$Ca_5(PO_4)_3(OH)$		$M/2[Ca(OH)_2 \cdot 3Ca_3(PO_4)_2]$		★	
I/I <sub>1</sub>	100	60	60	11	CALCIUM HYDROXIDE Orthorhombic					
					d Å	I/I <sub>1</sub>	hkl	d Å	I/I <sub>1</sub>	hkl
Rad. CuKα	λ 1.5418	Filter	None	Slit 1/4 mm	8.17	12	100	2.543	2	400
Cur. 15°C		Flt. P4020/100*		(CuKα filter)	5.25	6	101	2.070	6	203
Ref. S. J. P. Tech. Serv. & Instr. Div., NBS					4.72	4	112	1.943	17	222
					4.07	10	200	1.930	16	312
Sys. Hexagonal		SG $P6_3/m$	(1-6)		3.54	10	111	1.874	6	320
a 1.942		c 0.688	A	C.G. 176	3.02	4	002	1.809	27	321
α 120°		Z 4	CuKα		2.54	43	010	1.740	12	410
Ref. J. Res. Nat. Bur. Stand.					2.08	18	210	1.716	16	422, 201
					1.84	100	111	1.701	25	004, 411
Id	Ref. D	3.21	10	Ref. C. H. R.	2.978	65	112	1.636	6	106
Ref.					2.920	63	100	1.644	16	322, 222
					2.911	25	222	1.631	4	313
					2.828	6	301	1.587	4	101, 204
					2.379	8	211	1.642	6	420
					2.273	27	310	1.637	6	331
					2.219	4	211	1.616	11	216, 421
					2.169	15	311	1.470	12	*22
					2.134	6	112	1.457	6	510
					2.064	6	112	1.435	7	112, 212

\* See ref. J. Res. Nat. Bur. Stand. A 67: 1001 (1962) for a list of reflections of the orthorhombic form. Sample examined following the procedure indicated by J. Res. Nat. Bur. Stand. A 67: 1001 (1962).

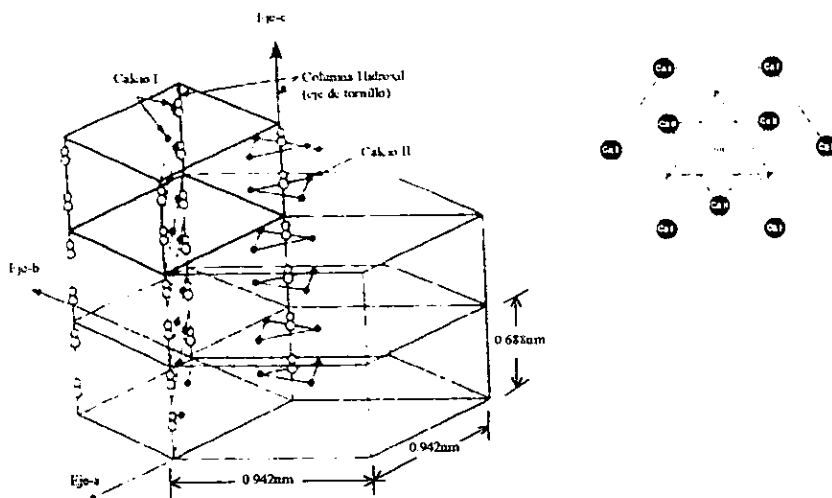


Figura II.7. Estructura cristalina de la celda hexagonal de la hidroxiapatita  
 Composición química.  $Ca_4(I)Ca_6(II)(PO_4)_6(OH)_2$

La parte de la estructura de la hidroxiapatita que tiene gran interés para el esmalte desde el punto de vista de las posiciones que pueden ocupar los elementos de impureza es la región alrededor de los sitios del radical  $OH^{-1}$ , especialmente la que forma los iones  $(Ca)^{+2}$  y  $(PO_4)^{-3}$ , Estos se logran observar en la dirección  $[0001]$ , ver figura II.8<sup>[22]</sup>.

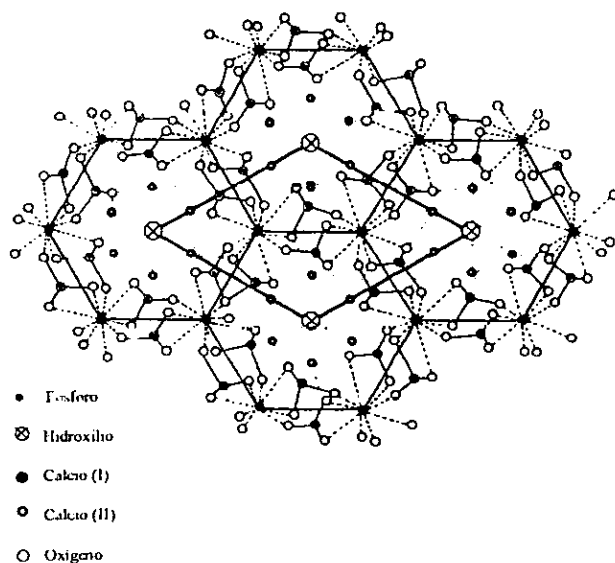


Figura II.8 Estructura atómica de la hidroxiapatita sintética cuando se observa a lo largo de la dirección  $[0001]$  En esta presentación los hidroxilos ocupan los centros de los hexágonos formados por los átomos de calcio.

## II.4.2 CRISTALOGRAFIA DE LA HIDROXIAPATITA

La hidroxiapatita presenta los siguientes parámetros cristalográficos<sup>[7]</sup>

Formula  $\text{Ca}_4(\text{I})\text{Ca}_6(\text{II})(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

Red Hexagonal, con parámetros de red:  $a_1 = a_2 = a_3 = 0.9432 \text{ nm}$ ,  $c = 0.6881 \text{ nm}$  y dos formulas por celda unitaria

Grupo espacial  $P6_3/m$  (No 176)

Posiciones base

Atomo	Coordenadas	Ocupancia
O(1) en 6(h)	0.3272, 0.4837, 1/4	1
O(2) en 6(h)	0.5899, 0.4666, 1/4	1
O(3) en 12(i)	0.3457, 0.2595, 0.0736	1
P en 6(h)	0.3999, 0.3698, 1/4	1
Ca(I) en 4(f)	1/3, 2/3, 0.0010	1
Ca(II) en 6(h)	0.2464, 0.9938, 1/4	1
$\text{O}_\text{H}$ en 4(e)	0.0, 0.0, 0.1930	1/2
H en 4(e)	0.0, 0.0, 0.0617	1/2

La simulación del cristal se realiza con el programa MACTEMPAS<sup>[23]</sup> en donde se introdujeron los datos arriba mencionados. Se obtuvieron los 44 átomos por celda unitaria y sus respectivas posiciones, que en total suman 48 (tabla II 5)

Las posiciones de los átomos de Calcio, Fósforo, Oxígeno e Hidrógeno son presentadas dentro de la celda unitaria hexagonal en las direcciones  $[1\bar{1}00]$  y  $[0001]$  en las figuras II.9 y II.10 respectivamente

NO	ATOMO	X	Y	Z	OCUPANCIA
1	O	0.3272	0.4837	0.2500	1
2	O	0.5163	0.8435	0.2500	1
3	O	0.1565	0.6735	0.2500	1
4	O	0.6728	0.5163	0.7500	1
5	O	0.4837	0.1565	0.7500	1
6	O	0.8435	0.3272	0.7500	1
7	O	0.5899	0.4666	0.2500	1
8	O	0.5334	0.1233	0.2500	1
9	O	0.8767	0.4101	0.2500	1
10	O	0.4101	0.5334	0.7500	1
11	O	0.4666	0.8767	0.7500	1
12	O	0.1233	0.5899	0.7500	1
13	O	0.3457	0.2595	0.0736	1
14	O	0.7405	0.8620	0.0736	1
15	O	0.9138	0.6530	0.0736	1
16	O	0.6543	0.7405	0.5736	1
17	O	0.2595	0.9138	0.5736	1
18	O	0.0862	0.3457	0.5736	1
19	O	0.6530	0.7405	0.9264	1
20	O	0.2595	0.9138	0.9264	1
21	O	0.8620	0.3457	0.9264	1
22	O	0.3457	0.2595	0.4264	1
23	O	0.7405	0.0862	0.4264	1
24	O	0.9168	0.6543	0.4264	1
25	O	0.0000	0.0000	0.1930	0.5

NO	ATOMO	X	Y	Z	OCUPANCIA
26	O	0.0000	0.0000	0.6930	0.5
27	O	0.0000	0.0000	0.8070	0.5
28	O	0.0000	0.0000	0.3070	0.5
29	P	0.3999	0.3698	0.2500	1
30	P	0.6302	0.0301	0.2500	1
31	P	0.9699	0.6001	0.2500	1
32	P	0.6001	0.6302	0.7500	1
33	P	0.3698	0.9699	0.7500	1
34	P	0.0301	0.3999	0.7500	1
35	Ca	0.2464	0.9938	0.2500	1
36	Ca	0.0062	0.2526	0.2500	1
37	Ca	0.7474	0.7536	0.2500	1
38	Ca	0.7536	0.0062	0.7500	1
39	Ca	0.9938	0.7474	0.7500	1
40	Ca	0.2526	0.2464	0.7500	1
41	Ca	0.3333	0.6666	0.0010	1
42	Ca	0.6666	0.3333	0.5010	1
43	Ca	0.6666	0.3333	0.9990	1
44	Ca	0.3333	0.6666	0.4990	1
45	H	0.0000	0.0000	0.0617	0.5
46	H	0.0000	0.0000	0.5617	0.5
47	H	0.0000	0.0000	0.9383	0.5
48	H	0.0000	0.0000	0.4383	0.5

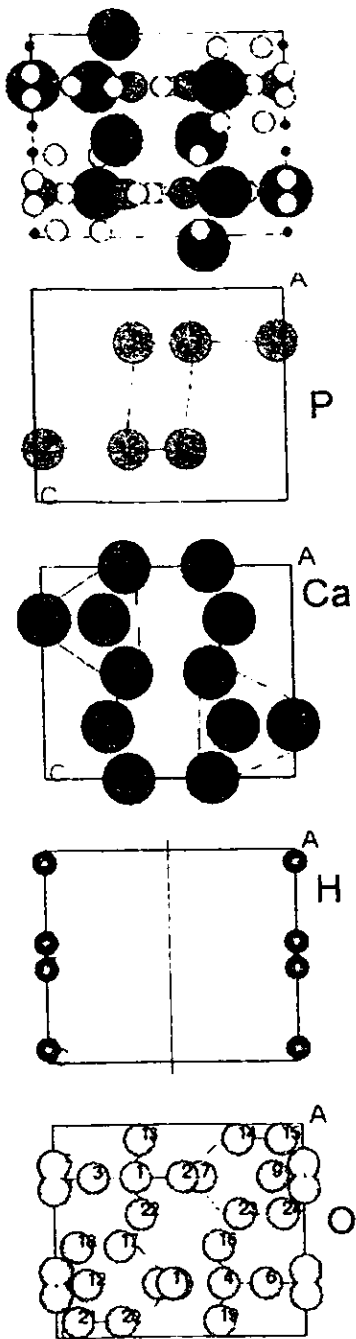


Figura 11.9. Celda unitaria simulada de la hidroxiapatita en la dirección  $[10\bar{1}0]$ . Además se muestra por separado la posición de cada átomo en la celda unitaria

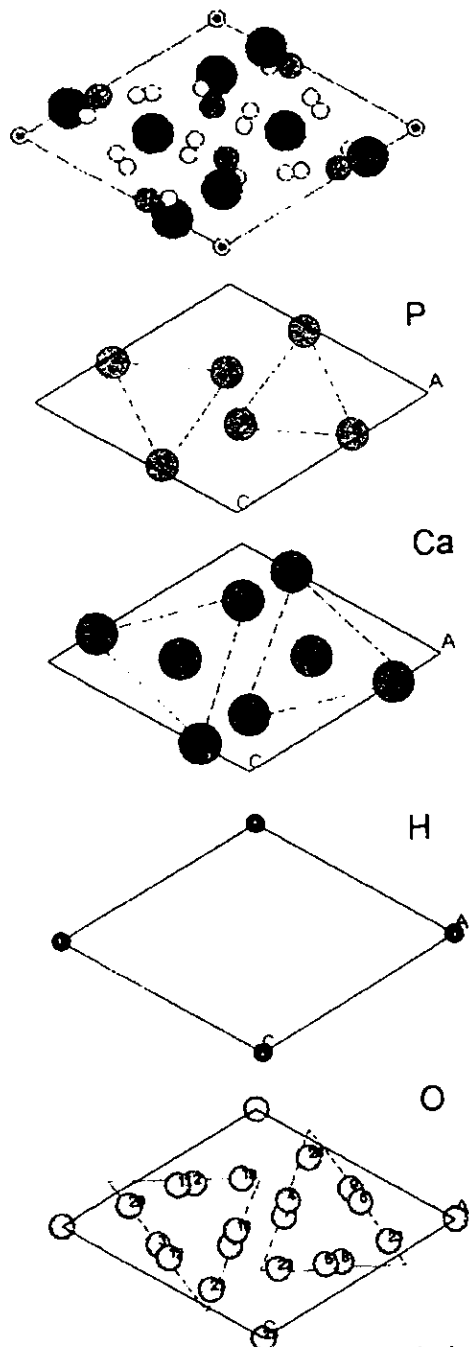


Figura 11.10. Celda unitaria simulada de la hidroxiapatita en la dirección  $[0001]$ . Además se muestra por separado la posición de cada átomo en la celda unitaria

## II.4.3 USO DE LAS TABLAS INTERNACIONALES EN LA HIDROXIAPATITA

En esta sección se dará una breve introducción al uso de las tablas internacionales de cristalografía<sup>[23]</sup>. Para esto se hará uso de la tabla correspondiente a la hidroxiapatita (No 176) mostrada en la figura II.11 por ser aquella que describe su cristalografía.

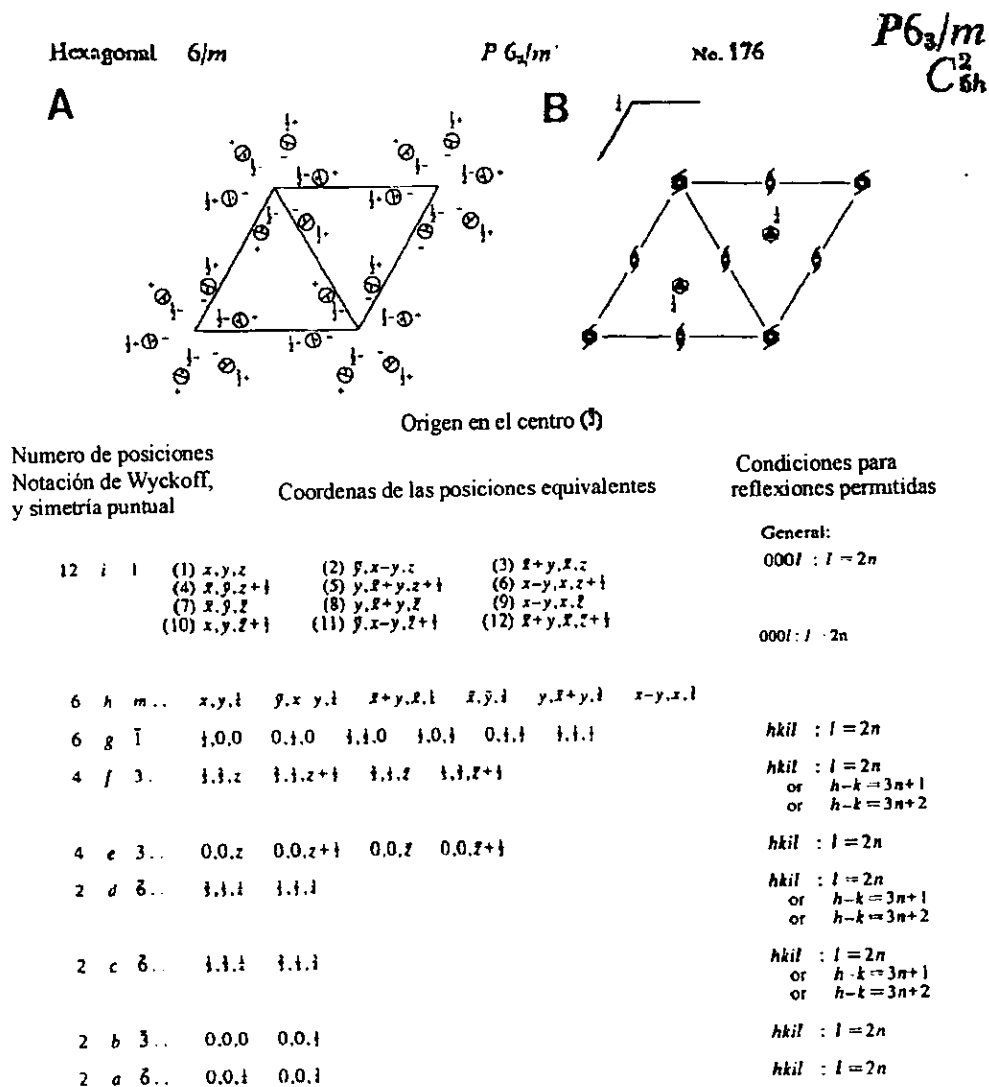


Figura II.11. Representación del grupo espacial  $P6_3/m$  correspondiente a la tabla internacional cristalográfica No. 176. Los diagramas A) y B) corresponden a la dirección  $[0001]$ .



En la primera fila de la figura II.11 se encuentran símbolos que denotan clasificación así como elementos característicos del sistema cristalino; tales símbolos son descritos a continuación:

- Sistema cristalino: Hexagonal.
- Grupo puntual:  $6/m$
- Grupo espacial, notación Hermann-Mauguin  $P6_3/m$
- Grupo espacial, notación Schoenflies  $C^2_{6h}$
- No del grupo espacial: 176

Hay dos tipos de diagramas de grupo espacial. La que describe la representación gráfica de la celda unitaria de la órbita genérica del grupo espacial, e indica las alturas de los átomos por arriba y abajo de la hoja (ver figura II.11a) y la que da a conocer el arreglo de los elementos de simetría de la celda unitaria mediante símbolos gráficos (ver en la figura II.11b). En la figura II.12a se describe la simetría dada por tales símbolos gráficos y es mostrada en la figura II.12b para el caso de dos dimensiones, por lo que solamente aparecerán algunas de las simetrías (mostradas en la tabla II.6) que generen al grupo espacial. Por ejemplo la simetría  $6_3$  estará presente, según la figura II.12, alrededor del OH. Pero si es observada en 2D sólo aparecerá la simetría rotacional de orden 6 descrita por el Ca(II) y P (figura II.12b). Sin embargo podemos observar la operación de roto-traslación de algunos de los átomos vistos en la dirección  $[10\bar{1}0]$  (figura II.9); en donde, por ejemplo, el Ca(II) alrededor del OH proyecta una traslación:  $t = 1/2P$  (figura II.7), por lo tanto se puede decir que el Ca(II) describe una simetría  $6_3$ .

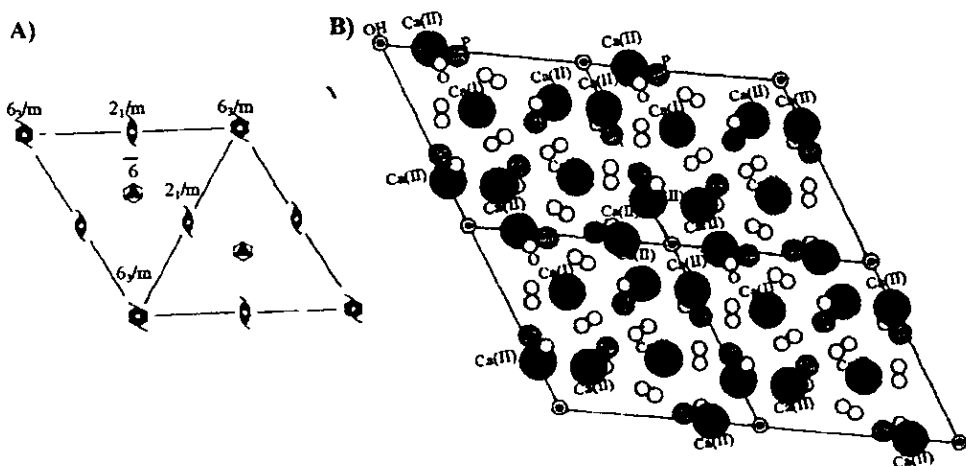


Figura II.12 A) Diagrama gráfico mostrando los elementos de simetría  
B) Celdas simuladas mostrando sus simetrías en el plano

En la figura II.11 se encuentran 5 columnas. Las tres primeras columnas se da el número de posiciones equivalentes por celda unitaria, su correspondiente notación de Wyckoff (proveniente de un código esquemático el cual comienza con la letra "a" que es asignada a la última posición, y continua de forma ascendente en orden alfabético) y su simetría puntual. La cuarta columna describe las posiciones de los átomos mediante coordenadas cartesianas. Finalmente, la quinta columna da las condiciones de la difracción y permite conocer las reglas de selección mediante las reflexiones permitidas. Los patrones de difracción electrónica experimentales de la hidroxiapatita presentan reflexiones  $hkl$  con  $l \neq 2n + 1$ , que según la tabla II.11 no deberían ocurrir. Estas son llamadas "reflexiones" prohibidas (ver sección III.8).

# III. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

La microscopía electrónica es una técnica que hace uso del microscopio electrónico como herramienta fundamental para la investigación, principalmente en el área de la microestructura de los materiales. Se necesita un alto nivel de destreza, no sólo para preparar las muestras y alinear adecuadamente el microscopio, sino para interpretar las imágenes obtenidas. En esta sección se describirá brevemente el diseño del microscopio electrónico y los parámetros teóricos que se utilizan en la descripción de las imágenes, y patrones de difracción que se obtienen durante el análisis de una muestra. Se pondrá mayor énfasis a la teoría de la difracción.

## III.1 EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN (MET).

Los procesos físicos<sup>[24-25]</sup> en los que se basa el diseño del microscopio electrónico y sus componentes son los mismos que el de un microscopio óptico: ambos tienen lentes condensadoras, objetivas, intermedias y proyectoras. Su principal diferencia estriba en el sistema de iluminación: el primero usa electrones y el óptico luz visible. Tal condición determina el tipo de lente, para el microscopio óptico son de vidrio mientras que para el microscopio electrónico son bobinas. En la figura III 1 se presenta esquemáticamente los componentes del microscopio óptico como el electrónico.

Cuando el haz de electrones interactúa con la muestra se producen varios tipos de señales, las que nos permitirán hacer la caracterización estructural y química. Entre estas señales se encuentran<sup>[25]</sup>.

- Electrones retrodispersados y secundarios, éstos nos darán información sobre la superficie de la muestra, teniendo así una imagen topográfica.
- Electrones absorbidos, nos darán información sobre la conductividad de la muestra.
- Electrones Auger y rayos X característicos, los cuales dependen de la composición química de la muestra, permitiéndonos hacer por lo tanto, un análisis químico de ella.
- Electrones transmitidos y difractados, éstos atraviesan la muestra y son usados por la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en un microscopio electrónico.

El microscopio electrónico de transmisión es el único instrumento donde se pueden obtener patrones de difracción, imágenes y espectros energéticos, sin cambiar de fuente de radiación

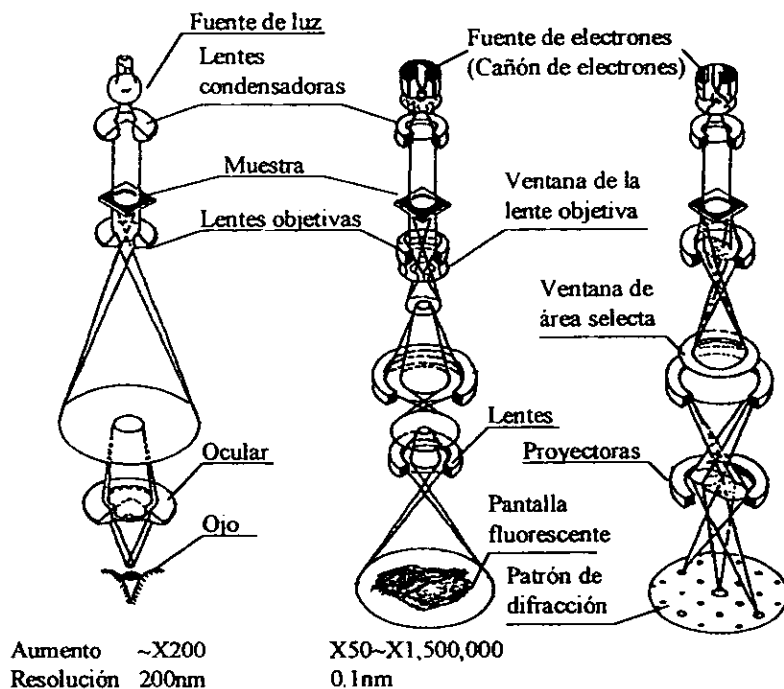


Figura III.1. Esquematización de los componentes del microscopio óptico y electrónico. El microscopio electrónico se muestra en el modo de operación "imagen" y "patrón de difracción".

## III.2 DISEÑO DEL MET

El microscopio electrónico de transmisión (MET)<sup>[24-25]</sup> está conformado fundamentalmente de un cañón de electrones, lentes condensadoras, lentes objetivas y lentes proyectoras. El MET consiste de una columna cilíndrica que está a un vacío de al menos  $10^{-7}$  Torr (Torr = 1 mm de Hg) para evitar el frenado de los electrones, así como para darle mayor tiempo de vida al filamento. En la parte superior del cilindro se encuentra el cañón electrónico, la única lente electrostática. Tal diseño hace posible la producción del haz electrónico (ver figura III 2). los electrones emitidos termiónicamente son producidos por el filamento que sirve como uno de los electrodos (cátodo) de la lente, el otro electrodo (llamado selector, ánodo) es un capuchón metálico con una abertura central; si tal arreglo es

elevado a un potencial 100 veces más negativo que el filamento se producirá el efecto de enfoque y ayudará a la homogeneidad del flujo emitido. La figura III.3 se muestra un esquema sobre la acción de las lentes condensadoras. La apertura  $A_1$  impide el exceso de electrones en la columna y la primera lente  $C_1$  controla el tamaño del haz (spot size). La apertura  $A_2$  es la que determina el cono de electrones que formará el haz definitivo y la lente  $C_2$  sirve para enfocar el haz obtenido de la apertura  $A_2$  a la lente objetiva, la cual será empleada para obtener un haz enfocado en un punto de la muestra. El enfoque y la amplificación se realizan al variar la corriente de las bobinas constituyente de las lentes electromagnéticas.

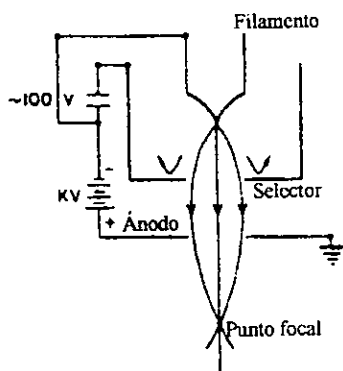


Figura III.2. Esquema del cañón electrónico.

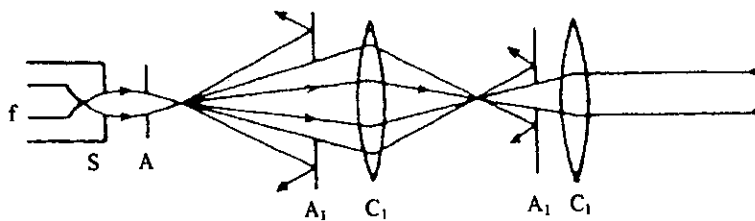


Figura III.3. Esquema del sistema de lentes condensadoras acoplado al cañón electrónico

### III.3 FORMACIÓN DE IMÁGENES EN EL MET

El microscopio de transmisión<sup>[25]</sup> se puede operar de tal manera que produzca un patrón de difracción o una imagen del área iluminada. En la figura III.4 se muestra esquemáticamente la trayectoria seguida de los electrones en el MET para formar la imagen y el patrón de difracción respectivamente. Los fenómenos esenciales que permiten realizar tal imagen y patrón se producen en la lente objetiva. Los haces transmitido y difractado por separado forman en el plano focal de la lente el patrón de difracción. Más adelante se reunirán en el plano imagen de la lente para formar una imagen real.

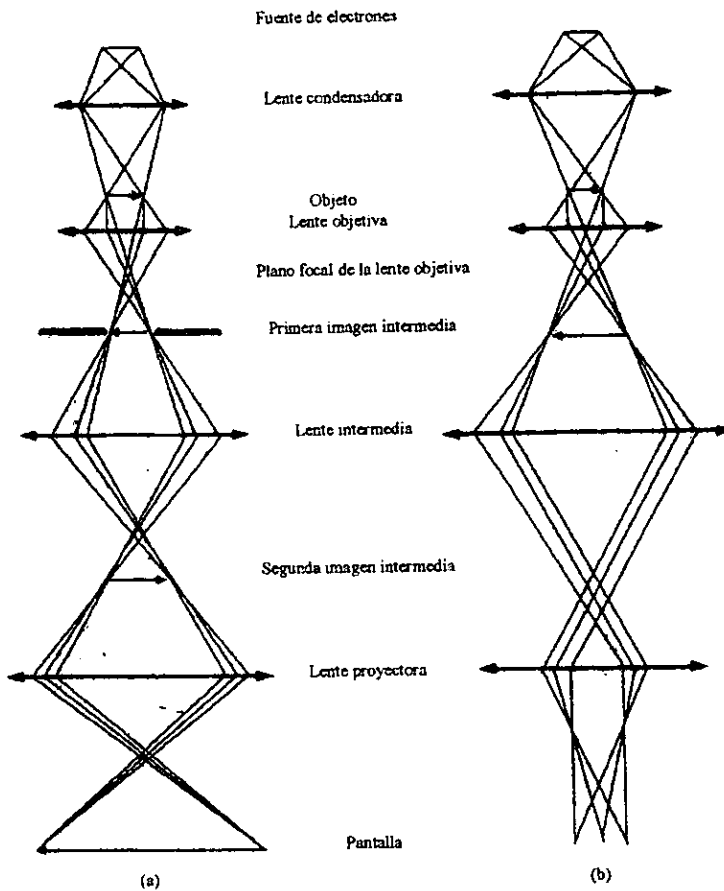


Figura III.4. Trayectoria de los electrones en el microscopio electrónico de transmisión: a) imagen, b) difracción.

Los haces que usa la lente objetiva (figura III.4) para formar la imagen de la muestra en el MET portan información sobre las características estructurales de ésta. La imagen se obtiene de la siguiente manera. Una vez que los electrones dejan la lente objetiva se enfoca el plano-imagen, esto se logra colocando la apertura de lente objetiva (en el plano focal objetivo), así sólo se permite pasar un solo haz. Si se deja pasar el transmitido se dice que se observa una imagen de *campo claro*, por otro lado, si se deja pasar uno de los haces difractados se formara una imagen de *campo oscuro*. En imagen de campo oscuro sólo la región de donde proviene el haz difractado seleccionado se mostrará brillante y el resto de la imagen será oscura. La amplificación de la imagen real formada detrás del objetivo (primera imagen intermedia) se lleva a cabo por las lentes intermedias y proyectoras. Una pantalla fluorescente o placa fotográfica se coloca en el plano imagen de la lente proyectora de manera que si existen diferencias en el número de electrones que llegan a cada punto se registran las diferencias correspondientes de la luz emitida por la pantalla. La pantalla tiene una substancia sensible a electrones (sulfuro de zinc) que al interactuar con los electrones emite luz visible.

Si se enfoca el plano focal de la lente objetiva, se observa un arreglo de los haces difractados y transmitidos (ver figura III.7). Este arreglo recibe el nombre de *patrón de difracción*. El aspecto geométrico será característico de la muestra, por lo que su análisis nos permitirá hacer el estudio de la estructura atómica de ésta. La apertura localizada en el plano imagen de la lente objetiva se conoce como *apertura de área selecta*, la cual nos permitirá seleccionar con alta precisión al área de donde proviene el patrón de difracción.

### III.4 DIFRACCIÓN ELECTRÓNICA

Tanto Von Laue como W. L. Bragg<sup>1141</sup> determinaron las condiciones necesarias para la difracción aunque por enfoques distintos. Estas condiciones planteadas sólo dan las direcciones de los haces, no las intensidades. W. L. Bragg considero al cristal como formado por planos de átomos espaciados por una distancia  $d$ . En la figura II.5 se muestra tal situación. El haz primario (de longitud de onda  $\lambda$ ) incide con un ángulo  $\theta$  sobre estos planos. La interferencia constructiva ocurre cuando la diferencia entre las trayectorias recorridas por 2 rayos reflejados en los planos de la red es un múltiplo entero de la longitud de onda. En la figura, esta diferencia es de  $2x$ , y la relación que guarda  $x$  con respecto a  $d$  es  $\text{sen}\theta = x/d$ . Esto implica que  $2x = n\lambda$ , por lo que la ecuación de Bragg es:

$$n\lambda = 2d \text{sen}\theta$$

El entero  $n$  se conoce como el orden de la reflexión correspondiente. La ley de Bragg es una consecuencia de la periodicidad de la red asociada al cristal: da información sobre su red Bravais pero no sobre su decoración atómica. Para tomar en cuenta la decoración atómica de la red es necesario un análisis más profundo que relacione ésta con las intensidades observadas.

