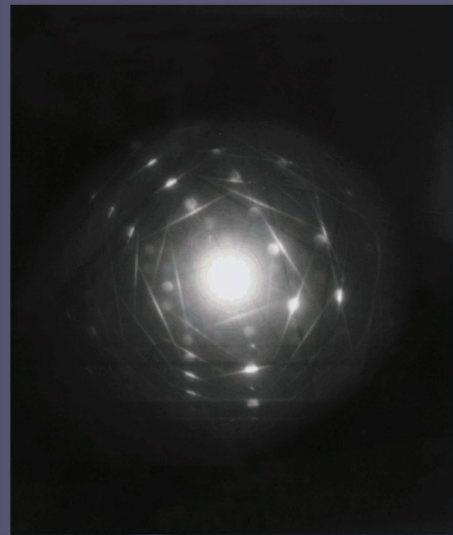


colección textos

textos
textos
textos
textos
textos
textos
textos

TEORÍA BÁSICA DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

José Edgar Alfonso O.



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

SEDE BOGOTÁ
FACULTAD DE CIENCIAS

Facultad de Ciencias
Saber más y formar mejor

Teoría básica de microscopía electrónica de transmisión

Teoría básica de microscopía electrónica de transmisión

José Edgar Alfonso O.
Dery Esmeralda Corredor P.

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias
Departamento de Física
Sede Bogotá

1. Teoría básica de microscopía electrónica de transmisión
José Edgar Alfonso O.,
Dery Esmeralda Corredor P.,

TEORÍA BÁSICA DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN
Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá.
Facultad de Ciencias, 2009

Primera reimpresión, 2009

Impresión:
Editorial Universidad Nacional de Colombia
Bogotá, D. C.
COLOMBIA

Índice general

1. Historia de la microscopía	3
2. Microscopio electrónico de transmisión	9
2.1. Introducción	9
2.2. Partes de un microscopio electrónico de transmisión	10
2.2.1. Cañón de electrones	10
2.2.2. Lentes electromagnéticas	13
2.3. Formación de la imagen por una lente sin aberraciones . .	15
2.4. Defectos de las lentes	16
2.4.1. Aberración esférica	16
2.4.2. Aberración cromática	17
2.4.3. Astigmatismo	18
2.4.4. Coma	19

2.4.5. Efecto de difracción	19
2.5. Criterio de resolución	21
3. Preparación de muestras para MET, técnicas y equipos	23
3.1. Introducción	23
3.2. Tipos de muestras	24
3.2.1. Volumétricas	24
3.2.2. Partículas o fragmentos	25
3.2.3. Muestras orgánicas y poliméricas	25
3.3. Secuencia típica de preparación	25
3.3.1. Muestras volumétricas	25
3.3.2. Muestras particuladas	31
4. Difracción de electrones en microscopía electrónica	33
4.1. Introducción a la difracción de electrones	33
4.2. Aproximación geométrica a la difracción del e en un cristal	35
4.2.1. Dispersión por un átomo individual	35
4.2.2. Difracción (dispersión) de electrones por un cristal	36
5. Interpretación de patrones de difracción	70
5.1. Patrones de difracción (PD)	70
5.1.1. Patrón de difracción de anillos (PDA)	71
5.1.2. Patrón de difracción de puntos (PDP)	73
5.1.3. Patrones de Kikuchi (PK)	74
5.2. Formación y análisis de patrones de difracción PD	75

5.3. Determinación de B y g a partir de un PD	76
5.4. Origen de las líneas de Kikuchi y determinación de B . . .	83
5.5. Determinación de la desviación de planos	85
5.6. Ejercicios adicionales	87
5.6.1. Cálculo del factor de estructura	87
5.6.2. Determinación de la constante del microscopio . .	88
5.6.3. Indexación de un PDP	88
5.6.4. Cálculo del parámetro de red	89
5.6.5. Ejercicios propuestos	90
Bibliografía	92
Índice Alfabético	96

Prefacio

En los últimos setenta años la microscopia electrónica de transmisión (MET) ha dado soporte al trabajo de investigación en ciencia y tecnología de materiales al punto de convertirse en una técnica indispensable en el análisis estructural de cualquier tipo de material, que sea pensado para ser utilizado en aplicaciones que van desde la electrónica hasta los recubrimientos superficiales crecidos en forma de monocapa o multicapa. La información que ofrece la MET permite determinar con un alto grado de precisión, la estructura policristalina o monocristalina del material, lo que implica conocer los elementos de simetría, dirección de crecimiento y sus constantes geométricas, tales como parámetros de red, hasta la posibilidad de reconocer planos de deslizamiento, fronteras de grano y defectos estructurales.

En este documento se presentan los conceptos físicos básicos que acercarán a los estudiantes de las carreras de Ciencias e Ingeniería a los conocimientos físicos involucrados, tanto en los procesos que ocurren en la generación de un patrón de difracción de electrones, como en la manera de interpretarlos y utilizarlos en la determinación de la estructura y grado de cristalinidad de materiales de interés científico y con aplicación tecnológica.

El trabajo se divide en cinco capítulos: comienza con una breve historia de la MET y sitúa al lector en los inicios del desarrollo de esta técnica; el segundo capítulo es una introducción general sobre las principales partes del microscopio, su funcionamiento y sus aberraciones ópticas; el tercer capítulo está dedicado a la descripción de las distintas técnicas de preparación de muestras de materiales inorgánicos y de los equipos utilizados en las diferentes etapas del proceso. En el cuarto capítulo se hace una revisión de algunos conceptos, como la relación de la red real y la red recíproca, y procesos físicos, como por ejemplo, la reflexión, difracción y transmisión de electrones por parte de materiales electrónicamente transparentes involucrados en la dispersión de electrones por estructuras periódicas cristalinas, así como las leyes de Laue y Bragg, a partir de las cuales se pueden determinar todas las propiedades cristalográficas asociadas con el material. Finalmente, en el capítulo cinco se utiliza la teoría discutida en el capítulo anterior para analizar e interpretar a través de MET muestras en polvo y en forma de películas delgadas, que han venido siendo estudiadas en el Grupo de Materiales con Aplicaciones Tecnológicas (GMAT).

CAPÍTULO 1

Historia de la microscopía

El estudio y comprensión de la naturaleza nos sigue sorprendiendo cada día con nuevas imágenes. Sin embargo, buena parte de las estructuras y de los procesos que se dan en los diferentes campos del conocimiento, y en especial en lo que tiene que ver con la ciencia de los materiales, son de menor dimensión que lo observable por el ojo humano. Nuestro campo de visión puede alcanzar una resolución cercana a los $100 \mu\text{m}$, es decir, somos capaces de detallar objetos de hasta una décima de mm, pero no por debajo de esta dimensión [1]. Para obviar esta dificultad, el ser humano ha desarrollado instrumentos que le permiten magnificar objetos interesantes en el ámbito científico e industrial.

Entre los instrumentos con mayor capacidad de magnificación se encuentran los microscopios ópticos y electrónicos. La historia de la microscopía óptica se inicia con el microscopio simple, conformado por un tubo con una placa para el objetivo en un extremo y, en el otro, una lente [2]. Con este dispositivo se alcanzó una amplificación de diez veces el tamaño real.

En el siglo XVI, más exactamente en 1590, Jansen en Holanda [3], inventó el microscopio compuesto (figura 1.1)[53], que constaba de un tubo con dos lentes convexas en cada extremo y con capacidad de amplificación entre 3X y 9X más que el microscopio simple.



FIGURA 1.1. Primer microscopio desarrollado por Jansen

A principios del siglo XVII, Galileo construyó un telescopio con características similares al microscopio inventado por Jansen [4], y desde entonces italianos y holandeses se disputan la autoría del invento. Sin embargo, es en Italia donde se acuña el término “microscopio”, el cual se empleó por primera vez en la descripción de la anatomía externa de una abeja en un trabajo publicado por los miembros de la “*Accademia Nazionale dei Lincei*”.

Con la aparición del microscopio, la sociedad científica de la época, principalmente los biólogos, fueron capaces de observar microestructuras [5], lo que les permitió desarrollar y construir el conocimiento en el campo de las ciencias naturales[50].

Posterior al microscopio desarrollado por Jansen se montó un sistema de tres lentes, que es la base de la configuración estándar de los microscopios ópticos actuales. Un aporte significativo al desarrollo del microscopio óptico lo realizó hacia mediados del siglo XVII Antony van Leeuwenhoek (1632-1723) [6], quien diseñó un microscopio óptico que alcanzó 270 aumentos; esto se logró gracias al cuidadoso trabajo realizado en la fabricación de las lentes. Este microscopio fue mejorado por Robert Hooke, quien además realizó la primera publicación de microscopía titulada *Micrographia* en 1665. Otro aporte significativo a la microscopía por parte de Hooke fue la observación de un trozo de corcho que permitió detallar su estructura y porosidad. El microscopio desarrollado por Hooke [7], se ilustra en la figura 1.2. Alrededor de 1820, Joseph Jackson Lister [8] aportó un valioso avance diseñando un microscopio libre de aberración cromática.

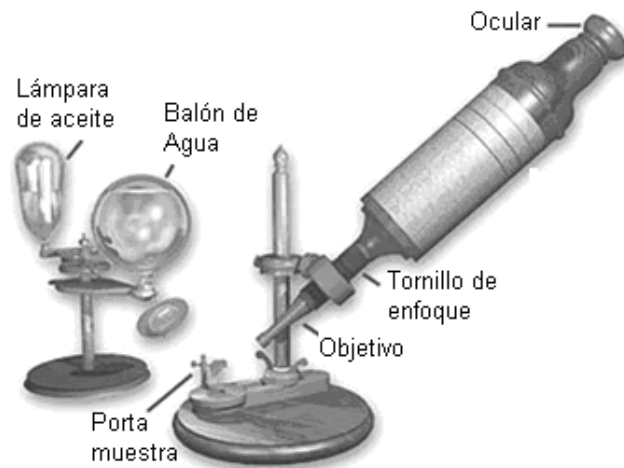


FIGURA 1.2. Microscopio desarrollado por Hooke

En el siglo XIX, con el desarrollo de la teoría ondulatoria se logran significativos avances en el conocimiento de la formación y captura de imágenes. Uno de los investigadores que mayores aportes realizó a la microscopía fue Joseph von Fraunhofer, tanto en el campo teórico como experimental. En la parte experimental desarrolló el sistema de lente óptico con corrección a la aberración cromática, conocido como el sistema achromat, y en la teoría planteó conocimientos básicos sobre la difracción de la luz.

Una mejora en la configuración mecánica del microscopio óptico fue realizada por Carl Zeiss, quien fabricó un microscopio equipado con un ocular y un objetivo, el cual denominó *Stativ 1*. A solicitud de Zeiss, Ernst Abbe [9] proporcionó las bases teóricas que hicieron posible la producción de diecisiete objetivos diferentes, incluyendo tres sistemas de inmersión, lo que significó un progreso en la calidad de la imagen obtenida. Este trabajo está muy relacionado con las investigaciones realizadas por el profesor August Köhler [10] (1866-1948), quien en 1883 publicó las directrices para el sistema correcto de iluminación de muestras en el microscopio, sistema que hizo posible usar el poder de resolución definido por la teoría Abbe en los objetivos, y además incorporó al equipo una lente condensadora.

Desde 1660 hasta la actualidad el microscopio óptico ha sido fundamental en el conocimiento de la materia; sin embargo, un microscopio de luz, aun con lentes e iluminación perfecta, simplemente no tiene la capacidad para distinguir objetos que sean más pequeños que la mitad

de la longitud de onda de la luz, la cual tiene un valor promedio de $0,55 \mu\text{m}$. Cualquiera de dos líneas que estén más próximas que $0,275 \mu\text{m}$, serán vistas como una sola línea, y cualquier objeto con un diámetro más pequeño que $0,275 \mu\text{m}$ no será perceptible [11, 12].

El microscopio electrónico inventado por los alemanes Max Knott y Ernst Ruska en 1931 [13], superaba el inconveniente anteriormente planteado. Este microscopio empleaba un haz de electrones en lugar de luz (fotones) para enfocar la muestra. Las imágenes obtenidas eran muy deficientes y de calidad inferior a las que ofrecían los microscopios convencionales de la época, con magnificaciones de solo 2 000 aumentos. En 1937, James Hillier [14] logró 7 000 aumentos y posteriormente contribuyó a la construcción de equipos con una capacidad de dos millones de aumentos. En la actualidad, los microscopios electrónicos de transmisión logran magnificaciones de hasta 10 000 000 de aumentos.

El principio de funcionamiento de los microscopios electrónicos se basa en la aceleración de electrones en el vacío, mediante diferencia de potenciales eléctricos que van desde los kV hasta los MV, asociados con longitudes de onda cien mil veces más cortas que las de la luz y que permiten las magnificaciones arriba mencionadas [15]. El haz de electrones se mueve a velocidades del orden de $0,5c$, lo que implica hacer uso de expresiones relativistas para calcular su masa y velocidad cuando interactúan con la materia. Esta interacción puede originar, entre muchos otros procesos, el de difracción de electrones, cuando la muestra de estudio es lo suficientemente delgada para que los electrones incidentes la atraviesen, o procesos de reflexión cuando la muestra es lo suficientemente gruesa para impedir que los electrones la traspasen. En el primer caso se trabaja en microscopía electrónica de transmisión (MET), y el segundo caso se utiliza en microscopía electrónica de barrido (MEB). En el caso de la MET, el estudio de la interacción está fundamentado en el desarrollo de las ecuaciones de Maxwell [16], en las cuales se debe considerar la interacción del haz de electrones con un potencial, generalmente periódico, asociado con el material de estudio.

Es importante resaltar que en los albores del desarrollo del microscopio electrónico de transmisión, uno de los problemas fundamentales que se debió resolver fue la fabricación de las lentes para enfocar los electrones en las muestras. Este inconveniente sólo se resolvió hasta mediados de los años setenta, cuando algunas empresas construyeron microscopio-

pios electrónicos capaces de resolver planos atómicos en cristales, lo que permitió el desarrollo de lo que hoy en día se conoce como microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (METAR) [17].

En la tabla 1.1[51] se resumen los descubrimientos, desarrollos teóricos y experimentales más significativos que aportaron al crecimiento de la microscopía electrónica [18].

Año	Nombre	Evento
1897	J. J. Thompson	Descubre el electrón.
1924	Louis de Broglie	Identifica la longitud de onda de los electrones en movimiento: $\lambda = h/mv$, donde, λ = longitud de onda h = constante de Planck m = masa v = velocidad.
1926	H. Busch	Los campos eléctricos y magnéticos actúan como lentes para los electrones.
1929	E. Ruska	Ph.D. Tesis sobre lentes magnéticas.
1931	Knoll & Ruska	Construcción del primer microscopio de electrones.
1931	Davisson & Calbrick	Propiedades de las lentes electrostáticas.
1934	Driest & Muller	Sobrepasan la resolución del microscopio de luz.
1938	Von Borries & Ruska	Primera práctica de microscopía electrónica (Siemens) 10 nm de resolución.
1940	RCA	Microscopio electrónico comercial con 2,4 nm de resolución.
1945		1 nm de resolución.

TABLA 1.1. Evolución temporal en el desarrollo histórico de la microscopía electrónica

Con el desarrollo de nuevas teorías y con la necesidad de alcanzar mayor poder de resolución en los microscopios, se desarrollaron otros equipos entre los que se destacan los de fuerza atómica (MFA), que pueden producir imágenes con una precisión por debajo del nanómetro, conocer la estructura íntima de la materia y resolver enigmas en el ámbito de la biología y la ciencia de materiales. Otro microscopio de interés es el de iones de campo (MIC) que se emplea como una técnica analítica en ciencia de materiales. El microscopio de iones de campo es una variedad del microscopio MFA que puede ser usado para visualizar el ordenamiento de

los átomos en la superficie de la punta afilada de una aguja de metal; fue la primera técnica con la que se consiguió resolver espacialmente átomos individuales. La técnica fue desarrollada por Erwin Müller [19], quien publicó por primera vez imágenes de estructuras atómicas de tungsteno.

Microscopio electrónico de transmisión

2.1. Introducción

Al comparar un microscopio óptico con un microscopio electrónico de transmisión (figura 2.1), se observa que la configuración es esencialmente la misma: una fuente que ilumina una muestra con la ayuda de unas lentes condensadoras y un sistema de magnificación que produce una imagen aumentada por las lentes objetivas.

Las principales diferencias entre estos microscopios son:

1. La fuente de iluminación y transferencia de información (fotones-electrones).
2. Las lentes (vidrio-electromagnéticas).
3. La forma de observar la imagen final (observación directa sobre la pantalla fluorescente o película fotográfica).

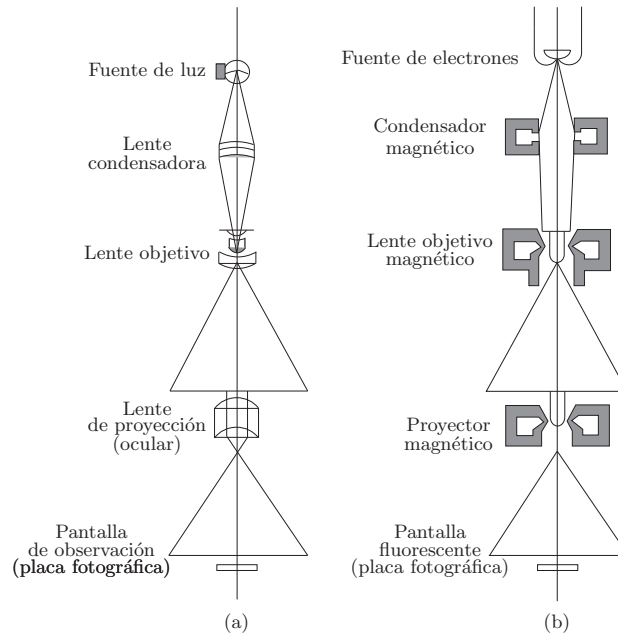


FIGURA 2.1. Configuración de los microscopios óptico y de transmisión

En la tabla 2.1 se presentan las principales diferencias y características de los dos microscopios [20].

2.2. Partes de un microscopio electrónico de transmisión

2.2.1. Cañón de electrones

Todo microscopio electrónico utiliza una fuente de electrones que puede ser termoiónica (filamento de tungsteno o de hexaboruro de lantano) o cañón de emisión de campo (CEC). En la figura 2.2 se muestra la configuración de un cañón de electrones termoiónico.

El funcionamiento de un cañón de electrones termoiónico se puede resumir de la siguiente manera: inicialmente se aplica un potencial eléctrico para calentar el filamento (cátodo) hasta producir una corriente eléctrica, entonces los electrones son acelerados por el potencial positivo (ánodo) hacia la columna. Un potencial eléctrico negativo es aplicado al cilindro Whenelt con el fin de que los electrones emitidos por el filamento

	Microscopio óptico	Microscopio electrónico
Fuente	Fotones	Electrones
Longitud de onda	400-800 nm (visible) 200 nm (ultravioleta)	0,0037 nm (a 100 kV) 0,0020 nm (a 300 kV)
Medio	Aire	Vacío
Lentes	Vidrio	Electromagnéticas
Ángulo de apertura	$< 64^\circ$	0,2 - 0,7°
Observación	Directa	Pantalla fluorescente
Contraste por	Absorción, reflexión y cambios de fase	Dispersión, cambios de fase y difracción
Poder de resolución	0,2 μm (visible) 0,1 μm (ultravioleta)	0,2 nm (punto) 0,1 nm (línea)
Alineamiento y enfoque	Mecánico	Electrónico
Profundidad de foco	0,1 μm -0,1m (1-1 k)	0,1-100 000 m (1 k-1 000 k)
Profundidad de campo	$< 0,1 \mu\text{m}$	$< 1 \mu\text{m}$
Información	Distribución de densidad de masa	Distribución de densidad de masa, composición química y estructura cristalográfica

TABLA 2.1. Comparación de las características de un microscopio óptico y un microscopio electrónico de transmisión

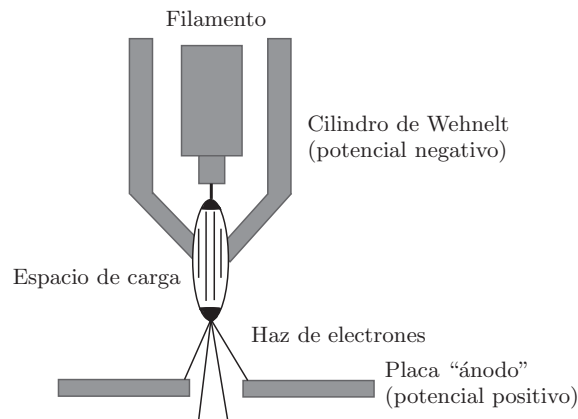


FIGURA 2.2. Cañón de electrones termoiónico

se muevan hacia el eje óptico. Una colección de electrones se presenta entre el espacio de la punta del filamento y el cilindro Whenelt, llamada carga espacial; aquellos electrones en el fondo de la carga espacial (cer-

ca al ánodo) pueden salir del área del cañón a través de una pequeña apertura (< 1 mm) del cilindro Whenelt; los electrones son acelerados columna abajo y son usados en la imagen [21, 22].

En un cañón de emisión de campo, el cátodo es usualmente un alambre de un monocristal de tungsteno, integrado dentro de una punta aguda; la importancia del pequeño radio de la punta, alrededor de $1 \mu\text{m}$ (Schottky) o menos es que el campo eléctrico está fuertemente concentrado. Si la punta se mantiene con un potencial negativo de 3-5 kV con respecto al ánodo de extracción, el campo eléctrico aplicado en la punta es muy fuerte ($\simeq 10^7$ voltios/cm). Para esta intensidad de campo, el ancho y el alto de la barrera de potencial del tungsteno empiezan a reducirse, lo que se llama efecto de Schottky. La barrera estrecha permite a los electrones tunelar directamente a través de la barrera potencial del tungsteno desprenderse del cátodo. La punta Schottky es cubierta con una capa de dióxido de circonio para reducir la función de trabajo del tungsteno. A diferencia del cañón termoiónico el CEC, no produce el pequeño cruzamiento de los haces de electrones directamente debajo del emisor; la trayectoria de los electrones en este cañón aparenta originarse dentro de la punta formando una diminuta fuente virtual (figura 2.3(a) y 2.3(b)).

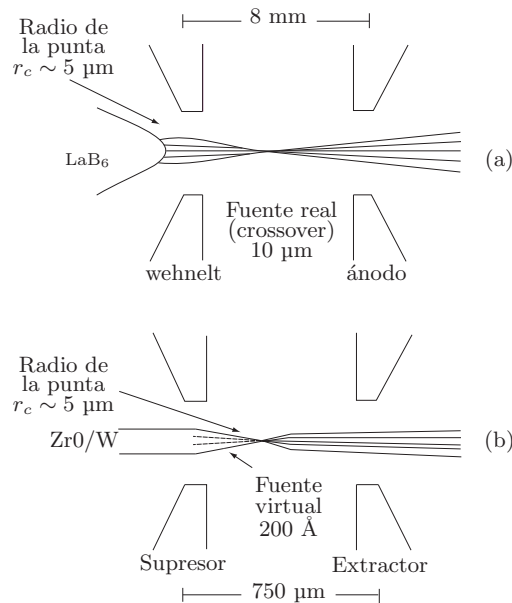


FIGURA 2.3. Comparación entre los cañones (a) termoiónico y (b) de emisión de campo

Las mayores ventajas de un cañón de emisión de campo sobre un cañón termoiónico incluyen alto brillo, el pequeño tamaño de la fuente virtual y su baja energía difundida sobre la muestra.

2.2.2. Lentes electromagnéticas

Las lentes electromagnéticas se basan en el principio según el cual los electrones en movimiento son desviados por campos magnéticos. La fuerza ejercida por un campo magnético B en una partícula cargada (por ejemplo un electrón) es proporcional a su carga q y a su velocidad de movimiento v . La dirección de la fuerza F es perpendicular a la velocidad y al campo magnético, lo que se expresa mediante $F = q(v \times B)$. Debido a que F es perpendicular a la velocidad, su trabajo sobre la partícula es cero, y, por lo tanto, no varía la energía cinética de los electrones. En la figura 2.4 se representa el comportamiento de un electrón bajo la acción de un campo magnético [20].

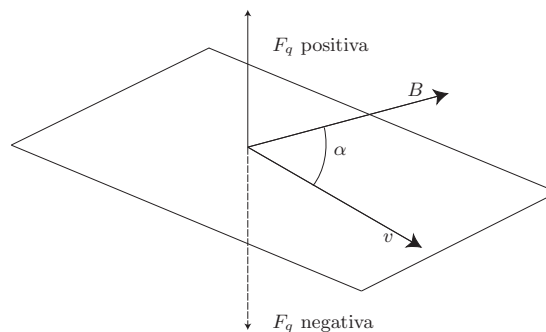


FIGURA 2.4. Fuerza magnética sobre cargas eléctricas

Cuando el electrón se mueve en una región donde hay un campo eléctrico adicional E , la fuerza total es la suma de la fuerza eléctrica y de la fuerza magnética: $F = q(E + v \times B)$. Esta expresión se conoce como fuerza de Lorentz, y describe cómo actúa la fuerza magnética y eléctrica en una partícula cargada. En el microscopio electrónico las dos fuerzas se emplean y los electrones son acelerados por un campo eléctrico entre el cátodo y el ánodo; de esta manera, los electrones ganan una energía cinética que depende solamente del voltaje de aceleración. En el campo magnético de las bobinas de una lente, los electrones solamente se desvían (enfocan) sin ningún cambio de energía cinética. Sin embargo, giran en espiral alrededor del eje óptico debido a la fuerza magnética actuante

sobre éste. Para un alto gradiente de campo magnético, que reduce la longitud focal y así los defectos de la lente, los campos magnéticos se concentran en una región muy pequeña. Esto se hace envolviendo la bobina con hierro suave y usando piezas polares. El corte transversal de una lente electromagnética se aprecia en la figura 2.5.

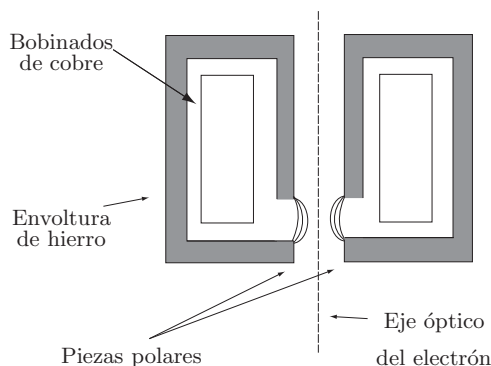


FIGURA 2.5. Corte transversal de una lente magnética

Como se puede apreciar en la figura 2.1, en un microscopio electrónico se utilizan diferentes lentes, cada una de las cuales cumple un papel específico que contribuye a la formación de la imagen. Existen las lentes condensadoras, objetivas, intermedias y proyectoras. A continuación se describe su funcionamiento: las lentes condensadoras definen el tamaño del área del haz incidente sobre la muestra y la intensidad del haz de electrones, además definen la resolución de la imagen; las lentes objetivas son el corazón del microscopio electrónico porque proveen una imagen preamplificada de la muestra antes de llegar a la magnificación final, el contraste y resolución de la imagen final también están fuertemente determinados por estas lentes; las lentes intermedias y proyectoras definen la amplificación final de la imagen.

La profundidad de campo, definida como la profundidad en el plano de la muestra que está en el foco, depende de la longitud de onda de la radiación y del ángulo de las aperturas objetivas; una longitud de onda más grande y una apertura más pequeña aumentan la profundidad de la muestra que está en el foco. En la práctica en microscopía electrónica, la profundidad de campo es más grande que el espesor total de la muestra ($> 0,1 \mu\text{m}$), por lo tanto, cada característica en una sección fina convencional estará en el foco. Al mismo tiempo, las pequeñas aperturas usadas en microscopios electrónicos dan lugar a una imagen proyecta-

da de la muestra, es decir, la imagen final se mantiene en el foco para una gran distancia a lo largo del eje óptico (> 1 m). Por esta razón, en microscopía electrónica es posible localizar múltiples dispositivos de registro de la imagen en varios puntos más allá de la lente proyectora, puesto que todos estarán en el foco.

2.3. Formación de la imagen por una lente sin aberraciones

La formación de la imagen en un microscopio electrónico de alta resolución es un fenómeno de interferencia. Un haz incidente y coherente es difractado por un cristal delgado colocado en el plano del objeto de la lente objetiva (figura 2.6). La lente forma en su plano de imagen una imagen magnificada e invertida de la función de onda en la cara de salida del cristal. En el plano posterior al foco, los haces electrónicos convergen y forman un patrón de difracción de Fraunhofer, representando una transformada de Fourier de la onda. La trayectoria del plano focal al plano de imagen puede ser descrita como el inverso de la transformada de Fourier [23, 24, 25].

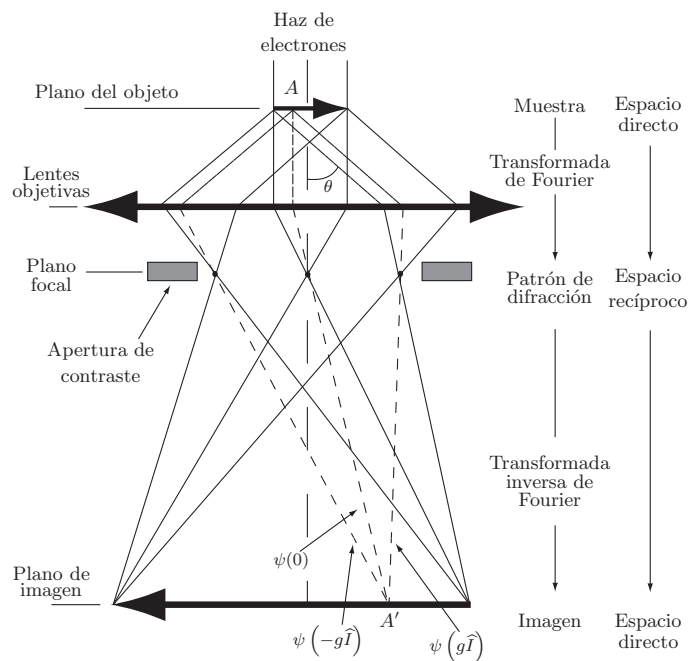


FIGURA 2.6. Formación de la imagen por una lente libre de aberraciones

Así, la relación total entre el objeto y la imagen es:

$$\psi(\vec{r}') = F^{-1} \left\{ \tilde{\psi}(\vec{q}) \right\} = F^{-1} \left\{ \psi(\vec{r}) \right\}. \quad (2.1)$$

Siendo la iluminación del objeto coherente, la imagen A' de cada uno de los resultados de los puntos A produce una interferencia de varias ondas (esféricas) admitidas por la abertura de la apertura de contraste. El efecto de las aberraciones interviene en el nivel del plano focal con la acción de la función de transferencia del microscopio $T(\vec{q}, \Delta z) = \exp(i\chi(\vec{q}, \Delta z)) = \cos(\chi(\vec{q}, \Delta z)) + i \operatorname{sen} \chi(\vec{q}, \Delta z)$.

La relación toma una forma más exacta:

$$\psi(\vec{r}') = F^{-1} \left\{ D(\vec{q}) \cdot T(\vec{q}, \Delta z) \cdot F \left\{ \psi(\vec{r}) \right\} \right\}. \quad (2.2)$$

Donde $D(\vec{q})$ es una función de la apertura (igual a uno en la abertura de la apertura y a cero en el resto del plano) [26, 27, 28, 29], que describe las limitaciones debido a la inserción de la apertura objetiva.

2.4. Defectos de las lentes

Las aberraciones de las lentes verdaderas deforman las ondas electrónicas y disminuyen la resolución del microscopio. Afortunadamente, en microscopía electrónica de transmisión se trabaja con haces electrónicos que se propagan cerca del eje óptico y con ángulos pequeños. Así podemos no tener en cuenta las aberraciones de orden mayor, comunes en la óptica de fotones. Sin embargo, tenemos que considerar estas aberraciones axiales: coma, desenfoque, aberración esférica, aberración cromática y astigmatismo. Las tres últimas son las más importantes en lo referente a la lente objetiva porque determinan la resolución del microscopio electrónico [30].

2.4.1. Aberración esférica

Se presenta cuando el campo magnético no es homogéneo, es decir, los electrones que viajan más alejados del eje óptico sienten una mayor

fuerza que aquellos que pasan más cerca del eje, lo que implica que los rayos procedentes de un punto que atraviesan los extremos de la lente tienen distinto foco aquellos los que pasan por el centro de la misma. Es particularmente importante porque no existe una manera conveniente de corregirla. Este defecto se demuestra esquemáticamente en la figura 2.7. Los electrones que dejan un punto P en el eje óptico del espécimen en el objeto son reenocados en P'' en vez de P' . Por lo tanto, en el plano de la imagen el punto es reflejado como un disco; su radio Δr_s está dado por:

$$\Delta r_s = C_s \beta^3. \quad (2.3)$$

Donde C_s es la constante de aberración esférica y es típicamente 1 o 2 milímetros para una lente objetiva. Así, la resolución puntual se deteriora rápidamente con el aumento de β , que es la apertura de la lente.

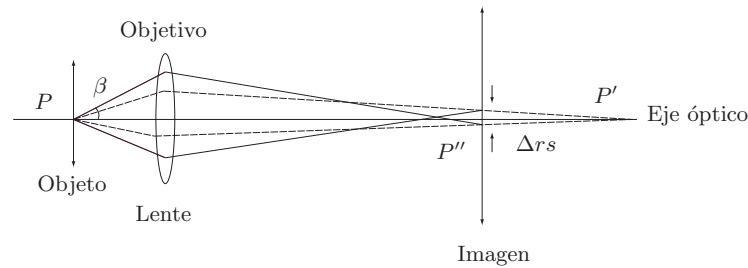


FIGURA 2.7. Aberración de la lente objetivo de tipo esférica

2.4.2. Aberración cromática

Se produce porque no todos los electrones viajan con la misma energía, lo que puede ser el resultado de variaciones en el voltaje de aceleración, o bien el haz de electrones interactúa inelásticamente con la muestra y, por tanto, varía su energía y, consecuentemente, su velocidad, difundiéndose el haz. La inestabilidad en el voltaje de aceleración o la corriente de las lentes podrían ser factores que contribuyen, sin embargo, actualmente son insignificantes por la alta estabilidad de las fuentes de alimentación modernas. Aunque hay una pequeña energía (3 eV) que se difunde en el haz de electrones que sale del filamento, el factor principal es la gran pérdida de energía $\Delta E = 5 - 50$ eV sufrida por muchos electrones al pasar a través de la muestra. En efecto, la longitud focal de la lente varía con la energía del haz de electrones (figura 2.8).

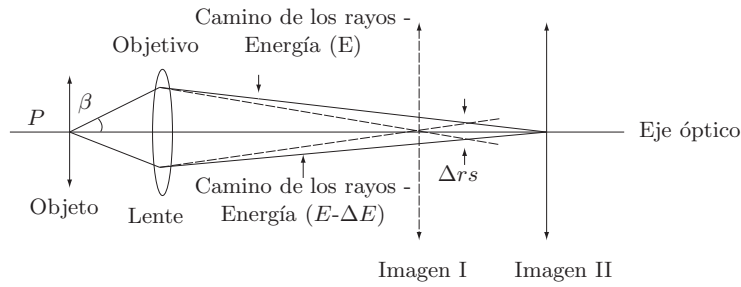


FIGURA 2.8. Aberración cromática de la lente objetivo

Se produce un disco de confusión de radio Δr_C , así:

$$\Delta r_C = C_c \beta \Delta E / E \quad (2.4)$$

donde C_c es la constante de aberración cromática de la lente, aproximadamente igual a su longitud focal [31, 32].

2.4.3. Astigmatismo

Está presente cuando la lente tiene diferentes distancias focales dependiendo del plano de la trayectoria de los electrones. Así, en la figura 2.9 los rayos que viajan en el plano A se enfocan en el P_A , mientras que aquellos que se desplazan en el plano B se enfocan en P_B . Un punto en el objeto es reflejado como un disco de confusión de radio Δr_A , dado por:

$$\Delta r_A = \Delta f_A \beta \quad (2.5)$$

donde Δf_A es la diferencia máxima en la longitud focal que se presen-

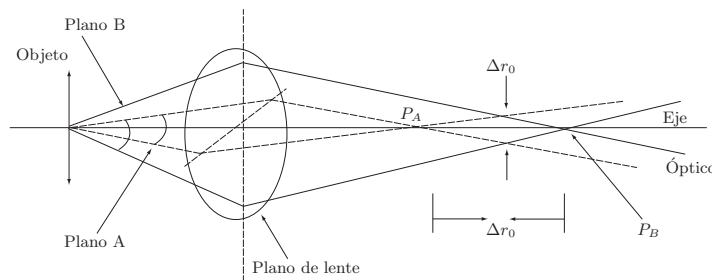


FIGURA 2.9. Astigmatismo de la lente objetivo

ta en el astigmatismo. Este defecto se puede corregir usando los astigmatadores electromagnéticos que producen un pequeño campo magnético

controlable. El astigmatismo del sistema de la lente condensadora es importante porque reduce la coherencia del haz, mientras que el de la lente objetiva es importante porque puede causar una pérdida severa en la resolución de la imagen. El astigmatismo de la lente condensadora se manifiesta como un punto elíptico al desenfocar el haz. El astigmatismo de la lente objetiva se presenta como un halo brillante en el borde de la imagen.

2.4.4. Coma

Se dice que una lente está afectada por coma cuando diferentes zonas circulares concéntricas de la superficie de la lente proporcionan aumentos diferentes a una imagen desplazada del eje. Debido a este defecto, la imagen de un objeto puntiforme aparece en forma de cometa, y, como en las dos aberraciones anteriores, la imagen desplazada del eje será de mala calidad. En la figura 2.10 se puede apreciar el grave deterioro que sufre la imagen de un objeto puntiforme debido a la aberración de coma [33].

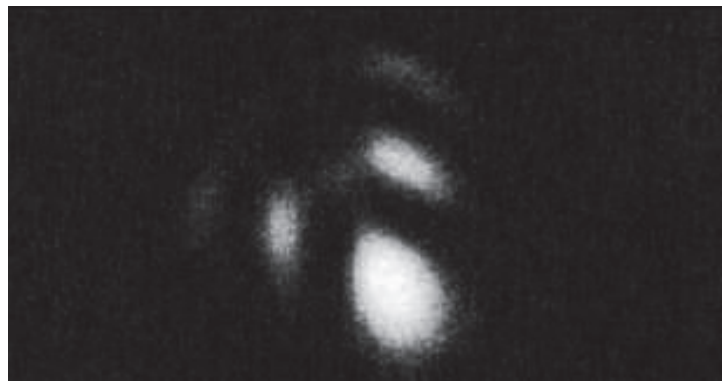


FIGURA 2.10. Imagen del haz de electrones con coma

2.4.5. Efecto de difracción

Al utilizar aperturas muy pequeñas en la lente objetiva para disminuir la aberración esférica, se debe tener en cuenta el efecto de difracción que comienza a hacerse importante (disminuye la resolución) con menores tamaños de apertura, de tal manera que la escogencia del diámetro

de la misma se hará tomando en cuenta la aberración esférica y el efecto de difracción para obtener la máxima resolución.