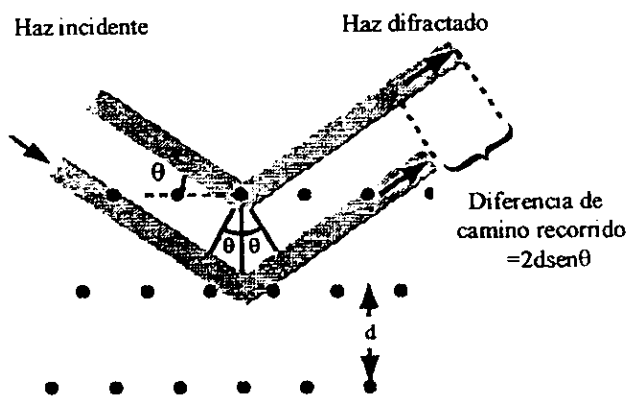


Figura II.5. Arreglo geométrico para obtener la ecuación de la ley de Bragg.



### III.5 LA RED RECÍPROCA

Con el objeto de estudiar estructuras cristalinas por medio de la interpretación de los patrones difracción, se ha desarrollado el concepto matemático de espacio recíproco, el cual se conocía ya en álgebra lineal como espacio dual. Consideremos una red de Bravais  $I$  generada por el conjunto  $\{a_1, a_2, a_3\}$  entonces es posible representar cualesquier vector en la red por:

$$R = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 \quad (III.1)$$

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  $a_1^*, a_2^*, a_3^*$  y los enteros  $h, k, l$ , tal que:

$$g = h a_1^* + k a_2^* + l a_3^* \quad (III.2)$$

El conjunto  $a_1^*, a_2^*, a_3^*$  constituye la base de una red recíproca para el conjunto  $a_1, a_2, a_3$  si se cumple que:  $a_i^* \cdot a_j = 2\pi \delta_{ij}$

Los vectores  $g$  son los vectores de onda de las ondas que se pueden propagar con la periodicidad de la red  $I$ . En tres dimensiones, existe una relación sencilla entre los vectores de una red y su recíproca:

$$a_1^* = 2\pi(a_2 \times a_3)/V \quad a_2^* = 2\pi(a_3 \times a_1)/V \quad a_3^* = 2\pi(a_1 \times a_2)/V \quad (III.3)$$

donde  $V = a_1 \cdot (a_2 \times a_3)$  es el volumen de la celda unitaria. A toda estructura cristalina se le asocian dos redes: la red de Bravais y la red recíproca. Ambas están relacionadas por las definiciones (III.3). Los vectores en la red real o directa tienen dimensiones de [longitud] y en la red recíproca de [1/longitud].

Dos propiedades fundamentales de la red recíproca se mencionan a continuación:

- Todo vector  $g$  de la 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  $h, k, l$ .
- El módulo de un vector  $g_{hkl}$  de la red recíproca es inversamente proporcional a la distancia interplanar  $d_{hkl}$ .

### III.6 ESFERA DE EWALD

Si  $K_0$  es el vector de onda del haz de electrones que incide sobre uno de los puntos de la red y  $K$  el haz dispersado, la condición para que exista interferencia constructiva, conocida como condición de Laue, es<sup>[14, 25]</sup>:

$$K - K_0 = g \tag{III.4}$$

Donde  $g$  es un vector de la red recíproca. El patrón de difracción es una "sección" del espacio recíproco. La construcción de Ewald explica de una manera elegante y sencilla esta situación (Figura III.6). Si  $K_0$  y  $K$  son, respectivamente, las direcciones incidente y la dispersada, los vectores  $g$  que satisfacen la condición de Laue (ecuación III.4), se encuentran sobre la esfera de Ewald de radio  $k (= 1/\lambda)$ . La regla para saber las direcciones de los haces difractados se reduce, entonces, a buscar la intersección de la esfera de Ewald con la red recíproca. En difracción de electrones  $\lambda = 0.005\text{Å}$ , por lo que la curvatura de la esfera de Ewald es muy pequeña (prácticamente un plano) y se pueden registrar un conjunto grande de reflexiones que pertenecen a un plano de la red recíproca (Figura III.6).

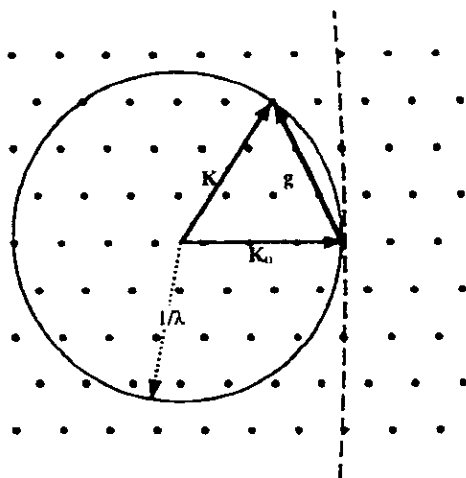


Figura II.6. Construcción de la esfera de Ewald en el espacio recíproco.

### III.7 FACTOR DE ESTRUCTURA ATÓMICA

De un patrón de difracción de electrones, o de rayos X, y con ayuda de las tablas de rayos X y con las llamadas reglas de selección, se puede inferir sin ambigüedad la red recíproca. Para describir la estructura del cristal queda por determinar la decoración atómica de la red

Para determinar la densidad electrónica dentro de la celda, con lo cual se tendrán las posiciones de los átomos, es necesario un análisis más profundo para determinar la intensidad dispersada por la decoración atómica. Consideremos un material en cuyo interior la densidad electrónica,  $\rho(\mathbf{r})$ , puede definirse en función de un vector de posición  $\mathbf{r}$ , que define la localización de un elemento de volumen  $dV$ . Si un haz de rayos X, de longitud de onda  $\lambda$  e intensidad  $I_0$ , incide sobre el material, cada elemento de volumen  $dV$  dispersará una cantidad de radiación que dependerá de la densidad electrónica. Una forma de describir la eficiencia con que un átomo puede dispersar está definida por el factor de dispersión atómica  $f$  el cual viene dado por la siguiente expresión

$$f = \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{(2\pi i)\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{III.5})$$

Si para la reflexión ( $hkl$ ) se representa la relación de la amplitud de radiación que dispersa toda la celda unitaria, en función a la que dispersa un electrón se obtiene  $F(hkl)$ :<sup>[26]</sup>

$$F(hkl) = \sum_j f_j e^{(2\pi i)\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_j} \quad (\text{III.6})$$

En este caso,  $f_j$  es el factor de dispersión para el  $j$ ésimo átomo de la celda unitaria y  $(2\pi)\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}$  se relaciona con la diferencia de fase entre la radiación dispersada en el origen y la dispersada del  $j$ ésimo átomo de la celda unitaria. La suma se obtiene tomando en cuenta todos los átomos que pertenecen a la celda unitaria. El vector  $\mathbf{r}_j$  va desde el origen hasta el  $j$ ésimo átomo de la celda unitaria y  $\mathbf{K}$  es un vector de la red recíproca. Estos pueden expresarse como:

$$\mathbf{r}_j = x_j\mathbf{a} + y_j\mathbf{b} + z_j\mathbf{c} \quad \text{y} \quad \mathbf{K} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

donde  $(x_j, y_j, z_j)$  son las coordenadas de posición fraccionales del  $j$ ésimo átomo y  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  y  $\mathbf{c}^*$  son vectores de la red recíproca. Así que:

$$\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_j = hx_j + ky_j + lz_j$$

Por lo que la ecuación III.6 se convierte en

$$F(hkl) = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (\text{III.7})$$

$F(hkl)$  recibe el nombre de *factor de estructura atómica* debido a que proporciona información de cómo y en que magnitud ocurre la interferencia de ondas dispersadas por  $n$  átomos que ocupan posiciones  $\mathbf{r}_j$  dentro de una celda cristalina unitaria. La importancia de esta función es evidente si se toma en cuenta que, en el experimento de difracción, la intensidad de el pico de Bragg en la posición  $\mathbf{K}$  es proporcional a  $\|F(\mathbf{K})\|^2$ , esto es:

$$I(\mathbf{K}) \sim \|F(\mathbf{K})\|^2 = F(\mathbf{K})F^*(\mathbf{K})$$

De un experimento de difracción obtenemos  $\|F(\mathbf{K})\|^2$  pero se necesita  $F(\mathbf{K})$  para calcular  $\rho(\mathbf{r})$  ya que  $\rho(\mathbf{r}) = \sum F(\mathbf{K})e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$

Al obtener  $\|F(\mathbf{K})\|^2$  se pierde información dado que  $F(\mathbf{K})$  es compleja; esto se conoce como *el problema de las fases en cristalografía*. Para determinar la estructura atómica es preciso hallar estas fases y hasta la fecha no existe un procedimiento general. Existen varios métodos de recuperación de fases pero ninguno de ellos es "el mejor".

De la ecuación III.7 se observa que para cada celda unitaria, existe un conjunto de planos (hkl) tales que  $\sum_i e^{2\pi i(hx_i+ky_i+lz_i)}$  sea cero. Por lo tanto, estos planos no producen haz difractados (ausencias sistemáticas), y se dice que cumplen la condición de extinción. En la tabla III.1<sup>[27]</sup> se muestran ejemplos de las condiciones bajo las cuales se cumple la condición de extinción para algunos tipos de cristal.

TABLA III.1. Ejemplos de reglas de selección para diferentes estructuras cristalinas.		
Tipo de cristal	Valores (hkl)	F
Cúbica primitiva	Todos los h, k, l	f (1 átomo por celda)
Cúbica centrada en el cuerpo	(h+k+l) par (h+k+l) impar	2f (2 átomos por celda) 0
Cúbica centrada en las caras	h, k, l todos pares o todos nones. h, k, l mezcla de pares y nones	4f (4 átomos por celda) 0
Cúbica centrada en las bases	h, k, l todos pares o todos nones	2f (2 átomos por celda)
Hexagonal compacta	h+2k = 3n, l non h+2k = 3n, l par h+2k = 3n ± 1, l non h+2k = 3n ± 1, l par	0 2f (3) <sup>1/2</sup> f f

### III.8 REFLEXIONES PROHIBIDAS

Ciertas reflexiones no deben de presentarse en el patrón de difracción ya que son siempre prohibidas en algunas estructuras debido a que tienen un factor de estructura nulo. Sin embargo, en algunos casos tales reflexiones pueden estar presentes en un patrón de difracción electrónica debido a eventos de dispersión dinámica, por lo que éstas son conocidas como *reflexiones cinemáticas prohibidas*<sup>127</sup>. En la figura III.7 se muestra un patrón de difracción de la hidroxiapatita en la dirección  $[10\bar{1}0]$ , cuya estructura correspondería a la tabla cristalográfica No 176 (discutida en la sección II.4.2). De acuerdo a las reglas de selección, la reflexión 0001 debería estar ausente, lo cual no ocurre (figura III.7). En sección V.4.4 se aborda este tema y se dan algunas justificaciones del origen de tales reflexiones prohibidas.

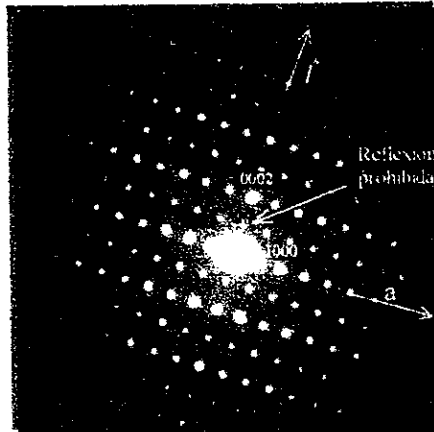


Figura III.7. Patrón de difracción de hidroxiapatite en  $[10\bar{1}0]$ , mostrando reflexiones prohibidas  $(000l)$ ,  $l=2n+1$ .

# IV. TEORÍA DEL CONTRASTE POR DIFRACCIÓN

El contraste que presentan las imágenes de microscopía electrónica depende fuertemente de las condiciones de difracción al incidir el haz electrónico en la muestra. En esta sección se comentarán las condiciones teóricas que se deben de satisfacer para interpretar en forma directa los contrastes observados en las micrografías. También tales teorías permitirán definir los parámetros importantes en el campo de la difracción.

## IV.1 TEORÍA CINEMÁTICA

La función de onda ( $\Psi$ ) de un electrón incidente que se mueve dentro del cristal depende del estado dinámico del electrón<sup>[23]</sup>. El estado dinámico está caracterizado por las fuerzas que actúan sobre éste y por la energía total del mismo. Si las fuerzas que actúan sobre el electrón son conservativas, la energía potencial  $E_p(\mathbf{r})$  del electrón determina su movimiento; por tanto  $E_p(\mathbf{r}) = eV(\mathbf{r})$ , donde  $V(\mathbf{r})$  es el potencial que representa al cristal y  $e$  es la carga del electrón. La energía total del electrón viene dada por:

$$eE = p^2/2m + eV(\mathbf{r}) \quad (\text{IV.1})$$

donde  $m$  es la masa del electrón.  $\Psi$  está generada por la ecuación de Schrödinger, de donde se puede obtener<sup>[24]</sup>:

$$\left[ \left( \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \right) \nabla^2 + eV(\mathbf{r}) \right] \Psi = -eE\Psi \quad (\text{IV.2})$$

donde  $\hbar$  es la constante de Planck. Si el cristal es perfectamente periódico, y si se considera solamente el fenómeno de reflexión, entonces la ecuación de Schrödinger, es reescrita como:

$$\nabla^2 \Psi + 4\pi^2 \mathbf{K}^2 \Psi = -4\pi^2 U(\mathbf{r}) \Psi \quad (\text{IV.3})$$

con  $U(\mathbf{r}) = \frac{2m_e}{\hbar^2} \sum_g V_g e^{i2\pi \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}}$ , donde  $\mathbf{K}_0 = 1/\lambda$  es el vector de onda del haz incidente y  $\mathbf{g}$  es un vector de la red recíproca.  $U(\mathbf{r})$  es el potencial producido por el cristal, que describe que tan "fuerte" es la difracción ya que cada uno de los coeficientes de Fourier ( $V_g$ ) es responsable de la reflexión por una familia de planos,  $\{hkl\}$ .

Considerando la aproximación de Born en la cual

- i) Un electrón no puede ser dispersado más de una sola vez, es decir, no existe interacción dinámica entre los haces.
- ii) Se puede ignorar la disminución en la intensidad del haz incidente a su paso a través del cristal
- iii) Se desprecian eventos inelásticos.

Se encuentra:  $\Psi = \Psi_0 + \sum \Psi_g$

donde  $\Psi_g$  representa la función de onda del haz difractado y  $\Psi_0$  el haz transmitido la cual obedece la siguiente relación,  $\Psi_0 = e^{2\pi i \mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{r}}$  que representa la función de onda para un electrón libre. Si esta función no

es influenciada por el potencial perturbativo al interaccionar con el cristal, entonces tendremos,  $\Psi_0$

Para simplificar el problema se considera sólo el haz transmitido y uno de las haces difractados, es decir, la llamada "condición de dos haces" En este caso se tiene

$$\Psi \simeq \Psi_0 + \Psi_g$$

$$\Psi_g \text{ tiene la forma: } \Psi_g = \phi_g e^{2\pi i(\mathbf{K}_0 + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}} \quad (\text{IV.4})$$

donde  $\phi_g$  es la amplitud del haz difractado y  $\mathbf{K} = \mathbf{K}_0 + \mathbf{g}$  representa la condición de difracción.

La transformada de Fourier de  $A(\sigma)$  es:  $\phi_g(r) = \int A(\sigma) e^{2\pi i \sigma \cdot r} d^3 \sigma$

$$\text{Entonces } \Psi_g = \int A(\sigma) e^{2\pi i(\mathbf{K}_0 + \mathbf{g} + \sigma) \cdot \mathbf{r}} d^3 \sigma \quad (\text{IV.5})$$

cuyo significado es: el haz difractado es el resultado de la superposición de muchas ondas planas con vectores de onda  $(\mathbf{K}_0 + \mathbf{g} + \sigma)$  y amplitudes  $A(\sigma)$ . Para determinar estos valores se tiene que:

i) Determinar un sistema de coordenadas. Se escoge un sistema de coordenadas con el eje  $z$  perpendicular a la superficie de incidencia ( $z$  creciendo en la dirección de propagación del haz) y el eje  $x$  en la dirección dada por la proyección de  $\mathbf{g}$  con origen en inicio del vector  $\mathbf{K}_0$ , ver figura IV.1.

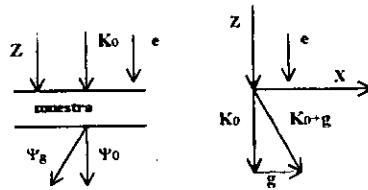


Figura IV.1 Construcción del sistema de coordenadas, con eje  $z$  perpendicular a la superficie y eje  $x$  en la dirección  $(\mathbf{K}_0 + \mathbf{g}) \text{sen} \theta_B$

ii) Considerar la desviación a la condición de Bragg  $S_g$ , (ver fig. V.17) cuya expresión es:

$$S_g = \frac{|\mathbf{K}_0|^2 - |\mathbf{K}_0 + \mathbf{g}|^2}{2|\mathbf{K}_0 + \mathbf{g}| \cos \alpha}$$

Este parámetro tiene gran importancia en la intensidad del haz difractado.

iii) Considerar que la muestra observada es homogénea, por lo que podemos escoger el origen en cualquier punto de la superficie, y por tanto,  $\phi_g$  no depende del eje  $x$  (para la construcción dada en la figura IV.1).

De manera que, a final de cuentas, el desarrollo de Fourier de  $\Psi_g$  sólo tiene dos términos; o sea que el haz difractado dentro del cristal sólo está formado por dos ondas planas, que tienden a colapsarse en una sola en la superficie interior del cristal. Estas ondas planas tienen como vectores de ondas:  $\mathbf{K}_0 + \mathbf{g} + S_g \mathbf{e}_z$  y  $\mathbf{K}_0 + \mathbf{g}$  respectivamente, además tienen amplitudes que son opuestas

$$A(\sigma) = A \delta(\sigma - S_g \mathbf{e}_z) - A \delta(\sigma), \quad \text{donde } A = \frac{e^{i\pi \xi_g z}}{2S_g \xi_g}$$

donde  $\mathbf{e}$ , es un vector unitario a lo largo de  $z$ ,  $\delta$  es la función de Dirac y el parámetro  $\xi_g$  es conocido como la distancia de extinción que tiene dimensiones del recíproco de longitud

Por lo tanto, a partir de la ecuación IV.5, la intensidad del haz difractado que emerge de la superficie inferior del cristal de espesor "d" es:

$$I_g = |\phi_g|^2 = \frac{\sin^2(\pi S_g d)}{(S_g \xi_g)^2} \quad (IV.6)$$

Este resultado es válido sólo si  $I_g \ll 1$  ya que se ha supuesto que el haz transmitido no se reduce apreciablemente. En la figura IV.2 se muestra la curva de la intensidad del haz difractado como función del espesor, en donde se observa que  $I_g$  se anula cuando  $d=n/S_g$ , con n entero, y es máxima si  $d=(n+1/2)/S_g$  con valor  $I_{g,max} = 1/(S_g \xi_g)^2$ . La curva para el caso de la variación de intensidad del haz difractado como función de la desviación a la condición de Bragg a espesor del cristal constante se muestra en la figura IV.3. En esta figura observamos que la intensidad está alrededor de la condición de Bragg ( $S_g = 0$ ).

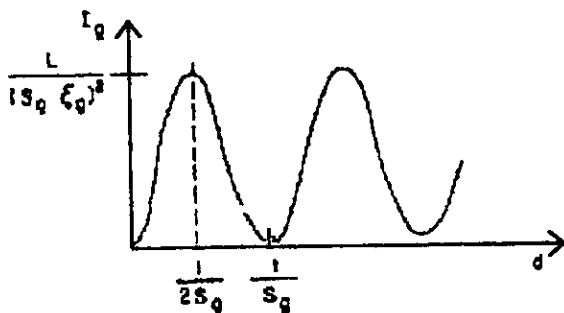


Figura IV.2. Variación de la intensidad del haz difractado como función del espesor del cristal en condición cinemática

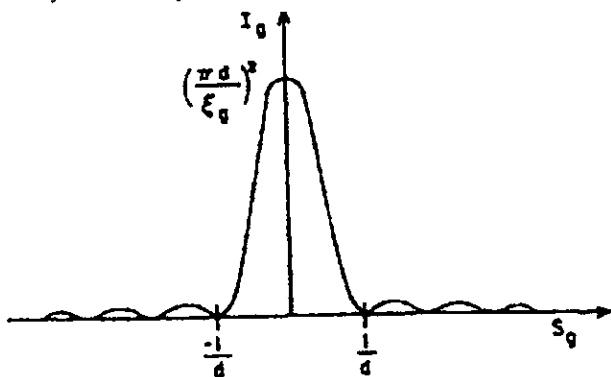


Figura IV.3. Variación de la intensidad del haz difractado como función de la desviación a la condición de Bragg en condición cinemática.

La falla más importante de la teoría cinemática se da cuando  $S_g = 0$ , en donde la intensidad la intensidad del haz difractado resulta ser:

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

Este resultado no es admisible cuando  $d > \xi_g$  ya que daría una intensidad mayor que la incidente. Para que



el resultado cinemático sea válido es necesario, por lo tanto, observar cristales extremadamente delgados ( $\approx 10\text{nm}$ ) Sin embargo, si se tiene  $S_g \xi_{g,0} \gg 1$  en la ecuación IV 6 se cumple la condición cinemática aunque  $d$  sea mayor

Conclusión la teoría cinemática es aplicable cuando

- i) La muestra es lo suficientemente delgada como para evitar la formación de un haz difractado importante
- ii) Observamos el cristal lejos de la condición de Bragg ( $|S_g| \gg 0$ )

## IV.2 TEORÍA DINÁMICA EN CONDICIÓN DE DOS HACES

Diversas formulaciones<sup>[29]</sup> de la teoría dinámica de la difracción de electrones se han desarrollado para poder explicar la interacción dinámica entre los haces. Entre ellas están la que considera a esta teoría como un sistema de ecuaciones diferenciales y aquella que la considera como un problema de eigenvalores. Aunque ambos enfoques son equivalentes, en este trabajo se tratará el primer caso, el cual fue desarrollado inicialmente por Howie y Whelan <sup>[30, 24]</sup>

Al considerar la condición de dos haces y la interacción entre ellos, el objetivo será conocer la función de onda e intensidad de cada haz. La ecuación que se tiene que resolver en este caso, es también la ecuación de Schrodinger

$$\nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) + 4\pi^2 \mathbf{K}_0^2 \Psi - 4\pi^2 U(\mathbf{r}) \Psi \quad (\text{IV.3})$$

Se busca una solución que contenga todos los haces difractados. Basándose en el teorema de Bloch se puede escribir una solución a la ecuación (IV 3) del tipo

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} e^{2\pi i(\mathbf{K}+\mathbf{g})\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{IV.7})$$

llamada onda de Bloch. La suma en esta expresión indica la extensión sobre todos los vectores  $\mathbf{g}$  de la red recíproca. Substituyendo esta expresión en la ecuación IV.3, se obtiene

$$\sum_{\mathbf{g}} e^{2\pi i(\mathbf{K}+\mathbf{g})\cdot\mathbf{r}} \left[ (K_0^2 - (\mathbf{K} + \mathbf{g})^2) C_{\mathbf{g}} + \sum_{\mathbf{g}'} U_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} C_{\mathbf{g}-\mathbf{g}'} \right] = 0$$

donde  $K^2 = \frac{2m_0 E}{\hbar^2} + U_0 = \chi^2 + U_0$ ,  $K$  es la magnitud del vector de onda en el cristal después de la corrección del cambio de longitud de onda debido al potencial cristalino refractivo  $U_0$  y  $\chi$  es el vector de onda del electrón en el vacío. Como las exponenciales asociadas a cada  $\mathbf{g}$  son independientes, los coeficientes tienen que ser cero, lo que resulta en un conjunto infinito de ecuaciones homogéneas para las  $C_{\mathbf{g}}$ . La  $g$ -ésima de tales ecuaciones es

$$\left[ (K_0^2 - (\mathbf{K} + \mathbf{g})^2) C_{\mathbf{g}} + \sum_{\mathbf{g}'} U_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} C_{\mathbf{g}-\mathbf{g}'} \right] = 0 \quad (\text{IV.8})$$

La ecuación obtenida se conoce como la ECUACIÓN DE DISPERSIÓN debido a que relaciona a los vectores de onda (o momentos) con las energías y define un lugar geométrico en el espacio recíproco. Para comprender este concepto se hace el análisis en la aproximación de dos haces en la sección V.9

Con el fin de ligar los resultados dinámicos con los parámetros definidos en la teoría cinemática y con el objetivo de obtener las amplitudes difractadas se harán las siguientes consideraciones para el caso en la aproximación de dos haces

Si consideramos un punto P dentro del cristal y un evento de dispersión originado en alguna otra parte del cristal, con elemento de volumen  $dr$  y la amplitud de la onda inicial  $\phi_0$ , la onda esférica que se origine llegará a P provocando una perturbación, ver figura IV 4 Tanto  $\phi_0$  como  $\phi_r$  no son constantes y varían como función de la posición dentro de la muestra, como se ilustra en la figura IV 4, en la que se escoge la coordenada z como eje de referencia en una muestra de espesor d

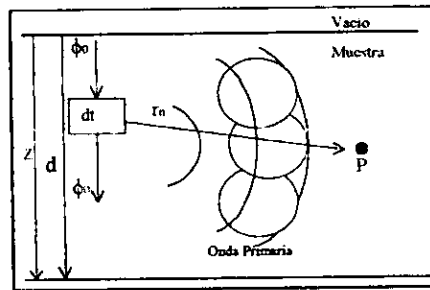


Figura IV.4. Esquemización de un evento de dispersión originado dentro de la muestra  
La onda esférica originada llegará a P provocando una perturbación

Es conveniente dividir el cristal en rebanadas delgadas de ancho  $dx$  y perpendiculares al vector,  $r_n$ , que une al centro donde se originó la perturbación P,  $x$  y  $r_n$  son paralelos (ver figura IV.5) Sobre cada plano se encuentran proyectadas un buen número de regiones anulares en las que se ha dividido el frente de onda. Estas regiones anulares son llamadas zonas de Fresnel <sup>[31]</sup>

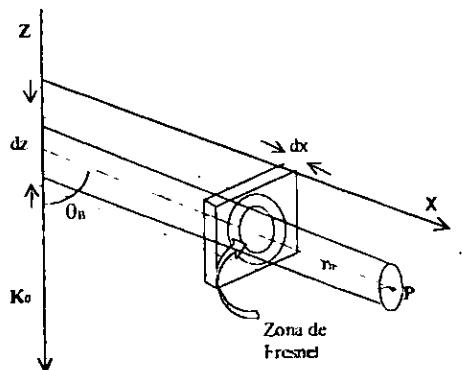


Figura IV.5 Esquemización de un evento de dispersión originado en dz, propagándose a través de un cilindro de radio igual al promedio de los radios de las primeras zonas proyectadas en el plano

Basado en las consideraciones anteriores, en la figura IV 5 se ha dibujado un cilindro con base en P, de altura igual a la distancia de P a la superficie del elemento dz y con un radio igual al promedio de los radios de las primeras zonas. Es decir, las dispersiones ocurridas fuera del cilindro no afectaran en P y viceversa. A todas estas consideraciones se le conoce como la APROXIMACIÓN DE LA COLUMNA y con esto se llega a la ecuación general para la dispersion dada por el n-ésimo plano

$$\frac{d\phi_z}{dz} = \frac{i\pi}{\xi_z} \phi_0(z) e^{-2x u z} \quad (IV 9)$$

Si introducimos la condición dinámica, entonces existe la posibilidad de que  $\phi_R$  cambie por la dispersión hacia la dirección del haz incidente, por lo que se tiene que agregar el término:  $\frac{\pi i}{\xi_0} \phi_R e^{2x i k_0 z}$ , a la ecuación IV.9 la cual se transformara en una suma de dos términos uno que considera la dispersión de Bragg y otro de la dispersión hacia adelante. De forma análoga se puede escribir el cambio de la amplitud inicial. Todo esto conduce a las ecuaciones de Howie-Whelan<sup>[30]</sup>

$$\begin{aligned} \frac{d\phi_0}{dz} &= \frac{i\pi}{\xi_0} \phi_0 + \frac{i\pi}{\xi_z} \phi_R e^{2x u z} \\ \frac{d\phi_R}{dz} &= \frac{i\pi}{\xi_0} \phi_R + \frac{i\pi}{\xi_z} \phi_0 e^{-2x u z} \end{aligned} \quad (IV 10)$$

Si  $\phi_R$  es pequeña en magnitud, entonces  $\phi_0 = 1$  y se recupera los resultados de la teoría cinemática. Apartir de las ecuaciones IV.10 se obtienen las amplitudes de las ondas transmitidas y difractadas para un cristal de espesor d,

$$\begin{aligned} \phi_0(d) &= e^{i\pi u d} \left[ \cos\left(\frac{\pi d}{\xi_z} \sqrt{1 + \omega^2}\right) - \frac{i\omega}{\sqrt{1 + \omega^2}} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi d}{\xi_z} \sqrt{1 + \omega^2}\right) \right] \\ \phi_R(d) &= e^{-i\pi u d} \left[ \frac{i}{\sqrt{1 + \omega^2}} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi d}{\xi_z} \sqrt{1 + \omega^2}\right) \right] \end{aligned} \quad (IV 11)$$

donde  $\omega = \xi_R S_R$  se conoce como el parámetro de desviación

De la ecuación IV 11 se obtienen las intensidades de los haces transmitido y difractados

$$I_R = |\phi_R|^2 = \frac{\pi^2}{\xi^2} \frac{\operatorname{sen}^2(\pi d S_R)}{(S_R \pi)^2} \quad (IV 12a)$$

$$I_0 = |\phi_0|^2 = 1 - |\phi_R|^2 \quad (IV 12b)$$

en donde  $S_R = \sqrt{S_R^2 + \xi^{-2}}$  es un valor efectivo de  $S_R$

En la figura IV.6 muestra esquemáticamente las curvas de la variación de intensidad en función de la desviación de la condición de Bragg de la teoría cinemática (IV 6a) y de la teoría dinámica (IV 6b), para comparar. La curva cinemática muestra que el ancho del máximo central es  $2/d$ . La curva de variación dinámica es mas complicada. el contorno general de las oscilaciones tiene un ancho medio de  $2/\xi_R$  independientemente del grueso del cristal. Sin embargo cuando  $d \ll \xi_R$  la curva presenta el resultado cinemático.

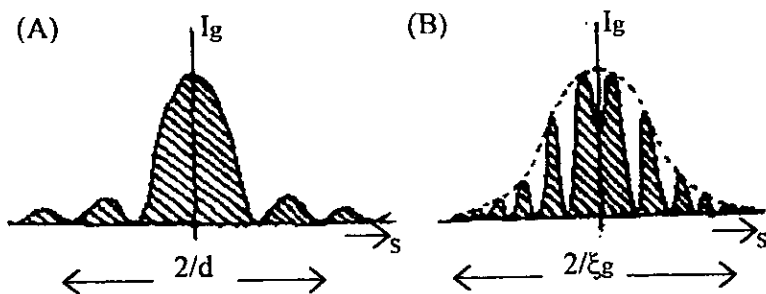


Figura IV.6. Distribución de intensidad alrededor de un punto en la red recíproca.  
(a) Teoría cinemática, (b) Teoría dinámica.

En la figura IV.7 se grafican esquemáticamente las intensidades difractada y transmitida como función del espesor del cristal en condición de Bragg. La intensidad varía entre cero y uno con una periodicidad igual a  $\xi_g$ . El acoplamiento de las intensidades difractada y transmitida se conoce como extinción porque en una profundidad igual a  $1/2\xi_g$ , la intensidad de la onda transmitida se extingue completamente por dispersión hacia el haz difractado. Por lo tanto, se tendrá en la imagen de campo claro una serie de franjas oscuras y claras alternadas llamadas contornos de extinción de espesor; además de que las imágenes en campo claro y oscuro serán complementarias.

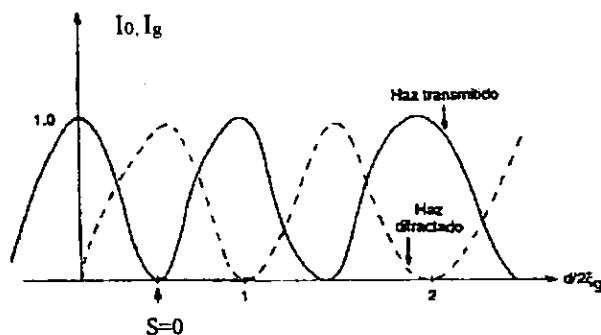


Figura IV.7. Variación de las intensidades de los haces difractado y transmitido como función del espesor

En la gráfica también se observa que la intensidad es constante o decrece mínimamente no importando el espesor de la muestra. Esto es una contradicción con lo observado experimentalmente, pues si el cristal es lo suficiente grueso ambas ondas desaparecen por completo. Esta discrepancia se debe a que en este tratamiento no se han tomado en cuenta los eventos inelásticos, es decir, la absorción.