El tamaño óptimo de la apertura puede estimarse según la relación:

$$\alpha_{opt} \approx (\lambda^3/C_s)^{1/4} \quad (2.6)$$

donde,

- C_s = coeficiente de aberración esférica.
- λ = longitud de onda.

Resultando una resolución óptima (d_{opt}) igual a:

$$d_{opt} \approx \lambda^{3/4}C_s^{1/4}. \quad (2.7)$$

Para obtener la mejor resolución en un microscopio electrónico, se hace necesaria la alineación de cada uno de sus elementos, entre otras razones para que las aberraciones afecten en el menor grado posible. Es necesario alinear el eje óptico del sistema de iluminación, el eje óptico de la lente objetiva y corregir su astigmatismo. Para corregir y evaluar el astigmatismo de la lente objetiva se hace uso de las franjas de Fresnel, que se forman en un orificio de una membrana de colodión. El astigmatismo residual puede evaluarse midiendo el espesor máximo y el mínimo en una franja de Fresnel, utilizando la relación:

$$\Delta f = (X_{m\acute{a}x}^2 - X_{m\acute{i}n}^2) \cdot (3,2\lambda)^{-1} \quad (2.8)$$

donde,

- Δf = diferencia de distancia focal.
- $X_{m\acute{a}x}$ y $X_{m\acute{i}n}$ = espesor máximo y mínimo de la franja de Fresnel.
- λ = longitud de onda.

2.5. Criterio de resolución

Existen dos formas de resolución de interés en microscopía electrónica: la primera es la resolución del instrumento y la segunda es la resolución efectiva para una muestra en particular.

Consideremos primero la resolución del instrumento, la cual es una función de las aberraciones de las lentes objetivas. Refiriéndonos a la ecuación (2.9), es claro que la aberración esférica requiere el uso de muy pequeñas aperturas para maximizar la resolución. Sin embargo, si el tamaño de la apertura es demasiado reducido, los efectos de difracción en la apertura se convierten en un factor limitante. En este contexto, Airy (1835) demostró que la difracción de una apertura de lente tiene como efecto que la imagen de una fuente puntual se vea como un disco central brillante, conocido como el disco de Airy, rodeado por un número de anillos borrosos. Así, la distribución de intensidad en el plano de la imagen para dos fuentes puntuales en el plano del objeto se muestra en la figura 2.11(a) para una lente de apertura angular β . A medida que S_1 y S_2 se acercan el uno al otro, la imagen del disco en el plano de la imagen se superponen (figura 2.11(b)). Libros de física óptica muestran (por ejemplo Jenkins y White (1951)) que la distancia más cercana a la cual los dos discos se aproximan y pueden resolverse está dada por el criterio de Rayleigh, donde el centro mínimo, figura 2.11(b), tiene una intensidad de 0,8 del máximo. El límite de la resolución punto a punto es:

$$\Delta r_d = 0,61\lambda/\beta. \quad (2.9)$$

Al incrementar el tamaño de apertura, incrementa la resolución de acuerdo con la ecuación 2.10, pero disminuye de acuerdo con la ecuación 2.9. Existe un tamaño de apertura óptimo que minimiza esta suma, así:

$$\beta = (\lambda/C)^{1/4} \quad (2.10)$$

donde:

- β = apertura angular.
- λ = longitud de onda.
- C = constante de aberración.

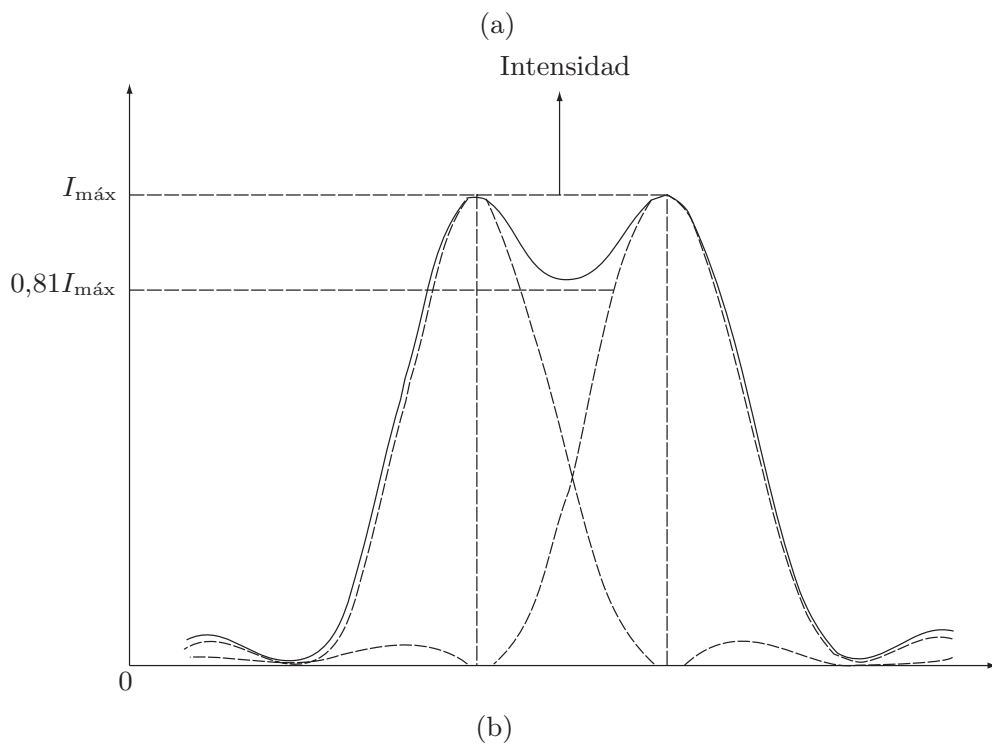
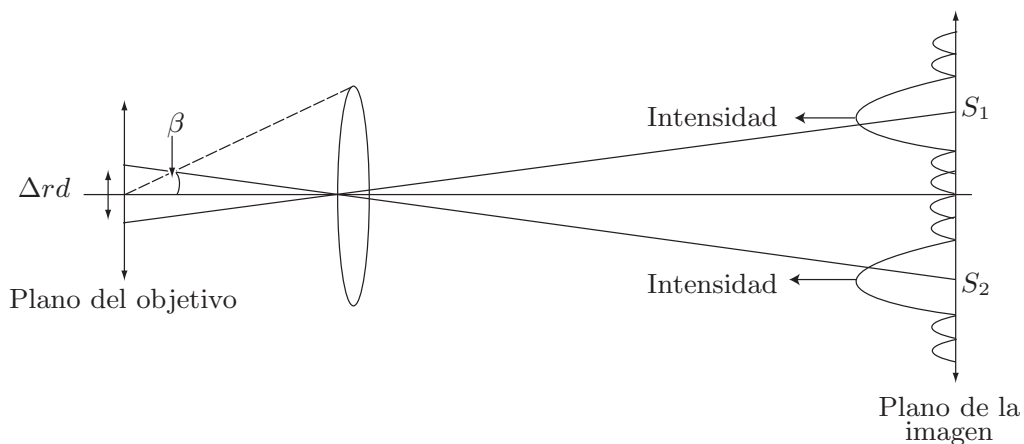


FIGURA 2.11. (a) Formación de dos imágenes de discos de Airy de dos fuentes puntuales S_1 y S_2 , difractando a través de la apertura objetiva (ángulo β), (b) Criterio de Rayleigh

Preparación de muestras para MET, técnicas y equipos

3.1. Introducción

La preparación de muestras es un aspecto importante en el análisis de la microscopía electrónica de transmisión (MET), ya que las muestras deben ser lo suficientemente delgadas (electrónicamente transparentes) para que puedan ser atravesadas por el haz de electrones. El éxito de los resultados en MET se fundamenta en el proceso de preparación de la muestra, el cual depende del material de estudio, por lo tanto, es importante seleccionar inicialmente la técnica más adecuada para cada muestra [34].

Los nuevos desafíos en las técnicas de preparación implican la optimización de resultados analíticos de una porción representativa de la muestra; por consiguiente, un aspecto fundamental en la preparación de muestras volumétricas es la obtención de discos de 3 mm de diámetro y la capacidad de seleccionar rápidamente el campo de estudio de interés específico y de preservarlo en un estado inalterado. Por ejemplo, al analizar un dispositivo que falló en un circuito electrónico, la falla se debe

ubicar en el centro del disco; cuando se requiere el análisis de una interfaz de material compuesto, es conveniente obtener un disco en el que la interfaz se puede situar cerca del centro del mismo.

Para minimizar los inconvenientes en la preparación de las muestras, se han desarrollado dos técnicas: corte ultrasónico y dimpling (desgaste mecánico), y para la etapa final pulido iónico o pulido electrolítico, actualmente se utiliza el haz de iones focalizado [35]. El desarrollo de nuevas técnicas e instrumentos pretende lograr tiempos de preparación más cortos, espesores de la muestra más delgados, mayores áreas delgadas, reducción de artificios, adelgazamientos altamente localizados y, especialmente, reducir el tiempo de análisis de MET de materiales muy complejos.

3.2. Tipos de muestras

3.2.1. Volumétricas

La preparación de estas muestras no depende de la geometría y, en consecuencia, en ellas generalmente se estudia su microestructura. Las formas de corte se denominan: vista frontal, sección transversal general y de precisión.

Vista frontal

La preparación de la muestra está restringida a una sola área, que generalmente es una superficie en la que se requiere realizar estudios microestructurales.

Sección transversal general

La preparación de la muestra se realiza en microestructuras de interfaces y capas delgadas uniformes, áreas superficiales y subsuperficiales.

Sección transversal de precisión

Esta preparación de muestras se utiliza principalmente en análisis de fallas en dispositivos electrónicos.

3.2.2. Partículas o fragmentos

Se utilizan en estudios microestructurales de polvos, fibras, fragmentos y materiales particulados.

3.2.3. Muestras orgánicas y poliméricas

La preparación de la muestra requiere un tratamiento especial, ya que debe ser embebida en resina y sometida a cortes ultrafinos, del orden de 30-60 μm .

3.3. Secuencia típica de preparación

3.3.1. Muestras volumétricas

Preparación de discos

El material de partida se debe rebanar o perforar dependiendo de la geometría de la muestra, para obtener una placa de unos 500 μm de espesor. Esto se logra mediante un cortador ultrasónico para cerámicos y materiales frágiles o mediante un sacabocados para metales; los equipos se ilustran en la figura 3.1. Este tipo de corte es apropiado para muestras regulares y de precisión. En el caso de muestras de sección transversal, se tienen láminas de la muestra y mediante una herramienta rectangular ($4 \times 5 \text{ mm}^2$) del cortador ultrasónico se obtienen las obleas (figura 3.2 (a)); estas se colocan en el molde de teflón separadas por una capa de resina más endurecedor, formando un aglomerado que bajo presión y una temperatura de 130 °C durante 10 min conformará un fuerte enlace entre las obleas, véase figuras 3.2(b) y 3.2(c).

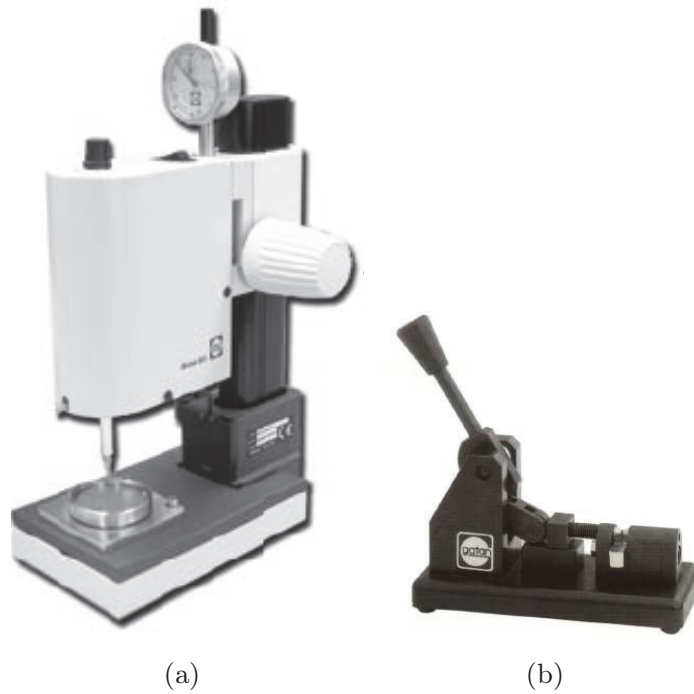


FIGURA 3.1. (a) Cortador ultrasónico, (b) Sacabocados

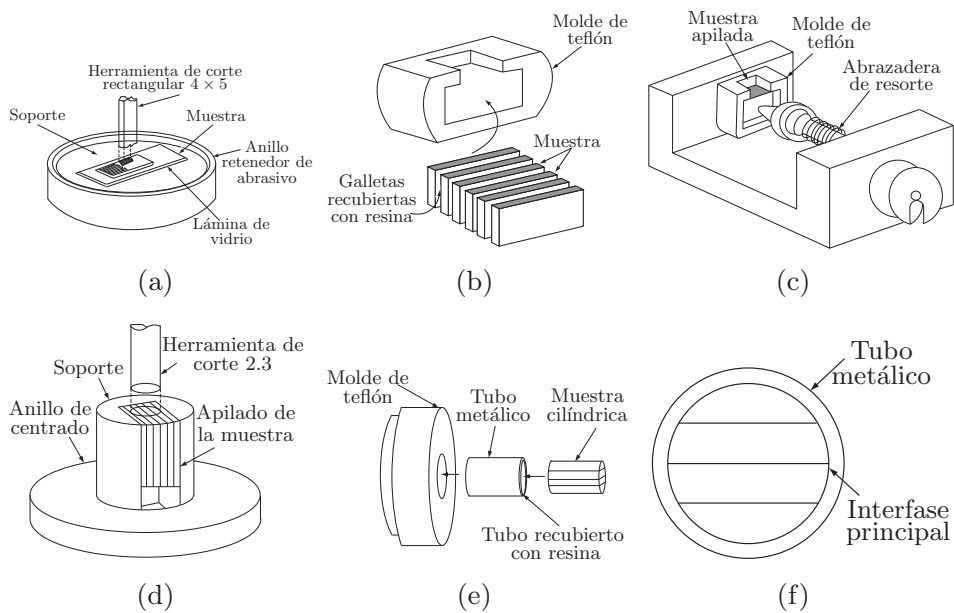


FIGURA 3.2. Proceso de preparación de una sección transversal

Una vez obtenido el bloque se procede a cortar un apilado tubular con la herramienta de 2,3 mm de diámetro usando el cortador ultrasó-

nico (figura 3.2(d)). La muestra cilíndrica que se obtiene es introducida en un tubo de bronce de 3 mm de diámetro externo, recubierto con resina, y se somete a curado a 130 °C durante 10 minutos (figura 3.2(e)). Luego se cortan los discos (figura 3.2 (f)) y se adelgazan para las etapas subsiguientes. Si la sección transversal es de precisión, se debe tener la precaución de colocar el área de interés paralela al borde de la oblea y a una distancia de 200 μm de este, teniendo siempre presente su posición durante la preparación.

Adelgazamiento mecánico

Lijado. En la preparación de muestras para MET la calidad de la muestra puede mejorarse y reducir los tiempos de pulido final, si se parte de discos de 3 mm de diámetro que han sido preadelgazados y pulidos mecánicamente. Cuando se tiene un área electrónicamente transparente más grande, y un espesor inicial de los discos suficientemente delgados ($< 100 \mu\text{m}$), el tiempo total de preparación de la muestra disminuye; para este fin se utiliza la pulidora de disco, que tiene en su centro un orificio donde se ajusta el portamuestras cilíndrico (al cual se adhiere la muestra). Este, a su vez, cabe perfectamente en la pulidora produciendo caras paralelas con facilidad y rapidez; cuenta también con un tornillo de rosca ultrafina, al cual se le puede aplicar una precarga, lo que permite controlar el espesor final de la muestra con una precisión de 5 μm . También está equipado con una base metálica que soporta tres placas de vidrio que sostienen las lijas y tres juegos de lijas (40, 15 y 5 μm). Este equipo se puede apreciar en la figura 3.3.



FIGURA 3.3. Pulidora de disco

El uso de este equipo requiere la calibración del cero y además un procedimiento para adherir la muestra al cilindro, el cual consiste en retirar el cilindro de la pulidora, agregar cera, centrar la muestra y calentar el conjunto durante 10 minutos a una temperatura de 130 °C; posteriormente se deja enfriar y se inserta de nuevo en la pulidora de disco; la pulidora se coloca sobre la base metálica que soporta las tres placas de vidrio con sus respectivas lijas (40, 15 y 5 μm). Se comienza el pulido con la lija más gruesa (en algunas ocasiones, según la dureza de la muestra, es necesario comenzar con lija No. 600), haciendo movimientos circulares suaves y observando constantemente el avance del pulido. Una vez la muestra alcanza el espesor deseado (50-100 μm según el material), se retira el cilindro portamuestras con ayuda del tornillo eyector y se calienta para remover cuidadosamente la muestra; esta se limpia con acetona y se almacena para el desgaste con dimple.

Desgaste con dimple. El dimple es un instrumento de precisión usado para producir una huella circular en el centro de la muestra, en materiales como cerámicos, semiconductores, metales y combinaciones de estos; este equipo puede observarse en la figura 3.4. Cuando a una muestra se le hace dimple antes del pulido final, la muestra presenta mayor uniformidad en el espesor, tiene un área electrónicamente transparente mayor y la región que rodea la zona central es sólida. El dimple está constituido principalmente por una plataforma que contiene una mesa giratoria, un indicador de desgaste análogo y otro digital y los controles de rotación de la mesa y del brazo giratorio (donde se acoplan las ruedas de desgaste y paños de pulido). El equipo está dotado con un sistema de centrado (estereomicroscópico), un anillo posicionador y cilindros portamuestras. La forma de utilizar el equipo para el desgaste mecánico y posterior pulido consiste en centrar la muestra sobre la mesa giratoria, dentro del anillo posicionador, haciendo uso del estereoscopio; una vez centrada, se debe calibrar el cero y determinar el espesor final de la muestra (10-30 μm según el material). Se agrega una suspensión abrasiva y con un sistema mecánico se desliza la rueda de desgaste sobre el centro de la muestra y se activan los motores para que la mesa gire en el plano XY y la rueda lo haga perpendicularmente a la muestra. Existen en el equipo dos indicadores que registran la cantidad de material desgastado; el desgaste se puede monitorear cualitativamente con el estereomicroscopio.



FIGURA 3.4. Dimple grinder

Pulido iónico. El pulido iónico se realiza con dos cañones iónicos en miniatura penning de ángulo variable ($\pm 10^\circ$). Cada cañón está montado en un eje de alineamiento X y Z, que puede usarse para centrar el haz sobre la muestra. Este pulido es tradicionalmente la etapa final de preparación de muestras. En este proceso, los iones de argón producidos por los dos cañones son acelerados a la superficie del material por aplicación de alto voltaje. El choque de los iones sobre la superficie de la muestra remueve el material como resultado de la transferencia de momento.

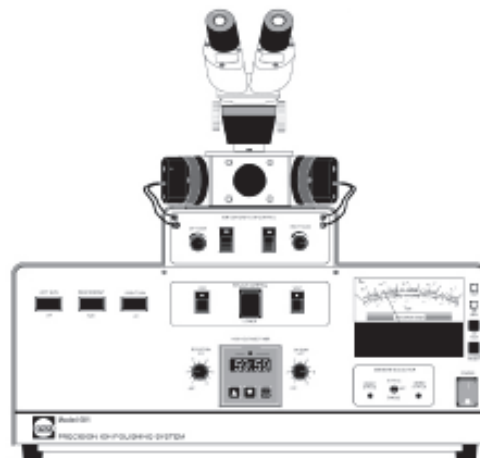


FIGURA 3.5. Pulidor iónico

El pulidor iónico (figura 3.5) está constituido por dos fuentes de iones de argón, el sistema de aceleración de iones, el sistema de alto vacío, los goniómetros de posicionamiento, la plataforma de la muestra, el sistema de posicionamiento y observación y el panel de control. El procedimiento para usar este equipo incluye los siguientes pasos: a) Se hace vacío en

la cámara, con el fin de hacer limpieza hasta alcanzar un valor de 10-4 Torr; b) mediante un regulador de aire se despresuriza la cámara y se introduce la muestra; c) nuevamente se hace vacío hasta alcanzar una presión de 10-3 Torr; d) se introduce argón; y e) se fijan los ángulos de trabajo, la velocidad de rotación de la muestra, el voltaje de trabajo, generalmente entre 4 y 6 kV, y el tiempo de pulido en el cual se logra perforar la muestra.

Pulido electrolítico. El electropulido es un tratamiento superficial mediante el cual el metal por pulir actúa como ánodo en una celda electrolítica, en la que se produce un proceso de desgaste químico. Al aplicar una diferencia de potencial, debido al proceso de reacción electrolítica, se forma una película pasivada en la superficie del material bajo tratamiento, permitiendo a los iones metálicos difundirse a través de dicha película. Las crestas y valles al igual que las zonas con relieve en el material, son áreas de mayor densidad de corriente que el resto de la superficie, y se disuelven a mayor velocidad, dando lugar a una superficie más lisa y homogénea. Simultáneamente, y bajo condiciones controladas de intensidad de corriente y temperatura, tiene lugar el pulido de la superficie.



FIGURA 3.6. Pulidor electrolítico

El pulidor electrolítico que se muestra en la figura 3.6 consta de dos chorros de electrolito dirigidos hacia las caras opuestas de la muestra, produciendo adelgazamiento y pulido simultáneamente. Un sistema óptico constituido básicamente por fibras ópticas y un fotodetector dan información del ataque químico producido en la superficie; esencialmente dan cuenta del tamaño del orificio producido en la muestra, mediante una señal sonora y visual. El equipo cuenta con una bomba que controla la velocidad de caudal del electrolito sobre la muestra, así como con una

bobina que actúa como cátodo y un portamuestras de platino (ánodo) que establecen un flujo de corriente a través del electrolito. El voltaje y la corriente de pulido se pueden ajustar a bajas intensidades para disolver selectivamente los iones del metal de una muestra. El aumento del voltaje hasta un umbral da como resultado un pulido electrolítico. Esta reacción electroquímica disuelve los iones del metal uniformemente a una velocidad controlable y reproducible.

Haz de iones focalizado (HIF). Una unidad para HIF es esencialmente un microscopio electrónico de barrido (MEB), pero con una fuente iónica en lugar de electrónica. El aparato permite visualizar y controlar simultáneamente los procesos que se realizan gracias al doble haz, que combina el haz de iones con un haz de electrones. Ambos son confocales y forman entre sí un ángulo de 52° . La técnica permite obtener estructuras tridimensionales. Asimismo, es factible controlar estos procesos con una precisión de decenas de nanómetros (30 nm). Un HIF consiste en un flujo de partículas cargadas, focalizadas por un campo electromagnético en un fino haz. La diferencia del haz de iones con un haz de electrones recae en su masa. El HIF consiste en un haz de iones de Ga de tamaño muy pequeño (alrededor de 7 nm), que al incidir sobre la muestra permite realizar bombardeos, con el fin de marcar, cortar, perforar o efectuar depósitos localizados de capas de diferentes materiales.

Cuando el haz de iones de Ga incide sobre la muestra, pueden producirse diferentes efectos, como la implantación de los iones del haz, la emisión de iones o átomos neutros de la muestra y/o la emisión de electrones secundarios o retrodispersados. A partir de estos últimos y mediante el uso de un detector, es posible obtener una imagen de la muestra, aunque su calidad no es tan buena como la de MEB.

3.3.2. Muestras particuladas

Para el caso de muestras particuladas o fibras se comienza con la preparación de un compacto con una resina epóxica a la que se le agrega un endurecedor que se deposita junto con las fibras o partículas en un tubo de bronce de 3 mm de diámetro externo, y se procede de la misma manera que para muestras de sección transversal. En algunos casos se hace necesaria la utilización de un equipo para obtener secciones delgadas

entre 30 y 60 nm (ultramicrotomo). Con esta técnica los bloques de resina se tallan previamente para después obtener las secciones ultrafinas.

Cuando el tamaño de las partículas es inferior a 500 nm se procede a colocar una mínima cantidad de la muestra en un recipiente pequeño (disco de *Petri* o *Becker*) que contiene alcohol isopropílico o metanol; esta suspensión se coloca en agitación con la ayuda del limpiador ultrasónico por unos minutos, hasta que se observe turbia. Con un gotero o capilar se toma cierta cantidad y se deja caer una gota o máximo dos sobre una rejilla recubierta con una película de soporte (Formvar o Colodión); es importante colocar la rejilla sobre papel filtro para absorber el exceso de alcohol. En pocos minutos el alcohol se evapora y queda la muestra depositada homogéneamente.

Difracción de electrones en microscopía electrónica

4.1. Introducción a la difracción de electrones

Los electrones se pueden considerar como ondas de partícula con una longitud de onda (λ) dada por la relación de De Broglie $P = h/\lambda$ [38]. Si el electrón se acelera a un voltaje V_C , la longitud de onda relativísticamente corregida se expresa mediante:

$$\lambda = \frac{h}{\left[2mV_C e \left(1 + eV_C/2mc^2 \frac{q}{e} \right) \right]} \quad (4.1)$$

donde h es la constante de Planck, m es la masa del electrón, e es su carga y c la velocidad de la luz. Los valores de λ para diferentes voltajes de aceleración obtenidos de la ecuación (4.1) son presentados en la tabla 4.1 [39]. A 200 kV, el voltaje de aceleración convencional para MET, la longitud de onda corregida desde el punto de vista de la relatividad es 0,0251 Å. En MET, un haz monocromático de electrones se acelera a través de una muestra electrónicamente transparente que por lo general es un monocristal (0,1 a 0,5 μm de espesor); en la cara de salida de

Voltaje de aceleración (kV)	Longitud de onda λ (Å)
20	0,0859
40	0,0602
60	0,0487
80	0,0418
100	0,0370
200	0,0251

TABLA 4.1. Longitudes de onda del electrón en función del voltaje de aceleración

la muestra además del haz transmitido, algunos haces difractados están presentes y son enfocados por la lente objetiva para formar un patrón de puntos en el plano focal posterior. Los patrones de difracción son magnificados por las otras lentes para producir un patrón de puntos sobre la pantalla, como se observa en la figura 4.1.

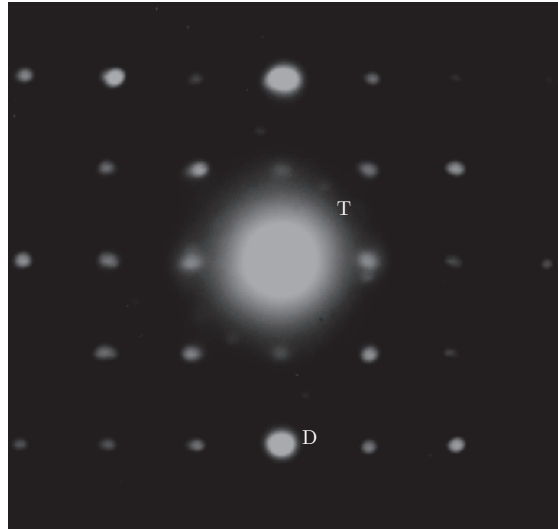


FIGURA 4.1. Patrón de difracción de una muestra monocristalina de MoO_3

En este caso, la dirección del haz incidente B es $[100]$ en una muestra monocristalina de MoO_3 . El haz transmitido está marcado con una T y el arreglo de los haces difractados alrededor del haz transmitido con D. Aquí las descripciones físicas y matemáticas de los procesos de difracción están dados para demostrar por qué ocurren los patrones de difracción como en la figura 4.1 y cómo pueden interpretarse usando simples conceptos de geometría.

4.2. Aproximación geométrica a la difracción del e en un cristal

Cuando un haz de electrones está incidiendo en la superficie superior de una muestra electrónicamente transparente, los haces difractados provienen del fondo de la superficie de salida; si bien cada átomo individual en el cristal dispersa el haz incidente, las ondas dispersadas pueden estar solamente en fase (esto es reforzarse) en una dirección cristalográfica particular[40].

Así, la difracción deberá analizarse en términos de relaciones de fase entre las ondas dispersadas por cada átomo en el cristal.

4.2.1. Dispersión por un átomo individual

Los procesos de dispersión en un átomo se muestran esquemáticamente en la figura 4.2. Aquí una onda plana incide en el átomo A que actúa como una fuente de una onda esférica que se propaga con un ángulo 2θ relativo a la dirección de onda incidente θ .

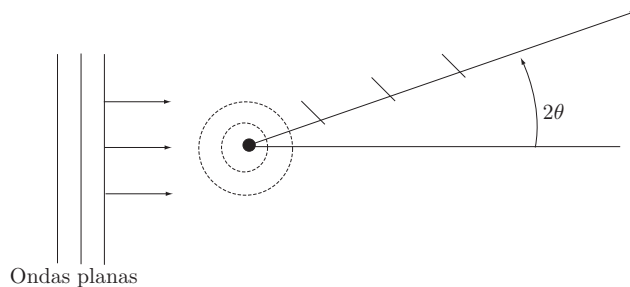


FIGURA 4.2. Dispersión de un plano de onda en un átomo A, a través de la formación de ondas esféricas viajando con un ángulo 2θ de la dirección de movimiento original

La eficiencia del átomo en ondas dispersas se describe en términos del factor de dispersión atómica f_θ que depende tanto del ángulo de dispersión como de la longitud de onda del electrón incidente. El término f_θ se define como:

$$f_\theta = \frac{\text{Amplitud de dispersión a través del ángulo } 2\theta \text{ por el átomo}}{\text{Amplitud de dispersión a través del ángulo } 2\theta \text{ por el electrón}}$$

y está dado por:

$$f_{\theta} = \frac{me^2}{2h^2} \left(\frac{\lambda}{\text{sen } \theta} \right)^2 (Z - f_x) \quad (4.2)$$

donde f_x depende de la densidad de carga electrónica y es el factor atómico de dispersión para los rayos X y Z es el número atómico [41, ?].

El factor de dispersión atómico incrementa con el incremento del número atómico y está normalmente expresado en función de $\frac{\text{sen } \theta}{\lambda}$. La forma general de la relación se muestra esquemáticamente en la figura 4.3 [6].

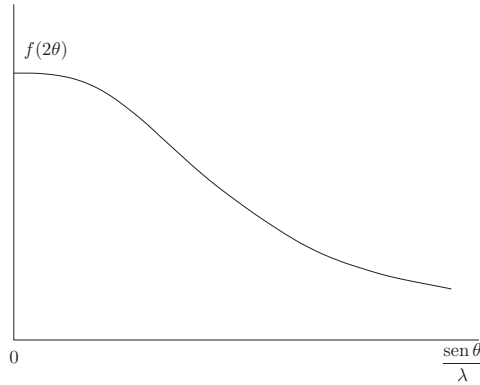


FIGURA 4.3. Diagrama esquemático del factor de dispersión atómica f_{θ} en función de $\frac{\text{sen } \theta}{\lambda}$

4.2.2. Difracción (dispersión) de electrones por un cristal

Los principios físicos involucrados en la difracción de electrones por un arreglo de átomos tridimensionales son análogos a la difracción de luz monocromática por una rejilla figura (4.4).

En este diagrama hay un conjunto de rendijas consistentes en placas que son infinitamente largas, perpendiculares al papel y tienen un espaciado a . Una pantalla A es colocada a la distancia R de la rejilla y se considerará la interacción en el punto X . Si las ondas dispersas de las aperturas 1 y 2 están en fase, esto es, la diferencia de trayectoria PD es un múltiplo entero de su longitud de onda, X será brillante. Dos ondas en fase se muestran en la figura 4.4 arribando en X ; sin embargo, en otros puntos en la pantalla la diferencia de trayectoria puede ser tal que

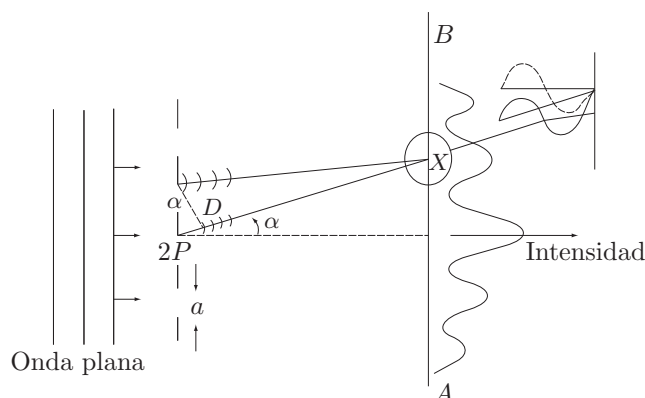


FIGURA 4.4. Difracción de luz monocromática por una rejilla lineal

las ondas estén fuera de fase y la intensidad total sea muy baja o cero. Cuando este proceso de interferencia es considerado sobre toda la pantalla, líneas brillantes y oscuras son obtenidas con una distribución de intensidad mostrada en la figura 4.4. Cuando a incrementa, la intensidad de las franjas decrece debido a que la eficiencia de dispersión a través de grandes ángulos es baja. En el caso de un cristal tridimensional, se muestra que la difracción de un haz de electrones monocromático por un arreglo de átomos tridimensional regularmente espaciado, da un patrón de interferencia de haces en lugar de líneas.

El tratamiento teórico de los patrones de difracción de electrones generalmente se realiza en la teoría cinemática de difracción del electrón y parte de los siguientes principios:

1. El haz incidente es monocromático, es decir, todos los electrones tienen la misma energía y la misma longitud de onda.
2. El cristal está libre de distorsión.
3. Solamente una pequeña fracción del haz incidente es dispersado por el cristal; en otras palabras, cada átomo recibe una onda incidente de la misma amplitud.
4. La onda incidente se puede tratar como una onda plana y la onda dispersa como una onda esférica.
5. No hay atenuación del haz de electrones con el incremento de la profundidad del cristal, es decir, no hay absorción.

6. No hay interacciones entre las ondas dispersas e incidentes, o sea, el índice de refracción del cristal es unitario.
7. No hay redispersión de las ondas dispersas.

En el microscopio electrónico los postulados de arriba no son generalmente válidos, aunque la aproximación cinemática es satisfactoria para la descripción de los patrones de difracción.

La dispersión de un haz de electrones producida al interactuar con un cristal tiene una solución analítica mediante la ecuación Schroedinger, la cual tiene en cuenta la dispersión que sufre la onda plana asociada con el haz de electrones por un potencial central $V(r)$. Este potencial representa el grado de interacción entre la onda incidente (electrones) y el centro dispersor (átomos).

$$\nabla^2 \psi(r) + \frac{8\pi^2 m e}{h^2} [E + V(r)] \psi(r) = 0, \quad (4.3)$$

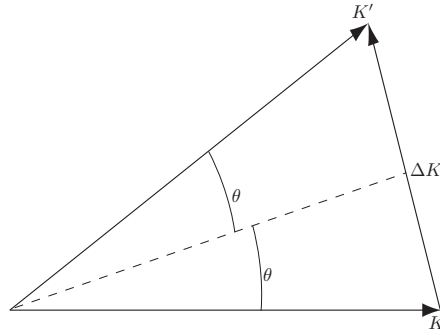
donde E representa el potencial de aceleración de los electrones, antes de incidir con el cristal, m es la masa de los electrones y e es la carga eléctrica. La solución a la ecuación (4.3) consta de dos partes, la onda plana incidente y una esférica que informa de la interacción del haz de electrones con el centro dispersor.

$$\psi(r) = \psi_1(r) + \psi_2(r) = e^{2\pi i K r} + \frac{f(\theta)}{r} e^{2\pi i K' r}. \quad (4.4)$$

El primer término describe una onda plana, correspondiente al haz incidente de electrones, y el segundo representa una onda esférica producida por el haz de partículas dispersado por el centro dispersor. Es importante recordar que el módulo del vector de onda K' de la onda dispersa no varía, lo que implica que:

$$K' = |K'| = K = \frac{1}{\lambda}. \quad (4.5)$$

El ángulo que forma K con K' se denomina ángulo de dispersión 2θ , la magnitud $f(\theta)$ se define de acuerdo con la ecuación (4.2). La relación geométrica entre los vectores de onda K y K' , el vector diferencia ΔK y el ángulo de dispersión θ se muestran en la figura 4.5.

FIGURA 4.5. Relación geométrica entre vectores K y K'

El vector $\Delta K = K - K'$ se denomina vector de difracción y su magnitud se expresa mediante:

$$\Delta K = \frac{2\theta}{\lambda}. \quad (4.6)$$

Toda estructura cristalina se describe por medio de la repetición sistemática de un conjunto de átomos, alrededor de los nodos de una red geométrica tridimensional. Por lo tanto, como una primera aproximación se presentarán los fenómenos de dispersión de una onda por una red puntual. Esta aproximación es independiente del motivo atómico de repetición y válido para todo tipo de red.

Cristalografía: red geométrica

Un cuerpo cristalino está caracterizado por el ordenamiento de sus átomos en toda su extensión geométrica. Debido a que este ordenamiento es periódico a lo largo de las tres dimensiones espaciales, las estructuras cristalinas se describen en función de una abstracción geométrica, denominada red tridimensional de puntos. Esto significa que un cristal real se construye asociando a cada punto de una red geométrica una configuración de átomos o moléculas. La red geométrica tridimensional se puede definir como un conjunto de puntos distribuidos regularmente en el espacio, de forma que cada uno de ellos está rodeado por una distribución idéntica de puntos vecinos [42]. Una red tridimensional se genera a partir de tres vectores no coplanares a_1 , a_2 , a_3 , denominados vectores base. Cada punto de la red queda definido por el extremo de un vector r que es una combinación lineal de los vectores base.

$$r = ua_1 + va_2 + wa_3, \quad (4.7)$$

donde u, v, w , son enteros positivos, negativos o nulos. El punto correspondiente se denomina nodo (uvw). Según las direcciones de a_1, a_2, a_3 , los nodos de la red se distribuyen en intervalos regulares de longitudes a_1, a_2, a_3 , respectivamente. Una distribución periódica similar, con diferentes espaciados, se puede generar en diferentes direcciones del vector r . Una dirección o fila reticular queda definida por el vector r representado por la ecuación (4.7), esta dirección se expresa mediante la notación $[u, v, w]$, donde u, v , y w son números enteros y primos entre sí. Tres familias de filas reticulares no coplanares, dividen el espacio en celdas tridimensionales. Toda red se puede generar a partir de sucesivas traslaciones a lo largo de los tres ejes espaciales. Celdas como las marcadas con P en la figura 4.6, que contienen nodos solamente en sus vértices, se denominan primitivas. Otras celdas como la M que se muestra en la misma figura, contienen dos nodos propios, ocho en los vértices, compartidos con ocho celdas vecinas y dos en las caras superior e inferior, compartidos a su vez con dos celdas. Este tipo de celdas se denominan múltiples. En la generación de las celdas se observan algunas sencillas reglas fáciles de comprobar.