### IV.3 ABSORCIÓN

En 1957 el Japonés H. Yoshioka sugirió que el efecto de absorción podría ser introducido en la teoría dinámica al sumar un término imaginario al potencial cristalino el cual daría lugar a la absorción de la onda elástica en el cristal, en forma muy parecida a lo que le pasa a las ondas electromagnéticas cuando viajan en un medio con índice de refracción complejo<sup>[25]</sup>

El término que da cabida al fenómeno de absorción se da al transformar  $V_0$  de la siguiente forma<sup>[24]</sup>

$$V_0 \rightarrow V_0 + iV'_0$$

Por lo tanto la simple absorción, llamada también "absorción normal", se da cuando la onda pasa de un medio libre a un medio refractivo complejo, lo que hará que la onda elástica sufra una refracción, un efecto de amortiguamiento (dispersión inelástica). Por lo que la onda en el cristal ahora tendrá un factor de propagación:

$$e^{2\pi i K_0 r} e^{2\pi \delta_0 z}$$

donde  $\delta_0 = \frac{mz}{h^2 K_0}$ . En términos de una distancia compleja  $\delta_0 = \frac{1}{2\xi'_0}$  es llamado coeficiente de absorción normal. El efecto que dará tal factor de propagación en el cristal será el de atenuar las ondas de Bloch excitadas en éste, lo que eventualmente producirá que la intensidad observada en la pantalla sea no detectable, lo que contradice a lo observado en la práctica. Para eliminar tal problema la función de onda total, deberá cumplir con la siguiente relación.

$$\Psi(r) = \Psi^{(1)} B^{(1)}(r) e^{(-2\pi \delta^{(1)} z)} + \Psi^{(2)} B^{(2)}(r) e^{(-2\pi \delta^{(2)} z)} \quad (IV.13)$$

en donde  $\delta^{(1)}$  y  $\delta^{(2)}$  se encuentran al realizar la siguiente substitución en la ecuación IV.9

$$\frac{1}{\xi_0} \rightarrow \frac{1}{\xi_0} + \frac{i}{\xi'_0}$$

$$\frac{1}{\xi_F} \rightarrow \frac{1}{\xi_F} + \frac{i}{\xi'_F}$$

y además de agregar el término de la absorción normal en las  $\phi$

La función de onda total también contiene la teoría de dos haces en donde se introdujo la absorción selectiva, llamada también "absorción anómala", de las ondas de Bloch en exacta condición de Bragg ( $w = 0$ ), es decir las ondas de Bloch se pueden escribir como:

$$B^{(1)} = -i\sqrt{2} e^{2\pi i K^{(1)} z} \sin(\pi g \chi)$$

$$B^{(2)} = \sqrt{2} e^{2\pi i K^{(2)} z} \cos(\pi g \chi) \quad (IV.14)$$

donde  $\chi$  es una coordenada en la superficie, paralela a  $g$ . Esta absorción selectiva se produce a causa de que las ondas cuyos máximos están entre los planos dispersores (figura IV.8, onda  $B^{(1)}$ ) pasa más fácilmente que otra cuyos máximos coincidan con éstos (onda  $B^{(2)}$ ).

Dada la ecuación IV.14 se pueden encontrar las amplitudes:

$$\phi_0(d) = e^{\pi i d (S_{\epsilon} + \mu' \epsilon_0')} \left\{ \cos \chi - \frac{i \omega}{\sqrt{1 + \omega^2}} \operatorname{sen} \chi \right\}$$

$$\phi_R(d) = e^{-\pi i d (S_{\epsilon} + \mu' \epsilon_0')} \left\{ \frac{i}{\sqrt{1 + \omega^2}} \operatorname{sen} \chi \right\}$$

(IV 15)

donde: 
$$\chi = \frac{\pi d}{\epsilon_r} \sqrt{1 + \omega^2} + \frac{i \pi d}{\epsilon_r \sqrt{1 + \omega^2}}$$

Las figuras IV.9 y 10 muestran ejemplos de las curvas de variación de intensidad de los haces transmitido y difractado en función de  $\chi$  (rocking curves). La Figura IV.9 muestra la intensidad alrededor de un punto de la red recíproca, para un cristal de espesor constante  $d = 4\xi_g$ . La Fig. IV.9a representa el caso en que no existe absorción y puede observarse que las curvas correspondientes al campo claro (línea continua) y al campo oscuro (línea punteada) son complementarias como se dedujo en la teoría dinámica. Con el aumento de la absorción, la curva de campo claro se vuelve asimétrica alrededor de  $w = 0$ . La curva de campo oscuro permanece simétrica.

En la figura IV.10 se puede observar que la amplitud de las oscilaciones de la curva decrece con el aumento de la absorción y del espesor, las oscilaciones son visibles para  $d = 1.5\xi_g$ , pero no son visibles para  $d = 10\xi_g$ . La disminución en la amplitud de las oscilaciones es una consecuencia directa de la absorción preferencial.

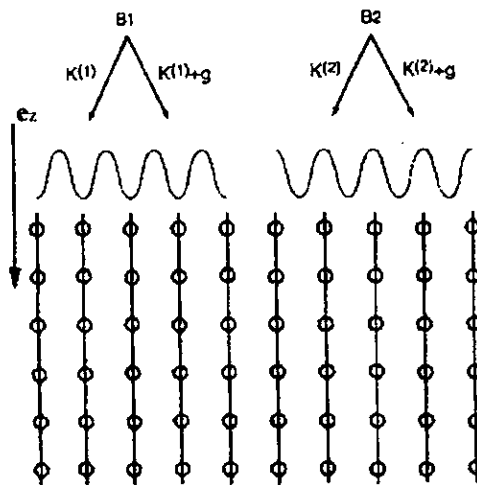


Figura IV.8. ilustración de la absorción selectiva de dos ondas de Bloch (la onda 2 es absorbida más que la onda 1).

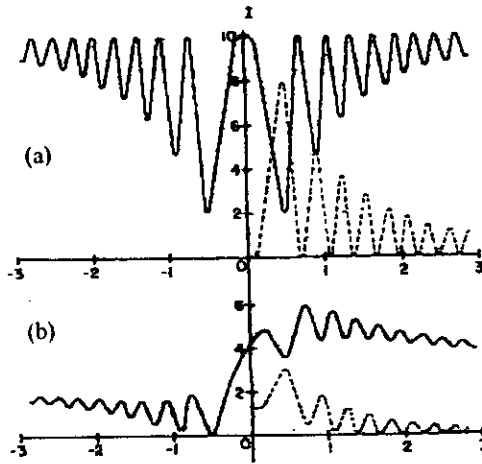


Figura IV.9 Curvas de variación de intensidad de los haces transmitido, refiriéndose al campo claro, y difractado al campo oscuro, como función de  $\chi$  a espesor constante. (a) Sin absorción. (b) Con absorción

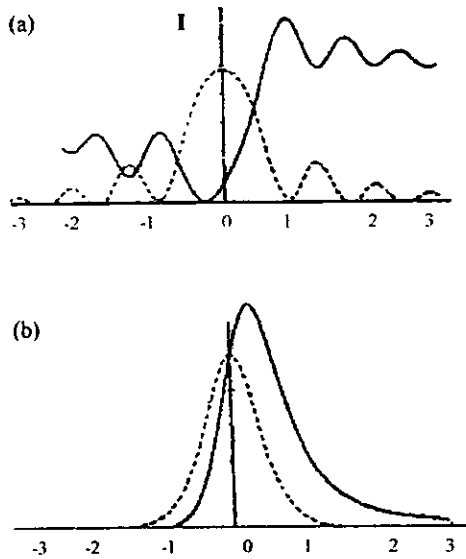


Figura IV.10. Curvas de variación de intensidad. Las líneas continuas se refieren al campo claro, las líneas punteadas al campo oscuro.  $\xi_g/\xi'_g = 0.10$ . (a)  $d = 1.5 \xi_g$ , (b)  $d = 10 \xi_g$ .

En la figura IV.11 se grafica la intensidad de los haces en función del espesor del cristal. En el caso sin absorción, (figura IV.11a) la intensidad es constante por lo que las franjas de extinción persisten indefinidamente en las regiones gruesas (problema dado por la teoría dinámica), mientras que en las figuras IV.11b y c pierden intensidad mas rápidamente con el aumento de la absorción

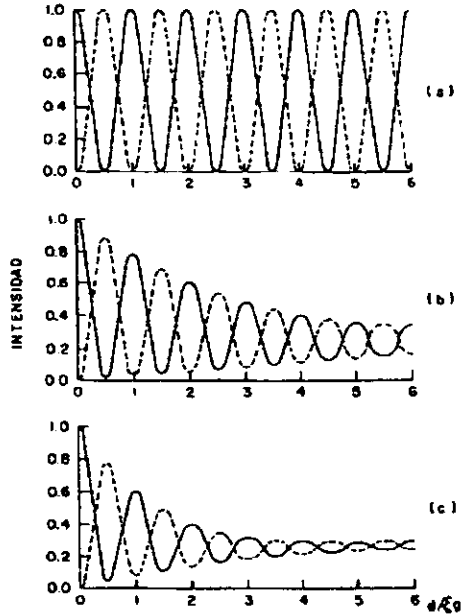


Figura IV.11. Variación de las intensidades de los haces transmitido y difractado, como función del espesor. (a) Sin absorción. (b)  $\xi_g/\xi'_g = 0.05$ , (c)  $\xi_g/\xi'_g = 0.10$ .

En el caso de la microscopía electrónica convencional la formación de la imagen se produce al seleccionar tanto el haz transmitido o uno de los haces difractados (ver sección III.3). A esta selección se le llama *contraste por amplitud*. En la figura IV.12 se muestran las imágenes experimentales de campo claro (fig IV.12a) y campo oscuro (fig IV.12b) en el caso de esmalte dental humano. En estas imágenes se pueden distinguir la mayoría de las características del contraste por amplitud (o también llamada por difracción) comentadas hasta aquí. También bajo esta modalidad se puede seleccionar dos puntos, a lo que se le ha llamado condición de dos haces. La interpretación de estas imágenes se basa igualmente en las teorías cinemática y dinámica.

## IV.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ALTA RESOLUCIÓN

La microscopía electrónica de alta resolución es la observación estructural de los materiales a escalas atómica, es decir, escalas menores a una décima de angstroms. En la figura IV.12c se muestra una imagen de alta resolución del esmalte dental. En las imágenes de alta resolución el contraste es conocido como *contraste por fase*, y es el resultado de haber seleccionado con la apertura objetiva el mayor número posible de haces del patrón de difracción incluyendo el haz central





Figura IV 12 Imágenes de esmalte dental (a) Campo claro, (b) Campo oscuro y (c) Imagen en alta resolución

El proceso de formación de la imagen descrita a continuación es para cualquier tipo de microscopio, ya sea óptico o electrónico. La intensidad del haz que pasa por la muestra de espesor  $t$  y de densidad  $\rho$  es<sup>[32]</sup>:

$$I = I_0 \exp(-\mu t) \quad (\text{IV } 16)$$

donde  $\mu = \sigma_e \rho N/M$ .  $M$  es el peso molecular,  $N$  es el número de Avogrado y  $\sigma_e$  es la sección transversal de dispersión elástica. La onda que sale de la muestra es

$$\Psi = \sqrt{I} = \Psi_0 \exp(-i\mu t/2) \quad (\text{IV } 17)$$

Realizando la siguiente identidad para el potencial proyectado de la red cristalina de la muestra

$$\phi_p = \phi_R - i\phi_i \quad (\text{IV } 18)$$

donde  $\phi_i = \mu t/2\sigma$ ,  $\sigma = (2\pi m_0 e \lambda) \gamma / h^2$ ,  $\gamma = m/m_0$

entonces de la ecuación (IV 17) se obtiene

$$\Psi_c = \exp(-i\sigma\phi_p(x,y)) = \exp(-i\sigma\phi_R(x,y)) \exp(-\sigma\phi_i(x,y)) \quad (\text{IV } 19)$$

La imagen de campo claro esta dada por

$$I = 1 + 2\sigma\rho\phi_R * \mathfrak{I}\{A(u,v) \text{sen}\chi(u,v)\} - 2\sigma\phi_i * \mathfrak{I}\{A(u,v) \text{cos}\chi(u,v)\} \quad (\text{IV } 20)$$

En esta expresión podemos definir los diferentes procesos involucrados en la conformación de la imagen. Por ejemplo, el uno define la parte que produce el ruido de fondo del haz transmitido; también se puede identificar la imagen de contraste de fase por:

$$2\sigma\rho\phi_R * \mathfrak{I}\{A(u,v) \text{sen}\chi(u,v)\}$$

y la imagen por absorción, que comúnmente conocemos como contraste por amplitud, por:

$$2\sigma\phi_i * \mathfrak{I}\{A(u,v) \text{cos}\chi(u,v)\}$$

La figura IV 13 nos muestra la gráfica para la función seno y la función coseno de la ecuación IV 20. Para esta expresión, si se tiene una apertura pequeña,  $\text{cos}\chi \approx 1$  y  $\text{sen}\chi \approx 0$ . Por lo tanto para un contraste por amplitud se tiene la siguiente expresión:

$$I = 1 - 2\sigma\phi_i * \mathfrak{I}\{A(u,v) \text{cos}\chi(u,v)\}$$

mientras que, en el caso de microscopía de alta resolución, para una apertura grande  $\text{sen}\chi \approx -1$  y  $\text{cos}\chi \approx 0$ , por lo cual la expresión para un contraste está dada por la siguiente ecuación:

$$I = 1 - 2\sigma\rho\phi_R * \mathfrak{I}\{A(u,v) \text{sen}\chi(u,v)\}$$

siempre y cuando se consideren muestras con espesores menores a 50Å

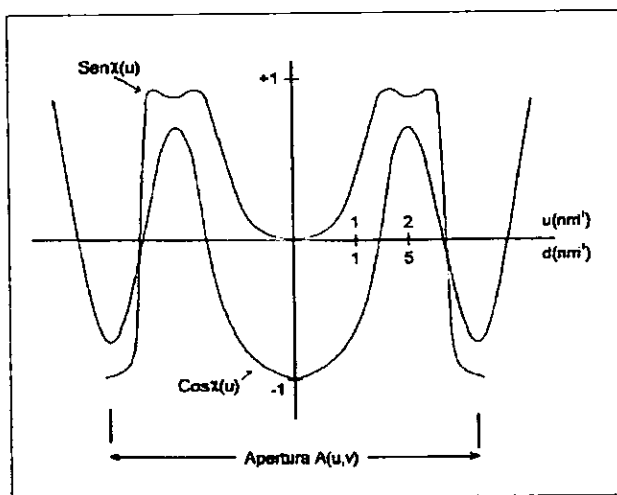


Figura IV.13. Gráfica de la función seno y de la función coseno determinadas por la ecuación IV.20, las cuales definen, dependiendo del tamaño de la apertura objetiva, las condiciones para obtener contraste por amplitud o por fase .

Un concepto importante en la teoría de la microscopía electrónica de alta resolución es la llamada función de transferencia de la lente objetiva. La figura IV.14 muestra un ejemplo de ésta para un microscopio electrónico de alta resolución en donde la iluminación es altamente coherente y es operado a 400kV, con una constante de aberración esférica  $C_s$ , de 2.0mm, a un enfoque óptimo. En esta figura en el eje Y se grafica la desviación de fase y en el eje X se tiene el espacio recíproco, este eje también representa la frecuencia espacial (el espacio recíproco) o la resolución del microscopio. Nótese que a medida que se dan valores mayores en la frecuencia espacial se obtiene mayor resolución. Para el microscopio electrónico, la función de transferencia es altamente dependiente del valor de desenfoque. El enfoque óptimo se obtiene en el valor del el foco donde la resolución de la imagen es la óptima, y es llamado foco de Scherzer. El foco de Scherzer corresponde a la banda más ancha de la función de transferencia, donde no existen cambios de fase, y tiene un valor numérico dado por la expresión:

$$f_{sch} = (1.5[C_s, \lambda])^{1/2}$$

De esto se puede deducir que la resolución interpretable, o sea la resolución punto a punto, está relacionada con el primer cero que presenta la función de transferencia y está dada por la siguiente expresión:

$$\Delta r = 0.66(C_s, \lambda^3)^{1/4}$$

Conociendo la forma de la función de transferencia es posible entonces desconvolucionar su efecto y extender la resolución que presenta la imagen; es decir, se puede llegar a la resolución llamada "límite de información". En el caso del microscopio electrónico de alta resolución JEOL 4000 EX operado a 400 kV y

$C_s = 1.0\text{mm}$ , se tiene que el foco de Scherzer y la resolución punto-punto son<sup>[23]</sup>:

$$f_{sch} \pm 495\text{Å} \text{ y } \Delta r = 1.7\text{Å}.$$

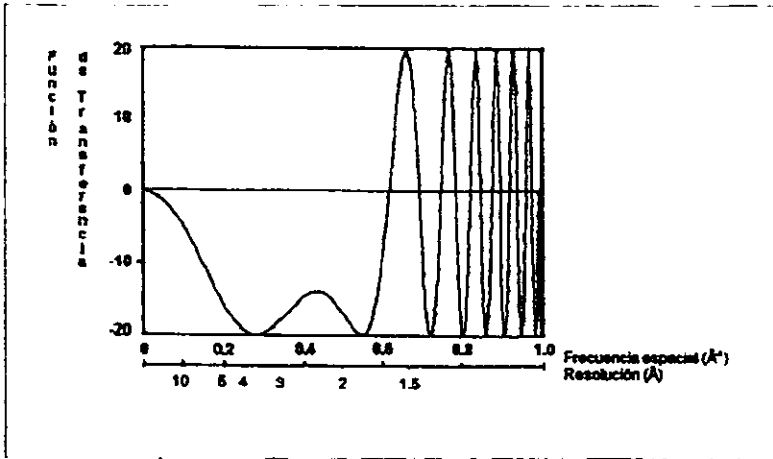


Figura IV.14. Gráfica de la función de transferencia de una lente objetiva ideal.

La naturaleza oscilatoria de la función de transferencia refleja el hecho de que la aberración esférica de la lente objetiva introduce ciertos cambios de fase, los cuales tienden a degradar la imagen final. Por ejemplo, la función de transferencia es fuertemente dependiente del desenfoque con varios puntos de inflexión, los cuales cambian rápidamente con el foco. Por lo tanto, varios cambios de fase ocurren en una serie focal, es decir, una serie de imágenes tomadas a diferentes valores de foco, contendrán inevitablemente varios detalles artificiales. Así que se puede decir que el contraste de la imagen final depende tanto de la muestra como de los efectos introducidos por las lentes al formar la imagen, principalmente de la lente objetiva.

## V. DIFRACCIÓN ELECTRÓNICA DE HAZ CONVERGENTE

La determinación de la estructura cristalografica en los materiales es de gran importancia para entender los procesos que ocurren en ellos. Existen diferentes técnicas para estudiar ésta, entre las que se encuentran las de difracción, ya sea de rayos X, de electrones o de neutrones. En este trabajo de tesis se utilizó principalmente la difracción de electrones para caracterizar la microestructura de la hidroxiapatita del esmalte dental humano.

La técnica convencional para realizar este tipo de estudio es la difracción electrónica de área selecta (SAD, comentada en la sección III) la cual nos permite obtener patrones de difracción consistentes de un arreglo de puntos (el haz directo y varios haces difractados, ver figura V.2a) 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 bajo estudio y de la dirección del haz de electrones incidente respecto a la muestra. Sin embargo esta técnica tiene dos importantes limitaciones: una de ellas es que debemos tener mucha precaución al interpretar patrones SAD que provienen de áreas menores a  $0.5\mu\text{m}$  ya que muchos de los materiales de interés en la ciencia de los materiales tienen tamaños menores a esta medida; la segunda limitación se debe a que éstos sólo contienen una imprecisa información cristalografica en dos dimensiones.

La difracción electrónica de haz convergente (CBED) es otra técnica<sup>[27, 33-36]</sup>, descubierta por Kossell y Mollenstedt (1939), que ofrece nueva información, además de que cubre las limitaciones dadas por SAD. Los patrones de haz convergente son un mapa bidimensional de intensidad difractada que están en función de la inclinación entre el haz incidente de electrones y una dirección particular del cristal. Estos patrones están normalmente compuestos de una serie de discos cada uno correspondiendo a una reflexión de Bragg diferente, lo cual es una ventaja respecto a SAD ya que la variación de intensidad dentro de los discos lleva a una importante información acerca de la orientación de la muestra, su espesor, su celda unitaria y la determinación de los parámetros de red. Además esta técnica permite obtener patrones que ayudan a identificar las simetrías (grupo puntual y grupo espacial) de fases cristalinas, por lo que reflejan el carácter tridimensional de la difracción al visualizar varias capas de la red recíproca. Por todo esto CBED se convierte en una de las técnicas más completas de caracterización cristalográfica microestructural y complementaria a las ya existentes. En esta sección se introducen los fundamentos básicos para poder interpretar los patrones CBED.

## V.1 PRINCIPIOS DE CBED

Los diagramas de los rayos de iluminación en el sistema de lentes para diferentes modos de operación de un TEM son esquematizados en la figura V.1. Estos son TEM (microscopía electrónica de transmisión), EDS (espectroscopía de dispersión de energía), NBD (difracción de área nanométrica) y CBED (difracción electrónica de haz convergente). Se observa que el valor focal de la lente condensadora  $C_1$  variará de acuerdo a lo requerido; en todos los casos se modifica el diagrama de entrada y salida debido a la lente condensadora  $C_2$  y/o la apertura condensadora  $A_2$ . Las mini-lentes condensadoras funcionan diferente en cada caso. Por ejemplo, en EDS estas lentes se apagan, sin embargo se puede trabajar simultáneamente en los modos EDS y CBED. Las lentes objetivas, que son parte tanto del sistema de iluminación como del sistema de formación de imagen, formarán una sección transversal del haz con diferentes características. Las imágenes mostradas en las figuras V.2a, b y c son el resultado de los modos TEM, NBD y CBED respectivamente.

El ángulo de convergencia es un parámetro variable que depende tanto de la apertura  $A_2$  como de la lente condensadora. Según el modo requerido,  $\alpha$  será modificado. Por ejemplo, para el modo EDS la corriente del haz debe ser incrementada para ampliar el ángulo de iluminación,  $\alpha_1$ ; en el modo NBD el ángulo de iluminación,  $\alpha_2$ , es minimizado; y en el modo CBED el haz converge sobre un amplio rango de  $\alpha$ . El ángulo de convergencia se determina de un patrón de CBED, ya que en el centro del patrón se encuentra un disco claro de diámetro  $D$  (ver figura V.2c) que cumple con la siguiente relación:

$$D=2\alpha L \quad (V.1)$$

donde  $2\alpha$  es el ángulo de apertura del cono de electrones incidentes y  $L$  es la longitud de cámara. Este disco corresponde al haz transmitido y tiene una estructura interior, la cual consiste generalmente de líneas delgadas oscuras que cruzan el disco en diferentes direcciones.

## V.2 SELECTOR - $\alpha$

En la obtención de patrones de CBED<sup>[34]</sup>, el ángulo de convergencia ( $2\alpha$ ) del haz incidente a la muestra juega un papel importante. Este puede variarse usando aperturas condensadoras de diferentes tamaños o mediante cambios de corriente en las lentes condensadoras del sistema de iluminación y, ocasionalmente, el de la lente objetiva.

Los microscopios electrónicos modernos tienen una función que varía el ángulo  $\alpha$  continuamente. Esta función se llama "selector- $\alpha$ ". En la figura V.3 se ilustra la acción del "selector- $\alpha$ ". En esta figura la apertura condensadora y la excitación de las lentes objetivas se mantienen constantes mientras que el ángulo de convergencia  $2\alpha$  es variado. El mismo tamaño de imagen virtual de la fuente haz-electrón es formado en

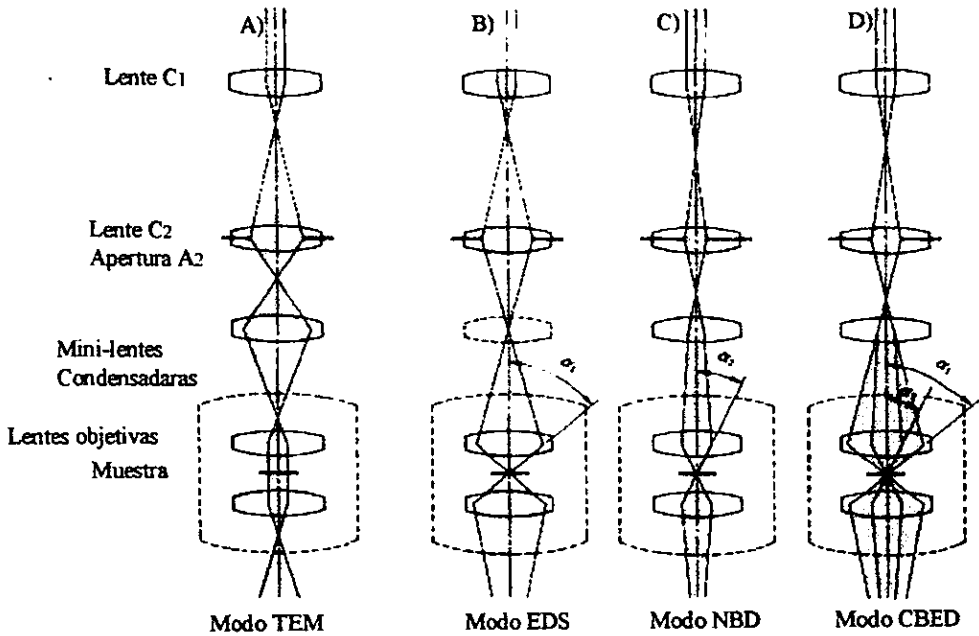


Figura V 1. Diagramas de las trayectorias de los electrones en el sistema de lentes del microscopio electrónico para los modos TEM, EDS, NBD y CBED.

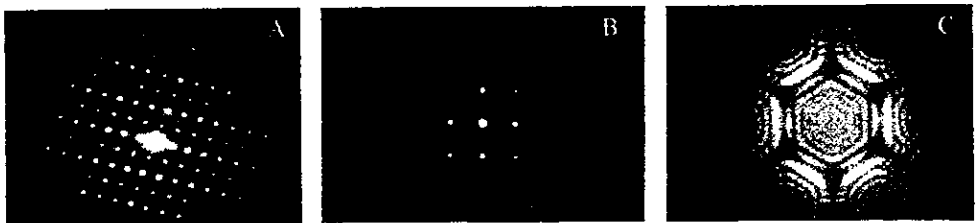


Figura V.2. Patrones de difracción en los modos TEM, NBD y CBED en un microscopio electrónico Jeol 2010. A) Patrón de Hidroxiapatita observado por TEM en  $[10\bar{1}0]$ . B) Patrón de difracción de Au observado por NBD. C) Patrón CBED de Si en  $[111]$ .

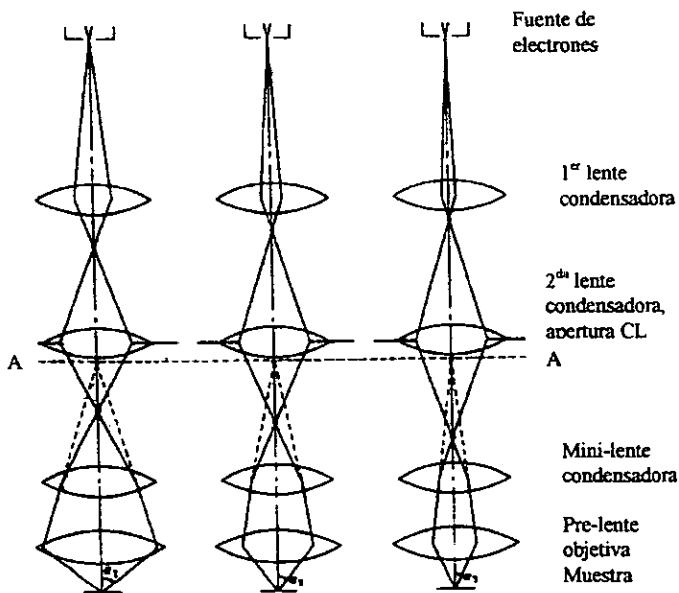


Figura V.3. Diagramas de los rayos de iluminación sobre la muestra, donde se ilustra la acción del "selector  $\alpha$ "; el cual modifica el foco de C1 y C2 para obtener una determinada sección transversal y así generar los diferentes valores de  $\alpha$ .

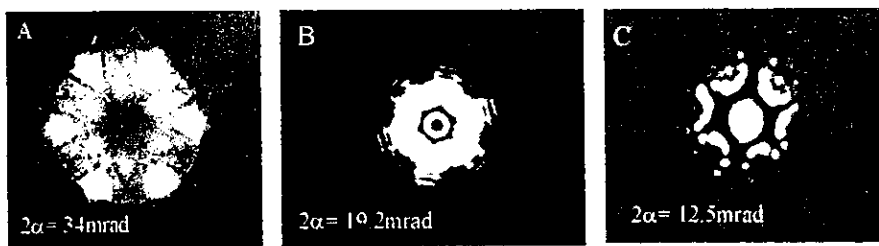
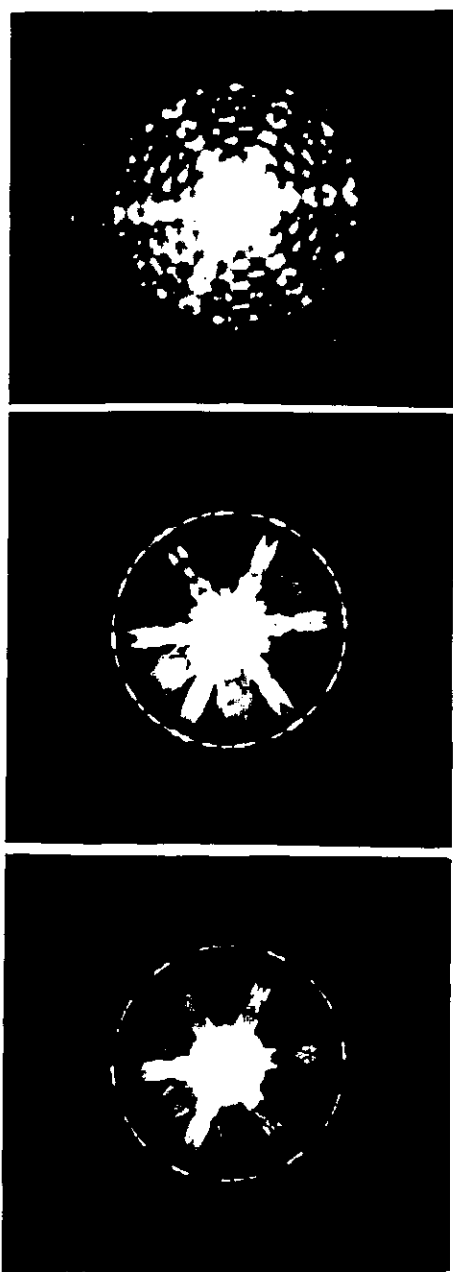


Figura V.4. Patrones de patrones CBED de una muestra de Silicio a diferentes valores de  $\alpha$ , donde se ilustra la transformación de un patrón Kossel a uno K-M.





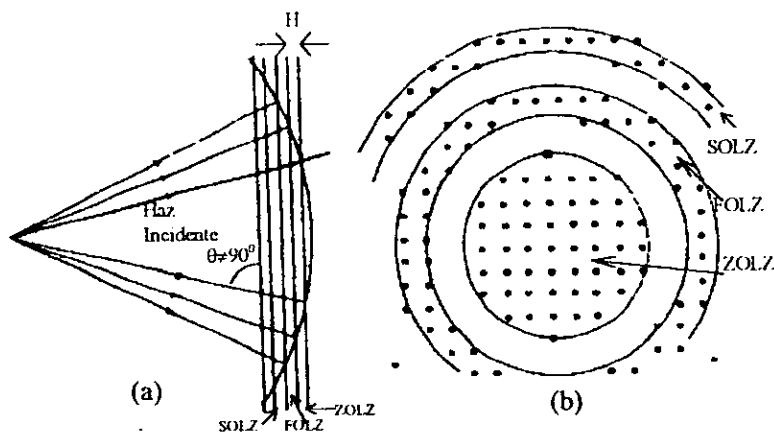
*Figura V.5. Patrones CBED de una muestra de Silicio variando la condensación del haz y manteniendo la perilla de  $\alpha$  fija. De este modo, se varía de forma fina el valor de  $\alpha$ . (B) corresponde al mejor enfoque del patrón CBED.*

el plano focal de la lente objetiva (A), pero las excitaciones del sistema de las lentes condensadoras son adecuadamente seleccionadas.