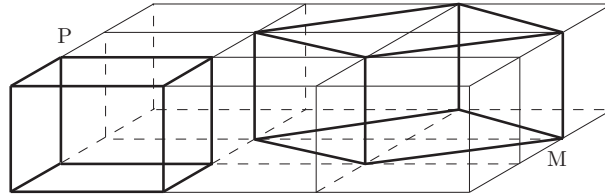


FIGURA 4.6. Celdas en una red geométrica tridimensional. P: celda primitiva. M: celda múltiple

- El número de celdas primitivas es igual al número de nodos de la red.
- Todas las celdas primitivas tienen igual volumen V_c .
- El volumen de una celda múltiple que contiene n nodos es igual a nV_c .

La geometría de las celdas que pueden describir una red tridimensional es limitada, ya que solo existen catorce formas posibles de celdas que por

sucesivas traslaciones pueden generar una red. Las redes generadas se denominan redes de Bravais, las cuales se caracterizan por la geometría y por la disposición de los nodos que contienen, ya que esta disposición permite establecer la siguiente clasificación:

P: red primitiva; en esta red solo existen nodos en los vértices.

I: red centrada en el cuerpo; en esta red existen nodos en los vértices y un nodo en el centro de la red.

F: red centrada en las caras; en esta red existen nodos en los vértices y nodos en los centros de cada una de las caras.

Por propiedades comunes de simetría las catorce redes de Bravais se agrupan en siete sistemas cristalinos, los cuales se presentan en la figura 4.7.

Sistema cúbico: $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Sistema hexagonal: $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$.

Sistema tetragonal: $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Sistema trigonal: $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$.

Sistema ortorrómbico: $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Sistema monoclinico: $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$.

Sistema triclinico: $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$.

En la redes existen planos reticulares, los cuales están determinados por tres nodos, dos filas reticulares paralelas o dos filas reticulares que se cortan en un punto. En una red tridimensional infinita existen infinitos planos reticulares y dado un plano, existe una familia infinita de planos regularmente espaciados, paralelos al mismo. La distancia entre dos planos vecinos de una misma familia se denomina espaciado. Una familia de planos contiene todos los nodos de la red incluyendo el nodo del origen.

Un conjunto de planos de distintas familias que se cortan a lo largo de una misma fila reticular, definen una zona. Si $[u \ v \ w]$ son los índices de esta fila, ésta constituye un eje de zona $[u \ v \ w]$.

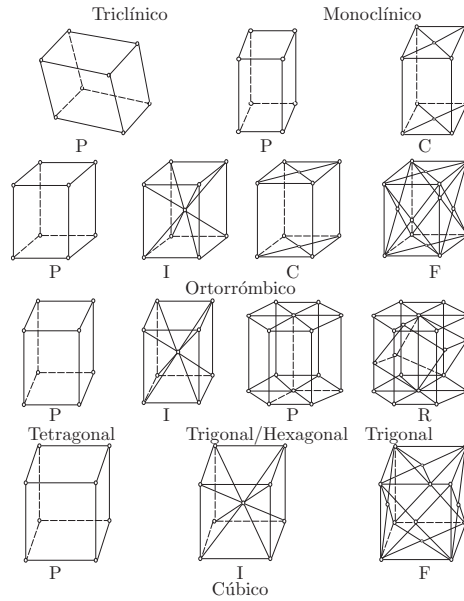


FIGURA 4.7. Esquema de las catorce redes de Bravais y los siete sistemas cristalinos

La orientación de una familia de planos queda determinada si se especifican los ángulos α , β , γ , que forma la normal a los planos con los tres vectores base a_1 , a_2 , a_3 . Por otra parte, si consideramos una red, como la que se muestra en la figura 4.8, la cual está definida por tres vectores base a_1 , a_2 , a_3 y una familia de planos reticulares, uno de estos planos pasa por el origen y otro por el nodo situado en el extremo del vector a_1 . El conjunto de planos intermedios corta al vector a_1 en segmentos iguales de longitud a_1/h , la misma situación se presenta con los dos vectores restantes, los cuales quedan divididos en a_2/k y a_3/l , respectivamente. El conjunto de números enteros (hkl) define los índices de Miller de la familia de planos considerada.

La determinación de los planos de una red tridimensional no en todos los casos es inmediata y, por lo tanto, se utiliza una nueva red en la que cada nodo representa una familia de planos (hkl) de la red original. Esta nueva red se denomina red recíproca. En la figura 4.9 se representa la red recíproca de una red bidimensional. El punto 0 es el origen de los vectores r_{uv} que describe la red directa. Con el mismo origen, se representan las distintas familias de planos (hk) , asignando a cada una de ellas un vector perpendicular g_{hk} , cuya magnitud es el inverso del espaciado reticular; por lo tanto, $|g_{hk}| = 1/d_{hk}$. Cualquiera sea la escala elegida para los vectores g_{hk} , sus extremos describen una red denominada red recíproca.

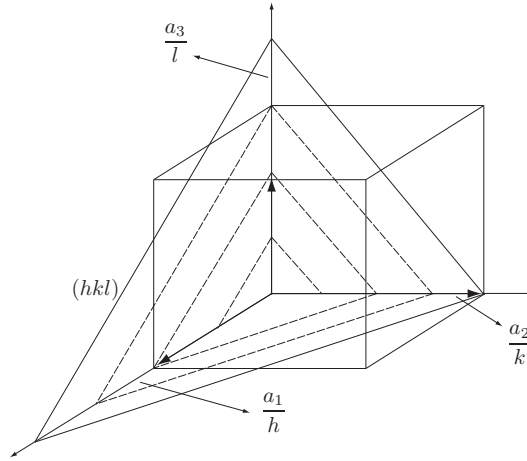


FIGURA 4.8. Índices de Miller (hkl) pertenecientes a una familia de planos reticulares

La definición formal de la red recíproca se escribe en función de los vectores de la red directa, de la siguiente manera:

$$a_1^* = \frac{a_2 \times a_3}{V_c}, a_2^* = \frac{a_3 \times a_1}{V_c}, a_3^* = \frac{a_1 \times a_2}{V_c}. \quad (4.8)$$

Donde V_c es el volumen de la celda, el cual se puede expresar como: $V_c = (a_1 \times a_2) \cdot a_3$. Definiendo el volumen de la celda recíproca como V_c^* , se cumple que $V_c V_c^* = 1$, y entre los vectores base de los dos espacios se cumplen las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} a_1^* \cdot a_1 &= a_2^* \cdot a_2 = a_3^* \cdot a_3 = 1, \\ a_1^* \cdot a_3 &= a_2^* \cdot a_3 = a_2^* \cdot a_1 = 0. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Además, todo vector de la red recíproca que se exprese como:

$$r_{hkl}^* = ha_1^* + ka_2^* + la_3^*, \quad (4.10)$$

con h, k, l enteros, es normal a la familia de planos de la red directa con índices de Miller (hkl) y el módulo de este vector es el inverso del espaciado reticular. En consecuencia, cada nodo (hkl) de la red recíproca representa una familia de planos de la red directa.

Las redes geométricas y las propiedades expuestas anteriormente, son las que permiten describir una estructura periódica tridimensional como la que posee un cristal. Así, toda estructura cristalina real se puede

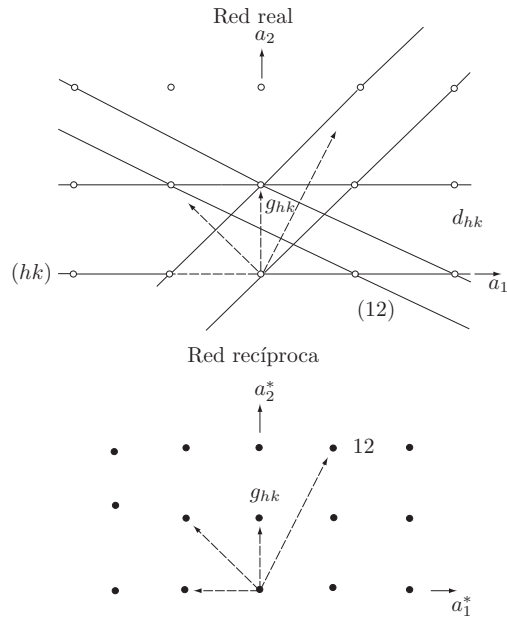


FIGURA 4.9. Esquema de la construcción de la red recíproca de una red geométrica bidimensional

visualizar como una asociación de átomos o moléculas a cada nodo de la red de Bravais. El caso más simple de observar es la red formada por un único átomo. En este caso a cada nodo se le asocia un solo átomo, y por lo tanto, la red y el cristal, aunque conceptualmente diferentes, son coincidentes. Es decir, la geometría de los planos de la red es igual a la geometría de los planos cristalinos; este es el caso de numerosos metales como Cu, Al, Ag, los cuales cristalizan en una red cúbica tipo F .

Difracción de electrones por una red geométrica tridimensional

De la sección anterior se puede concluir que todo cristal se puede describir como una reproducción sistemática de un conjunto de átomos, que como ya se vio, puede conformarse de un único átomo alrededor de los nodos de una red geométrica tridimensional. Teniendo en cuenta este modelo, se puede realizar el análisis de un cristal real mediante el estudio de los fenómenos de difracción de una onda por una red, considerando que cada nodo se convierte en un centro emisor de ondas esféricas, cuando sobre él inciden frentes de ondas planas (principio de Huygens). El desarrollo matemático, así como su resultado fundamental, la ley de Bragg, son válidos para toda clase de red y son independientes del motivo

que se repita.

Considerando el caso de dos centros difusores A_0 y A_1 , que pueden ser dos átomos de la misma naturaleza, separados por un vector r_1 , sobre los cuales incide un haz de amplitud ψ y longitud de onda λ , figura 4.10; las ondas dispersadas por los dos centros interfieren y dan origen a una onda resultante, con una amplitud por determinar en el punto P situado a una distancia r del origen, el cual coincide con el centro dispersor A_0 , que tiene un factor de dispersión f . El vector S_0 es un vector unitario que va en la dirección y sentido del haz incidente, y S es el vector unitario que va en la dirección de la dispersión del haz. El ángulo entre S y S_0 se denomina 2θ .

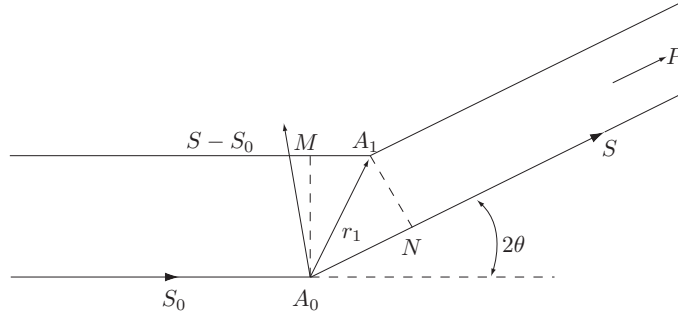


FIGURA 4.10. Dispersión de una onda por dos nodos de una red geométrica separados una distancia r_1

La onda dispersada por A_0 se expresa mediante.

$$\psi(r) = \frac{f}{r} e^{2\pi i K' r}, \quad (4.11)$$

$$K' = \frac{1}{\lambda}.$$

La onda difundida en A_1 tiene una expresión similar, pero además contiene un factor de fase φ que se determina a partir de la diferencia de camino ξ seguido por las ondas difractadas en los dos centros, y, por lo tanto, la diferencia de fase $\varphi = 2\pi\xi/\lambda$, con lo que se obtiene $\varphi = 2\pi(K - K') \cdot r_1$; la diferencia entre los vectores de onda se denomina ΔK , en consecuencia, diferencia de fase resulta ser: $\varphi = 2\pi\Delta K \cdot r_1$. La norma de ΔK está dada por la ecuación (4.6). La amplitud de la onda

ψ se expresa mediante:

$$\psi(r) = \frac{f}{r} e^{2\pi i K' \cdot r} \left[1 + e^{2\pi i (K' - K) \cdot r_1} \right] = \frac{f}{r} e^{2\pi i K' \cdot r} \sum_{j=0}^1 e^{2\pi i \Delta K \cdot r_j}. \quad (4.12)$$

Al extender este análisis a una red de Bravais tridimensional con un número de nodos $N = N_1 N_2 N_3$, donde los diferentes N son el número de nodos a lo largo de los tres vectores base de la red.

La amplitud de la onda difractada por la red, se obtiene superponiendo las ondas difractadas por cada uno de los nodos, con su correspondiente factor de fase, de esta manera la amplitud de la onda esta dada por:

$$\psi(r) = \frac{f}{r} \sum_{j=0}^1 e^{2\pi i \Delta K \cdot r_j}. \quad (4.13)$$

En la ecuación (4.13) se ha omitido el primer factor exponencial, debido a que su módulo es la unidad y no afecta el cálculo de la intensidad del haz difractado. Por otra parte, la suma de (4.12) es triple dado que los vectores r_j se expresan mediante la ecuación (4.7). En este caso los valores de u están entre 0 y $N_1 - 1$, v está entre 0 y $N_2 - 1$ y w se encuentra entre 0 y $N_3 - 1$. Teniendo en cuenta estos recorridos, la ecuación (4.13) se puede describir de la siguiente manera:

$$\psi(r) = \frac{f}{r} \sum_{u=0}^{N_1-1} e^{2\pi i u a_1 \cdot \Delta K} \sum_{v=0}^{N_2-1} e^{2\pi i v a_2 \cdot \Delta K} \sum_{w=0}^{N_3-1} e^{2\pi i w a_3 \cdot \Delta K}. \quad (4.14)$$

Cada uno de los términos de la ecuación (4.14) se puede considerar como la suma de los N primeros de una serie geométrica de la forma:

$$\sum_{u=0}^{N_1-1} e^{2\pi i u a_1 \cdot \Delta K} = \frac{e^{2\pi i u a_1 \cdot \Delta K} - 1}{e^{2\pi i u a_1 \cdot \Delta K} - 1}. \quad (4.15)$$

Existen dos expresiones con la misma forma para v y w . Por otra parte, para calcular la intensidad en P de la onda difractada por los dos centros, se debe calcular ψ , ψ^* . A fin de tener una expresión lo más

condensada para la intensidad, se pueden definir tres cantidades de la siguiente forma:

$$\psi_1 = \frac{1}{2} (2\pi a_1 \cdot \Delta K); \psi_2 = \frac{1}{2} (2\pi a_2 \cdot \Delta K); \psi_3 = \frac{1}{2} (2\pi a_3 \cdot \Delta K). \quad (4.16)$$

En función de estas tres nuevas variables y después de hacer transformaciones trigonométricas convenientes, se obtiene que la intensidad se puede expresar mediante:

$$I = \frac{f^2}{r^2} \frac{\text{sen}^2 N_1 \psi_1}{\text{sen}^2 \psi_1} \frac{\text{sen}^2 N_2 \psi_2}{\text{sen}^2 \psi_2} \frac{\text{sen}^2 N_3 \psi_3}{\text{sen}^2 \psi_3}. \quad (4.17)$$

Cada una de las funciones involucradas en (4.17) tiene la forma presentada en la figura 4.11. En esta figura se puede observar que existen máximos iguales a N_1^2 para valores del argumento $\psi_1 = n\pi$ y ceros en $\psi_1 = (n + 1/N_1) \pi$, donde n es un número entero. En esta función existen entre dos máximos sucesivos, por ejemplo, $\psi_1 = 0$ y $\psi_1 = \pi$, $(N_1 - 2)$, máximos secundarios de intensidad menor que los máximos principales. Por lo tanto, la función (4.17) tiene valores apreciables en los puntos de la abscisa $\psi_1 = n\pi$. Con este argumento podemos escribir I como:

$$I = \frac{f^2}{r^2} N_1^2 N_2^2 N_3^2 = \frac{f^2}{r^2} N^2. \quad (4.18)$$

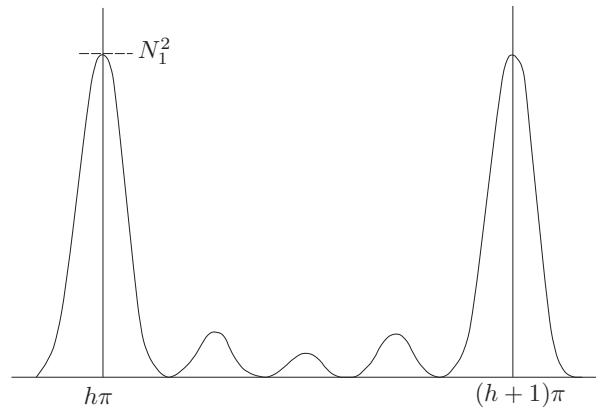


FIGURA 4.11. Intensidad de un haz difractado por dos centros dispersores individuales

Retomando las expresiones de los argumentos de las funciones ψ se tiene que:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{1}{2} (2\pi a_1 \cdot \Delta K) = h\pi, \\ \psi_2 &= \frac{1}{2} (2\pi a_2 \cdot \Delta K) = k\pi, \\ \psi_3 &= \frac{1}{2} (2\pi a_3 \cdot \Delta K) = l\pi,\end{aligned}\tag{4.19}$$

donde h , k y l son números enteros. Por otra parte, la ecuación (4.19) expresa las denominadas condiciones de Laue, es decir, las condiciones donde la intensidad es máxima para un haz difractado por centros dispersores individuales.

Tomando en cuenta los ángulos que forma el vector ΔK con los ejes a_1 , a_2 , a_3 , respectivamente, los productos escalares de la ecuación (4.19) se expresan en función de los cosenos directores del vector ΔK , los cuales son proporcionales a h/a_1 , k/a_2 y l/a_3 . Por otra parte, al considerar una familia de planos con índices de Miller (hkl) y con espaciado d_{hkl} , cuyas intersecciones con los tres ejes de referencia son: a_1/h , a_2/k y a_3/l , y al graficar la familia de planos considerada (figura 4.12), puede establecerse que los cosenos directores de la normal n al plano están dados por:

$$\cos \alpha = \frac{d_{hkl}}{a_1/h}; \cos \beta = \frac{d_{hkl}}{a_2/k}; \cos \gamma = \frac{d_{hkl}}{a_3/l}.\tag{4.20}$$

Al dividir las ecuaciones (4.20) por el d_{hkl} los cosenos directores adoptan la misma forma que las expresiones que dan las intersecciones con los tres ejes coordenados. Esto implica que la condición necesaria para que el haz difractado tenga un máximo en una dirección determinada es que ΔK sea normal a la familia de planos reticulares (hkl) .

Una manera equivalente de presentar estos resultados consiste en tomar el producto escalar entre los vectores base a_1 , a_2 , a_3 , y el vector ΔK y multiplicarlo con el coseno director correspondiente, al realizar esta operación se obtiene la siguiente expresión:

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda.\tag{4.21}$$

La ecuación (4.21) se conoce como ley de Bragg y es válida para todo tipo de radiación de longitud de onda λ al ser difractada por una

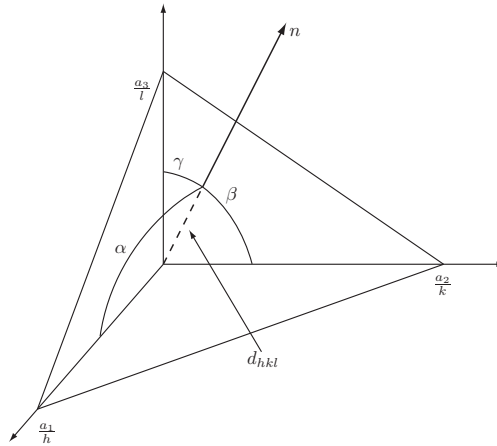


FIGURA 4.12. Cosenos directores de la normal a una familia (hkl) de planos reticulares

red geométrica de puntos. Aquí es importante destacar que la teoría de Laue es más general que la planteada por Bragg, ya que en la primera formulación se determina la orientación de los haces difractados junto con las intensidades de los mismos, y además permite determinar la influencia del tamaño del cristal, a través del número N de nodos, sobre el ancho angular de los máximos de difracción.