En las figuras V 4 y 5, se presentan patrones de haz convergente para el Silicio obtenidos en un microscopio Jeol 2010 que tiene la función "selector- $\alpha$ ". Las imágenes de la figura V 4, se obtuvieron manteniendo la longitud de cámara y tamaño de sección transversal constante, por lo que el tamaño del disco de difracción dependerá de  $2\alpha$ . Como se ilustra en tales imágenes, para ángulos pequeños se obtiene un patrón en la zona de Laue de orden cero. En este tipo de patrón se obtienen discos que no se traslapan unos con otros por lo que se les llama patrón K-M dadas las iniciales de Kossel-Möllensted (ver fig. V 4c). Si se aumenta el ángulo de convergencia los discos del patrón se traslapan causando un máximo de intensidad en el centro de éste. Este tipo de patrón es llamado patrón Kossel (ver fig. V.4a y V.5)

### IV.3 ZONAS DE LAUE

Los puntos del patrón de difracción se encuentran dentro de bandas circulares (ver figura V.6). Estas bandas circulares son conocidas como zonas de Laue y están relacionadas con la esfera de Ewald (discutida en la sección III.6). La esfera de reflexión tiene un radio aproximadamente de  $170\text{\AA}^{-1}$  para 100kV. Comparando este valor con el espacio entre los planos de espacio recíproco, la curvatura de la esfera puede aproximarse a un plano. Esto tiene un efecto relevante en la práctica ya que los patrones de difracción obtenidos para un plano dado ( $hvw$ ) de la red recíproca contienen puntos pertenecientes a la zona de Laue de orden cero, con la posibilidad de ser visible en la orilla del patrón una banda o anillo llamada zona de Laue de orden superior (HOLZ)



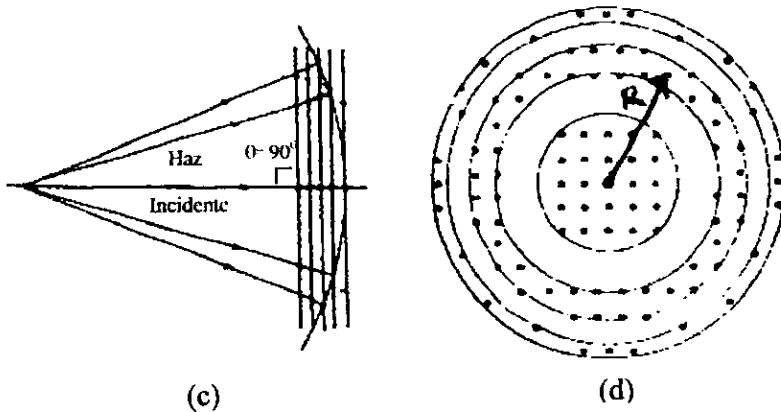


Figura V.6. Efecto de la esfera de Ewald cuando (a)  $[uvw]$  no es paralelo al haz incidente, (c)  $[uvw]$  es paralelo al haz incidente; y sus respectivas zonas de Laue (b) asimétricas y (d) simétricas.

El radio para cada banda viene dada por la siguiente relación (discutida en la sección IV.4.2)

$$R = \lambda L \left( K_i^2 + \frac{2N\mathbf{H}}{\lambda} \right)^{1/2} \quad (\text{V.2})$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda,  $L$  es la constante de cámara,  $H$  es el espacio entre los planos de la red recíproca (ver figura V.5a),  $K_i$  representa la componente del vector onda  $K$  en la zona de Laue de orden cero (ver figura V.8) y  $N$  es un número entero. Cuando  $K_i = 0$ , es decir cuando  $[uvw]$  es paralelo al haz electrónico como se muestra en la figura V.6c, se obtienen "zonas de Laue simétricas" (figura V.6d).  $N$  es dado por la siguiente relación:

$$hu + kv + lw = N \quad (\text{V.3})$$

donde  $(hkl)$  es cualquier punto que pertenece al plano  $(uvw)$ . La zona de Laue de orden cero (ZOLZ) proviene del plano  $(uvw)$ , el cual pasa a través del origen, por lo que para este caso  $N = 0$ . El orden de las otras zonas visibles lo va a determinar  $N$ , el cual depende del tipo de red del cristal y del plano  $(uvw)$ . Por ejemplo para un cristal f.c.c y  $(uvw) = (111)$ ,  $N$  tomará los valores 0,1,2,3... pero para  $(uvw) = (211)$  los valores de  $N$  son 0,2,4,6... Entonces cuando  $N=1$  corresponde a la zona de Laue de primer orden (FOLZ), para  $N=2$  a la zona de Laue de segundo orden (SOLZ) y así sucesivamente.

En la práctica se obtienen más zonas de Laue para casos cuando el espacio entre los planos  $(uvw)$  es muy pequeño. El efecto es aún más pronunciado cuando el haz de electrones no es exactamente perpendicular al plano del espacio recíproco  $(uvw)$ .

Observese que en las figuras V.6b y V.6d, no hay reflexiones entre un orden y otro, esto pasa generalmente. Cuando este no sea el caso, la aparición de reflexiones entre las zonas de Laue puede deberse a defectos planos en el cristal, principalmente gemelaciones y fallas de apilamiento.

## V.4 CBED EN UNA DIMENSIÓN (CASO SISTEMÁTICO)

En la figura V.7 muestra el diagrama de rayos para la formación de un patrón CBED en ZOLZ en una dimensión, también llamado caso sistemático. En este caso la muestra es orientada con respecto al haz electrónico de tal forma que sólo una familia de planos está difractando, por lo que el patrón de difracción consistirá de una sola línea de puntos brillantes.

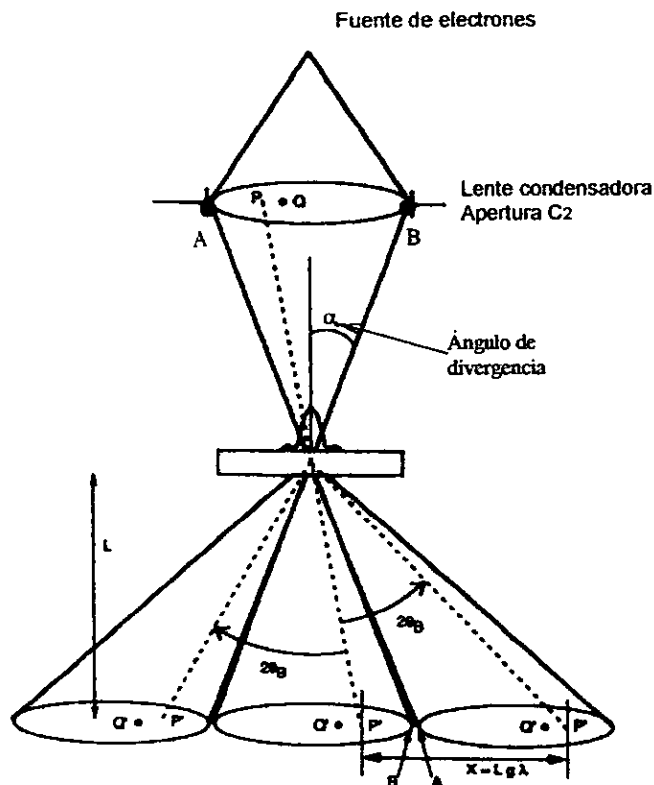


Figura V.7. Diagrama de rayos para la formación de un patrón CBED en el caso unidimensional.

Asumiendo que un electrón del haz electrónico actúa como un punto fuente independiente, P, (ver figura V 7), dentro de la apertura condensadora, C<sub>2</sub>, y que se tiene un material perfectamente cristalino en el cual no ocurre dispersión inelástica, entonces el punto fuente P, el cual define la dirección de una onda plana en la muestra, da un conjunto de ondas dispersadas que satisfacen la ley de Bragg al interactuar con la muestra. Estos puntos son representados por P', llamados puntos conjugados. Si X es la distancia entre cada punto P', se cumple que

$$X = 2 \theta_B L, \text{ para ángulos pequeños} \quad (V 4)$$



Por lo tanto  $2k_0S_g = 2k_tg + g^2$  (V.7a)

para una reflexión  $g$  en la zona de Laue de orden cero (ZOLZ) paralelo a  $k_t$ .

Dada la construcción de la figura IV.8, puede haber tres valores para  $S_g$ .

i) Si el haz de electrones viaja paralelo al eje de zona ( $k_t = 0$ ), de la figura V.8 se obtiene que:

$$S_g \approx 2\theta_B a / \lambda \approx g a \quad (V.8)$$

ii) En exacta condición de Bragg para una reflexión  $g$ ,  $\alpha = 0$ , por lo que  $S_g = 0$ . Sustituyendo este valor en la ecuación (V.7) se obtiene que:  $k_t = g/2$ .

iii) "Dentro" de la condición de Bragg (cuando  $\theta \ll \theta_B$ ), se obtiene que:  $S_g > 0$ , por lo que de la ecuación (V.7) se deduce que:  $k_t < g/2$ .

## V.5 CBED BIDIMENSIONAL (ZOLZ y HOLZ)

La figura V.9 exhibe un patrón de CBED en la zona de Laue de orden cero (ZOLZ). Este tipo de patrón consiste de discos arreglados en la forma como se presenta un patrón SAD; i.e., el disco central 000 en CBED estará rodeado por discos difractados. Este arreglo debe cumplir la relación, obtenida en la sección anterior,  $hu + kv + lw = 0$ , donde  $(hkl)$  es cualquier punto perteneciente al plano  $(uvw)$  de la red recíproca.

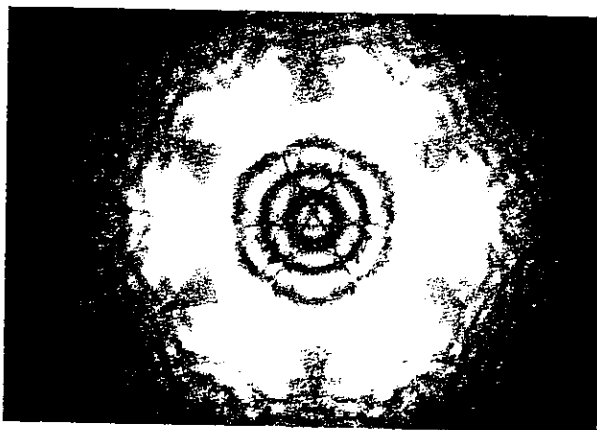


Figura V.9. Patrón CBED de silicio a lo largo de  $[111]$ , mostrando la zona de Laue de orden cero.

Dentro de los discos existe una modulación de intensidad (ver también la figura V.11), debido a que la intensidad del haz difractado alrededor de la condición de Bragg que emerge de la superficie interior del cristal de espesor  $d$  es proporcional a:  $\text{sen}^2(\pi S_g d) / (S_g \xi_g)^2$  (discutida en la sección IV.1), con lo que se obtiene la gráfica mostrada en la figura IV.3. Está modulación dá lugar a bandas que están en función del vector de excitación  $S_g$ . El máximo de intensidad difractada corresponderá, por supuesto, al haz transmitido

en exacta condición de Bragg. Como resultado, en los discos difractados aparecerá con una línea brillante, llamada "exceso". Si esta línea es lo suficientemente grande, este exceso de electrones difractados producirá una línea oscura, llamada "deficiencia", en el disco transmitido. Estas líneas son esquematizadas en la figura V.10, y permiten, entre otras cosas, determinar el espesor de la muestra (ver sección V.10.1).

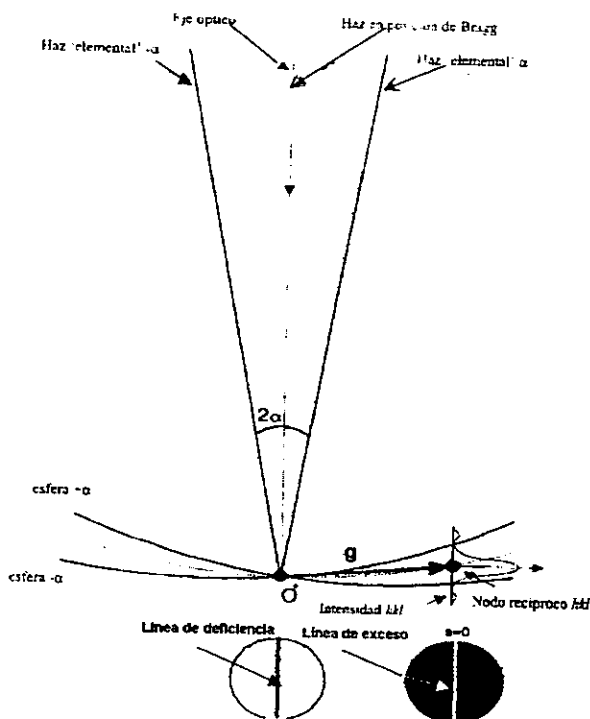


Figura V.10. Diagrama de rayos para la formación de un patrón CBED.

Para asignar  $S_g$  en un patrón CBED en ZOLZ experimental, como el mostrado en la figura V.11, se mide  $\Delta X$ , la distancia proporcional al cambio del ángulo de dispersión  $\alpha$  (ver figura V.11), y haciendo uso de la ecuación (V.4) para el caso sistemático, entonces se encuentra que:

$$\Delta X/X \approx \alpha/2\theta_B \quad (V.9)$$

de donde  $\alpha = (\Delta X/X)2\theta_B$

y usando la ecuación (V.8), se obtiene

$$S_g = (\Delta X/X)g2\theta_B$$

pero  $2\theta_B \approx \lambda g$

$$\text{por lo tanto } S_g \approx (\Delta X/X)g^2\lambda \quad (V.10)$$

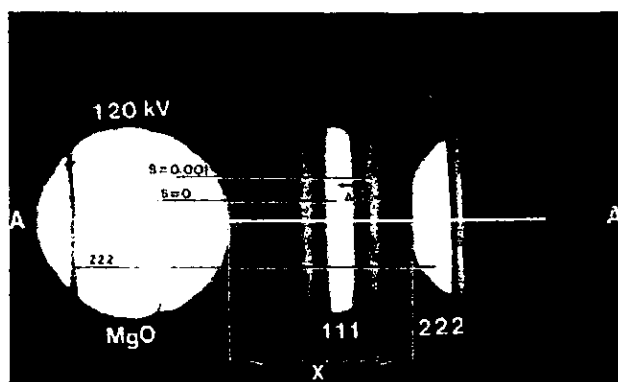


Figura IV.11. Patrón de CBED unidimensional del MgO en la dirección [111] a 120 kV<sup>[35]</sup>

Al hacer uso de la técnica CBED se pueden obtener tanto un patrón de puntos como de discos. En la figura V.13 se muestra tales patrones. El procedimiento para asignar el orden a las zonas de Laue en este tipo de patrones va ser el mismo que en el caso SAD (ver sección V.3).

Los patrones CBED en HOLZ consisten de anillos, como los mostrados en la figura V.13a y b. Los anillos provienen de planos cristalinos cuyo haz incidente no es paralelo a éstos, como se ilustra esquemáticamente en la figura V.12 (en donde la esfera de Ewald tiene un espesor de  $2\alpha$  debido al haz convergente), lo que permite que la esfera de Ewald intercepte puntos de la red recíproca de orden superior. El radio de los anillos HOLZ dependen del espaciado interplanar de la red recíproca. En la sección V.10.2 se discute como al determinar el radio de los anillos HOLZ directamente de los patrones CBED, se puede encontrar la celda unitaria y el sistema cristalográfico del cristal.

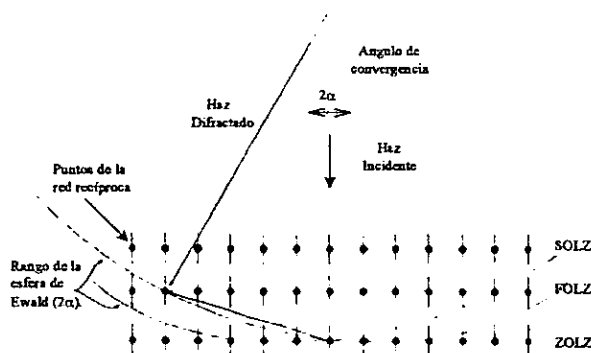


Figura V.12. Esquemización de la esfera de Ewald interceptando los puntos de la red recíproca, en el caso que el haz incidente no es paralelo a  $[uvw]$ .



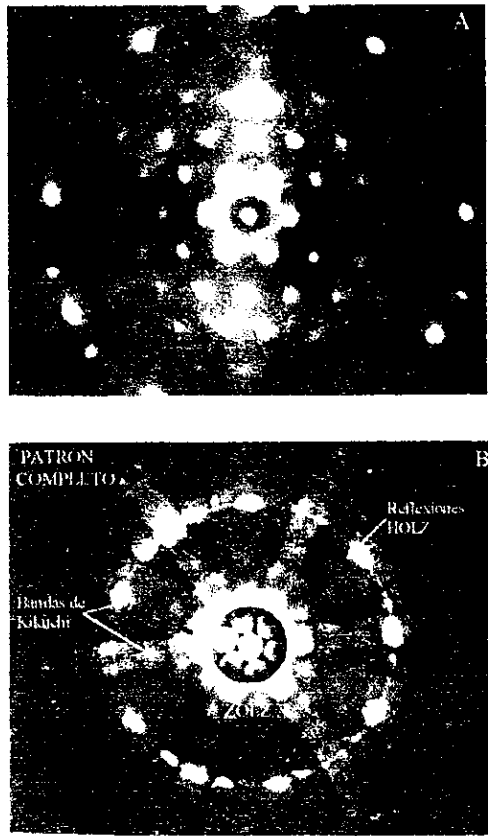


Figura V.13. Patrones de CBED en HOLZ, mostrando (a) un patrón de puntos y (b) un patrón de discos.

## V.6 LÍNEAS DE KIKUCHI Y HOLZ

Las líneas de Kikuchi son resultado de un proceso inelástico. Esto ocurre cuando se tiene un cristal orientado de tal manera que el haz incidente no satisface la condición de Bragg para una cierta familia de planos ( $hkl$ ). Sin embargo, es posible que ocurra en un punto un proceso inelástico en el que el electrón pierde un poco de energía y cambia ligeramente su dirección, de manera que satisface la condición de Bragg. Entonces este electrón en vez de contribuir a formar el fondo continuo (donde ahora habrá un escasez de electrones) se difractará hacia una dirección apartada del haz central (en donde habrá un exceso de electrones). Cuando se consideran todas las posibles direcciones de incidencia para los planos ( $hkl$ ) en tres dimensiones, el lugar geométrico de los electrones difractados por esos planos será un cono (cono II, fig. V.14) y la región donde hacen falta electrones también es un cono (cono I). Ya que los ángulo de Bragg

son pequeños, la intersección del tal cono con el plano del patrón de difracción produce un par de líneas paralelas, una clara y otra oscura (ver figura V.14), separadas a una distancia  $2\theta_B$ . Si la muestra se mueve, el patrón de Kikuchi también se mueve, por lo que es extremadamente útil en la determinación de la orientación de la muestra con respecto al haz incidente.

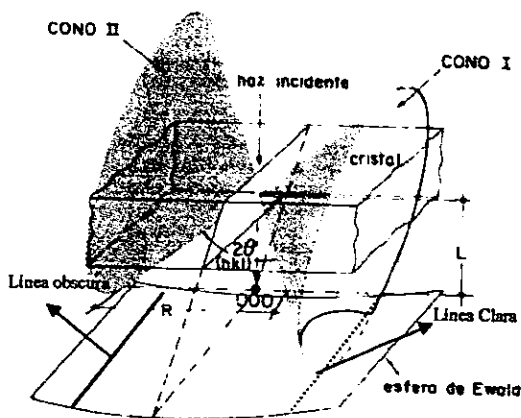


Figura V.14. Formación de los conos de Kikuchi.

En un patrón CBED las líneas Kikuchi también están presentes y provienen de un proceso inelástico de los planos ZOLZ y/o HOLZ. Si el proceso es debido a los planos HOLZ las líneas son llamadas líneas Kikuchi-HOLZ y son observables entre los discos ZOLZ (ver figura V.15). Existe otro tipo de líneas, llamadas de Kikuchi-ZOLZ (ver figura V.15), que son más útiles que las líneas de Kikuchi-HOLZ ya que provienen de planos con ángulos de Bragg mucho mayores y por lo tanto éstas son menos sensibles a cambios en los parámetros de red.

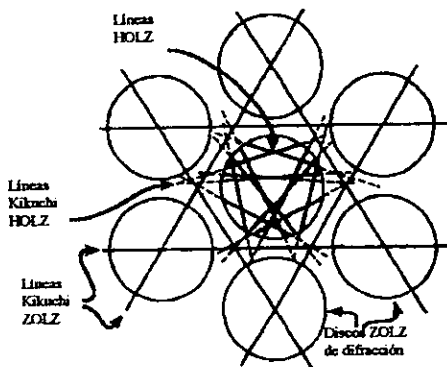
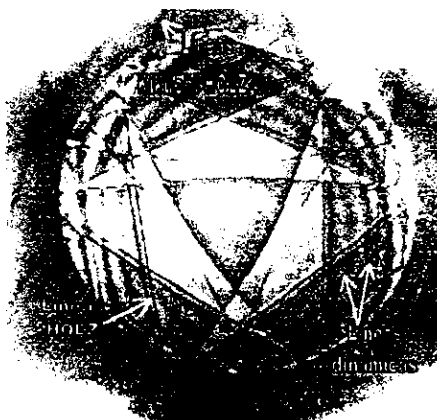


Figura V.15. Posición de las líneas de Kikuchi ZOLZ, líneas Kikuchi-HOLZ y líneas HOLZ en un patrón de CBED.

Las líneas que se encuentran dentro del disco central del patrón CBED son la parte elástica de las líneas Kikuchi-HOLZ y se les llama líneas HOLZ. Las líneas de HOLZ (ver figura V.15) en difracción electrónica son equivalentes a las líneas de Kossel en difracción de rayos X. En la aproximación cinemática, tanto las líneas de Kikuchi como las de HOLZ surgen por la dispersión elástica bajo la condición de Bragg (descrito arriba, para las líneas de Kikuchi), por lo que las líneas de HOLZ también aparecerán como líneas claras y oscuras. Sin embargo las líneas oscuras son las más mencionadas en la literatura ya que éstas aparecen en el disco central y su observación es más evidente en un patrón CBED en ZOLZ (ver figura V.9). En la figura V.15 se muestra la relación entre las líneas Kikuchi y las líneas HOLZ dadas en un patrón CBED en la dirección  $[111]$  para un cristal fcc y en la figura V.16 se muestra un patrón CBED experimental en donde se observa la continuidad de las líneas HOLZ dentro del disco de orden cero y las líneas de Kikuchi HOLZ (deficientes) en el fondo difuso entre los discos. También se observan líneas dinámicas (estas aparecen como bandas verticales dentro de la ZOLZ) en aproximación de dos haces (ver figura V.11) llamadas franjas K-M. Estas franjas son el producto de interacciones dinámicas y son usados para determinar el grosor de la muestra.



*Figura V.16. Patrón CBED en ZOLZ mostrando el disco central de una muestra de níquel en  $[111]$ <sup>[37]</sup>.*

Existen importantes diferencias entre las líneas HOLZ y las líneas Kikuchi-HOLZ: las líneas HOLZ varían ligeramente de posición en función del grosor de la muestra (Jones et al, 1977)<sup>[37]</sup>, son ligeramente mas estrechas que las líneas de Kikuchi-HOLZ las cuales son una medida promedio del grosor de la muestra. Además, las líneas de Kikuchi-HOLZ comienzan a ser más prominentes cuando el grosor de la muestra se incrementa. De hecho, en muestras muy delgadas (menores a 150nm) son muy difíciles de observar. Las líneas HOLZ son más visibles cuando las líneas de Kikuchi-HOLZ son débiles y se desvanecen cuando la dispersión difusa térmica comienza a dar una mayor intensidad dentro del disco.

## V.7 APROXIMACIÓN CINEMÁTICA PARA LAS LÍNEAS DE HOLZ

Como se ha mencionado, una línea de HOLZ es el lugar geométrico de la condición de Bragg para una reflexión  $g$  en HOLZ. Por conveniencia se construirá la esfera de Ewald con  $g$  fuera de dicha esfera. De la figura V.17 se puede ver que

$$|\mathbf{K}_0 + \mathbf{g} + \mathbf{S}_g|^2 = K_0^2 \quad (\text{V } 11)$$

de manera que:

$$|\mathbf{K}_0 + \mathbf{g}|^2 - 2S_g|\mathbf{K}_0 + \mathbf{g}|\cos\beta + S_g^2 = K_0^2 \quad (\text{V } 12)$$

como  $S_g$  es muy pequeño en comparación a  $|\mathbf{K}_0 + \mathbf{g}|$  el término  $S_g$  puede despreciarse. Además  $\beta$ , que es el ángulo entre  $\mathbf{K}_0 + \mathbf{g}$  y el eje  $z$ , es muy pequeño. Por lo tanto

$$2KS_g = K^2 - (\mathbf{K} + \mathbf{g})^2 \quad (\text{V } 13)$$

donde  $\mathbf{K}_0$  es el vector-onda del haz incidente,  $\mathbf{g}$  es un vector de la red recíproca y  $S_g$  es el error de excitación que es cero en la posición de las líneas HOLZ.

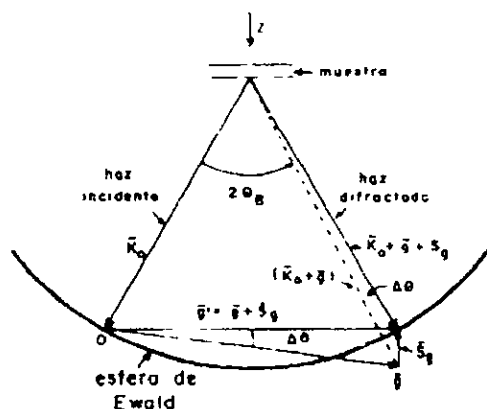


Figura V.17. Representación de la esfera de Ewald con  $g$  fuera de la esfera

Al Elegir un sistema de coordenadas ortogonales y normalizadas (figura V.18) con el eje  $z$  paralelo al haz electrónico, el eje  $x$  en la dirección de uno de los vectores de la red recíproca y el eje  $y$  en la dirección  $z \times x$ , la ecuación de la línea de HOLZ dada por la ecuación (V.13) queda<sup>[38]</sup>:

$$K_y = -\frac{x_z}{K_x} K_x + \frac{x_z}{K_x} K_z \cdot \frac{K^2}{2g_y} \quad (\text{V } 14)$$

donde los subíndices denotan las componentes  $x$ ,  $y$ ,  $z$  del vector de onda  $\mathbf{K}$  y del vector de la red recíproca  $\mathbf{g}$ . La componente  $z$  de  $\mathbf{K}$  es dada a una muy buena aproximación por

$$K_z = K \sqrt{K^2 - K_x^2 - K_y^2} \approx \sqrt{K^2 - K_x^2 - K_y^2}$$

donde  $K_{xz}^2$  y  $K_{yz}^2$  son las componentes  $x$  y  $y$  de un vector-onda  $\mathbf{K}$  dado en centro del disco de orden cero en el patrón CBED.

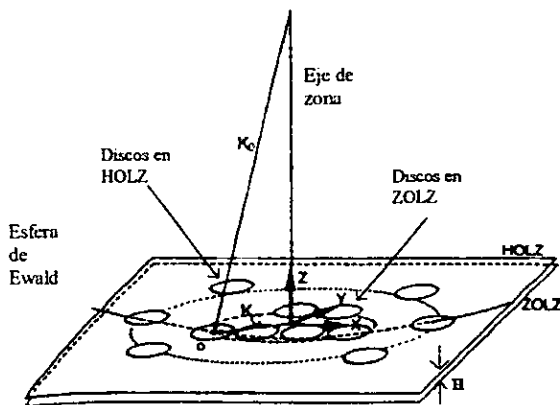


Figura V.18. Definición del vector de onda incidente  $\mathbf{K}$

## V.8 CÁLCULO DINÁMICO DE PATRONES CBED

El método de ondas de Bloch es el más conveniente para realizar el cálculo dinámico de patrones CBED y líneas HOLZ. Partiendo de la ecuación de dispersión (obtenida en la sección IV.2)

$$[K_0^2 - (\mathbf{K}^{(j)} + \mathbf{g})^2] C_g^{(j)} + \sum_{g'} U_{j-g'} C_{g'}^{(j)} = 0 \quad (\text{V.8})$$

donde las incógnitas son  $C_g^{(j)}$  y el vector de onda  $\mathbf{K}^{(j)}$  de la  $j$ -ésima onda de Bloch, se transforman los vectores de onda de Bloch como:

$$\mathbf{K}^{(j)} = \mathbf{K}_0 + \gamma^{(j)} \mathbf{n} \quad (\text{V.15})$$

donde  $\mathbf{n}$  es un vector unitario normal a la superficie de la muestra, en dirección  $-z$ , como se ilustra en la figura V.19,  $\mathbf{K}_0$  es el vector de onda del haz transmitido dentro de la muestra;  $\mathbf{K}^{(j)}$  y  $\gamma^{(j)}$  ambos pueden ser complejos, permitiendo así el efecto de absorción.

Realizando la siguiente expansión y haciendo uso de la ec. (V.15)

$$\begin{aligned} K_0^2 - (\mathbf{K} + \mathbf{g})^2 &= K_0^2 - [(\mathbf{K}_0 + \gamma \mathbf{n}) + \mathbf{g}]^2 \\ &= K_0^2 - (\mathbf{K}_0 + \mathbf{g})^2 - 2(\mathbf{K}_0 + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{n} \gamma - \gamma^2 \end{aligned}$$

Usando la expresión de  $S_g$  dada por la ecuación (V.13)

$$2K_0 S_g = K_0^2 - (\mathbf{K}_0 + \mathbf{g})^2$$

$$\text{Entonces } K_0^2 - (\mathbf{K} + \mathbf{g})^2 = 2K_0 S_g - 2(\mathbf{K}_0 + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{n} \gamma - \gamma^2$$

Substituyendo esta expresión en la ecuación (IV.8), se obtiene

$$[2K_0S_g - 2(K_0 + g) \cdot n\gamma^{(j)} - \gamma^{(j)^2}]C_g^{(j)} + \sum_{g'} U_{g'} C_{g-g'}^{(j)} - 0 \quad (V.16)$$

Esta ecuación incluye las dispersiones de onda hacia adelante que son de interés para CBED y las retrodispersadas importantes para RHEED (Difracción Electrónica de Alta Energía). Definiendo

$g_n = \mathbf{g} \cdot \mathbf{n}$  y  $K_n = \mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{n}$ , despreciando las ondas retrodispersadas y los términos  $\gamma^2$ , es decir sólo tomando en cuenta las ondas dispersadas hacia adelante, se cumple que  $K_n$  es grande y  $\gamma$  es pequeño ( $\gamma \ll K_n$ ). La ecuación (V.16) se convierte en

$$2K_0S_g C_g^{(j)} + \sum_{g'} U_{g'} C_{g-g'}^{(j)} - 2K_n(1 + g_n/K_n)\gamma^{(j)} C_g^{(j)} \quad (V.17)$$

esta expresión y la ecuación (V.13) incluyen todos los efectos de HOLZ. La ecuación (V.17) puede transformarse en una ecuación lineal de eigenvalores, al definir un nuevo elemento eigenvector.

$$B_g^{(j)} = (1 + g_n/K_n)^{1/2} C_g^{(j)} \quad (V.18)$$

Por lo que la ecuación (V.17) se transforma en

$$\frac{2K_0S_g B_g^{(j)}}{(1+g_n/K_n)} + \sum_{g'} \frac{B_{g'}^{(j)} U_{g'-g}}{\sqrt{1+g_n'/K_n} \sqrt{1+g_n/K_n}} - 2K_n \gamma^{(j)} B_g^{(j)} \quad (V.19)$$

Esta es la ecuación lineal fundamental de eigenvalores a resolver en este caso. El patrón CBED simulado<sup>[39]</sup> se obtiene al graficar esta ecuación (V.19), a una profundidad igual al espesor de la muestra y después de hacer variar  $\mathbf{K}_0$  sobre una variedad de haces elementales incidentes y  $\mathbf{g}$  y  $\mathbf{g}'$  sobre los planos  $hkl$  considerados.

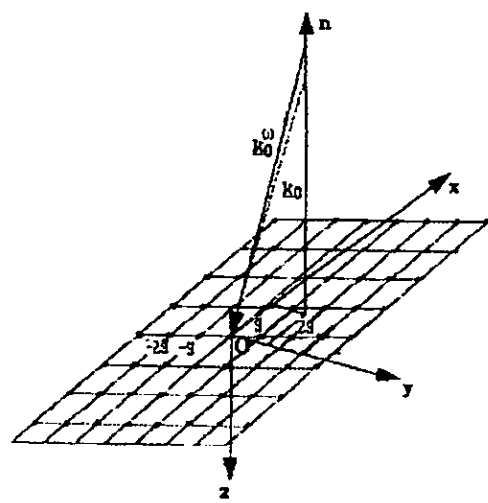


Figura V.19 Definición del vector de onda  $K$  de la  $j$ -ésima onda de Bloch en el sistema cartesiano, dentro del espacio recíproco.

La ecuación (V 17) aún se puede simplificar más. Por el hecho de haber considerado el vector normal  $n$  proxímadamente antiparalelo al haz (ver figura V 19), entonces  $K_n \gg g_n$ . Entonces  $g_n/K_n$  es despreciable, por lo tanto se tiene que

$$2K_0 S_g C_g^{(j)} + \sum_g U_g C_{g-g}^{(j)} = 2K_n \gamma^{(j)} C_n^{(j)} \quad (V 20)$$

En general, se puede escribir la ecuación (V 20) en forma matricial

$$[A][C^{(j)}] = 2K_n \gamma^{(j)} [C^{(j)}] \quad (V 21)$$

La ecuación (V 21) incluye en buena aproximación los efectos de HOLZ y la inclinación del cristal a través del término  $K_n$ . Las distancias  $\gamma^{(j)}$  tienen una interpretación geométrica como el desplazamiento, medido a lo largo del vector normal  $n$ . Este parámetro se tratará en la siguiente sección con mayor detalle.

## V.9 LÍNEA HOLZ DINÁMICA

A causa de la dispersión múltiple<sup>[35, 38]</sup>, las líneas de HOLZ son frecuentemente desviadas de su posición cinemática, especialmente aquellas líneas cercanas a un eje de zona de alta simetría. Este fenómeno es modelado usando la teoría de perturbaciones, además la simulación dinámica requiere de un completo cálculo de la superficie de dispersión de la ZOLZ. Se ha propuesto<sup>[38]</sup> que el traslado de las líneas HOLZ dinámica puede ser constante en una área muy pequeña. Entonces la línea HOLZ puede ser simulada usando un "ajuste" al vector-onda.