Esfera de Ewald

Las condiciones de Laue o de Bragg para la difracción de un haz de radiación por una red tridimensional pueden deducirse a partir de la construcción de la esfera de Ewald, la cual se puede apreciar en la figura 4.13. Como ya se ha establecido, el vector ΔK coincide en dirección, sentido y módulo con el vector de la red recíproca g_{hkl} . Este vector une el origen (000) con un nodo (hkl) . Esta forma vectorial de la ley de Bragg permite visualizar las direcciones en las cuales puede existir un haz difractado, ya que al tener la red recíproca de una red geométrica de puntos y un haz de radiación de longitud de onda λ que incide en la dirección S_0 , se puede trazar un vector que tenga su centro en P y sea origen del vector PO , definido por $PO = S_0/\lambda$; se traza una esfera de radio $1/\lambda$ que contenga el origen de la red recíproca. Para todo nodo Q de la red recíproca ubicado sobre la esfera, se verifica que:

$$g_{hkl} = \frac{\Delta K}{\lambda} \tag{4.22}$$

es la ley de Bragg.

Siempre que un nodo (hkl) de la red recíproca esté ubicado sobre la superficie de la esfera de Ewald, existirá un haz difractado en la dirección que une el centro de la esfera con dicho nodo. Lo anterior implica que si la esfera de Ewald contiene un nodo (hkl) , el cristal está orientado de manera que se verifica la ley de Bragg para esa familia de planos.

En la figura 4.13 se presenta la situación de difracción de rayos X, ya que la longitud de onda incidente es de $1,5 \text{ \AA}$ que es del orden de los espaciados atómicos y, por lo tanto, el radio de la esfera de Ewald es también del mismo orden que la distancia entre nodos vecinos de la red recíproca. En una orientación arbitraria del cristal, es muy improbable que un nodo recíproco esté contenido en la esfera. Por ello en difracción de rayos X se utilizan muestras policristalinas.

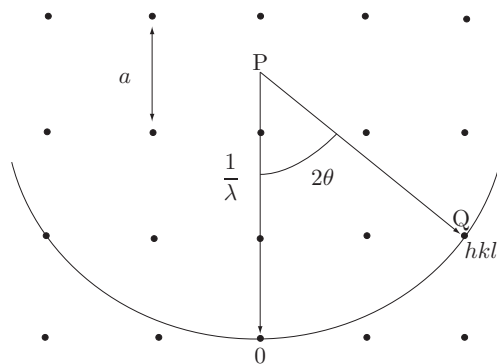


FIGURA 4.13. Construcción de la esfera de Ewald para una situación de difracción de rayos X, la longitud de onda incidente λ es del orden del espaciado atómico a y, por lo tanto, el radio de la esfera es del mismo orden que la distancia entre nodos

En microscopía electrónica para una difracción de electrones producida por un potencial de aceleración del orden de 100 kV y una longitud de onda de $0,037 \text{ \AA}$ el radio de la esfera de Ewald es del orden de 27 \AA^{-1} . Comparado con el vector de la red recíproca de un monocristal de cobre g ($0,28 \text{ \AA}^{-1}$), es cien veces mayor que la distancia entre nodos recíprocos. Esto implica que en las vecindades del origen, la esfera puede considerarse prácticamente plana como se observa en la figura 4.14.

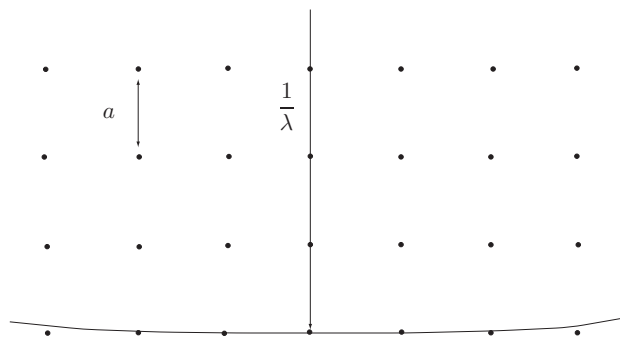


FIGURA 4.14. Construcción de la esfera de Ewald para el caso de un haz de electrones. El radio de la esfera es mucho mayor que la distancia entre nodos recíprocos. La esfera puede considerarse plana, lo que permite que los difractogramas obtenidos en un microscopio electrónico representen planos enteros de la red recíproca del cristal

Difracción por una estructura cristalina

Al considerar un cristal compuesto por una red geométrica más una configuración de n átomos asociados con cada uno de los nodos de la red $(u v w)$. La posición de los átomos, referida al nodo origen, que componen el motivo, se muestra en la figura 4.15 y están dadas por los vectores: $r_j + R_1, r_j + R_2, \dots, r_j + R_n$.

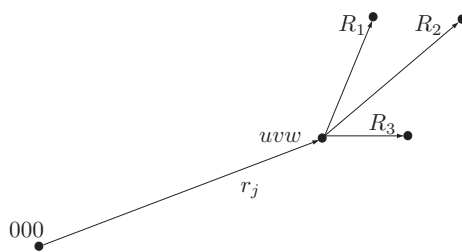


FIGURA 4.15. Esquema de la construcción de una estructura cristalina. Esta se obtiene asociando un motivo compuesto por n átomos a cada nodo $(u v w)$ de una red geométrica

La amplitud de la onda difractada por este motivo es igual a la suma de las amplitudes de cada uno de los átomos que lo componen, los cuales tienen factor atómico f_1, f_2, \dots, f_n , asociado con cada uno un factor de fase. Teniendo en cuenta que la misma configuración atómica se repite alrededor de los N nodos que integran la red, la amplitud de la onda se

puede escribir, de acuerdo con la ecuación (4.13) como:

$$\psi = \sum \psi_j = \frac{1}{r} \sum_j e^{2\pi i \Delta K \cdot r_j} \sum_v e^{2\pi i \Delta K \cdot R_v}. \quad (4.23)$$

La suma sobre los nodos de la red, índice j , es la expresión correspondiente a una red geométrica puntual, ecuación (4.13). Por lo tanto, la intensidad obtenida a partir de la ecuación (4.23) mediante $|\psi|^2$ sólo toma valores apreciables cuando se cumplen las condiciones de Laue. Con esta consideración, la ecuación (4.23) se escribe como:

$$\psi = \frac{1}{r} N \sum_{v=1}^n f_v e^{2\pi g_{hkl} \cdot R_v} = \frac{N}{r} F_{hkl}. \quad (4.24)$$

La ecuación (4.24) es el denominado factor de estructura de la difracción (hkl). Expresando los vectores R_v en función de los vectores base y el vector de la red recíproca definido mediante la ecuación (4.10), el factor de estructura queda expresado mediante:

$$F_{hkl} = \sum_{v=1}^n f_v e^{2\pi(hx_v + ky_v + lz_v)}. \quad (4.25)$$

En la ecuación (4.25) la suma se extiende a los n átomos que componen el motivo de repetición alrededor de cada nodo. Por lo tanto, la posición angular de los máximos de la intensidad difractada por una red de nodos no se ve alterada si alrededor de los nodos de la misma se distribuye una cierta configuración de átomos. El factor de estructura describe la contribución de toda la celda unitaria a la intensidad difractada. Hasta aquí el tratamiento de la difracción se ha considerado en términos geométricos, la posición de los átomos en el plano reflejado y la identidad atómica se han ignorado. El factor de estructura permite a estos dos factores ser incluidos en la descripción del proceso de difracción, y conduce a la ausencia sistemática de reflexiones o a las diferencias en intensidad de una reflexión (hkl) a otra.

La figura 4.16 describe la importancia de la posición y de la identidad atómica en términos de la ley de Bragg. La reflexión de primer orden que podría esperarse de una estructura cristalina cúbica es la $\{001\}$. Para la cual una reflexión de primer orden $n = 1$ y una diferencia de trayectoria

λ podría ocurrir para ondas reflejadas de los planos A (001) sucesivos en la figura 4.16(a). Sin embargo, las ondas también pueden ser reflejadas a partir de la capa de átomos (plano B) situada a medio camino en medio de los planos (001). Debido a que hay $\lambda/2$ fuera de fase con los planos A, puede ocurrir interferencia destructiva y la intensidad reflejada total será cero. Consecuentemente para estructuras cúbicas centradas en el cuerpo (b.c.c) las reflexiones $\{001\}$ están ausentes. La figura 4.16(b) demuestra que las reflexiones de segundo orden de los planos (002) estarán presentes porque la diferencia de trayectoria entre los planos será 2λ y hay un completo refuerzo con la reflexión de onda de los planos de B que tienen una diferencia de trayectoria de λ .

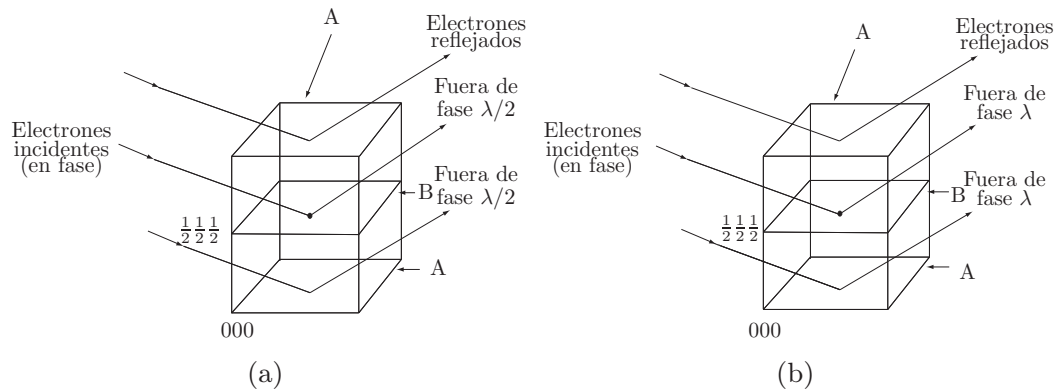


FIGURA 4.16. Relación de fase para reflexiones por capas de átomos mostrando para (a) reflexiones (001) y para (b) reflexiones (002) en una estructura cristalina BCC

Un razonamiento similar demuestra que las reflexiones (111) de primer orden están ausentes para la estructura cristalina b.c.c, mientras que las reflexiones (222) están presentes. La consideración de ausencias sistemáticas de otros planos reflejados, permite una regla para formular los estados para una estructura cristalina, si $h + k + l$ es impar, entonces la reflexión está ausente.

La dispersión desde una celda unitaria puede ser expresada más rigurosamente en términos del factor de dispersión atómico y la discusión de la diferencia de trayectoria aplicada a la dispersión por cada átomo dentro de éste. Esto permite definir el factor de estructura F como:

$$F = \frac{\text{amplitud de la onda dispersada por todos los átomos de una celda}}{\text{amplitud de la onda dispersada por un electrón}}$$

La presencia o ausencia de reflexiones en la estructura cristalina b.c.c. puede obtenerse matemáticamente elevando al cuadrado los términos de la ecuación (4.25) como sigue:

$$|F|^2 = [f_1 \cos\{2\pi(hx_1 + ky_1 + lz_1)\} + f_2 \cos\{2\pi(hx_2 + ky_2 + lz_2)\} + \dots]^2 + [f_1 \sin\{2\pi(hx_1 + ky_1 + lz_1)\} + f_2 \sin\{2\pi(hx_2 + ky_2 + lz_2)\} + \dots]^2$$

es decir:

$$|F|^2 = \sum_i f_i \cos\{2\pi(hx_1 + ky_1 + lz_1)\} + \sum_i f_i \sin\{2\pi(hx_1 + ky_1 + lz_1)\}. \quad (4.26)$$

Para metales b.c.c. hay átomos idénticos en las coordenadas 000 y $1/2\ 1/2\ 1/2$ en la celda unidad, como se muestra en la figura 4.17, así la intensidad

$$I \propto f^2 \left[\cos(2\pi \cdot 0) + \cos\left\{2\pi\left(\frac{h}{2} + \frac{k}{2} + \frac{l}{2}\right)\right\} \right]^2 + f^2 \left[\sin(2\pi \cdot 0) + \sin\left\{2\pi\left(\frac{h}{2} + \frac{k}{2} + \frac{l}{2}\right)\right\} \right]^2 \quad (4.27)$$

$$I \propto f^2 [\cos\{\pi(h+k+l)\}]^2 + f^2 [\sin\{2\pi(h+k+l)\}]^2 \quad (4.28)$$

$I = 0$, si $h+k+l$ es impar, según lo precisado anteriormente en esta sección.

Si el tratamiento anterior se aplica a un compuesto intermetálico ordenado con estructura B_2 (figura 4.16(b)), tal como NiAl, el átomo en 000 será Ni y en $1/2\ 1/2\ 1/2$ será Al. Por lo tanto, puesto que los factores atómicos de la dispersión no son iguales, la intensidad difractada es:

$$I \propto [f_{Ni} + f_{Al} \cos\{\pi(h+k+l)\}]^2 + [f_{Al} \sin\{\pi(h+k+l)\}]^2. \quad (4.29)$$

Lo que implica: $I \propto (f_{Ni} + f_{Al})$ cuando hkl es par y $I \propto (f_{Ni} - f_{Al})$ cuando hkl es impar.

Así, las reflexiones (001) ocurrirán con una intensidad proporcional a la diferencia en factores de dispersión de los átomos en el material y son generalmente menos intensos que las reflexiones fundamentales. Tales reflexiones son conocidas como reflexiones de súper red y pueden estar o no presentes para la misma súper red, dependiendo de la diferencia en el factor de dispersión atómica (que es el número atómico) de los átomos constituyentes. La tabla 4.2 muestra información del factor de estructura en relación con la ausencia de reflexiones en estructuras cristalinas específicas. Una descripción detallada de factores de estructura para todas las estructuras cristalinas se encuentra en las tablas internacionales de cristalografía para rayos X (1962).

Estructura	Reflexiones ausentes
Cúbica simple	No hay reflexiones
FCC (Al, Cu, Au)	h, k, l mezcladas par e impar
BCC (V, W, Fe α)	$h + k + l$ impar
CPH (Ti α , Zr, Mg)	$h + 2k = 3n$ y l es impar
BCT (Fe α martensita)	$h + k + l$ impar
Zinc blenda (cúbico complejo)	h, k, l mezcladas par e impar
ZnS Cloruro de sodio (NaCl)	h, k, l mezcladas par e impar
Diamante (Si, Ge)	h, k, l todas par $h + k + l$ no divisibles por cuatro h, k, l mezcladas par e impar

TABLA 4.2. Efecto del factor de estructura

Una descripción gráfica de lo que ocurre en las reflexiones en las super redes es presentada en la figura 4.16(a). Los átomos en el plano B pueden ser diferentes de aquellos en los planos A, y aunque las ondas interfieren según lo mostrado antes, sus intensidades no son iguales. Por tanto, una débil reflexión puede ocurrir con intensidad que depende de la diferencia entre los factores atómicos de difracción de los átomos que constituyen la red. Además de lo anterior, es importante relacionar los cálculos de los factores de estructura con la red recíproca. Esto debido a que, si el factor de estructura es cero, el punto de la red recíproca es removido y no existirá en ningún patrón de difracción. De esta manera, usando las reglas de selección dadas en la tabla 4.2, para todos los cristales f.c.c., la red recíproca es una red b.c.c. y pueden ser indexadas como se muestra en la figura 4.17.

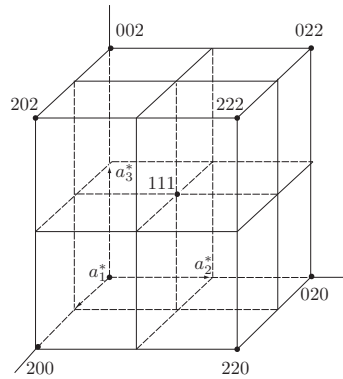


FIGURA 4.17. Red recíproca de una estructura cúbica de caras centradas

La red recíproca de una red cúbica tipo P de arista a es una red cúbica P de arista $a^* = 1/a$. Si en esta red se eliminan los nodos (hkl) correspondientes a las reflexiones prohibidas, entonces la nueva red resultante es una red cúbica tipo I cuya arista es $2a^* = 2/a$ y, en consecuencia, la geometría de los diagramas corresponde a planos de una red cúbica b.c.c., figura 4.17. El plano particular que se pone en evidencia en cada caso es aquel que es perpendicular al haz incidente, de acuerdo con la construcción de la esfera de Ewald. Por ejemplo, si un cristal está orientado en el microscopio electrónico de manera que el haz de electrones incide en la dirección $[100]$, el diagrama de difracción será un plano (100) de su red recíproca, como se muestra en la figura 4.18.

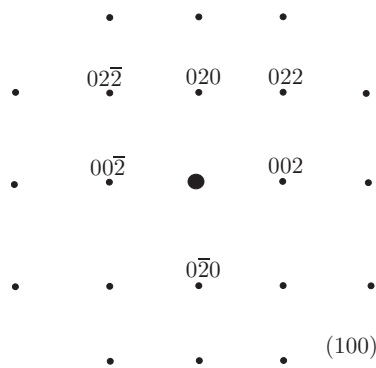


FIGURA 4.18. Plano (100) de la red recíproca de una estructura cúbica de caras centradas

En general, cuando los patrones de difracción provienen de direcciones principales como $[100]$, $[111]$, etc., los diagramas de difracción son identificables por su simetría. En un caso como el de la figura 4.19, plano

(213) de la red recíproca, el diagrama no presenta simetrías evidentes. En esta situación se debe acudir a criterios establecidos en la literatura para realizar el indexado [41]. Por ejemplo, para dos puntos P_1 y P_2 próximos al origen O cuyos índices son $(h_1k_1l_1)$ y $(h_2k_2l_2)$ para establecer los índices se deben cumplir las siguientes relaciones:

$$\frac{OP_1}{OP_2} = \frac{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2},$$

donde los índices (hkl) son siempre números enteros, y además para un tercer punto P_3 se debe cumplir que: $(h_3k_3l_3) = (h_1k_1l_1) + (h_2k_2l_2)$. Por sucesivas pruebas es posible encontrar los valores de las tres ternas (hkl) que satisfacen las dos relaciones anteriores. También se puede medir el ángulo entre OP_1 y OP_2 y, buscando en una tabla de ángulos interplanares del sistema cúbico, obtener las ternas (hkl) asociadas con P_1 y P_2 . El resto del diagrama se indexa por adición vectorial. En lo que sigue de este escrito se expondrán ejemplos para la indexación de algunas estructuras asociadas con materiales con estructura cúbica. Para obtener

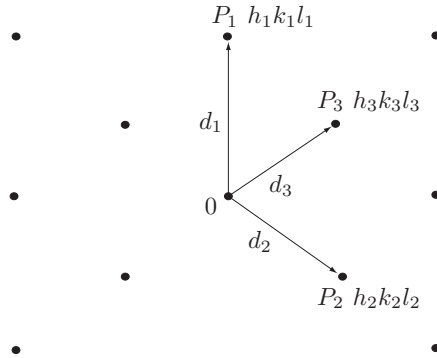


FIGURA 4.19. Indexación de un diagrama de difracción

la red recíproca de la estructura hexagonal compacta se asocian con los nodos de una red hexagonal tipo P un motivo compuesto por dos átomos idénticos situados en las posiciones (000) , $(1/3 \ 2/3 \ 1/2)$ en la celda definida por los tres vectores base mostrados en la figura 4.20, en la cual se indican los vectores base como a_1 , a_2 y c , respectivamente. En este caso la red recíproca es otra red hexagonal rotada 30° alrededor del eje c , con lo que se tiene que en la estructura hexagonal compacta ($c/a = 1,633$) con lo cual c^* es aproximadamente la mitad de a^* , la ecuación que determina las reglas de selección está dada por:

$$F_{hkl} = 4f^2 \cos^2 \pi \left(\frac{h + 2k}{3} + \frac{l}{2} \right). \quad (4.30)$$

Con lo cual, los índices (hkl) deben cumplir las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned}
 h + 2k &= 3n, l \text{ impar}, F_{hkl}^2 = 0, \\
 h + 2k &= 3n, l \text{ par}, F_{hkl}^2 = 4f^2, \\
 h + 2k &= 3n + 1, l \text{ impar}, F_{hkl}^2 = 3f^2, \\
 h + 2k &= 3n + 1, l \text{ par}, F_{hkl}^2 = f^2.
 \end{aligned}
 \tag{4.31}$$

En la ecuación (4.31) se presentan las relaciones entre los índices para una red hexagonal. Por lo tanto, las reflexiones permitidas son de la forma: (100) , (002) , (101) , (103) , (200) (112) y los índices no permitidos son (111) , (113) , (221) y (223) .