Es indispensable comprender el concepto de superficie de dispersión, veamos el caso de la aproximación de dos haces. Partiendo de la ecuación (V 21) se obtiene la siguiente matriz al introducir la aproximación de dos haces:

$$\begin{pmatrix} -2K_n \gamma & U_{-g} \\ U_g & 2K_0 S_g - 2K_n \gamma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_0 \\ C_g \end{pmatrix} = 0 \quad (V 22)$$

Al resolver la matriz (V 22) se obtiene una ecuación cuadrática para el determinante:

$$(2K_n \gamma)^2 - 2K_0 S_g (2K_n \gamma) - |U_g|^2 = 0$$

Por lo que

$$2K_n \gamma^{1,2} = K_0 S_g \pm \sqrt{(K_0 S_g)^2 + |U_g|^2} \quad (V 23)$$

donde el subíndice 1 se refiere al signo (+) y el 2 al signo (-)

La ecuación (V 22) relaciona a los vectores de onda (o momento) con las energías y define un "lugar geométrico" en el espacio recíproco conocido como "superficie de dispersión". Esta consiste en dos bandas, que son el resultado de la interacción del electrón incidente con el potencial del cristal por lo que su

momento (y la correspondiente energía cinética) varará entre diferentes estados de Bloch  $K^{(j)}$ .

La superficie de dispersión en aproximación de dos haces es construida bajo el siguiente procedimiento

1) Usando la aproximación de "red vacía" con lo que todos los parámetros de interacción son cero  $U_{gh} = 0$ , y substituyendo este valor en la ecuación (IV 8), se obtiene

$$(K+g)^2 = K_0^2$$

Esta ecuación dá como resultado esferas de radio  $K$  centradas en cada punto  $g$  de la red reciproca, como se ilustra en la figura V.20 con líneas delgadas (sólo fué dibujada una porción de la esfera). Cuando estamos en el punto de origen de la red reciproca y con  $g = 0$ , se obtiene su correspondiente esfera con radio  $K$ . Cada punto de la esfera  $K$  dada por el haz incidente corresponde a diferentes direcciones del haz.

2) El vector  $n$  mostrado en la figura V.20 corresponde al vector en la dirección normal a la entrada de superficie del cristal que intercepta al vector  $K$ , como se ilustra en la figura V.20.

3) Las constantes  $\gamma^{(j)}$  de dispersión dinámica son calculadas a partir de la ecuación (V.23). De acuerdo a la ecuación (V.15) los valores de  $\gamma^{(j)}$  son medidos a lo largo del vector  $n$ , partiendo de la esfera  $K$  (que tiene centro el origen de la red reciproca) obteniendo así un punto  $D$  (ver fig. V.20) que esta asociado a los vectores de onda  $K$  y  $K+g$ . La superficie de dispersión completa es obtenida repitiendo este proceso para cada vector de onda, éstas son mostradas como líneas gruesas en la figura V.20. Debido a que sólo estamos en la ZOLZ, las bandas (1) y (2) son llamadas superficie de dispersión en ZOLZ.

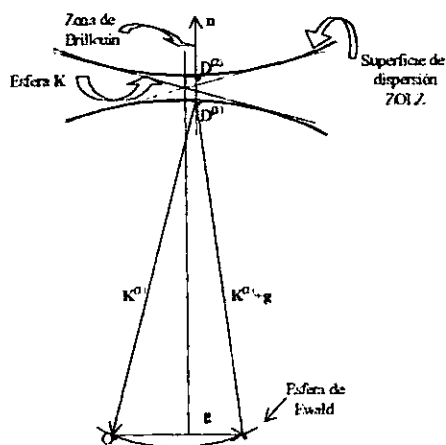


Figura V.20. Superficie de dispersión para el caso de dos haces.

Las esferas dadas por los centros "o" y "g" son interceptadas cuando se está en exacta condición de Bragg y los correspondientes puntos  $D$  estarán en el plano bisector  $og$ . Este plano corresponde a la zona de Brillouin. La brecha entre las bandas comienza a decrecer cuando se van moviendo hacia la condición de



Bragg, como se observa en la figura V 20 Parte de las superficies de dispersión puede ser observada en patrones de difracción convencional, en la estructura fina de las líneas de HOLZ, o en patrones de Kikuchi

Los conceptos anteriores son la base para el estudio de las líneas de HOLZ dinámicas El método seguido fue propuesto por Zuo (1992)<sup>178</sup>, quien además considera las distancias entre las intercepciones de las líneas HOLZ y los efectos de dispersión múltiple en las líneas HOLZ al usar la interacción entre las reflexiones ZOLZ y HOLZ como el potencial perturbativo

Para una reflexión  $g$  en HOLZ que no interacciona fuertemente con otras reflexiones de HOLZ, su intensidad estará dada por

$$I_{g'} = |C_0|^2 \frac{|U_{g'}|^2}{|U_{g'}|^2 - \sum_h |U_h|^2} \text{sen}^2 \frac{\pi t}{\lambda n} \sqrt{|U_{g'}|^2 + K_n^2 (\tau - \gamma)^2} \quad (V 24)$$

con

$$U_{g'}^{eff} = \sum_h C_h U_{h'} \quad (V 25)$$

donde  $\tau$  y  $\gamma$  son las distancias de la esfera  $K$  con centro en el origen de la red recíproca (denotado por "0" en la figura V 21) a la esfera dada por la reflexión  $g$  de HOLZ y la superficie de dispersión de ZOLZ, respectivamente, medidas a lo largo del vector normal  $n$  (como se ilustra en la figura V 21b que corresponde a una ampliación de la región encuadrada de la figura V 21a) De donde se obtiene que  $\tau$  viene dada por

$$K^2 - (K + g + \tau n)^2 = 0 \quad (V 26)$$

$$\text{Así que } \tau \approx \frac{K_n}{K_n}$$

$S_g$  es el error de excitación para la reflexión  $g$  en HOLZ  $\{C_h\}$  es el eigenvector correspondiente a  $\gamma$  y  $h$  se refiere a todas las reflexiones consideradas en ZOLZ De la ecuación (V 24), y usando la ecuación (V 26), la intensidad máxima en la reflexión HOLZ ocurre aproximadamente en

$$2K_n(\tau - \gamma) \approx K^2 - (K + g)^2 - 2K_n\gamma = 0 \quad (V 27)$$

Expandiendo la ecuación (V 27) en términos de sus componentes, se obtiene la siguiente expresión

$$K_x = \frac{g_x}{K_n} K_n + \frac{g_y}{K_n} (K_n - \frac{K_y}{g_n}) - \frac{g^2}{2g_n} \quad (V 28)$$

En una área pequeña de la superficie de dispersión, el término  $K_y$  puede ser considerado constante Comparando esta expresión dinámica (ec V 28) con la expresión cinemática (ec V 14), se observa que la expresión cinemática difiere por el término  $\gamma$ . Debido a que  $\gamma$  está dada por la siguiente expresión

$$\gamma \approx -\frac{1}{2K} \sum_{h' \neq h} \frac{|U_{h'}|^2}{2KS_{h'}} \quad (V 29)$$

Entonces se puede decir que los efectos por dispersión dinámica pueden ser considerados como una corrección en el voltaje de aceleración y ajustados por un cambio en el término  $K_x$  de la ecuación (V 28). Sin embargo, esta corrección a un voltaje alto difiere de zona a zona Cuando un patrón con líneas HOLZ es obtenido de un cristal con parámetros de red conocidos y es comparado con el simulado dinámicamente, el

voltaje de aceleración puede ser determinado.

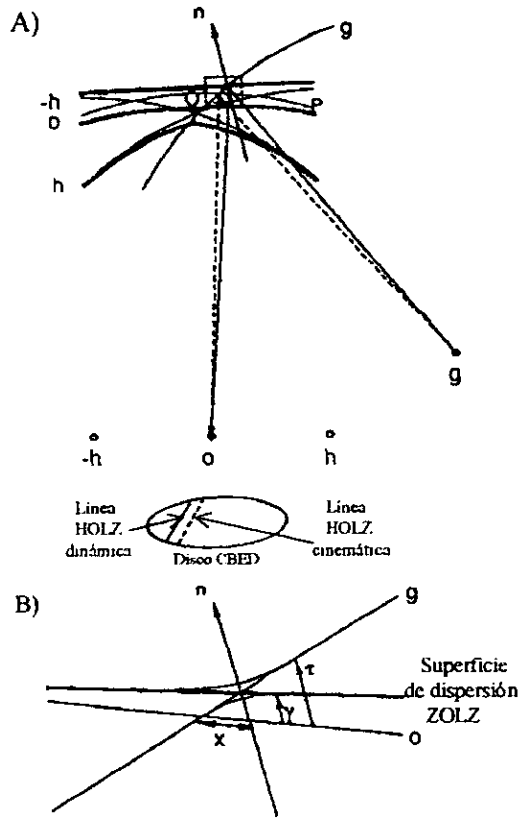


Figura V.21. (a) Ilustración del desplazamiento de la línea HOLZ dinámica con respecto a la línea de HOLZ cinemática. (b) Ampliación de la región encuadrada en (a).

## V.10 UTILIDAD DE LOS CBEDP'S

En las secciones anteriores de este capítulo, al irse desarrollando el tema en la obtención y/o generación de los patrones CBED, se ha mencionado muy levemente su utilidad. En esta sección se menciona más concretamente la utilidad de los patrones CBED, basándose en la información estructural que presentan.

### V.10.1 DETERMINACIÓN DEL ESPESOR DE LA MUESTRA

El método para determinar el espesor de la muestra por CBED está basado en la teoría dinámica en aproximación de dos haces. Haciendo uso de la ecuación (V.13a) y considerando el mínimo en  $|\Phi|^2$ , se obtiene la siguiente expresión:

$$\left(\frac{s}{n_i}\right)^2 + \left(\frac{1}{n_i}\right)^2 \left(\frac{1}{4r}\right)^2 = \frac{1}{\rho} \quad (\text{V.30})$$

donde  $\xi_g$  es la distancia de extinción,  $d$  es el espesor de la muestra a determinar,  $n_i$  es un número entero.  $S_i$  expresa la desviación del  $i$ -ésimo mínimo de la posición exacta de Bragg y es definida por la siguiente expresión<sup>[34]</sup>.

$$S_i = \frac{\lambda}{h^2} \left( \frac{L_i}{L_0} \right) \quad (V.31)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda del haz de electrones incidentes,  $h$  es el espaciamiento de los planos cristalinos que producen el haz difractado,  $L_0$  es la distancia desde el centro del perfil del haz difractado al centro del haz transmitido y  $L_i$  (con  $i=1, 2, 3, 4$ ) son las distancias desde el centro del perfil del haz difractado a cada uno de los mínimos sucesivos del mismo disco difractado. Estas distancias son indicadas en la figura V.22 donde se muestra un patrón experimental de CBED para la reflexión (2-22) de un cristal de silicio tomado en la aproximación a dos haces<sup>[34]</sup>.

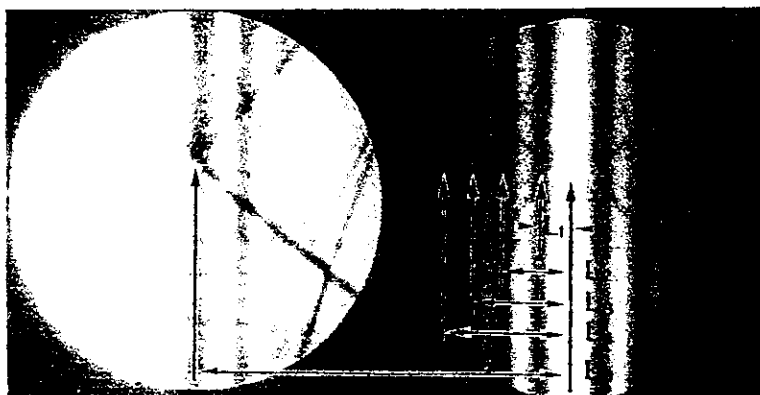


Figura V.22 Patrón CBED de una muestra de Si en condición de dos haces mostrando las franjas de espesor

Al graficar

$$\left( \frac{S_i}{\xi_g} \right)^2 \text{ vs } \left( \frac{1}{n_i} \right)^2$$

resulta una línea recta. De la ecuación (V.30), se encuentra que el espesor de la muestra. Ésta se obtiene de la ordenada al origen, mientras que la distancia de extinción se obtiene de la pendiente de la recta.

Surge aquí un importante problema al determinar el primer valor de  $n$  ( $i=1$ ) ya que éste dependerá del espesor de la muestra y del error de extinción. Para una muestra con espesor  $d < \xi_g$  se requiere  $n_1 = 1$ , para  $\xi_g < d < 2\xi_g$ ,  $n_1 = 2$ , etc. En la práctica primeramente se propone  $n_1 = 1$ , si al graficar se obtiene una curva entonces se tiene que repetir el procedimiento pero reasignando  $n_1 = 2$ . Esto se tiene que realizar cuantas veces sea necesario hasta obtener una línea recta. Este método para determinar el espesor de la muestra es aplicado a cristales con celda unitaria pequeña y con el que se obtiene un error de incertidumbre de  $\pm 2\%$ . Conociendo la distancia de extinción  $\xi_g$ , el valor del coeficiente de Fourier  $V_g$  del potencial cristalino puede

ser determinado usando la relación.

$$\xi_e = \pi / (V_e \sigma) \quad (V.32)$$

donde  $\sigma$  es la constante de interacción.

Al considerar patrones en eje de zona con la ZOLZ visible, se podrá observar que el disco central usualmente contiene franjas conocidas como franjas de Kossel-Möllenstedt (K-M), como las mostradas en la figura V.22, las cuales están sujetas a movimiento debido a una variante de espesor de la muestra. El número de estas franjas incrementa con el espesor de la muestra debido a un incremento en la distancia de extinción  $\xi_e$ . Si el grosor de la muestra es menor a la distancia de extinción entonces no se obtendrán franjas K-M en el disco central, únicamente aparecerá un disco brillante.

### V.10.2 IMPORTANCIA DE LOS ANILLOS HOLZ

Basándose en la construcción dada por la figura V.23 se hace un análisis cualitativo de la geometría de los anillos de HOLZ, considerando únicamente eventos elásticos y sin ningún tipo de interacción entre éstos. De la figura se obtiene la siguiente expresión:

$$(K - nH) + G_n^2 = K^2 \quad (V.33)$$

donde  $K = 1/\lambda$  es el radio de la esfera de Ewald,  $G$  es la distancia entre el haz transmitido y un nodo recíproco sobre la esfera de Ewald,  $H$  la distancia entre los planos recíprocos normales al haz transmitidos y  $n$  es el orden de la zona de Laue. De la ecuación (V.33) se obtiene:

$$G_n^2 = 2nHK - n^2H^2$$

pero  $n^2H^2 \ll 2nHK$

$$\text{por lo tanto } G_n \approx 2nHK - n^2H^2 \quad (V.34)$$

Al considerar el ángulo entre el haz transmitido y uno difractado de orden  $n$ ,  $\theta_n$ , en la construcción de la esfera de Ewald, se obtiene

$$\tan \theta_n = G_n/K$$

$$\text{entonces, para ángulos pequeños } \theta_n \approx G_n/K \quad (V.35)$$

Hasta aquí se ha obtenido una relación con elementos que no nos permiten hacer el análisis con datos experimentales, por lo que es importante buscar una relación que permita conocer la distancia interplanar de una familia de planos difractores a través de la medición del radio de los anillos de HOLZ directamente en el patrón de difracción. El radio depende obviamente de la amplificación del patrón por todas las lentes. Sin embargo, esto se discute usualmente en términos de la longitud de cámara,  $L$ , por lo que de la figura V.23 se encuentra:

$$R_n \approx (\tan \theta_n)L \approx \theta_n L \text{ para ángulos pequeños, pero por la ecuación (V.35)}$$

$$R_n \approx L(G_n/K) \approx L\lambda G_n \quad (V.36)$$

comunmente  $C = L\lambda$  es llamada constante de cámara

Sustituyendo la ecuación (V.34) en la ecuación (V.36), se encuentra

$$R_n \approx C^2 G_n \cdot C(2nHK)^{1/2}$$

rescribiendo

$$R_n \approx L\lambda \left( \frac{2nL}{\lambda} \right)^{1/2} \quad (V.37)$$

De la relación obtenida si se conoce los valores de  $R_n$  y  $C$ , podemos determinar el espacio entre los planos de la red recíproca

$$H_{exp} \approx R_n^2 / (2n\lambda L^2) \quad (V.38)$$

Con esto, se ha encontrado una relación que dá información cristalográfica a partir de la medición del radio de un anillo perteneciente a HOLZ en un patrón CBED. Esto representa una ventaja respecto a los patrones SAD, ya que puede darse el caso de que dos fases cristalinas diferentes (para dos ejes de zona diferentes) presenten patrones SAD idénticos, lo cual dificultaría su identificación por esta técnica. La determinación de  $H_{exp}$ , obtenido a partir del patrón CBED experimental y su comparación con el obtenido,  $H_{cal}$ , calculado a partir de las expresiones dadas en la tabla V.1<sup>(40)</sup> según sea el sistema cristalino, permitirá solucionar el problema de caracterización estructural. El uso de las relaciones dadas en la tabla V.1 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  $H$  se puede determinar el volumen de la celda unitaria primitiva en espacio recíproco<sup>(41)</sup>, 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).

TABLA V.1. Expresiones para determinar el espaciamento  $H$  de las capas de red recíproca en términos del eje de zona  $[uvw]$  y los parámetros de red  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ , para algunos sistemas cristalinos

Sistema cristalino	$H$ (Ec. V.38)
MONOCLÍNICO	$(u^2a^2 + v^2b^2 + w^2c^2 + 2uvwac \cos \beta)^{-1/2}$
ORTOROMBICO	$(u^2c^2 + v^2b^2 + w^2a^2)^{-1/2}$
HEXAGONAL Y ROMBOHEDRAL	$\left[ \frac{3a^2}{2}(u^2 + v^2 + w^2 + Dw^2) \right]^{-1/2}$
TETRAAGONAL	
CUBICO	

Si la indexación del patrón de difracción es correcta, entonces los valores de  $H_{exp}$  y  $H_{cal}$  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 del cristal permite reflexiones sólo en algunas zonas de Laue debido a extinciones sistemáticas, entonces éstas estarán ausentes y los valores de  $H_{exp}$  y  $H_{cal}$  diferirán por valores enteros. Si la diferencia entre  $H_{exp}$  y  $H_{cal}$  no es un entero, entonces la indexación de ZOLZ será incorrecta<sup>(42)</sup>, y por lo tanto, los índices del eje de zona también serán incorrectos.

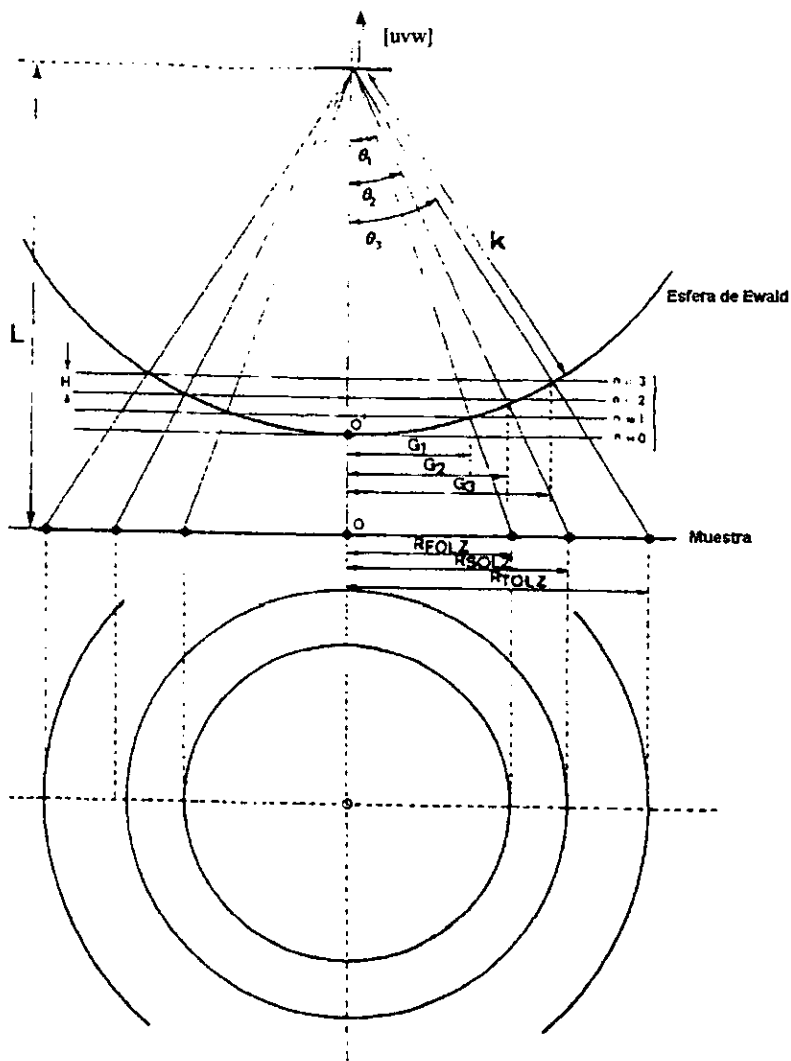


Figura V.23. Esquema de los anillos de HOLZ para un patrón CBED, mostrando la relación entre el radio de las zonas de Laue y planos de la red recíproca.

### V.10.3 OBTENCIÓN DEL GRUPO PUNTUAL

El grupo puntual es un conjunto de operaciones de simetría tales como plano espejo, eje de rotación y rotoinversión (discutidos en la sección II 3) que al aplicarse a un punto de la red cristalina dejan invariante su estructura

Existen dos clases de simetrías que se pueden observar en un patrón CBED

- 1) Simetría de patrón completo (PC) Es la simetría exhibida en un patrón donde incluye las posiciones relativas de las reflexiones HOLZ y líneas de Kikuchi HOLZ, como se muestra es la figura V 13b para el caso de Si las simetrías obtenidas en un PC en cualquier orientación deben pertenecer a alguno de los grupos puntuales bidimensionales enlistados en la tercera columna de la tabla V 3<sup>[43]</sup>
- 2) Simetrías de campo claro (CC) Este tipo de simetría se refiere a la obtenida en un patrón en la zona de orden cero, especialmente referido al disco central en donde están presentes la líneas HOLZ, como se ilustra en la figura V.9 La simetría de campo claro obtenido en este tipo de patrón será alguno de los en listados en la segunda columna de la tabla V.3.

Existen diversos métodos para determinar el grupo puntual los cuales pueden encontrarse en diversas fuentes [Buxton et. al; 1976 Tanaka; 1989]<sup>[43, 34]</sup>. El método más sencillo, usado en esta sección, es basado en el trabajo de Steeds, 1979<sup>[40]</sup>, el cual usa diferentes patrones CC y PC en eje de zona y hace uso de las tablas V.3 y V 4.

La tabla V 3<sup>[43]</sup> contiene ocho columnas, de las cuales cuatro (grupo de difracción, campo claro, patrón completo y grupo de difracción de proyección) son las usadas en el método para determinar el grupo puntual, las otras cuatro columnas (campo oscuro y  $\pm G$ ) corresponden a la técnica de campo oscuro y son usadas si se tiene incertidumbre para elegir el grupo de difracción correcto dado por las simetrías CC y PC

Existen dos conceptos en la tabla V 3 que describen completamente la simetría bidimensional y tridimensional del cristal que corresponden al grupo de difracción de proyección y al grupo de difracción respectivamente. La simetría de difracción de proyección se refiere a la simetría dada únicamente por los discos provenientes en ZOLZ. En estos se ignoran cualquier contribución proveniente de las capas HOLZ. tales como las líneas HOLZ y las reflexiones HOLZ Existen 10 grupos de difracción de proyección bidimensionales los cuales son relacionados con los 10 grupos puntuales bidimensionales con la adjunción del símbolo  $1R$ , este denota una simetría rotacional que esta presente en todos los discos alrededor del punto central del disco  $hkl$  donde la condición de Bragg se satisface En la columna ocho se encuentran en listados las simetrías pertenecientes al grupo

de difracción de proyección. La simetría del grupo de difracción nos indica las relaciones entre los discos de difracción. Cada grupo de difracción, que en total son 31, tiene un conjunto único de propiedades los cuales son obtenidos por la combinación de los 10 grupos bidimensionales con las simetrías rotacional  $1_R$ , y rotación-espejo,  $m_R$ . Según se puede ver en la columna uno de la tabla IV 3, la representación gráfica de este grupo se encuentra en la tabla V 2.

Para determinar el grupo puntual se deben obtener las simetrías CC y PC de varios patrones en diferentes ejes de zona y determinar, con ayuda de la tabla V 3, los posibles grupos de difracción que son consistentes con los patrones CC y PC. Los grupos de difracción obtenidos deben encontrarse en la primera columna de la tabla V.4. Al ser ubicados los grupos de difracción, encontrar los correspondientes grupos puntuales, y alguno de estos grupos puntuales deben ser consistentes con las simetrías de los patrones en todas las direcciones. De ser necesario comprobar con la tabla V.5 que el grupo puntual determinado sea consistente con el grupo de difracción obtenido en un patrón a cierta dirección.

**ESTA TESIS NO DEBE -  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**



Tabla V.2. Representación de los 31 grupos de difracción.

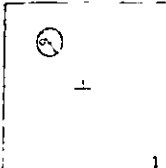
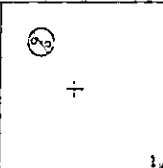
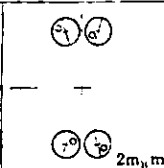
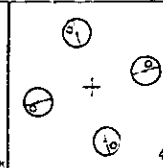
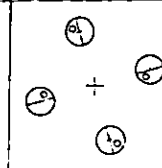
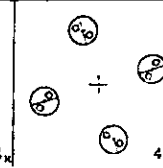
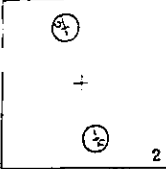
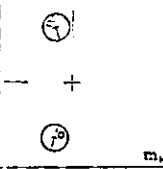
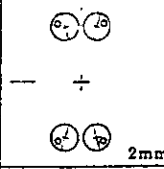
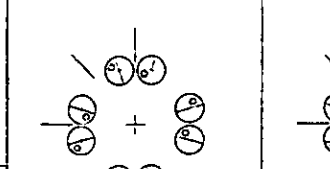
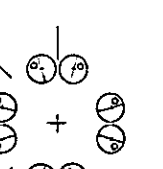
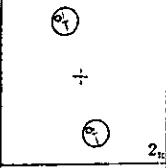
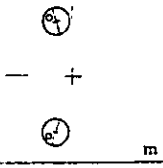
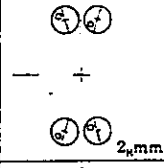
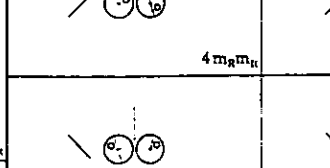
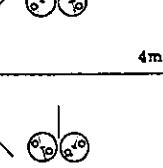
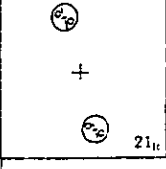
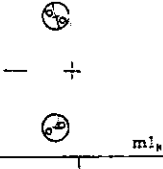
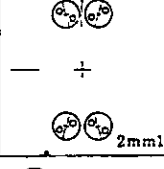
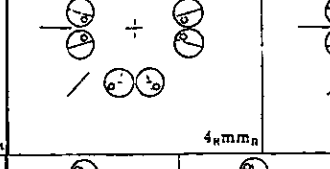
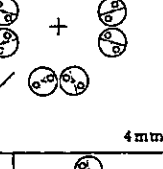
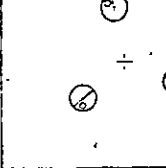
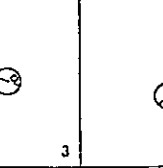
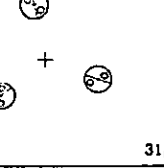
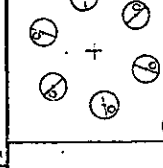
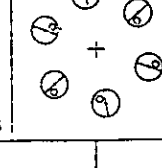
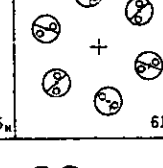
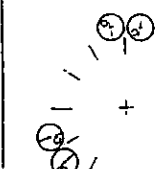
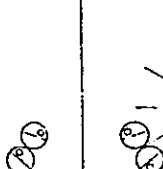
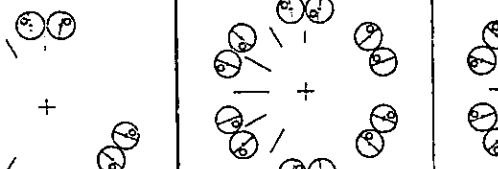
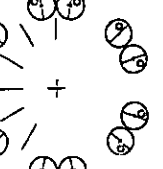
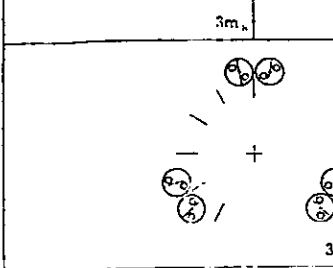
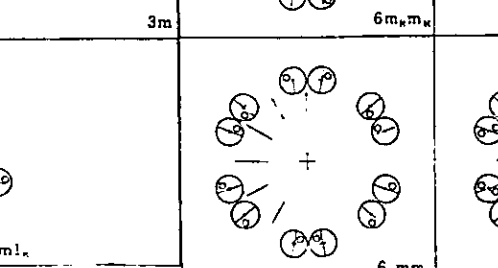
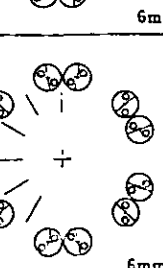
 1	 1 <sub>c</sub>	 2m <sub>h</sub> m <sub>k</sub>	 4	 4 <sub>h</sub>	 41 <sub>2</sub>
 2	 m <sub>h</sub>	 2mm	 4m <sub>h</sub> m <sub>k</sub>		 4mm
 2 <sub>h</sub>	 m	 2 <sub>h</sub> mm <sub>k</sub>	 4 <sub>h</sub> mm <sub>k</sub>		 4mm1 <sub>h</sub>
 21 <sub>h</sub>	 m1 <sub>h</sub>	 2m1 <sub>h</sub>	 4 <sub>h</sub> mm1 <sub>h</sub>		 4mm1 <sub>h</sub>
 3	 31 <sub>h</sub>	 6	 6 <sub>h</sub>	 61 <sub>2</sub>	 61 <sub>2</sub>
 3m <sub>h</sub>	 3m	 6 <sub>h</sub> m <sub>k</sub>		 6mm	
 3m1 <sub>h</sub>		 6 <sub>h</sub> mm <sub>k</sub>		 6mm1 <sub>h</sub>	

Tabla V.3. Grupos de difracción y simetrías de patrones de haz convergente.

Grupo de difracción	Campo claro	Patrón completo	Campo obscuro		± G		Grupo de difracción de proyección
			General	Especial	General	Especial	
1	1	1	1	ninguna	1	ninguna	1 <sub>R</sub>
1 <sub>R</sub>	2	1	2	ninguna	1	ninguna	1 <sub>R</sub>
2	2	2	1	ninguna	2	ninguna	21 <sub>R</sub>
2 <sub>R</sub>	1	1	1	ninguna	2 <sub>R</sub>	ninguna	21 <sub>R</sub>
21 <sub>R</sub>	2	2	2	ninguna	21 <sub>R</sub>	ninguna	21 <sub>R</sub>
m <sub>R</sub>	m	1	1	m	1	m <sub>R</sub>	m1 <sub>R</sub>
m	m	m	1	m	1	m	m1 <sub>R</sub>
m1 <sub>R</sub>	2mm	m	2	2mm	1	m1 <sub>R</sub>	m1 <sub>R</sub>
2m <sub>R</sub> m <sub>R</sub>	2mm	2	1	m	2	-	2mm1 <sub>R</sub>
2mm	2mm	2mm	1	m	2	-	2mm1 <sub>R</sub>
2 <sub>R</sub> mm <sub>R</sub>	m	m	1	m	2 <sub>R</sub>	-	2mm1 <sub>R</sub>
2mm1 <sub>R</sub>	2mm	2mm	2	2mm	21 <sub>R</sub>	-	2mm1 <sub>R</sub>
4	4	4	1	ninguna	2	ninguna	41 <sub>R</sub>
4 <sub>R</sub>	4	2	1	ninguna	2	ninguna	41 <sub>R</sub>
41 <sub>R</sub>	4	4	2	ninguna	21 <sub>R</sub>	ninguna	41 <sub>R</sub>
4m <sub>R</sub> m <sub>R</sub>	4mm	4	1	m	2	-	4mm1 <sub>R</sub>
4mm	4mm	4mm	1	m	2	-	4mm1 <sub>R</sub>
4 <sub>R</sub> mm <sub>R</sub>	4mm	2mm	1	m	2	-	4mm1 <sub>R</sub>
4mm1 <sub>R</sub>	4mm	4mm	2	2mm	21 <sub>R</sub>	-	4mm1 <sub>R</sub>
3	3	3	1	ninguna	1	ninguna	31 <sub>R</sub>
31 <sub>R</sub>	6	3	2	ninguna	1	ninguna	31 <sub>R</sub>
3m <sub>R</sub>	3m	3	1	m	1	m <sub>R</sub>	3m1 <sub>R</sub>
3m	3m	3m	1	m	1	m	3m1 <sub>R</sub>
3m1 <sub>R</sub>	6mm	3m	2	2mm	1	m1 <sub>R</sub>	3m1 <sub>R</sub>
6	6	6	1	ninguna	2	ninguna	61 <sub>R</sub>
6 <sub>R</sub>	3	3	1	ninguna	2 <sub>R</sub>	ninguna	61 <sub>R</sub>
61 <sub>R</sub>	6	6	2	ninguna	21 <sub>R</sub>	ninguna	61 <sub>R</sub>
6m <sub>R</sub> m <sub>R</sub>	6mm	6	1	m	2	-	6mm1 <sub>R</sub>
6mm	6mm	6mm	1	m	2	-	6mm1 <sub>R</sub>
6 <sub>R</sub> mm <sub>R</sub>	3m	3m	1	m	2 <sub>R</sub>	-	6mm1 <sub>R</sub>
6mm1 <sub>R</sub>	6mm	6mm	2	2mm	21 <sub>R</sub>	-	6mm1 <sub>R</sub>



Tabla V.5. Grupos puntuales cristalográficos para diferentes ejes de zona de varios sistemas cristalinios.

point group	$\langle 111 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle U'V'0 \rangle$	$\langle U'U'W' \rangle$	$\{UVW\}$	
$m\bar{3}m$	$6_c m\bar{3}m_R$	$4mm1_R$	$2mm1_R$	$2_R mm1_R$	$2_R mm1_R$	$2_R$	
$\bar{4}3m$	$3m$	$4_2 mm1_R$	$m1_R$	$m1_R$	$m$	$1$	
$432$	$3m_R$	$4m_R m_R$	$2m_R m_R$	$m_R$	$m_R$	$1$	
point group	$\langle 111 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle U'V'0 \rangle$	$\{UVW\}$			
$m\bar{3}$	$6_R$	$2mm1_R$	$2_R mm1_R$	$2_R$			
$23$	$3$	$2m_R m_R$	$m_R$	$1$			
point group	$\{0001\}$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	$\langle 1100 \rangle$	$\{UV'0\}$	$\{UU'W\}$	$\{U'U'W\}$	$\{UV'W\}$
$6/mmm$	$6mm1_R$	$2mm1_R$	$2mm1_R$	$2_R mm1_R$	$2_R mm_R$	$2_R mm_R$	$2_R$
$6m2$	$3m1_R$	$m1_R$	$2mm$	$m$	$m_R$	$m$	$1$
$6mm$	$6mm$	$m1_R$	$m1_R$	$m1_R$	$m$	$m$	$1$
$622$	$6m_R m_R$	$2m_R m_R$	$2m_R m_R$	$m_R$	$m_R$	$m_R$	$1$
point group	$\{0001\}$	$\{UV'0\}$	$\{UV'W\}$				
$6/m$	$61_R$	$2_R mm_R$	$2_R$				
$6$	$31_R$	$m$	$1$				
$6$	$6$	$m_R$	$1$				
point group	$\{0001\}$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	$\{U'U'W\}$	$\{UV'W\}$			
$\bar{3}m$	$6_c mm_R$	$21_R$	$2_R mm1_R$	$2_R$			
$3m$	$3m$	$1_R$	$m$	$1$			
$32$	$3m_R$	$2$	$m_R$	$1$			
point group	$\{0001\}$	$\{UV'W\}$					
$3$	$6_R$	$2_R$					
$3$	$3$	$1$					
point group	$\{001\}$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\{U'0W\}$	$\{U'V'0\}$	$\{U'U'W\}$	$\{U'V'W\}$
$4/mmm$	$4mm1_R$	$2mm1_R$	$2mm1_R$	$2_R mm1_R$	$2_R mm1_R$	$2_R mm1_R$	$2_R$
$\bar{4}2m$	$4_2 mm1_R$	$2m_R m_R$	$m1_R$	$m1_R$	$m1_R$	$m$	$1$
$4mm$	$4mm$	$m1_R$	$m1_R$	$m$	$m_R$	$m$	$1$
$422$	$4m_R m_R$	$2m_R m_R$	$2m_R m_R$	$m_R$	$m_R$	$m_R$	$1$
point group	$\{001\}$	$\{U'V'0\}$	$\{UV'W\}$				
$4/m$	$41_R$	$2_R mm1_R$	$2_R$				
$\bar{4}$	$4_2$	$m_R$	$1$				
$4$	$4$	$m_R$	$1$				
point group	$\{001\}$	$\langle 100 \rangle$	$\{U'0W\}$	$\{U'V'0\}$	$\{U'V'W\}$		
$mmm$	$2mm1_R$	$2mm1_R$	$2_R mm1_R$	$2_R mm1_R$	$2_R$		
$mm2$	$2mm$	$m1_R$	$m$	$m1_R$	$1$		
$222$	$2m_R m_R$	$2m_R m_R$	$m_R$	$m_R$	$1$		
point group	$\{010\}$	$\{U'0W\}$	$\{UV'W\}$				
$2/m$	$21_R$	$2_R mm1_R$	$2_R$				
$m$	$1_R$	$m$	$1$				
$2$	$2$	$m_R$	$1$				
point group	$\{UV'W\}$						
$1$	$2_R$						
$1$	$1$						

## V.10.4 DETERMINACIÓN DEL GRUPO ESPACIAL

El grupo espacial da la simetría completa del cristal. Existen 320 posibles grupos espaciales cuya notación es dada por la combinación del tipo de red de Bravais con la notación de grupo puntual y con los apropiados símbolos de planos de deslizamiento y ejes de tornillo (discutidos en la sección II 3).

Cuando un cristal tiene planos de deslizamiento o ejes de tornillo, ocurren reflexiones prohibidas (ver sección III 3) en la aproximación de difracción cinemática. Al tomar en cuenta la difracción dinámica tales reflexiones tienen intensidad finita llamada "Umweganregung". Sin embargo, debido al efecto de difracción dinámica, existe extinción de intensidad para ciertas direcciones del haz incidente. Estas extinciones aparecen como líneas oscuras en los discos CBED, y son llamadas líneas de extinción dinámica o líneas Gjønnnes-Moodie (GM) ver figura V.24<sup>[44, 34]</sup>.

El efecto de extinción dinámica es análogo al fenómeno de interferencia en el interferómetro de Michelson. Esto es, el haz incidente es dividido en dos haces por reflexiones de Bragg en un cristal. Estos haces siguen diferentes caminos "Umweganregung", los cuales sufren un desfase relativo de  $\pi$  cuando son reflejados por los planos del cristal, y entonces al superponerse se cancela uno con otro dando como resultado una línea oscura. Estas líneas son fácilmente distinguibles de otros fenómenos de contraste ya que aparecen en cualquier grosor de la muestra, en todos los valores de kV; además estos se van haciendo más angostos a medida que el grosor aumenta.

En la figura V.25a ilustra la formación de líneas G-M debido a una doble reflexión dada en la zona de Laue de orden cero. El resultado de la doble difracción seguido por la trayectoria "a" da un factor de estructura con la misma magnitud pero en sentido contrario al factor de estructura debido a las dobles reflexiones de "b" y "c". Dependiendo del tipo de simetría traslacional que se tenga se van a dar las condiciones geométricas tal que cuando los haces pasen a través de las trayectorias se anularan unas con otras produciendo así líneas horizontales y/o verticales oscuras, como se ilustra en la figura V.25b, en donde las líneas A y B son el producto de un plano de deslizamiento (a) en el plano (010) y un eje de tornillo  $2_1$  en la dirección de "a" (como se ilustra en la figura V.25a).

Steeds y Vincent<sup>[35]</sup> elaboraron tablas basadas en el trabajo de Gjønnnes-Moodie (1965); estas tablas describen la relación entre las ausencias dinámicas y el número de elementos de simetría que pueden ser responsables de tales ausencias. Estas relaciones se muestran en la tabla V.6 y 7, y son usadas para interpretar la presencia de simetría traslacional en determinados grupos espaciales usando efectos tridimensionales. Al usar las tablas V.6 y 7 se debe hacer un análisis de la orientación de las

líneas G-M con respecto a los planos espejos en CC dentro del disco central, una vez que se determina si existen planos de deslizamiento y/o ejes de tornillo en cada orientación y si se conoce el grupo puntual se puede identificar el grupo espacial en la tablas internacionales de cristalografía volumen A<sup>[18]</sup> en conjunción con las reglas para reflexiones prohibidas.



Figura V.24. Imagen de un patrón CBED mostrando líneas dinámicas<sup>[36]</sup>.

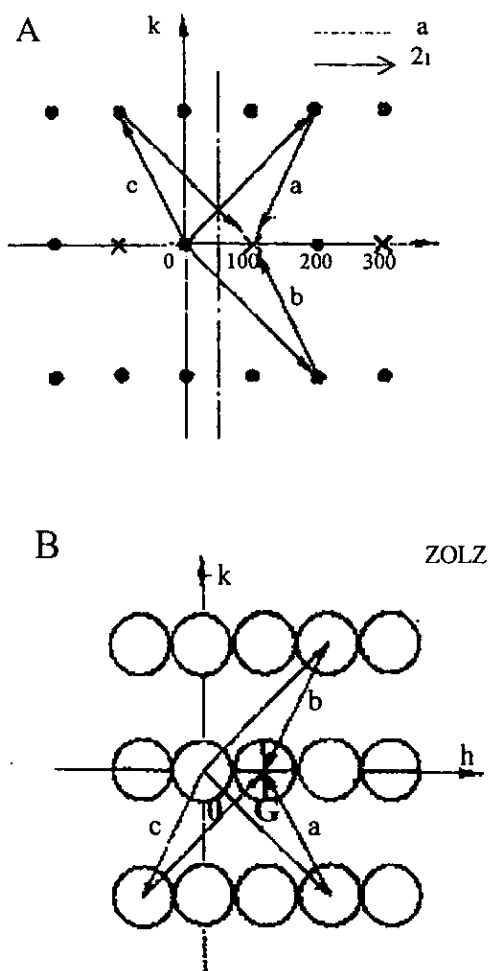
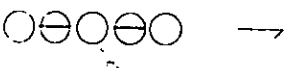




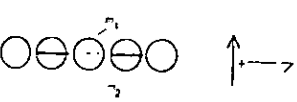


Figura V.25. Ilustración de la formación de las líneas G-M debido a una doble reflexión.

Tabla V.6. Seis diferentes casos de ausencias dinámicas de reflexiones a lo largo de una línea sistemática sencilla. Los símbolos utilizados concuerdan con los usados en las tablas cristalográficas de rayos X.

PC	CC	Grupo de Difracción	Orientación de espejos con respecto a las líneas de extinción en un patrón en eje de zona (las líneas ortogonales son los ejes principales)	Elementos mínimos de simetría responsables de la extinción dinámica
1	m	$m_R$		Eje de tornillo perpendicular al haz: $2_1, 4_1, 6_1, 6_3$ ó $6_5$
	m	$2_Rmm_R$ (a) y (b) ó	(a) 	Eje de tornillo perpendicular al haz y a un plano espejo: $2_1/m, 6_3/m$
m		m(b)	(b) 	Plano de deslizamiento paralelo al haz
m	2mm	$m \perp R$		Eje de tornillo ( $2_1, 6_3$ ) más un plano de deslizamiento paralelo
2mm	2mm	2mm ó 2mm $\perp R$		Simetría dada por (b) con un plano espejo extra paralelo al haz y perpendicular al plano de deslizamiento
2	2mm	$2m_Rm_R$		Eje de tornillo ( $2_1, 4_1, 6_3, 6_5$ ) perpendicular a un eje de rotación de orden 2 ó a un eje $2_1$ perpendicular a un eje de rotación de orden 4 ambos perpendiculares al haz

**Tabla V.7.** Siete casos de ausencias dinámicas a lo largo de dos líneas ortogonales

PC	CC	Grupo de Difracción	Orientación de espejos con respecto a las líneas de extinción en un patrón en eje de zona (las líneas ortogonales son los ejes principales)	Elementos mínimos de simetría responsables de la extinción dinámica
2	2mm	$2m_R m_R$		Ejes de tornillo ortogonales a la dirección del haz: $2_1, 4_1, \text{ ó } 4_3$
2mm	2mm	$2mm \text{ ó } 2mm 1_R$		Dos planos de deslizamiento perpendiculares
m	m	$2_R m m_R$		Eje de tornillo $2_1$ perpendicular a un plano de deslizamiento
4	4mm	$4m_R m_R$		Dos ejes de tornillo ortogonales normales a un eje tetraédrico ( $4, 4_1 \text{ ó } 4_3$ ) que son paralelos a la dirección del haz ó un conjunto ortogonal de tres ejes de tornillo tetraédrico $4_1 \text{ ó } 4_3$ con un eje paralelo al haz
2mm	4mm	$4_R m m_R$	(a)	Dos ejes de tornillo ortogonales normales tanto a un eje tetraédrico de inversión y a la dirección del haz
			(b)	Planos de deslizamiento ortogonales, paralelos a un eje tetraédrico de inversión
4mm	4mm	$4mm \text{ ó } 4mm 1_R$		Planos de deslizamiento ortogonales, paralelos tanto a un eje tetraédrico ( $4 \text{ ó } 4_2$ ) y a la dirección del haz



## VI. PROCESO EXPERIMENTAL

La hidroxiapatita del esmalte dental fue obtenida de diente humano. Estos órganos dentarios (molares y premolares) sanos, fueron obtenidos de pacientes de entre 15 y 30 años, extraídos en la clínica de exodoncia de la Facultad de Odontología (UNAM)

Para la observación de la hidroxiapatita por MET se elaboró una técnica de preparación de muestra muy similar a la usada para los materiales cerámicos (Figura VI 1). Los dientes estudiados fueron guardados en recipientes con agua destilada para evitar así su deshidratación.

En la preparación de estas muestras se realizaron cortes con un disco de diamante hasta obtener bloques de 0.3 x 0.3 cm a un grosor de 250 a 500  $\mu\text{m}$ , posteriormente fueron desgastadas con lijas de silicio N<sup>o</sup> 1000 y agua hasta obtener un grosor de aproximadamente de 100  $\mu\text{m}$ . Después se realiza un desgaste mecánico usando un dimpler Fischione hasta lograr un espesor de 60  $\mu\text{m}$ , para luego producir una concavidad en el centro de la muestra hasta obtener un espesor de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ . Las muestras son finalmente adelgazadas con un pulidora iónica Gatan Dual 600 hasta obtener una perforación al centro de la muestra. Las orillas alrededor de la perforación son lo suficiente delgadas para ser observadas por MET. Por último la muestra es cubierta con una película de carbón de aproximadamente 20 nm, esto es para minimizar el daño causado por el haz electrónico y eliminar la carga eléctrica resultado del bombardeo iónico.

Los microscopios electrónicos de transmisión Jeol 100CX y 2010 fueron utilizados para hacer la microscopía electrónica analítica y el estudio por difracción, y el microscopio electrónico de transmisión Jeol 4000EX para hacer las observaciones de alta resolución.

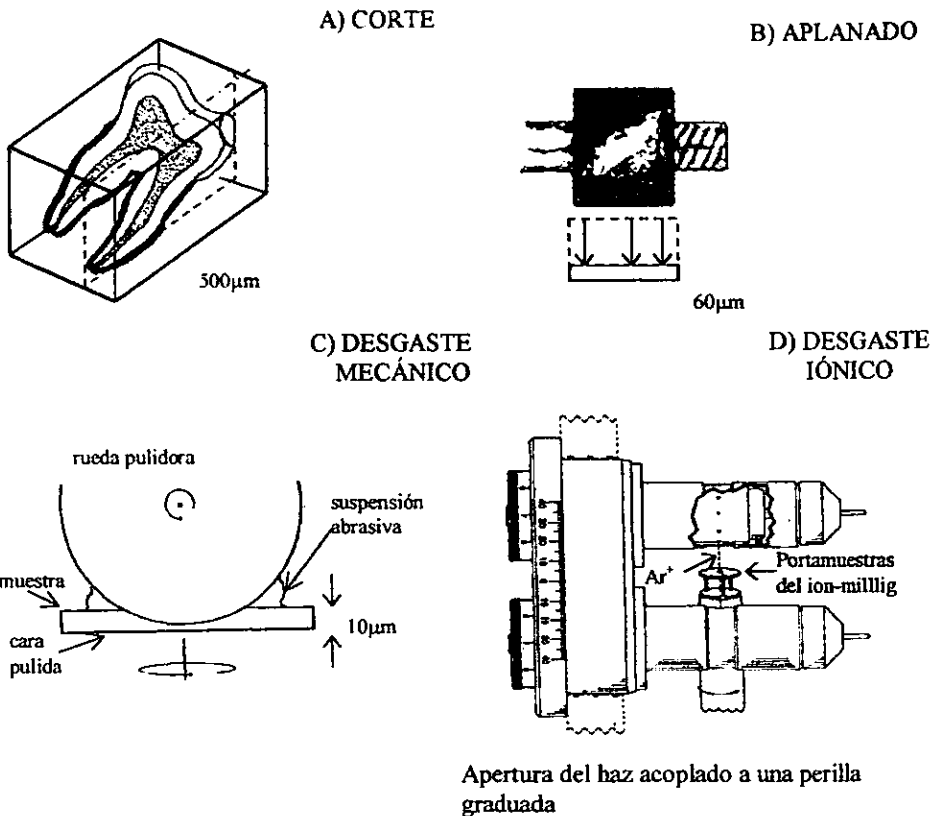


Figura V.1. Esquema de la técnica utilizada para la preparación de muestras de microscopía electrónica de transmisión.

## VII. RESULTADOS

En esta sección presentaremos los resultados obtenidos por las diferentes técnicas experimentales y teóricas de la microscopía electrónica. De esta manera presentaremos los resultados de la microscopía electrónica de alta resolución en la dirección  $[10\bar{1}0]$ , por ser ésta en la cual los puntos o reflexiones prohibidas aparecen y la que dio comienzo a este estudio. Después de obtener imágenes de microscopía electrónica de alta resolución experimentales en esta dirección, proseguimos a obtener imágenes simuladas. Esto es muy sencillo puesto que conocemos el modelo de la celda hexagonal de la hidroxiapatita, y se pueden realizar simulaciones con el software apropiado. Por el ejemplo el Mactempas se basa en el método de multicapas y simula el proceso físico que ocurre en el microscopio electrónico. Una vez obtenidas las imágenes simuladas de alta resolución se comparan con las imágenes experimentales. A partir de esta comparación podemos indicar la posición de los átomos y cuáles de ellos causan los diferentes contrastes que observamos en las micrografías.

Después se mostrarán los resultados de difracción electrónica en donde se tienen dos casos: uno es la difracción electrónica que se genera a partir de una área selecta, es decir la microscopía electrónica de área selecta, y aquel en el cual convergimos el haz hacia la muestra a lo que se le llama microscopía electrónica de haz convergente. Se dará mayor énfasis en aquellos puntos o reflexiones prohibidas para tratar de elucidar su origen y esclarecer si se deben principalmente a efectos de difracción secundaria o efectos de espesores: si se inclina la muestra con respecto al haz electrónico, el espesor de la muestra variará en forma continua. Esto determinaría si los puntos prohibidos son producidos por doble difracción.

Los resultados provenientes por CBED nos permitirán obtener las simetrías presentes en patrones en eje de zona. Dado el interés por el origen de los puntos prohibidos prestaremos mayor atención a aquellos patrones donde aparecen las reflexiones prohibidas para determinar si existe pérdida de simetría bajo tales circunstancias. Además, con esta técnica se obtendrá el grupo espacial de la hidroxiapatita, o en su caso el corroborar el ya propuesto ( $P6_3/m$ , No. 176).

Por último, mostraremos los resultados del procesamiento digital. En el procesamiento de imágenes se utilizó la imagen de microscopía electrónica de alta resolución, la cual fue procesada en el software Mactempas y se le realizó la transformada de Fourier (patrón de difracción). De igual manera, con este procesamiento intentaremos clarificar el origen también de las reflexiones prohibidas. Para esto introducimos un filtro alrededor de los puntos que nos interesan y se obtendrán las imágenes que nos muestran las características principales de la muestra en estudio. Recordemos que el objetivo que perseguimos en este trabajo de tesis es la elucidar el origen de las reflexiones

prohibidas (000),  $l = 2n+1$ , que aparecen al menos en tres patrones de difracción del estereograma de la hidroxiapatita.

## VII.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ALTA RESOLUCIÓN

En la figura VII.1 se muestran imágenes del esmalte dental humano por MEB (a) y MET (b) en donde se observan los cristales de hidroxiapatita. También se muestra su imagen a nivel nanométrico (c) obtenida en MET de alta resolución en la dirección  $[10\bar{1}0]$ . Las imágenes de microscopía electrónica de alta resolución nos muestran información estructural a nivel atómico, como la que se presenta en la figura VII.1c. En esta fotografía se puede observar claramente el cambio de contraste por espesor, esto se observa más claramente en la figura VII.2 en donde el número 1 indica la zona más gruesa de la muestra mientras que el número 2 indica, la zona más delgada. En este caso, al igual que en la imagen anterior, se observa que no existe ningún defecto salvo defectos producidos por la interacción del haz electrónico con la muestra y los cuales aparecen como pequeñas zonas más claras cercanas al número 2 y en la figura VII.1c. De hecho entre el número 1 y el 2 existe un contorno de espesor el cual se identifica como la zona más clara de la muestra. La figura VII.3 muestra una serie de imágenes en alta resolución en la dirección  $[10\bar{1}0]$  con diferentes valores de enfoque para una misma zona. Estos cambios de contraste son producidos solamente variando el valor del foco al momento de tomar la fotografía. Con esto se obtiene una serie de contrastes, los cuales nos permiten caracterizar el contraste observado en la imagen en la dirección  $[10\bar{1}0]$ . Es importante notar la ausencia de defectos estructurales en las imágenes de alta resolución de esmalte dental en la dirección  $[10\bar{1}0]$  ya que permitirá deducir las características importantes de este material. Si se observan estas imágenes en forma rasante en diferentes direcciones se podrá constatar la carencia de defectos. Si algún tipo de variación o desviación de la línea recta se presenta al hacer la observación en la forma sugerida, como sucede en la figura VII.1c (en la dirección indicada por la flecha) y en la figura VII.3c, esto se debe a la presencia de áreas que muestran daños por radiación. Esto se discutirá más adelante.

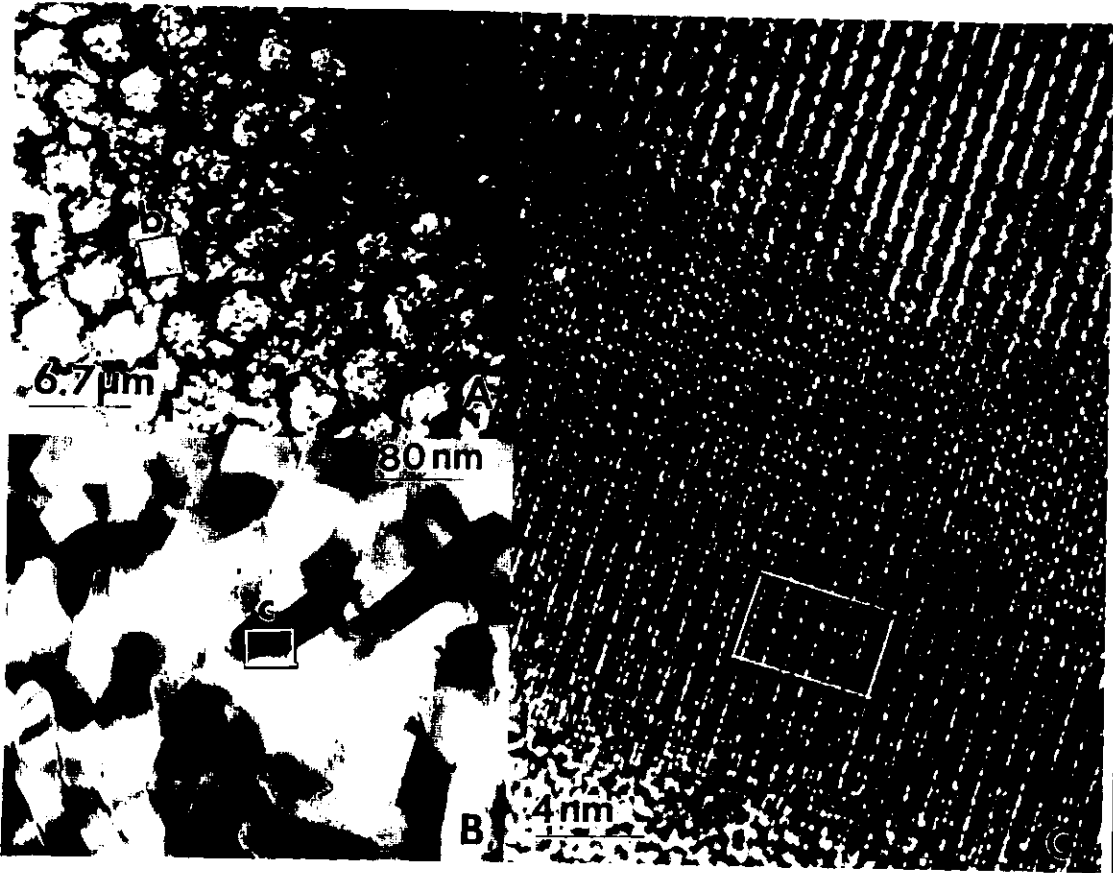


Figura VII.1. Imágenes del esmalte dental humano observado por MEB (a), MET (b) y MET de alta resolución (c). En (a) se muestran los prismas que conforman el esmalte. En (b) se muestra una ampliación de (a) (la zona indicada por el recuadro), donde se observan los cristales de hidroxiapatita que conforman los prismas. En (c) se presenta la imagen a nivel nanométrico en la dirección  $[10\bar{1}0]$  de uno de los cristales mostrados en (b) (la zona del cristal mostrado por el recuadro). Si se observa en forma rasante (en la dirección indicada por la flecha) la figura (c), el recuadro indica la posición donde se observa el daño por radiación.

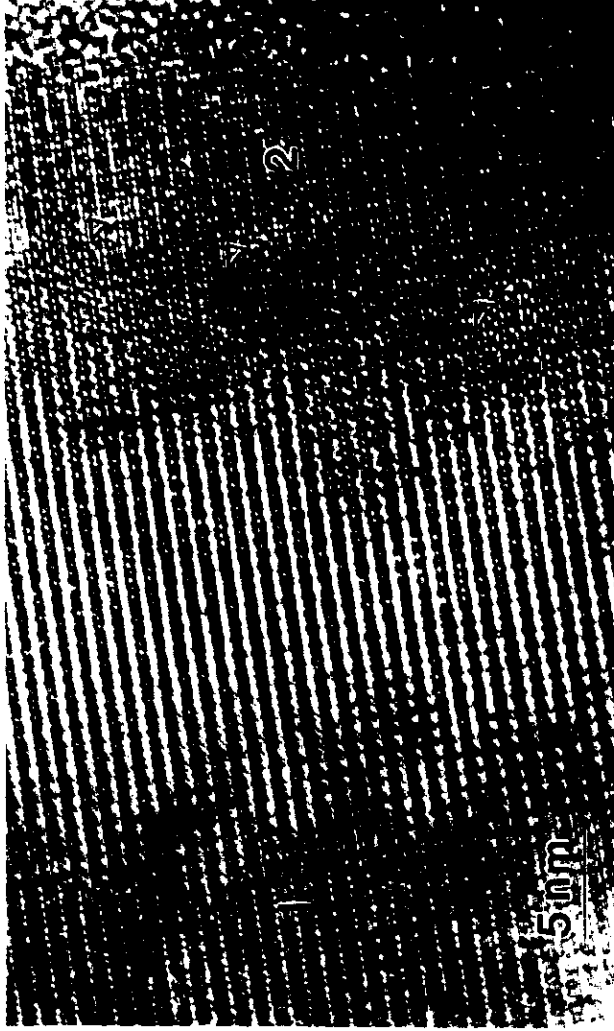


Figura VII.2. Imagen de alta resolución observado en la dirección [1010]. Nótese el cambio de contraste que se presenta entre el número 1 (zona gruesa) y 2 (zona delgada) en la imagen. Esto es debido a un cambio de espesor, donde el contorno de espesor es la zona más clara entre 1 y 2. Nótese el inicio del año por radiación producido por el haz electrónico (áreas indicadas con las flechas).

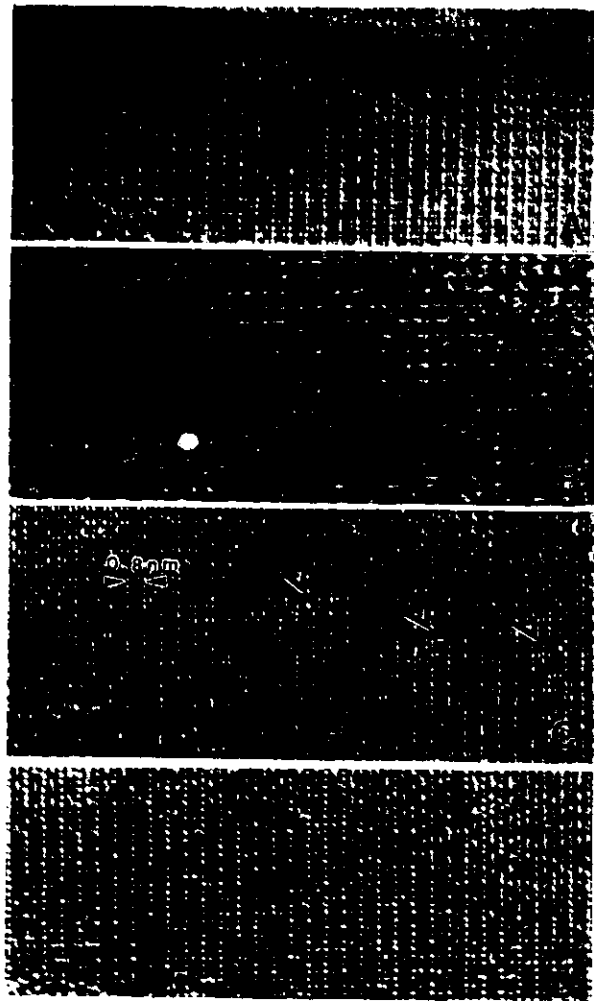


Figura VII.3. Cambio de contraste en las imágenes de alta resolución en la dirección [1010] con respecto a diferentes valores de enfoque. En (c), las zonas claras (indicadas con las flechas) son daños producidos por el haz electrónico (ver texto).

## VII.2 SIMULACIÓN DE IMÁGENES

Las fotografías observadas en la sección de microscopía electrónica de transmisión no pueden ser completamente identificadas si no se hace un proceso de simulación de imagen. Esta simulación se realiza fácilmente si se conoce el modelo de la hidroxiapatita hexagonal, el cual ya fue comentado y presentado en la sección II.4.2. Con la simulación se pueden construir las imágenes y observar en ellas los cambios de contraste producidos al variar el foco y/o el espesor, tal y como muestra la figura VII.4 en la cual se muestran cuatro fotografías. En la primera de ellas se observa el contraste producido por la imagen más sobrepuesta la celda unitaria de la hidroxiapatita en la dirección  $[10\bar{1}0]$ , la cual está conformada por los átomos de calcio, fósforo, oxígeno e hidrógeno. En ésta imagen al variar el foco y el espesor nos dan diferentes contrastes que se presentan en las figuras b, c y d. En algunos casos las líneas blancas pasan entre dos hileras de Ca, donde están los O, y en otros pasan por las posiciones de los OH. Estas imágenes simuladas las podemos comparar con las imágenes experimentales, tales como las que mostramos en la sección anterior para distinguir las posiciones de los átomos del material así como las características de éstas. Esto se muestra en la figura VII.5, en donde se tienen imágenes presentadas en la figura anterior ya empatadas con las fotografías experimentales. Al observar con detenimiento cada una de las imágenes experimentales se llega al acuerdo total entre estas imágenes con los recuadros de las imágenes simuladas. La dirección de todas las fotografías es  $[10\bar{1}0]$ , dirección en la cual se presentan las reflexiones prohibidas. Ya que tenemos el modelo de la hidroxiapatita funcionando adecuadamente en la interpretación de las imágenes de alta resolución, es muy fácil simular los patrones de difracción al calcular la transformada de Fourier de estas imágenes. Estas se presentan en la figura VII.6 en la que se muestran los tres patrones de difracción en tres direcciones principales:  $[0001]$  inciso (a);  $[10\bar{1}0]$  inciso (b) y  $[11\bar{2}0]$  inciso (c). Es importante notar la ausencia de las reflexiones  $(hkl)$  con  $l = 2n+1$ , tal y como lo describe el grupo espacial de la hidroxiapatita  $P6_3/m$ .