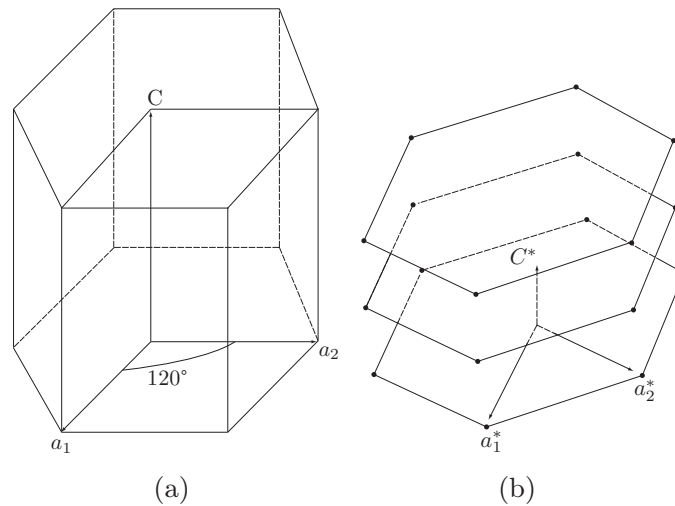


FIGURA 4.20. Estructura hexagonal (a). Red recíproca de la estructura hexagonal (b)

En la figura (4.21) se muestra el diagrama de difracción de un cristal hexagonal cuando el haz de electrones incide en la dirección $[001]$. El plano de la red recíproca que se hace visible es de la forma (001) . Otro tipo de estructura que es importante de analizar es la forma de diamante, la cual es característica del Si y Ge y es un caso particular de la denominada zinc-blenda. Esta estructura se describe mediante una red cúbica de arista a que contiene ocho átomos ubicados en las posiciones S: (000) , $(1/2 1/2 1/2)$, $(1/2 0 1/2)$, $(0 1/2 1/2)$ y Zn: $(1/4 1/4 1/4)$, $(3/4 3/4 1/4)$, $(3/4 1/4 3/4)$, $(1/4 3/4 3/4)$.

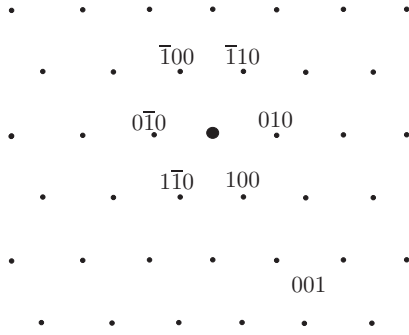


FIGURA 4.21. Plano (001) de la red recíproca de una estructura hexagonal compacta

El cuadrado del módulo del factor de estructura es de la forma:

$$F_{hkl}^2 = C^2 16 \left[f_S^2 + f_{Zn}^2 + 2f_S f_{Zn} \cos \frac{\pi}{2} (h + k + l) \right], \quad (4.32)$$

donde C es el factor de estructura de las redes cúbicas centradas en las caras que se anulan con índices (hkl) de distinta paridad. Para índices de igual paridad el factor de estructura (4.32) toma los siguientes valores:

$$\begin{aligned} 16 (f_S^2 + f_{Zn}^2) (h + k + l) &= \text{impar}, \\ 16 (f_S - f_{Zn})^2 (h + k + l) &= 4n + 2, \\ 16 (f_S + f_{Zn})^2 (h + k + l) &= 4n. \end{aligned} \quad (4.33)$$

La estructura tipo diamante se describe por una celda cúbica que contiene ocho átomos idénticos (C, Si, Ge) en las posiciones anotadas anteriormente. En este caso, además de las posiciones no permitidas por la estructura f.c.c., también desaparecen aquellas de índices (hkl) que verifican la segunda ecuación (4.33). Al eliminar todas estas reflexiones prohibidas de una red cúbica de arista $a^* = 1/a$, el espacio recíproco de la estructura tipo diamante se puede describir mediante la repetición de una celda cúbica de arista $4a^*$, como se muestra en la figura 4.22 (a). De esta manera, si el haz electrónico incide en la dirección $[110]$ de un cristal de Si, el diagrama de difracción tiene la geometría indicada en la figura 4.22(b).

Intensidad difractada fuera de la orientación de Bragg

En lo que sigue se calculará, usando el formalismo de Laue, la intensidad difractada por un cristal cuando las condiciones de difracción no

la variación de la intensidad difractada fuera de la condición de Bragg, esta se repite alrededor de todos los nodos de la red recíproca.

Claramente se puede establecer que la ecuación (4.34) se anula para valores de $e_i = 1/N_i, 2/N_i$, con i variando desde 1 hasta 3; además, la figura 4.24 permite verificar que la función G_2 presenta un máximo central igual a N_1^2 rodeado de máximos secundarios ubicados en $0,045 N_2, 0,016N_2$ para $1,5/N_i$ y $2,5/N_i$ con $i = 1, 2, 3$. Todo lo anterior implica que la función representada por la ecuación (4.34) toma valores apreciables cuando los valores absolutos de los vectores e_i son menores que los inversos del número de nodos N . Esta condición se puede escribir finalmente como:

$$\frac{1}{N_i a_i}, i = 1, 2, 3. \tag{4.35}$$

Esta última expresión representa el inverso de las dimensiones L_1, L_2, L_3 , del cristal considerado. Así, para un cristal microscópico y un haz incidente monocromático, las condiciones de difracción son altamente selectivas, ya que un pequeño corrimiento de la orientación exacta de Bragg coloca la esfera de Ewald fuera del pequeño dominio que rodea a cada nodo de la red recíproca.

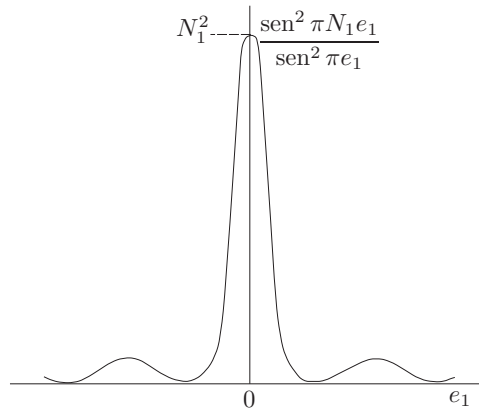


FIGURA 4.24. Variación de la intensidad difractada fuera de la condición exacta de Bragg en función del parámetro de desviación e_1

Ensanchamiento de los nodos en el espacio recíproco

De acuerdo con la ecuación (4.35), cada nodo de la red recíproca de un cristal real está rodeado por un pequeño dominio de reflexión con

dimensiones inversas a las longitudes del cristal. Lo que implica que los dominios se extiendan en las direcciones recíprocas paralelas a las dimensiones más reducidas del cristal. Por ejemplo, si el cristal es delgado en la dirección del eje a_2 , cada nodo se alarga en la dirección recíproca a_2^* . La figura 4.25 esquemáticamente muestra la extensión de los dominios de difracción alrededor de cada nodo (hkl) para distintas formas microscópicas de los cristales observados.

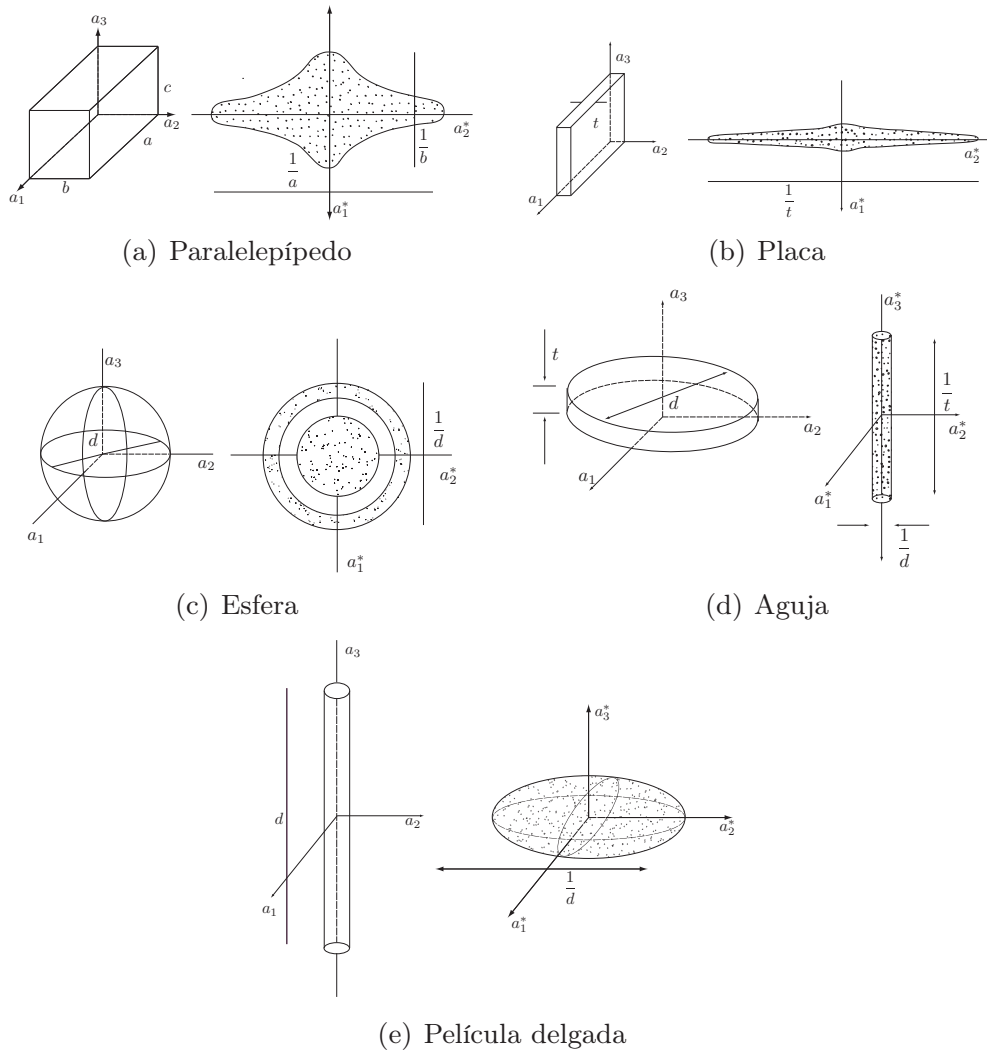


FIGURA 4.25. Ensanchamiento de los nodos en el espacio recíproco de acuerdo con la geometría de la muestra analizada en MET

Para una muestra con forma de paralelepípedo de aristas a , b , c , paralela a los ejes a_1 , a_2 , a_3 , respectivamente, cada nodo del espacio

recíproco se ensancha como se muestra en la figura 4.25(a). Para una placa delgada de espesor t en la dirección a_2 , el dominio de difracción se extiende en la dirección recíproca a_2^* , figura 4.25(b); un conjunto de precipitados esféricos de diámetro d originan un ensanchamiento como el mostrado en la figura 4.25(c). Para cristales en forma de cilindros o agujas extendidas en la dirección a_3 , los dominios toman la forma de discos perpendiculares al eje recíproco a_3^* , 4.25(d).

La figura 4.25(e) corresponde a precipitados delgados de espesor t y diámetro d , esta también puede representar el caso de películas delgadas. En la figura se observa como cada nodo (hkl) se extiende una longitud recíproca $1/t$ en la dirección del haz incidente, lo que genera un rango de orientaciones $\Delta\varphi$ alrededor de la posición de difracción de Bragg, para las cuales sigue existiendo intensidad difractada.

De la figura 4.26 se puede obtener que:

$$\Delta\varphi = \frac{1}{tg_{hkl}} = \frac{d_{hkl}}{t}. \quad (4.36)$$

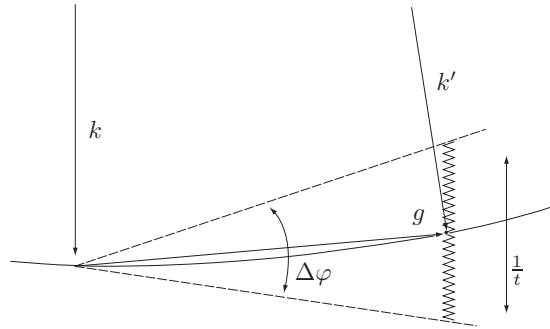


FIGURA 4.26. Efecto del ensanchamiento en el espacio recíproco de una película delgada de espesor t . Cada nodo se alarga en una longitud recíproca $1/t$ en la dirección perpendicular a la película. Existe un intervalo de orientaciones $\Delta\varphi$ alrededor de la posición de la condición de Bragg, para las cuales sigue existiendo intensidad difractada

En el caso de una película delgada de espesor $t = 300 \text{ \AA}$ y un espaciado de red $d_{hkl} = 1 \text{ \AA}$, el valor de $\Delta\varphi$ es de $0,3 \times 10^{-2} \text{ rad}$, el cual es del mismo orden de magnitud que el ángulo θ de Bragg. Lo anterior implica que la observación de un diagrama de difracción no informa exactamente

sobre la orientación de una película delgada, ya que el mismo diagrama aparece cuando la muestra se ha rotado en un ángulo $\Delta\varphi$ alrededor de la posición exacta de la difracción de Bragg. La orientación exacta de una película delgada en MET se determina por medio de las líneas de Kikuchi.

Líneas de Kikuchi

En el diagrama de difracción de una película delgada monocristalina aparecen distribuciones de líneas claras y oscuras que pueden llegar a ser bastante complejas, llamadas líneas de Kikuchi, las cuales, para una explicación rigurosa, necesitarían el desarrollo de la teoría dinámica del haz de electrones. Sin embargo, para determinar la orientación de una película delgada monocristalina, que es el caso que interesa en MET, no es necesario conocer la distribución precisa de intensidades, solo basta conocer la configuración geométrica de las líneas, la cual se puede predecir a partir de un formulismo propuesto por Kikuchi en 1928 [42].

Los electrones monoenergéticos que inciden sobre una película delgada, además de dar origen a una serie de haces difractados de la misma energía (difracción elástica), pueden interactuar con los átomos de la red cristalina dando origen a una radiación difusa cuya energía es ligeramente menor que la del haz incidente (radiación inelástica); la distribución angular de radiación difusa es tal que es máxima en la dirección del haz transmitido y decrece rápidamente con el ángulo 2θ de dispersión. Estos procesos de dispersión inelástica son los que originan el fondo difuso que aparece en la mayoría de los diagramas de difracción de electrones y las líneas de Kikuchi son variaciones locales de la intensidad de este fondo.

En la figura 4.27 se presenta una construcción geométrica de cómo se originan las líneas de Kikuchi, considerando un haz de electrones que incide sobre una película delgada. Un punto P en la película generará un cono de radiación difusa. Algunos electrones dispersos dentro del cono podrán incidir sobre una familia de planos cristalinos (hkl) con un ángulo θ que cumple la ley de Bragg y, por lo tanto, serán difractados en la dirección PQ .

La radiación difundida según la dirección PQ incide sobre la misma familia de planos (hkl) en el mismo ángulo θ y generará un haz difractado

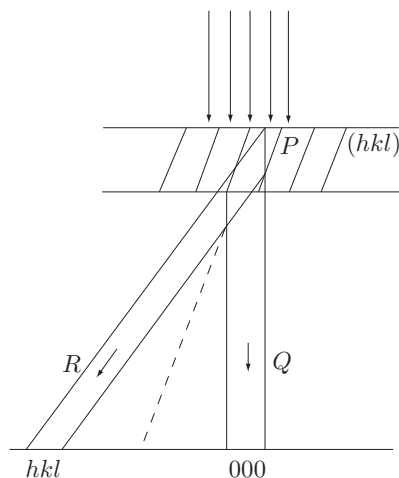


FIGURA 4.27. Formación de un par de líneas de Kikuchi. El fondo continuo del diagrama de difracción se ve alterado de manera que existe un aumento de la intensidad en la dirección PR (línea por exceso) y una disminución en la dirección PQ (línea por defecto)

en la dirección PR . La cantidad de electrones dispersados inelásticamente por el punto P es mayor en la dirección PQ que en la dirección PR y debido a las reflexiones de Bragg, se promueve que mayor número de electrones sean dispersados en la dirección PR que en la dirección PQ , lo que hace que exista un aumento en la intensidad en la dirección PR y disminución de intensidad en la dirección PQ . El lugar geométrico de todas las direcciones posibles en las cuales puede producirse la difracción de la radiación difusa por una familia de planos cristalinos son dos conos de semiapertura igual a $90-2\theta$. La intersección de estos dos conos con una pantalla lo suficientemente alejada de la muestra y perpendicular al haz incidente es un par de hipérbolas. Debido a que los electrones acelerados a diferencia de potenciales entre 80 y 100 kV son difractados con pequeños ángulos de Bragg ($0,5^\circ$ a 1°), las hipérbolas se pueden considerar como un par de líneas paralelas entre sí, que generan un par de líneas (hkl) de Kikuchi.

La línea de intensidad mayor que el fondo difuso se denomina línea por exceso y la de menor intensidad es la línea por defecto. Otros pares de líneas similares pueden ser originadas por las otras familias de planos del cristal, lo que produce que simultáneamente se formen conjuntos de líneas de Kikuchi que forman diagramas bastante complejos. Es importante anotar que en todos los casos la línea por exceso es la que está más

alejada del haz directo y que la separación entre cada par de líneas es 2θ .

Por otra parte, al variar la inclinación de la muestra respecto del haz incidente, el comportamiento de las líneas de Kikuchi es distinto al patrón de difracción, ya que a diferencia de este, las líneas de Kikuchi se mueven solidariamente con el cristal, y su posición respecto del patrón de difracción entrega información de la orientación de la película delgada respecto al haz incidente de electrones.

Como ejemplo de esta situación se puede presentar la relación que existe entre un par de líneas de Kikuchi originado por una familia de planos (hkl) y el haz de difracción hkl cuando el cristal está orientado en la condición de difracción de Bragg para la familia. En este caso, se presenta un haz fuertemente difractado en una dirección que forma un ángulo 2θ con el haz transmitido, como se aprecia en la figura 4.28, en la que además se observa que la orientación particular del cristal, la línea por exceso, pasa exactamente por la mancha de difracción hkl , mientras que la línea por defecto es coincidente con el haz transmitido (000).