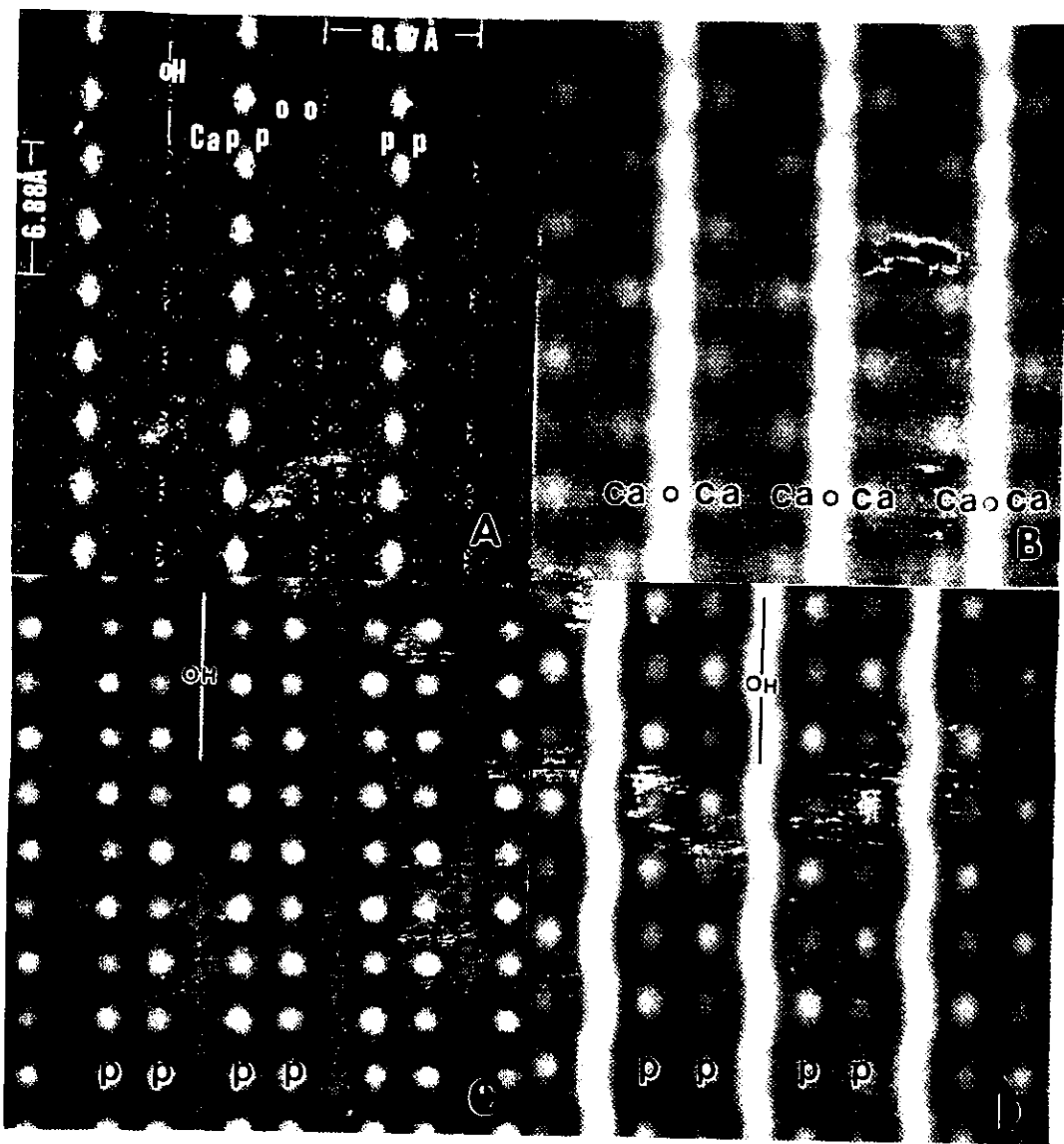


Figura VII.4. Simulación de imágenes (a) imagen simulada en donde se han sobrepuesto los átomos de calcio, fósforo, oxígeno e hidrogeno. Las imágenes simuladas corresponden a diferentes espesores: (a) 10nm, (b) 100nm, (c) 50nm y (d) 150nm, y fueron tomadas en el foco de Schezer del JEOL 4000 EX para  $V = 400kV$

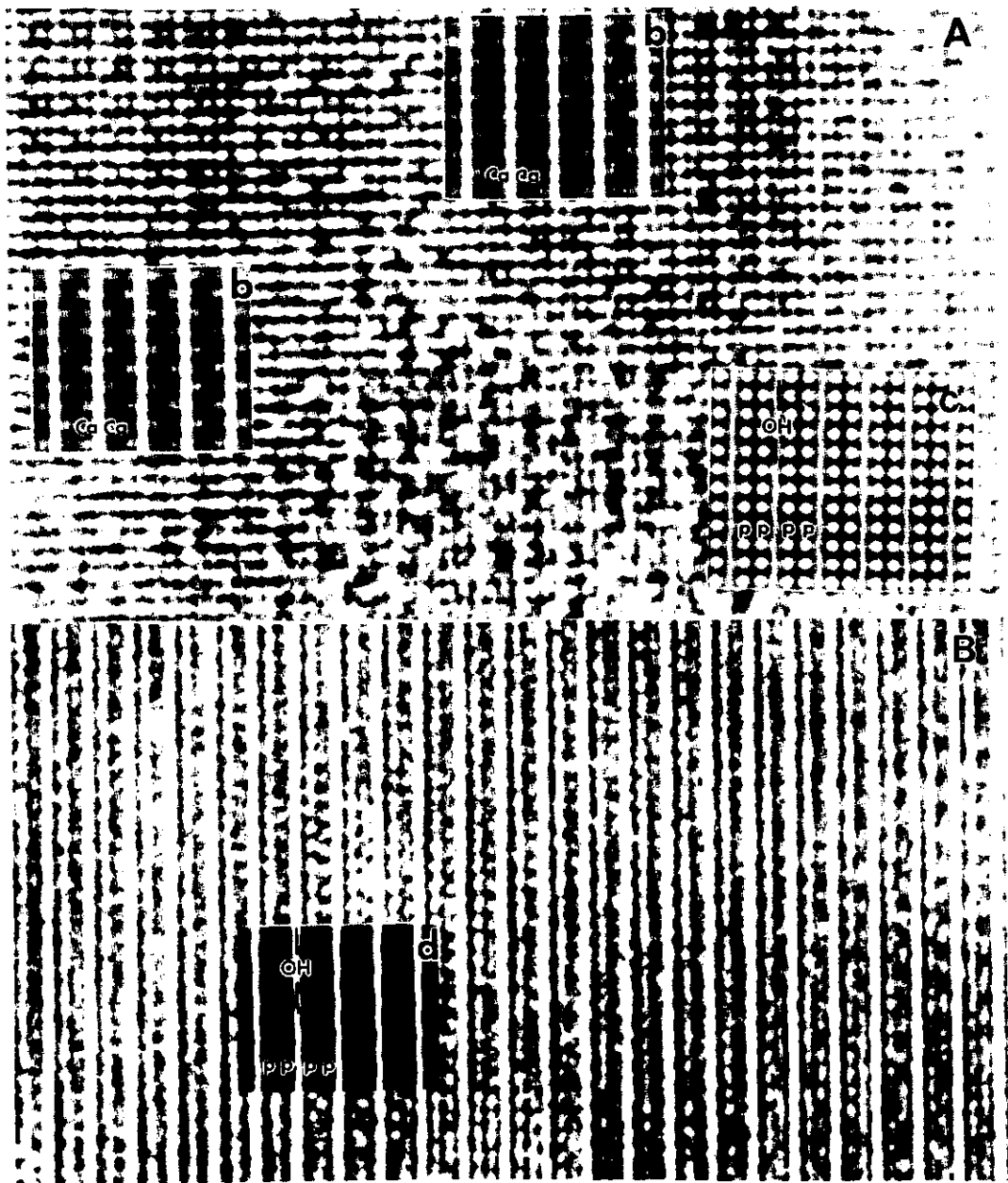


Figura VII.5. Imágenes de alta resolución observadas en la dirección  $[1010]$ . Los recuadros muestran las imágenes simuladas presentadas en la figura anterior. Las letras en los recuadros corresponden a los incisos de la figura VII.4

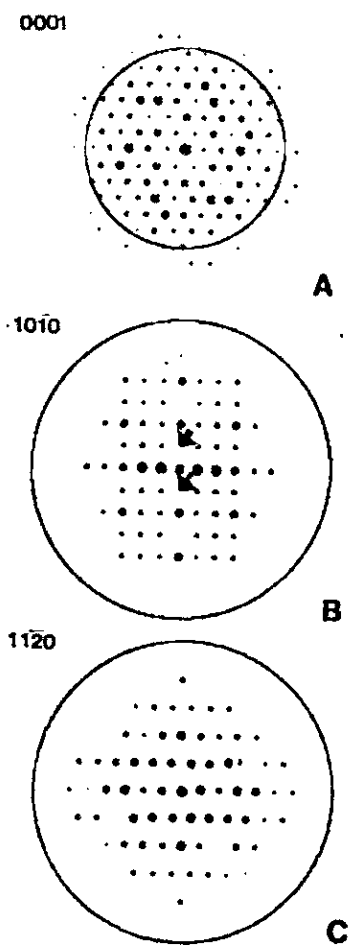


Figura VII 6 Simulación de los patrones de difracción en tres direcciones. (a)  $[0001]$ , (b)  $[10\bar{1}0]$  y (c)  $[11\bar{2}0]$  Nótese la ausencia de las reflexiones  $(hkl)$ ,  $l = 2n+1$ , en (b) (indicado por las flechas)

## VII.3 DIFRACCIÓN ELECTRÓNICA

En el microscopio electrónico de transmisión se obtuvieron los patrones de difracción de área selecta en las direcciones  $[0001]$ ,  $[10\bar{1}0]$  y  $[11\bar{2}0]$ , los cuales se muestran en la figura VII.7. Estos los podemos comparar con los patrones de difracción simulada presentados en la figura VII.6. Al hacer la comparación uno a uno se observa la similitud entre los patrones de difracción en el eje de zona  $[10\bar{1}0]$  experimental (fig. VII.7b) y el simulado (fig. VII.6b). Sin embargo no son idénticos. En el patrón de difracción simulado no aparecen las reflexiones  $(000l)$ ,  $l = 2n+1$ , es decir las reflexiones prohibidas, las cuales si se presentan en los patrones de difracción electrónica experimentales.

El análisis de difracción electrónica lo podemos realizar en diferentes direcciones del cristal del esmalte dental y obtener el estereograma mostrado en la figura VII.8. En la tabla VII.1 se tabulan las direcciones cristalográficas, y los ángulos a los cuales se observan, definidas por el estereograma. En este estereograma los patrones en las direcciones  $[10\bar{1}0]$  y  $[11\bar{2}0]$  correspondientes a los incisos (b) y (c) respectivamente, forman un ángulo de  $30^\circ$ . Las relaciones angulares que presentan los patrones de difracción mostrados en el estereograma demuestran que el sistema cristalino correspondiente al esmalte es un sistema hexagonal.

Regresando a la cuestión de tratar de elucidar si las reflexiones prohibidas se deben a condiciones de doble difracción, se hizo una serie de inclinaciones tal y como se muestra en la figura VII.9. Aquí los puntos prohibidos son indicados con una flecha. En este caso hemos inclinado la muestra tanto en una dirección perpendicular al eje c como a lo largo de una dirección paralela al eje c. La figura VII.9 se muestra la secuencia de inclinación en la dirección paralela al eje  $c^*$ . Se observa la presencia de estos puntos prohibidos en el inciso (a), mientras que en el inciso (b), debido a la inclinación, varios puntos han desaparecido pero los puntos prohibidos siguen presentes. En el inciso (c) la inclinación es todavía mayor pero los puntos prohibidos aun permanecen, y en el inciso (d), que representa la dirección,  $[21\bar{3}0]$ , los puntos prohibidos siguen observándose.

Por lo tanto, los puntos prohibidos siguen presentes aun cuando inclinemos la muestra. Entonces de cierta manera la existencia de éstos no se debe a efectos de doble difracción.

La figura VII.10 muestra la existencia de los puntos prohibidos en las tres direcciones principales que son la  $[10\bar{1}0]$ ,  $[21\bar{3}0]$  y la  $[11\bar{2}0]$ . En todos ellos se observa la existencia a lo largo del eje c los puntos prohibidos por el grupo espacial No. 176. Cabe mencionar que estas reflexiones desaparecen después de algún tiempo (30 minutos a 200 KeV) bajo la interacción del haz electrónico.

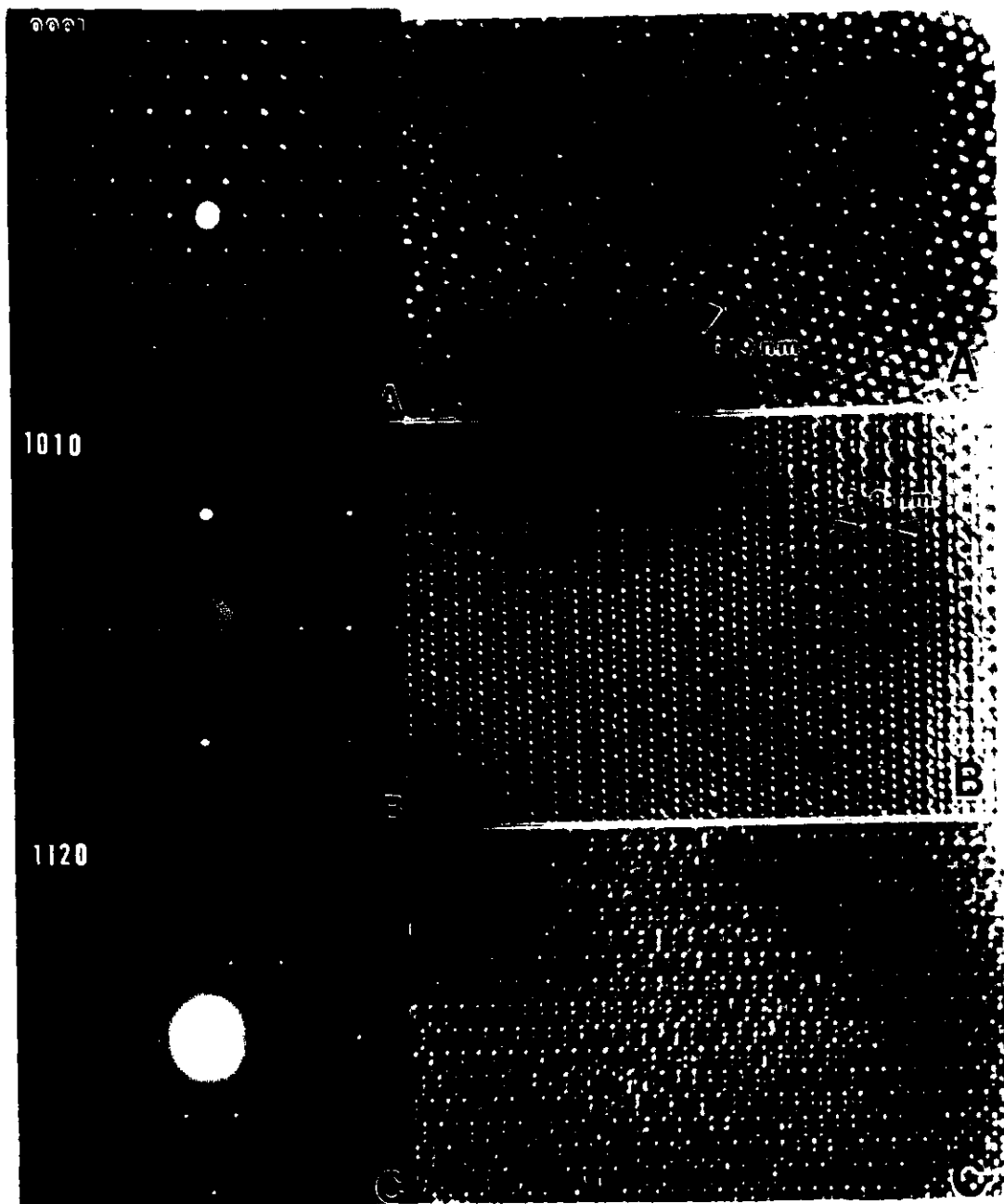


Figura VII.7. Patrones de difracción de área selecta tomadas en el MET en las direcciones (a)  $[0001]$ , (b)  $[10\bar{1}0]$  y (c)  $[1\bar{1}20]$ ; y sus correspondientes imágenes de alta resolución. Nótese la ausencia de defectos en las imágenes de alta resolución.

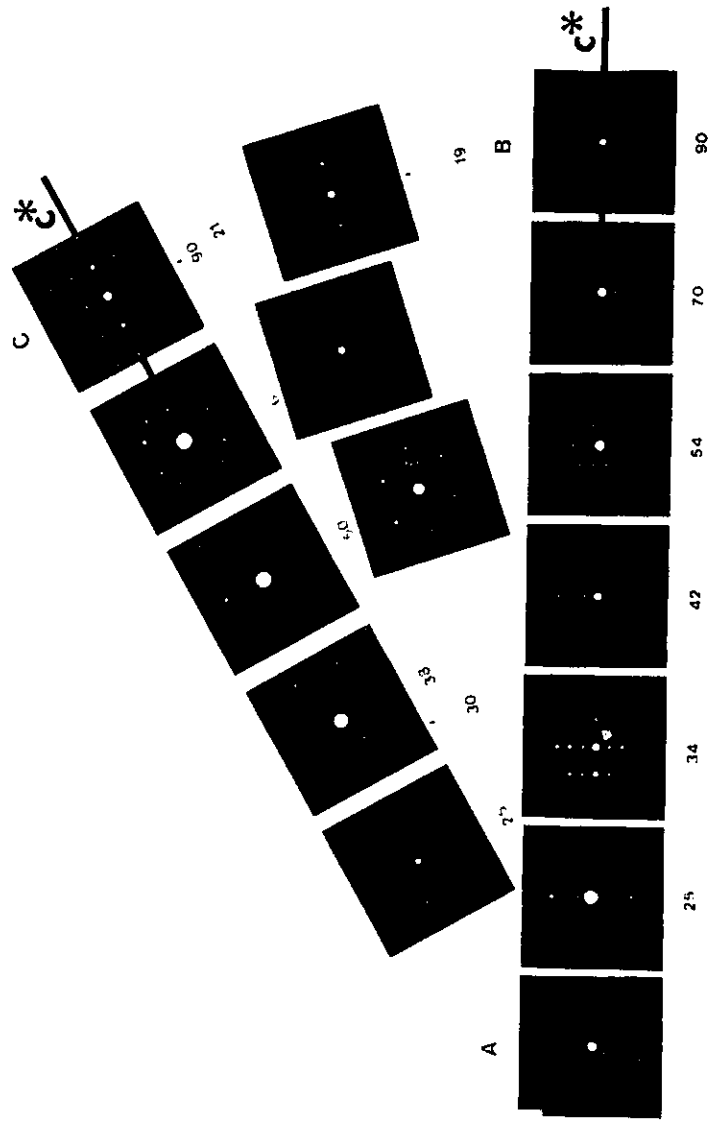


Figura VII 8. Estereograma completo de difracción electrónica de la hidroxiapatita del esmalte dental.

Sus ejes de zohra están especificados en la tabla VII. I

Tabla VII 1 Direcciones cristalográficas definidas por la figura VII 8 (columna 1) Grados de inclinación desde del patrón A a otra dirección en particular (columna 2) Los correspondientes ejes de zona (columna 3)

DIRECCIÓN	INCLINACIÓN DESDE A	EJE DE ZONA
A a B	0°	[0001]
	25°	[10 $\bar{1}$ 3]
	34°	[10 $\bar{1}$ 2]
	42°	[20 $\bar{2}$ 3]
	54°	[10 $\bar{1}$ 1]
	70°	[20 $\bar{2}$ 1]
	90°	[10 $\bar{1}$ 0]
A a C	0°	[0001]
	38°	[11 $\bar{2}$ 4]
	50°	[11 $\bar{2}$ 2]
	68°	[11 $\bar{2}$ 1]
	90°	[11 $\bar{2}$ 0]
A a D	0°	[0001]
	68°	[21 $\bar{3}$ 1]
	90°	[21 $\bar{3}$ 0]

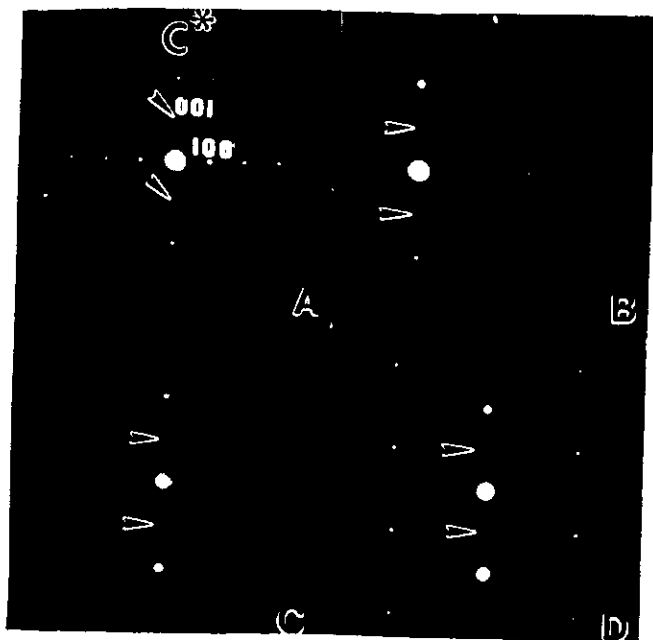


Figura VII 9 Patrones de difracción electronica de area selecta mostrando la secuencia de inclinación alrededor del eje  $c^*$  desde  $[10\bar{1}0]$  a  $[2\bar{1}\bar{3}0]$ . Nótese que la reflexión  $(00l)$ ,  $l=2n+1$ , siempre esta presente (indicada por las flechas).



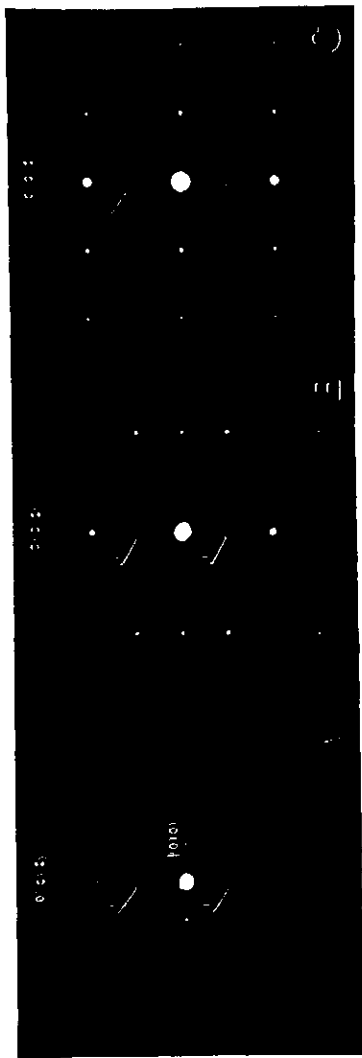


Figura VII 10. Patrones de difracción de área selecta en los ejes de zona (a)  $[10\bar{1}0]$ , (b)  $[2\bar{1}\bar{3}0]$  y (c)  $[1\bar{1}\bar{2}0]$ . Nótese que la intensidad de los puntos  $(00l)$ ,  $l$  impar, en el patron (c) presentan casi la misma intensidad que en (a), el cual se encuentra a  $30^\circ$  de (c)

## VII.4 DIFRACCIÓN ELECTRÓNICA DE HAZ CONVERGENTE

Los patrones de difracción electrónica mostrados en la sección anterior permitieron mostrar el tipo de celda unitaria que tiene el esmalte dental humano, ésta es hexagonal. También ayudaron a observar y analizar las principales características de las reflexiones permitidas por el grupo espacial reportado para la hidroxiapatita. Sin embargo todo esto nos indica una falta de coincidencia total con la cristalografía del grupo  $P6_3/m$ .

Puesto que debemos analizar la cristalografía que en realidad presenta el esmalte dental, y en general la hidroxiapatita, debemos de recurrir a un estudio estructural y cristalográfico por medio de la difracción de haz convergente (CBED). Los patrones de CBED mostrados a continuación corresponden a las direcciones en donde aparecen los puntos prohibidos en los cristales de hidroxiapatita, excepto la figura VII.11 que presenta un patrón con dirección tal que el haz electrónico es paralelo al eje  $c^*$ .

La figura VII.11 muestra un patrón CBED en ZOLZ en la dirección  $[0001]$  donde se observa simetría 6 alrededor del eje  $c^*$ . Nótese la ausencia de planos espejos paralelos al eje  $c^*$ . La figura VII.12 muestra un patrón CBED en ZOLZ en la dirección  $[1\bar{1}\bar{2}0]$  donde se observa un plano espejo perpendicular al eje  $c^*$ . La figura VII.13 presenta un patrón K-M, patrón donde se observa parte de los discos de ZOLZ y el anillo proveniente de HOLZ. Este patrón fue obtenido a lo largo de la dirección  $[1\bar{1}\bar{2}0]$ , donde presenta una vez más como simetría un plano espejo.

Una de las características de la muestra del esmalte dental es que sus granos son del orden nanométrico. Esto afecta principalmente la calidad del contraste de los patrones CBED en HOLZ, pues la intensidad de estos es muy débil (ver figura VII.14a y 15a), dificultando así su interpretación. Además, después de un tiempo, la interacción con el haz electrónico produce el debilitamiento de los puntos de difracción. Por lo tanto recurrimos a muestras de hidroxiapatita sintética, cuyos granos son del orden de micras, para poder hacer una interpretación más realista. Además que, la utilización de la muestra de hidroxiapatita sintética se debió a que las características de los patrones de difracción electrónica de área selecta son las mismas que las que presenta el esmalte dental<sup>1451</sup>. Esto es, toda muestra sintética analizada por microscopía electrónica de transmisión presentó la existencia de los puntos  $l = 2n+1$  en sus patrones de difracción, principal objetivo de análisis del presente trabajo de tesis.

La figura VII.14 muestra dos patrones Kossel en la dirección  $[1\bar{1}\bar{2}0]$  obtenidos de los cristales de hidroxiapatita natural (a) y sintética (b). Debido a lo tenue del patrón VII.14a indicaría la existencia de dos planos espejos. Sin embargo solo se considera uno justificado por la aparición de

éste en la figura VII.14b. Por lo tanto ambos patrones presentan un plano espejo (indicado por una línea). La figura VII.15 al igual que la figura anterior muestra dos patrones CBED en HOLZ pero en la dirección  $[10\bar{1}0]$  para los cristales de hidroxiapatita natural (a) y sintética (b), observándose de nuevo en ambos patrones un plano espejo. Nótese que la intensidad de las líneas de Kikuchi así como el anillo proveniente de HOLZ del patrón dado en la figura VII.15a: son más intensas que el patrón mostrado en la figura VII.14a. Tal intensidad ayudó a determinar la simetría, sin lugar a dudas, del patrón (Fig. VII.15a). La tabla VII.2 muestra la simetría observada en los patrones de las figuras anteriores y su correspondiente grupo de difracción de proyección, así como sus posibles grupos de difracción y los posibles grupos puntuales. Para la deducción de los grupos se hizo uso de las tablas V.3 y V.4, las cuales son presentadas y comentadas en la sección V.10.3.

Tabla VII.2. Determinación de los posibles grupos puntuales a partir de la simetría observada en patrones CBED.

Tipo de patrón	No. de Figura	Eje de zona	Simetría observada en CC/PC	Posibles grupos de difracción de proyección	posibles grupos de difracción	posible grupo puntual
CC	VII.11	$[0001]$	6	6	6	6
				$61_R$	6	6
PCC	VII.12	$[11\bar{2}0]$	m	$m1_R$	$m_R$	2, 222, $mm2$ , 4, 4, 422, 4mm, 42m, 32, 6, 622, 6mm, 6m2, 23, 432, 43m
	VII.13	$[11\bar{2}0]$			m	m, $mm2$ , 4mm, 42m, 3m, 6, 6mm, 6m2, 43m
	VII.14a, b	$[11\bar{2}0]$		$2mm1_R$	$2_Rmm_R$	$2/m$ , mmm, 4/m, 4/mmm
	VII.15a, b	$[10\bar{1}0]$				$\bar{3}m$ , 6/m, 6/mmm, m3, m3m

Por último mostramos una serie de patrones CBED en ZOLZ en la misma dirección,  $[11\bar{2}0]$ , obtenidos de los cristales de hidroxiapatita natural. La figura VII.16(a) y (b) muestran los discos provenientes de ZOLZ traslapados. Nótese que en estos patrones podemos observar que las reflexiones prohibidas están claramente presentes con una intensidad considerable. Brés et al. (1993)<sup>151</sup>, observó un patrón CBED en HOLZ muy similar para los cristales de hidroxiapatita a lo largo de la dirección  $[11\bar{2}0]$  (figura VII.16b). A pesar del contraste ambiguo en los discos debido a las reflexiones prohibidas, Brés et al., reportan que la simetría para tal patrón corresponde al  $2mm$

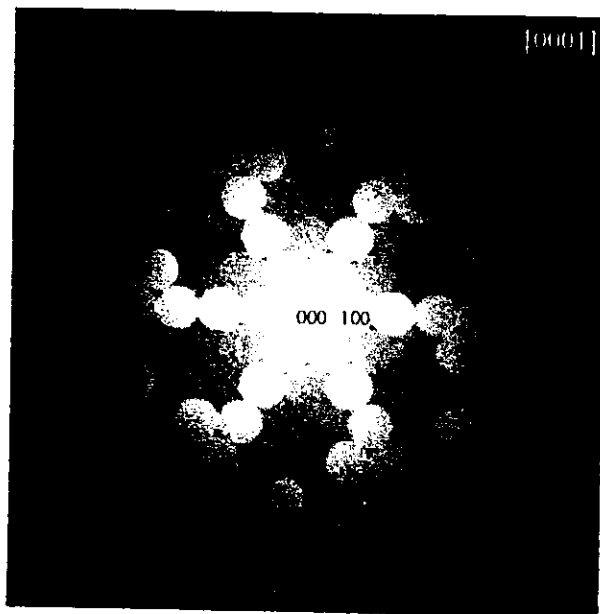
(simetría presentada sin observar el interior de los discos). Este patrón se puede comparar con el mostrado en la figura VII.12, en donde se observa que las reflexiones  $(000l)$ ,  $l$  impar, proyectadas a lo largo del eje  $c^*$  han desaparecido. Este efecto fue primeramente observado por difracción electrónica de área selecta. Nótese que en estos patrones, sin tomar en cuenta la información dada por el interior de los discos, se observaría la misma simetría  $2mm$ .

Para determinar el grupo espacial hacemos uso de la tabla VII.1 de donde se observa que en la dirección  $[0001]$  (figura VII.1) se obtuvo del patrón CC un eje de simetría 6, además de las figuras VII.11 y 12 se dedujo que el plano espejo observado es perpendicular al eje  $c^*$ . Por lo que las clases de cristales, hexagonal y trigonal, sólo muestra un grupo puntual que contiene una simetría 6 y que incluye un plano espejo perpendicular a  $c^*$   $6/m$ . La deducción arriba citada, podemos decir que dada la orientación del patrón de la figura VII.12, el plano espejo es siempre perpendicular al eje  $c^*$  ( $c^*/m$ ). Por lo tanto el único grupo puntual que cumple con tales condiciones es el  $6/m$ , que incluye el plano espejo también observado en los patrones CBED en HOLZ alrededor de las direcciones  $[11\bar{2}0]$  y  $[10\bar{1}0]$ , tanto en la hidroxiapatita natural como la sintética.

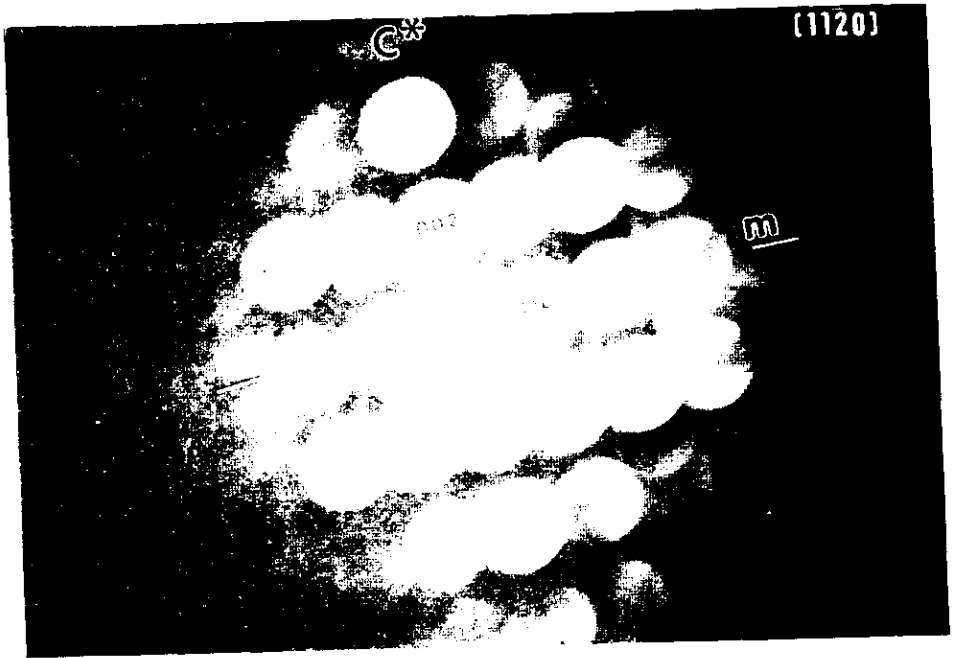
Los grupos espaciales que son consistentes con el grupo puntual  $6/m$  son  $P6/m$  y  $P6_3/m$ . La identificación del tipo de la red corresponde a "P" determinada por difracción electrónica y confirmada por el desplazamiento relativo de  $1/2a^*$  observada entre las reflexiones de orden cero y primer orden en el patrón  $[11\bar{2}0]$  (figura VII.14).

La elección entre estos dos grupos espaciales se puede determinar por la presencia o ausencia de líneas oscuras (líneas de ausencias Gjønnes-Moodie). Sin embargo, experimentalmente estas líneas oscuras no se observaron durante la obtención de patrones CBED en donde estaban presentes las reflexiones prohibidas ni tampoco en aquellos donde éstas habían desaparecido. Además, el contraste observado en las reflexiones prohibidas va siendo ambiguo hasta que decae la intensidad a cero. Este hecho no permite experimentalmente determinar la existencia de un eje de tornillo. Por lo tanto bajo tales circunstancias no podemos seleccionar entre los dos grupos espaciales propuestos  $P6/m$  y  $P6_3/m$ .

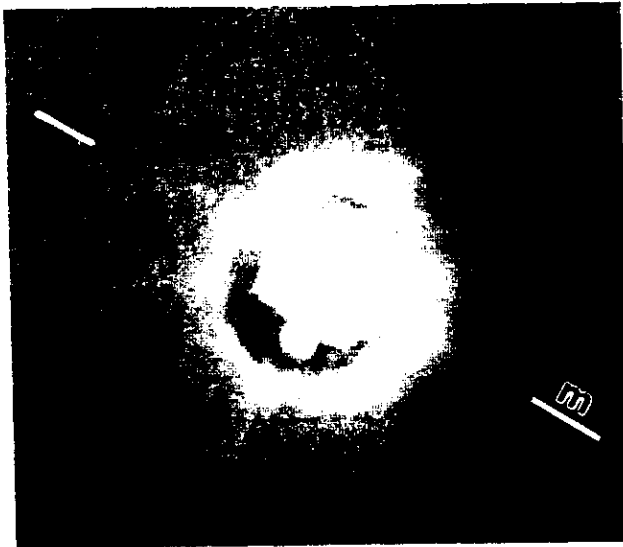
Por otro lado, si tomamos en cuenta las condiciones que presentan las tablas cristalográficas para estos grupos,  $P6_3/m$  requiere de la no existencia de las reflexiones  $(000l)$ ,  $l = 2n+1$ . Esto nos diría que el grupo espacial de la hidroxiapatita, tanto sintética como del esmalte dental, sería  $P6/m$ . Experimentalmente, esta deducción requiere de un análisis adicional que permita comprobarlo, donde los equipos a utilizarse sean tales que incluyan el procesamiento y almacenamiento de imágenes de una forma más rápida e in-situ en el microscopio electrónico.



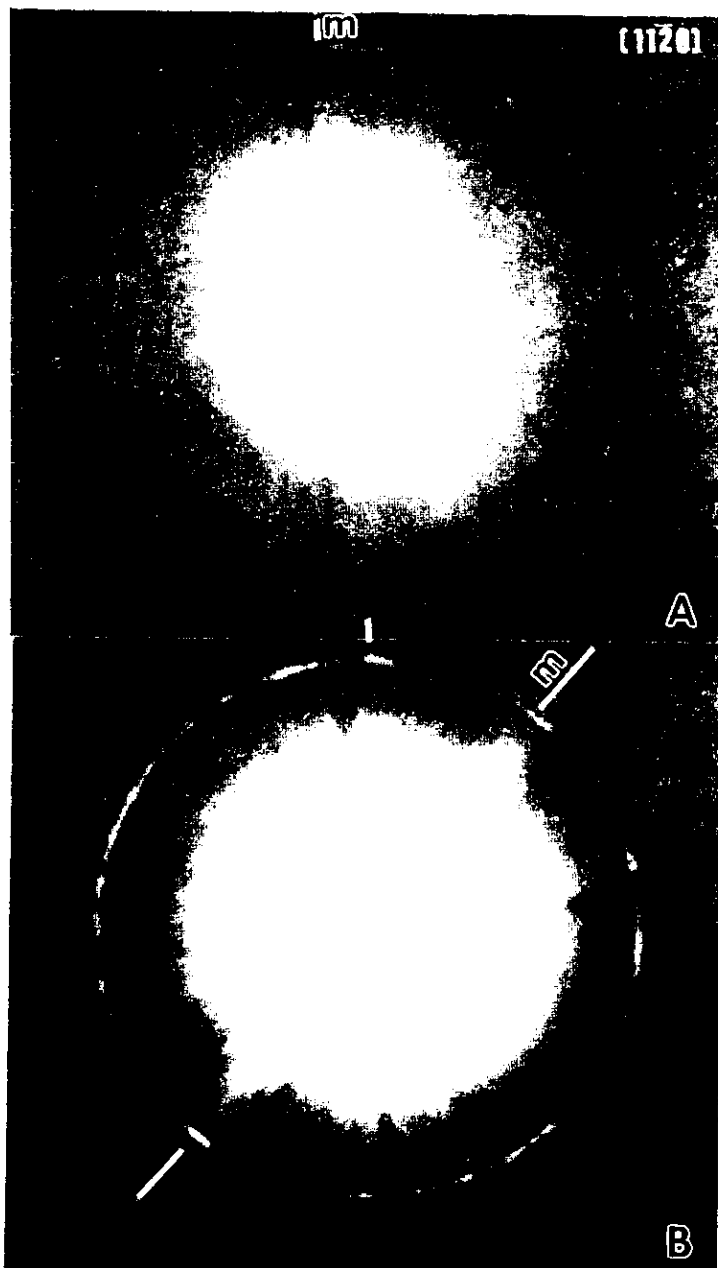
VII.11. Patrón de CBED en ZOLZ de esmalte dental en la dirección  $[0001]$ . Obsérvese la simetría 6, y la ausencia de planos espejo.  $L = 20\text{cm}$ .



VII.12. Patrón de CBED en ZOLZ de esmalte dental en la dirección  $[1\bar{1}20]$ . Obsérvese un plano espejo perpendicular al eje  $c^*$ .  $L = 120\text{cm}$ .



VII.13. Patrón de CBED en HOLZ de esmalte dental en  $[1120]$ . Presenta como simetría un plano espejo.  $L = 40\text{ cm}$ .

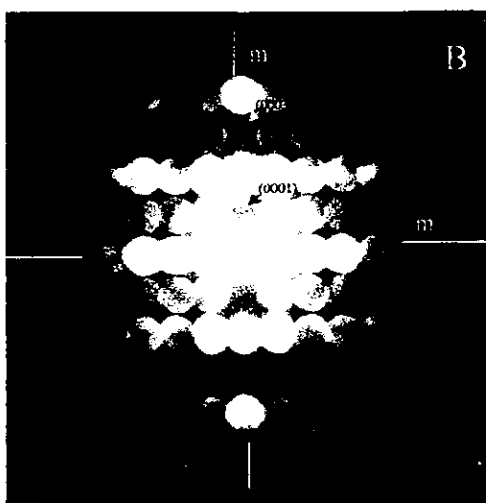


VII.14. Patrones de CBED en HOLZ a lo largo de la dirección  $[1\bar{1}\bar{2}0]$  para el esmalte dental (a) y hidroxiapatita sintética (b). En ambos patrones se observa un plano espejo (ver texto).  $L = 40\text{cm}$ .



VII.15. Patrones de CBED en HOLZ a lo largo de la dirección  $[1010]$  para el esmalte dental (a) y hidroxiapatita sintética (b). En ambos patrones se observa un plano espejo (ver texto).  $L = 30\text{cm}$ .





VII.16 Patrones CBED en ZOLZ para el esmalte dental en  $[1\bar{1}\bar{2}0]$ . Nótese la pérdida de intensidad de la reflexiones prohibidas en el patrón.

## VII.5 PROCESAMIENTO DE IMÁGENES

El procesamiento de imágenes es una técnica que nos permite conocer las características de una imagen en la cual puede existir alguna información oculta que no es fácilmente identificada a simple vista. Por ejemplo, en nuestro caso hemos utilizado esta técnica para digitalizar la imagen de microscopía electrónica de alta resolución de la hidroxiapatita en la dirección de interés,  $[10\bar{1}0]$ , (fig. VII.17a). Una vez digitalizada la imagen se obtiene su patrón de difracción, es decir su transformada de Fourier.

La transformada de Fourier de la imagen de alta resolución en la dirección  $[10\bar{1}0]$  es muy interesante pues también nos muestra la existencia de los puntos prohibidos (estos son etiquetados por el número 3 en la fig. VII.17b). Por lo tanto se puede utilizar un filtro de tal manera que nos permita formar la imagen en condición de dos haces, con lo que obtendríamos líneas con periodicidad en la dirección que forma el punto central con los puntos bajo análisis. En la figura IV.17c se formó la imagen con el punto central y un punto permitido (etiquetado por el número 4 en la fig. VII.17b) y, como puede observarse, en la imagen aparecen líneas rectas periódicas sin ningún problema. Sin embargo cuando utilizamos el punto prohibido no aparecen líneas rectas en la imagen como en el caso anterior, sino que aparece una modulación no periódica.

Esto parece indicar que el origen de los puntos prohibidos podría ser una estructura modulada, tal vez no periódica y paralela al eje  $c$ , razón por la cual estos puntos prohibidos se presentan en los patrones de difracción en la dirección de estudio. Sin embargo estas modulaciones no son observadas a primera vista (ver figura VII.7).

Haciendo énfasis sobre la intensidad relativa de los puntos prohibidos, los cuales van disminuyendo con el tiempo de exposición en el TEM, esto indica alguna clase de recocido (annealing) in-situ. Sin embargo, hay indicaciones experimentales que la estructura del esmalte es modificada al ser calentada por el haz electrónico<sup>[46-47]</sup>. De hecho, se podría decir que la simetría  $P6_3/m$  es recobrada de cierta manera por la interacción del haz electrónico con la muestra de esmalte, indicando la facilidad con la cual esta modulación no periódica desaparece durante la interacción balística con electrones<sup>[48]</sup>.

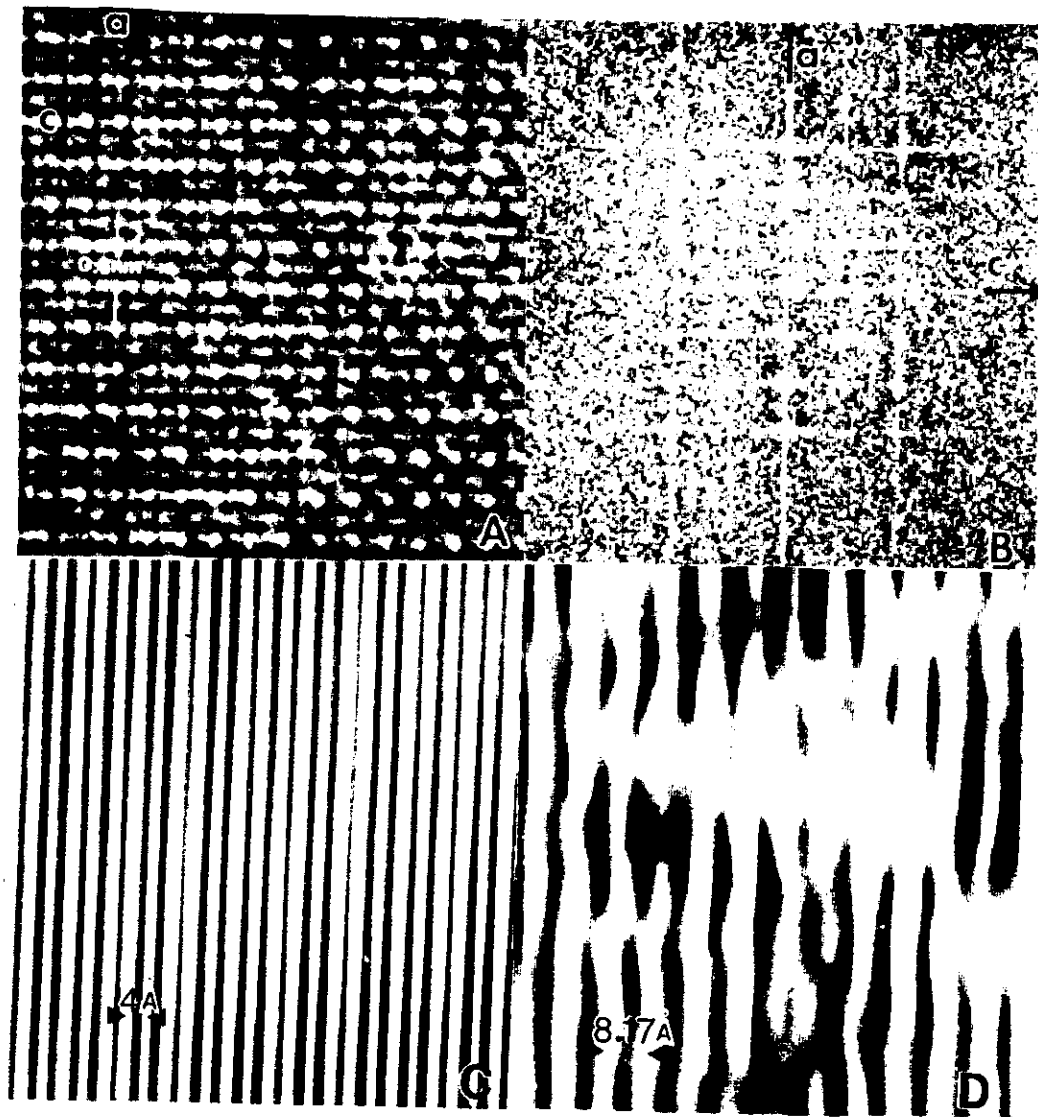


Figura VII.17 Procesamiento de una imagen de hidroxiapatita en alta resolución en la dirección  $[10\bar{T}0]$  (a) imagen original; (b) transformada de Fourier de la imagen; (c) imagen procesada utilizando los puntos etiquetados por 4 del inciso (b); (d) imagen procesada con los puntos 3 de (b), que corresponden a los puntos prohibidos

## VIII. DISCUSIÓN

Todo parece indicar que existe un desorden estructural en la celda unitaria de la hidroxiapatita y que es observada en las direcciones  $[10\bar{1}0]$ ,  $[2\bar{1}30]$  y  $[1\bar{1}20]$ , en donde aparecen las reflexiones prohibidas para el grupo espacial  $P6_3/m$  (No 176)

### VIII.1 PATRONES CBED

De los patrones CBED se observó que, aun con la pérdida de la reflexión prohibida, la simetría  $6/m$  se mantiene. Las desviaciones o desorden de la estructura hexagonal es difícil de interpretar por HREM, pues este método da información limitada sobre la simetría. Sin embargo se puede deducir que el desorden se encuentra a lo largo del eje  $c^*$ , el cual produce una modulación no periódica.

Bres et al.,<sup>[5, 49]</sup> propuso la posibilidad de desorden estructural al observar patrones CBED, ellos concluyen que las reflexiones prohibidas podrían ser resultado del desorden químico a lo largo de la columna de los hidroxilos, los cuales destruyen el eje de tornillo. Además proponen que el grupo espacial para la hidroxiapatita tanto en natural como sintética corresponde a grupo espacial ideal  $P6_3/m$ , aun cuando tal desorden químico esté presente. Indican que tal desorden químico propicia la débil intensidad en los discos provenientes de las reflexiones  $00l$  ( $l$  impar) en patrones CBED en ZOLZ lo que indicaría la presencia de un eje de tornillo. Sin embargo las líneas dinámicas no fueron evidenciadas a lo largo de eje  $c^*$ , en los discos ZOLZ pertenecientes a las reflexiones prohibidas, las cuales deberían ser perpendiculares al plano espejo observado en la dirección  $[1\bar{1}20]$ .

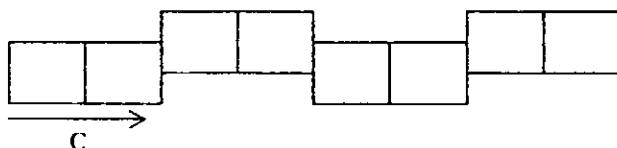
Por otro lado de nuestros resultados, como ya se mencionó, las reflexiones prohibidas desaparecen después de un tiempo de interacción haz muestra. Sin embargo, ni antes ni después de que desaparecieran, se observaron las líneas dinámicas. Por lo que se proponen como posibles grupos espaciales:  $P6/m$  y  $P6_3/m$ . De estos dos grupos, como se mencionó anteriormente, si tomamos en cuenta las condiciones presentadas en las tablas cristalográficas para el grupo espacial  $P6_3/m$ , tendríamos que éstas no se satisfacen. Esto llevaría a considerar el grupo  $P6/m$  como el más adecuado. Cabe mencionar que los patrones obtenidos por CBED fueron obtenidos con algo de dificultad pues el tamaño de grano de la hidroxiapatita natural dificultaba la obtención de un patrón CBED en eje de zona; además que también afectaba el contraste de los patrones. Por estas razones se utilizó hidroxiapatita sintética, la cual tiene un tamaño de grano del orden de micras y además tiene como característica común a la natural, los puntos prohibidos. Aunando a esto tenemos el hecho de daño ocasionado a la estructura de la hidroxiapatita por el haz electrónico. El uso de equipo más

moderno, el cual incluya el manejo digital de imágenes y el procesamiento in-situ en el microscopio electrónico de éstas, ayudará enormemente a elucidar esta disyuntiva de los grupos espaciales utilizando patrones de CBED

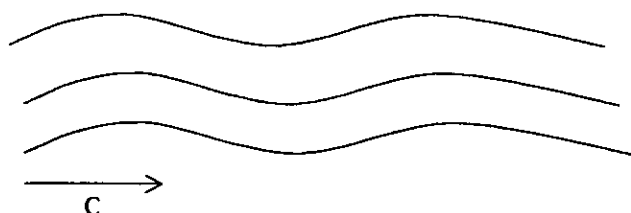
## VIII.2 ESTRUCTURA MODULADA

Los resultados del procesamiento de la imagen en la dirección  $[10\bar{1}0]$  demostraron que existe una estructura modulada paralela al eje  $c$ . Además se demostró en la sección de resultados, en donde se comentaron los datos de difracción, que el efecto de doble difracción no es la causante de la observación de las reflexiones  $l = 2n+1$ . De hecho estas reflexiones fueron observadas en muestras de hidroxiapatita sintéticas, aún cuando la muestra consistía de polvo.

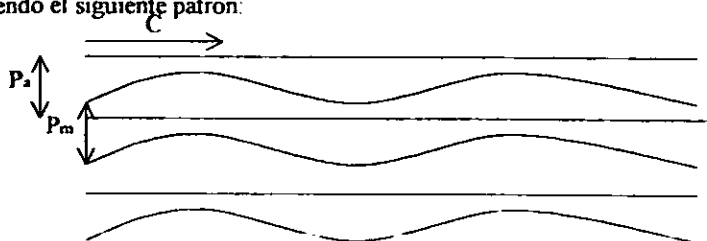
Una estructura modulada con la característica de producir los puntos  $l = 2n+1$  con una periodicidad de  $6.8\text{\AA}$  se produciría si se utilizan dos celdas unitarias de la forma en que se representan en el siguiente esquema:



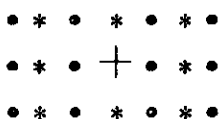
Este arreglo produciría un contraste ondulado en la imagen de MET de la siguiente forma:



Ahora, esta modulación, de acuerdo a los resultados presentados, no es completamente periódica. Por lo tanto, esta modulación debe ser producida de acuerdo con estas ideas, pero su presentación será algo más compleja. Todo parece indicar que sería una estructura modulada, pero tal vez siguiendo el siguiente patrón:



Es decir, tendríamos una estructura modulada, no completamente periódica, intermezclada con una estructura no modulada estrictamente periódica. En el esquema anterior Pa es la periodicidad de la estructura no modulada, y Pm la periodicidad promedio de la estructura modulada (no periódica a lo largo del eje c) Por lo tanto, el patrón de difracción de un material con estas características sería la convolución de los patrones de difracción de ambas estructuras; es decir algo parecido al siguiente diagrama



Esto último, basados en los resultados presentados, sería lo más probable. Ahora, todo parece indicar que la estructura modulada se presenta a lo largo de los ejes  $(OH)^{-1}$ , tal y como lo comenta Brés et al <sup>[5]</sup>.

### VIII.3 INTERACCIÓN HAZ ELECTRÓNICO-MUESTRA

Con el fin de explicar el origen de la estructura modulada ordenada-desordenada se consideran los siguientes factores Primeramente, para observar la muestra de hidroxiapatita con el microscopio electrónico de transmisión, ésta ha sido secada con anticipación. Esto produce pérdida de agua ( $H_2O$ ), lo cual podría modificar la estructura de la hidroxiapatita y, en cierta forma, su simetría Segundo, cuando el haz de electrones interactúa con la muestra, en ésta se induce un movimiento de átomos produciendo severos daños que llevan a la destrucción de la estructura de la hidroxiapatita y a la formación del cristal  $CaO$ <sup>[50]</sup> Por supuesto que la eficiencia depende de varios parámetros, entre los cuales el enlace de energía entre los átomos juega un importante papel.

Senger et al.<sup>[48]</sup> ha hecho análisis por daño balístico producido por el haz electrónico a energías de 300 y 400 KeV. Nosotros hemos calculado este proceso pero a energía desde 0.05 a 2 MeV, en donde se evaluó la sección transversal de desplazamiento usando la formulación de McKinley et al.<sup>[51]</sup> para cuatro elementos de la hidroxiapatita, O,  $Ca^{2+}$ , P, H<sup>+</sup> y los iones  $(PO_4)^{-3}$  y  $(OH)^{-1}$ . Para este cálculo, se usó la formulación de sección transversal dada por Mott and Massey<sup>[52]</sup> para evaluar en términos de energía transferida la sección transversal, y las expresiones de McKinley y Feshbach<sup>[51]</sup> para interacciones directa fue obtenida. El procedimiento matemático ya ha sido reportado (Reyes-Gasga et al , 1998)<sup>[53]</sup>. En este caso la energía de desplazamiento fue de  $E_d=20$  eV para O y H,  $E_d=35$  eV para P,  $E_d=34.8$  eV para Ca y  $E_d=58.3$  eV para  $(PO_4)^{-3}$  con  $Z=79$  y  $E_f=11.5$  eV

para  $(OH)^{-1}$  con  $Z=9$ , los valores para los otros parámetros fueron tomados de las tablas de fisico-química<sup>1541</sup>. En la figura VIII 1 se muestra la sección transversal de desplazamiento obtenido para los cuatro elementos y los dos iones. En acuerdo con Senger et al<sup>1481</sup>, los iones hidroxilo están débilmente desunidos y el oxígeno, hidrógeno y  $(OH)^{-1}$  necesitan de poca energía para ser desplazados, menor que 100 KeV, P y Ca requieren de más energía, pero menos que 400 KeV; pero el ion  $(PO_4)^{-3}$  es el que requiere una energía de 1.3 MeV. Sin embargo fue encontrado que la expulsión de Ca es imposible cuando la celda unitaria de la hidroxiapatita está en su estado inicial aún cuando es irradiada con un haz de electrones de 400 KeV. La máxima energía transferida para H, O, P, Ca,  $(PO_4)^{-3}$  y  $(OH)^{-1}$  con voltajes desde 100 a 500 KV son dadas en la tabla VIII 1. Por lo tanto se encuentra que cuando interaccionan los electrones con la muestra de hidroxiapatita durante su observación por TEM, el oxígeno y hidrógeno pueden ser removidos de sus posiciones de red con una energía muy pequeña lo que ocasionaría un rompimiento en la simetría original de la estructura del cristal. Todo el oxígeno presentado durante la interacción del haz electrónico con la muestra proviene de los iones hidroxilo y éste es sólo combinado con Ca para dar CaO observado experimentalmente. Después, durante la observación por TEM, la hidroxiapatita intenta recobrar su orden de cierta forma (el grupo espacial  $P6_3/m$  es reinstalado) ya que desaparecen las reflexiones prohibidas. Por supuesto que el tiempo es un importante parámetro el cual no ha sido tomado en cuenta en el modelo de interacción electrón-muestra.

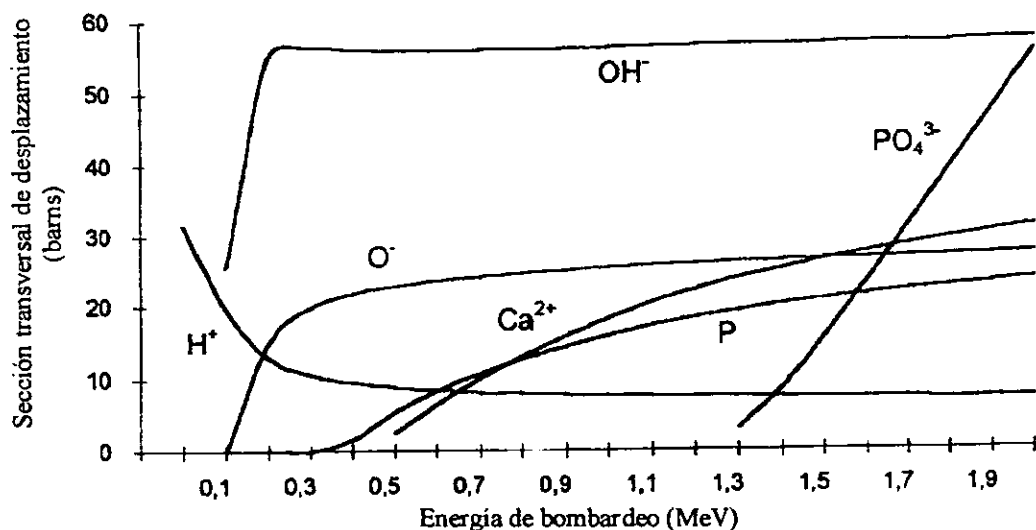


Figura VIII.1. Sección transversal de desplazamiento para los elementos de la hidroxiapatita en un rango de haz de energía electrónico de 0.05 a 2.0MeV.

Tabla VII.1. Máxima energía transferible (eV) para los componentes de la hidroxiapatita.

	H	O	P	CA	(OH) <sup>-</sup>	(PO <sub>4</sub> ) <sup>-3</sup>
E <sub>d</sub> =	20	6.42	18	34.8	11.5	58.3
Voltaje (kV)						
100	239.17	14.94	7.72	5.96	14.06	2.41
300	845.43	52.83	27.29	21.09	49.73	8.54
400	1212.52	75.78	39.14	30.25	71.32	12.25
500	1622.23	101.38	52.37	40.47	95.42	16.39



# CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos y de la discusión se tienen las siguientes conclusiones

- Todos los patrones de difracción electrónica de la hidroxiapatita, tanto biológica como sintética, presentan la existencia de los puntos (hkl) con  $l = 2n + 1$ , prohibidos cristalográficamente para el grupo espacial  $P6_3/m$ 
  - Los patrones de CBED mostraron que existen dos posibles grupos espaciales para describir la estructura de la hidroxiapatita al ser observada por MET  $P6_3/m$  y  $P6/m$
- a) Las reflexiones prohibidas para el grupo espacial  $P6_3/m$  son producto de un desorden a lo largo del eje  $c^*$  debido a la interacción del haz electrónico con la muestra, ya que durante la observación de la hidroxiapatita por MET la columna de los hidroxilos se modifica dando lugar al grupo espacial  $P6/m$ , para el cual las reflexiones prohibidas ya no lo son.
- b) El grupo espacial  $P6_3/m$  no está completamente demostrado y esto se debe a que en los patrones CBED no hay una clara evidencia del eje de tornillo.
- Los resultados obtenidos también indican la necesidad de utilizar un equipo más moderno, que permita registrar de una forma más rápida los procesos que ocurren durante la interacción del haz electrónico con la muestra y de esta manera estudiar completamente los cambios estructurales y químicos producidos en la hidroxiapatita durante su observación con el microscopio electrónico de transmisión.

# BIBLIOGRAFÍA

- 1 Le Geros R. Z., Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine, Howard M Myers, San Francisco California (1991)
- 2 Moss S., Dental and Oral Tissues, Lea & Tebiger De , Philadelphia, London, (1990) 234-258
- 3 Eanes F. D., J. Dent. Res., 58B (1979) 829
- 4 Young R. A., Clinical Orthopedics and Related Research, 113 (1975) 249.
- 5 Brés E. F., Cherns D., Vincent R. and Morniroli J. P., Acta Cryst. B49 (1993a) 56.
- 6 Young R. A. and Elliott V., Archs. Oral Biol., 11 (1966) 699.
- 7 Kay M. I., Young R. A. and Posner A. S., Nature, 204 (1964) 1050.
- 8 Orban Balint J., Bhaskar S. N., Histología y Embriología bucal, Prado, S. A. de C. V., México, 1991
- 9 Bartelstone H. J., Mandel I. D., Oshry E. y Seidlin S. M., Science, (1947) 106.
- 10 Wainwright W. W., J.A.D.A., 41 (1950) 135.
- 11 Reyes-Gasga J. et al., Ciencia y Desarrollo, Nov/Dic (1995) 31-43.
- 12 Brés E. F., Barry J. C., Hutchinson J. L., Ultramicroscopy, 12 (1984) 367.
- 13 Vargas Ulloa L., Análisis Estructural y Químico de la Línea Oscura de los Granos del Esmalte Dental Humano por Medio de Microscopía Electrónica Tesis de Maestría, Facultad de Odontología UNAM, 1997.
- 14 Aragón Vera J. L., Notas: Fundamentos de Cristalografía, Sociedad Mexicana de Cristalografía, A. C., México, 1999.
- 15 Sands D. E., Introduction to Crystallography, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1969.
- 16 Glusker J. P. and Trueblood K. N., Crystal Structure Analysis, A Primer, Oxford University Press, New York, 1985, 2a Ed.
- 17 Giacovazzo C. (editor), Fundamentals of Crystallography, Oxford University Press, New York, 1992
- 18 Hahn T (editor), International Tables for Crystallography, Dordrecht Reidel, 1983.
- 19 Gross J. K., Mehmel M. J., Zeits. Krist., 75 (1930) 323.
- 20 Young R. A., J. Dent. Res., 53 (1974) 193.

- 21 Kay M I, Young R A and Posner A S., *Nature*, 204 (1964) 1050
- 22 Warshawsky P, Nanci A, *Anat Rec*, 218 (1987) 380-390
- 23 MacTampas PPC
- 24 Barrio Paredes R A, *Formación de Imágenes en el Microscopio Electrónico*, UNAM, 1982
- 25 Yacamán M J. y Reyes Gasga J., *Microscopía Electrónica, una Visión del Microcosmo*, Fondo de Cultura Económica-CONACYT, 1995.
- 26 Mckelvel J. P., *Física del Estado Sólido y de Semiconductores*, Limusa, México, 1980
- 27 Williams D. B., Carter C. B. *Transmission Electron Microscopy*, Vol. II, Plenum Press, New York and London, 1996
28. Alonso M., Finn E. J., *Física, volumen II*, Fondo Educativo Interamericano, S. A., México, 1971.
- 29 Reimer L., *Transmission Electron Microscopy*, Springer-Verlag, 1984.
30. Howie A. et al., *Proc. Roy. Soc.*, A263(1961)217, A267(1962)206.
- 31 Hecht E. y Zajac A., *Optica*, Addison-Wesley Iberoamericana, U.S.A., 1974.
32. Spence John C. H., *Experimental High-Resolution Electron Microscopy*, Oxford University Press, New York, 1988, 2a Ed.
33. Hren J. J. et al. (editores), *Introduction to Analytical Electron Microscopy*, Plenum, Press, New York and London, 1979.
- 34 Tanaka M, Terauchi M., *Convergent-Beam Electron Diffraction*, JEOL LTD, Japan, 1985
- 35 Spence J. C. H and Zuo J. M., *Electron Microdiffraction*, Plenum Press, New York and London, 1992
- 36 Loretto M H., *Electron Beam Analysis of Materials*, Chapman and Hall, London and New York, 1984
- 37 Jones P. M., Rackham G. M and Steeds J. W., *Proc R. Soc. London*, A334 (1977) 197.
38. Zuo J. M., *Ultramicroscopy*, 41 (1992) 211-223
- 39 Calzado Lopez J L., *Dos Aplicaciones de la Difracción de Electrones de Haz Convergente a la Ciencia de Materiales*. Tesis de licenciatura, Facultad Ciencias, UNAM, 1998.
- 40 Steeds J W, *In Introduction to Analytic Electron Microscopy*, Plenum Press, New York, 1979.
- 41 Kim G H et al, *Microscopy Research and Technique*, 33 (1996) 510.

42. Raghavan M et al , Microscopy Research and Technique, 15A (1984) 1299
43. Buxton B. F. et al., Phil Trans. Roy Soc. London A281 (1976) 171
44. Gjønnes J. and Moodie A. F., Acta Cryst , 19 (1965) 65
45. Hans-Joachim K et al., J Am. Ceram. Soc., 80[1] (1997) 37
46. Marshall AD and Lawless KR, J. Dent. Res., 60 (1981) 1773
47. Reyes-Gasga and Garcia R., Submitted to J. of Materials Science, (1998).
48. Senger B. et al., Phil. Mag A64 (1992) 665.
49. Brés E. F. et al., J. Of Microscopy 170 (1993b) 147.
50. Brés E. F. et al., Ultramicroscopy, 35 (1991) 305
51. McKinley W. A. and Feshbach H., Phys. Rev , 74 (1948) 1749.
52. Mott N. F., Massey H. S. W., The theory of atomic collision, Claredon Press, Oxford, 1965, pag. 837.
53. Reyes-Gasga J Garcia R and Vargas-Ulloa L , Phil. Mag. A75 (1997) 1023.
54. CRC Handbook of Chem and Phys., 63 Edition (1982)