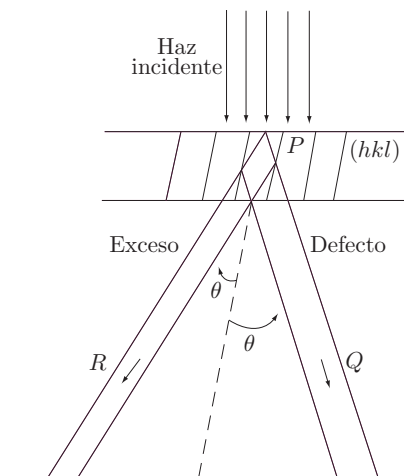


FIGURA 4.28. Orientación relativa entre un par de líneas de Kikuchi (hkl) y las manchas de difracción correspondientes, cuando el cristal está orientado en la condición de difracción de Bragg. La línea por exceso pasa exactamente por el haz (hkl) , mientras que la línea por defecto coincide con el haz transmitido (000)

Este es el procedimiento seguido para orientar una película delgada en la posición exacta de difracción de Bragg. Un pequeño giro de la muestra

fuera de esta posición se manifestará mediante una ligera separación en las líneas de Kikuchi respecto de las dos manchas de difracción. En particular, si el giro se realiza de forma que el ángulo de incidencia del haz de electrones respecto de los planos (hkl) sea mayor que el ángulo θ de Bragg, en este caso el par de líneas se separará ligeramente a la izquierda de la posición indicada en la figura 4.28. En la figura 4.29 se muestra el diagrama de difracción de una película de Ti6Al4V, en la que aparecen varias líneas de Kikuchi.

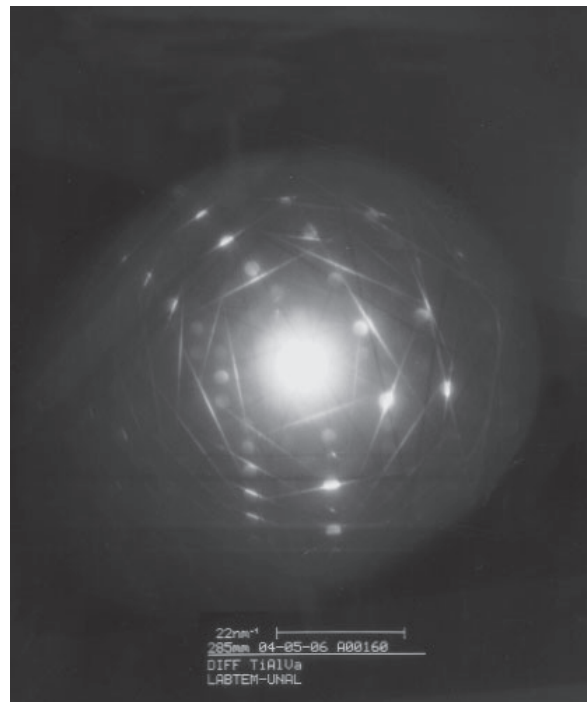


FIGURA 4.29. Líneas de Kikuchi de una película de Titanio-Aluminio-Vanadio crecida sobre un sustrato de acero inoxidable (SS + TiAlV)

Construcción de las líneas de Kikuchi asociadas con un diagrama de difracción. Las líneas de Kikuchi tienen relación directa con la estructura cristalina de la muestra, ya que cada par de líneas se origina de una familia de planos bien determinados. Las principales líneas que aparecen en una orientación pueden obtenerse mediante una construcción geométrica a partir del diagrama de difracción. Por ejemplo, una película delgada de estructura f.c.c., en la cual el haz de electrones incide en la dirección $[100]$. El patrón de difracción corresponde al plano (100) de la red recíproca, como se puede apreciar en la figura 4.30. La construcción

de las líneas asociadas se realiza de acuerdo con el siguiente procedimiento: se une el nodo origen (000) con los cuatro nodos principales (hkl) del patrón de difracción y por el punto medio de estos segmentos se traza una línea diagonal, cada una de estas líneas se indexa con el índice (hkl) del nodo de la cual fue obtenida. El conjunto de líneas hkl corresponde a las líneas de Kikuchi que aparecen en la orientación escogida para incidir sobre el cristal.

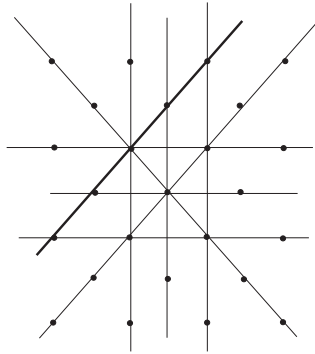


FIGURA 4.30. Esquema de construcción de las líneas de Kikuchi asociadas a la orientación $[\bar{1}11]$ de un cristal

Al rotar ligeramente la muestra fuera de la orientación inicial, todo el conjunto rota solidariamente. La posición relativa de las líneas se mantiene, la distancia angular entre cada par es igual a la relación de Bragg, solamente varía la relación del conjunto de líneas con respecto al patrón de difracción. En la figura 4.31 se muestra esquemáticamente la geometría de las líneas de Kikuchi asociadas con las orientaciones $[111]$ de una muestra cúbica de caras centradas.

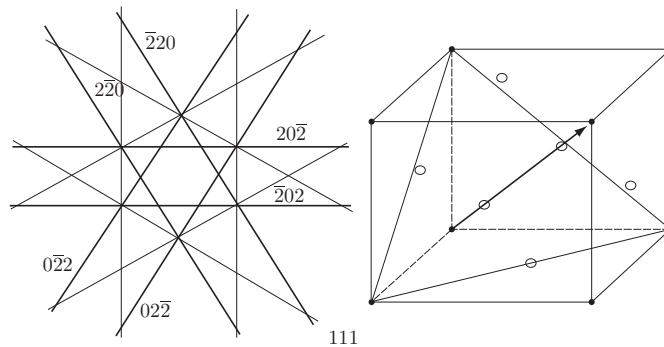


FIGURA 4.31. Líneas de Kikuchi asociadas con la orientación $[111]$ de una muestra de estructura cúbica centrada en las caras

Medida del parámetro de desviación s

Si la muestra se aparta un cierto ángulo 2θ respecto de la condición de Bragg, se tiene que $\Delta K = K - K' = g + s$ y el par de líneas de Kikuchi se desplazan sobre la pantalla de observación una distancia dx que depende de la magnitud de s , como se puede observar en la figura 4.32. Por convención el signo de s es positivo si el vector s está dentro de la esfera de Ewald. En el caso de la figura 4.32, el par de líneas se aleja del nodo (000) y dx se considera positivo. Si L es la longitud de la cámara de difracción (distancia entre la muestra y la pantalla de observación), entonces se pueden determinar las siguientes relaciones: $x = L2\theta$; $dx = Ld2\theta$, y de acuerdo con la figura 4.32, $s = g_{hkl}d(2\theta)$.

$$s = g_{hkl} \frac{dx}{L} = \frac{1}{d_{hkl}} \frac{dx}{L}. \quad (4.37)$$

De acuerdo con la ley de Bragg se obtiene que, por ejemplo, suponiendo que el diagrama de la figura 4.32 fue obtenido a 100 kV a partir de una película delgada de cobre y teniendo en cuenta que $\lambda = 0,037 \text{ \AA}$; $d_{020}(\text{Cu}) = 1,80 \text{ \AA}$ y $dx = 10 \text{ mm}$ se tiene que $s = 0,32 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$.

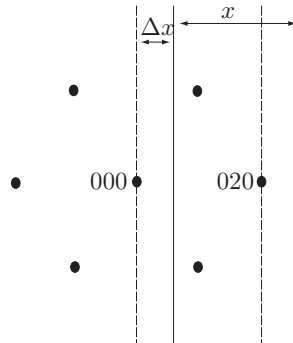


FIGURA 4.32. Medida del parámetro de desviación s a partir de la posición relativa de las líneas de Kikuchi respecto al diagrama de difracción

Además, se conoce que la reflexión (020) del cobre es $2\theta = 1,03^\circ$, con lo cual se puede calcular el ángulo de desviación $d(2\theta)$ respecto de la orientación exacta de Bragg, mediante la ecuación:

$$d(2\theta) = \frac{dx}{x} 2\theta = 0,3. \quad (4.38)$$

Interpretación de patrones de difracción

5.1. Patrones de difracción (PD)

Un PD de un cristal básicamente indica la variación en intensidad dispersada como una función del ángulo de dispersión a una distancia infinita desde el cristal. Debido a que la lente objetiva conduce todos los rayos que son paralelos y, por lo tanto, podrían encontrarse en un punto específico en el plano posterior al foco, la información contenida en este plano es, por definición, un PD.

Es bien conocido que la dispersión de un haz monocromático de radiación producida por un cristal da como resultado la formación de un PD; este consiste en una serie de haces fuertemente difractados que salen del cristal en direcciones predecibles bien definidas. La relación entre el cristal, la radiación incidente y el PD resultante está dada por la ley de Bragg: $n\lambda = 2d \sin \theta$. Cuando esta relación se satisface, se forma un haz difractado por el cristal a un ángulo θ de los planos separados por una distancia d . Estos planos actúan como planos reflectantes y, en consecuencia, este término es comúnmente usado, aunque una consideración

formal de la formación de los PD en términos de la dispersión de la radiación por los átomos muestra que esta consideración no es totalmente cierta, puesto que la reflexión no ocurre en realidad. Aunque, el concepto de reflexión es útil en muchos contextos, aquí sirve para recordar que se trata de un fenómeno de dispersión por átomos individuales.

En MET se pueden generar tres tipos de patrones de difracción: patrones de anillos en muestras policristalinas y amorfas, patrones de puntos y patrones de líneas de Kikuchi en muestras monocristalinas.

Los patrones generados en muestras monocristalinas pueden presentarse simultáneamente sobre el mismo patrón de difracción, y, en general, se toman en un área específica de la muestra, por lo que se conocen como patrones de difracción de área selecta (PDAS).

5.1.1. Patrón de difracción de anillos (PDA)

El principal uso de estos patrones se da en la identificación de fases cristalinas usando electromicrografías. Estos patrones se toman sobre un material policristalino de tamaño de grano muy fino, tal como películas delgadas depositadas por PVD, CVD o electrodeposición. Un PDA típico de una lámina de plomo es mostrado en la figura 5.1. Para una dirección de haz de electrones (B) definida, un cristal individual producirá un haz reflejado a partir de un plano particular (hkl), tal que el ángulo entre este y el haz incidente sea de 2θ , satisfaciendo la ley de Bragg. Para partículas orientadas al azar y un plano de reflexión específico (hkl), estos haces podrían caer en un cono con ápice centrado en un ángulo 4θ , sobre la dirección del haz incidente para producir un PDA. Puesto que un número de planos (hkl), que depende del factor de estructura, reflejará una serie de anillos concéntricos producidos según las indicaciones de la figura 5.1,¹ cada serie corresponde a un sistema particular de reflexiones, de acuerdo con la indexación siguiente. Si se conoce la constante de difracción del microscopio, se miden los diámetros de los anillos del PDA y se calcula la distancia interplanar mediante la ecuación 5.1.

$$d_{hkl} = \frac{K'}{D}, \quad (5.1)$$

¹Laboratorio de Microscopía Electrónica de Transmisión. Universidad Nacional de Colombia.

donde K' representa la constante de difracción del microscopio y D es el diámetro de los anillos.

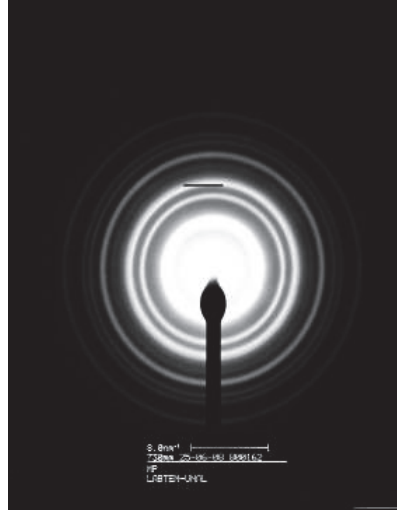


FIGURA 5.1. Patrón de difracción de anillos de una muestra de plomo policristalino

El valor obtenido mediante (5.1) se compara con el d_{hkl} calculado a través de la expresión (5.2) y los índices de Miller resultantes serán aquellos que hagan coincidir los d_{hkl} de las ecuaciones (5.1) y (5.2).

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (5.2)$$

$$a = 4,9505 \text{ \AA}.$$

Como ejemplo para un K' de $36,75 \text{ \AA-mm}$ y un voltaje de 200 kV se pueden determinar los hkl de la figura 5.1, los cuales se presentan en la tabla 5.1.

Los valores experimentales de d_{hkl} se determinan mediante la ecuación (5.1) y presentan un error relativo de 3% con respecto a la ecuación (5.2). Por otra parte, el cálculo del parámetro de red de un material de estudio se puede determinar mediante la relación de Bragg, la longitud de cámara (L) y la distancia desde el haz central hasta el punto o anillo difractado (R) a través de la expresión:

$$a^2 = \frac{n\lambda^2 L^2}{R^2}, \quad (5.3)$$

donde n es la suma de los cuadrados de los índices de Miller y λ es la longitud de onda asociada con los electrones.

$D(\text{mm})$	hkl	$h^2 + k^2 + l^2$	$d_{hkl}(5.1)$	$d_{hkl}(5.2)$	Error
13,0	111	3	2,826	2,858	0,032
15,0	200	4	2,450	2,475	0,025
21,46	220	8	1,712	1,750	0,038
25,06	311	11	1,466	1,493	0,027
26,30	222	12	1,397	1,429	0,032
30,40	400	16	1,208	1,238	0,030
33,00	331	19	1,111	1,136	0,025
34,00	420	20	1,081	1,107	0,026

TABLA 5.1. Valores de los hkl para una muestra policristalina de plomo

5.1.2. Patrón de difracción de puntos (PDP)

Los PDP corresponden a imágenes magnificadas de secciones planas a través de la red recíproca, tomando la normal a la dirección del haz incidente B . Mediante PDP es posible obtener la siguiente información:

- La orientación de la película (frecuentemente por simple inspección porque se reconocen fácilmente varias direcciones de haz de bajo índice).
- El cristal se puede examinar rápidamente, reconociendo ciertas orientaciones y, de este modo, los vectores de difracción determinados.
- Se puede establecer un eje de inclinación bien definido sobre una fuerte reflexión de Bragg, es decir, un punto brillante.
- Se pueden identificar precipitados, maclas, placas martensíticas, etc.
- Se puede determinar la relación de orientaciones entre fases.
- Detalles de la estructura fina del patrón pueden ser usados para obtener información sobre los defectos de la muestra.

5.1.3. Patrones de Kikuchi (PK)

Estos ocurren si el PDA es tomado en una región monocristalina de la muestra, provista de un espesor que la hace electrónicamente no transparente, y tiene una baja densidad de defectos. Los PK están formados por pares de líneas oscuras y brillantes, y son muy importantes porque:

- a) Permiten obtener la información que entregan los numerales a-c y e obtenidos en PDP con mayor precisión.
- b) Constituyen mapas de Kikuchi que describen la distribución de las líneas de Kikuchi dentro de un triángulo unidad del estereograma. Por comparación con el mapa es posible identificar PK rápidamente y determinar B . Además, la muestra puede ser inclinada de una manera homogénea mientras que trabaja en el microscopio.
- c) Determinan el sentido y la magnitud de la desviación s de la posición exacta de Bragg según lo definido en la figura 4.32, utilizando la relación entre la línea brillante de Kikuchi y su punto de difracción asociado.
- d) Definen el sentido de la inclinación, porque el patrón de Kikuchi se comporta como si estuviera fijo a la parte inferior del cristal y, por lo tanto, se mueve en el mismo sentido que el cristal, es decir, las líneas se mueven en una dirección perpendicular al eje de inclinación y hacia el borde de la muestra inclinada.
- e) Se pueden estimar pequeñas inclinaciones angulares δ , donde $\delta = m/L$, m es el desplazamiento lineal del PK, normal al eje de la inclinación, y L es la longitud de cámara.
- f) Las inclinaciones angulares grandes pueden ser medidas siempre y cuando se tenga identificado B .
- g) Determinan la simetría cristalina porque a diferencia de los PDP, los KP exhiben simetría cristalina verdadera.

5.2. Formación y análisis de patrones de difracción PD

Una forma para conocer las condiciones bajo las cuales haces de electrones difractados realizan una interferencia constructiva es mediante la esfera de Ewald. Esta construcción se utiliza en identificación de los PD, y para elaborarla se realiza el siguiente procedimiento:

- a) Se dibuja una línea que pase por O , donde O es el origen de la red recíproca en la dirección de la radiación incidente y el radio $|1/\lambda|$, el cual parte del punto X .
- b) Una esfera (la esfera de Ewald) de radio $1/\lambda$ que pasa a través de O , es ahora descrita alrededor de X . Si otro punto P de la RR se encuentra sobre esta esfera, formará un haz difractado en una dirección paralela a XP . Esta construcción se ilustra en la figura 4.14, que también muestra la posición de los planos del cristal originados por el rayo difractado XP .

Es fácil observar que la esfera de Ewald define las condiciones para satisfacer la ley de Bragg a partir de la geometría: $\sin \theta = (g/2) / 1/\lambda = g\lambda/2$, y como $g = 1/d$ para los planos apropiados, entonces: $2d \sin \theta = \lambda$. Esta ecuación es equivalente a ley de Bragg, entendiéndose que n se incorpora en la distancia interplanar d , en la cual ésta corresponde a un medio, un tercio, o un cuarto de la distancia real considerada y no como un segundo, tercero o cuarto orden de reflexión.

Los PD contienen como mínimo tres parámetros que son esenciales en la interpretación de las electromicrografías asociadas. El primero de estos es la dirección del haz, denotado por B . Ya que el sentido de la dirección es importante en MET, es necesario adoptar una convención tal que, si la dirección del plano de la muestra es considerada hacia arriba, entonces va en sentido contrario a la incidencia del haz, y si la dirección de la normal de la muestra va hacia abajo, entonces estará en el mismo sentido del haz. Los otros dos parámetros que pueden deducirse a partir de un PD son: los índices de cualquier plano cristalino originados a partir de un punto de difracción y la desviación exacta desde el ángulo de Bragg del plano cristalino.

Intentando interpretar el contraste de un defecto del cristal, es usual adaptar las condiciones experimentales tal que sólo un juego de planos cristalinos difracte fuertemente. La solución del PD entonces facilita la determinación de los índices de este plano y además la desviación exacta del plano con respecto a la condición de Bragg.

5.3. Determinación de B y g a partir de un PD

Es importante determinar B (dirección del haz de electrones), porque la imagen electrónica obtenida a partir de una muestra tridimensional es una proyección bidimensional, donde la dirección de la proyección es B . Así, cada dirección sobre una micrografía como un precipitado de gran dimensión, o la dirección de una línea de dislocación es fácilmente determinada si se conoce B . Para resolver B es necesario determinar los índices de los planos originados por los puntos de difracción; además, el contraste de los defectos del cristal es gobernado por las condiciones de difracción y, en consecuencia, se requiere los índices de los puntos de difracción g para interpretar el contraste.

En la figura 5.2² puede observarse un PDP típico obtenido a partir de una muestra de nitruro de niobio [45]. Este consiste de una serie de máximos de difracción bien definidos o puntos de difracción, lo que indica que un conjunto de planos está ahí o cerca a un ángulo de Bragg apropiado para que se obtenga el PD. La forma más directa de determinar B para un PD de este tipo, donde la estructura cristalina es conocida, es hacer uso de la construcción de la esfera de Ewald. Suponiendo que el radio de la esfera es infinito, entonces el PD representa una sección plana que atraviesa el origen de la RR, perpendicular a B . Esta suposición es razonable, ya que el radio de la esfera ($1/\lambda$) es igual a 250 nm^{-1} para 100 kV y g es típicamente 5 nm^{-1} , lo cual significa que el radio de la esfera es 50 veces el espacio de los puntos de la RR. El plano de la RR al cual corresponde el PD y así B , puede determinarse si los índices de dos vectores no paralelos OX y OY son encontrados, los vectores OX y OY son vectores de la RR y la magnitud de cualquier vector de la RR, y g es igual al recíproco de la magnitud de la distancia interplanar de los planos $\{hkl\}$ en el cristal real.

²Grupo de Materiales con Aplicaciones Tecnológicas (GMAT). Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia.

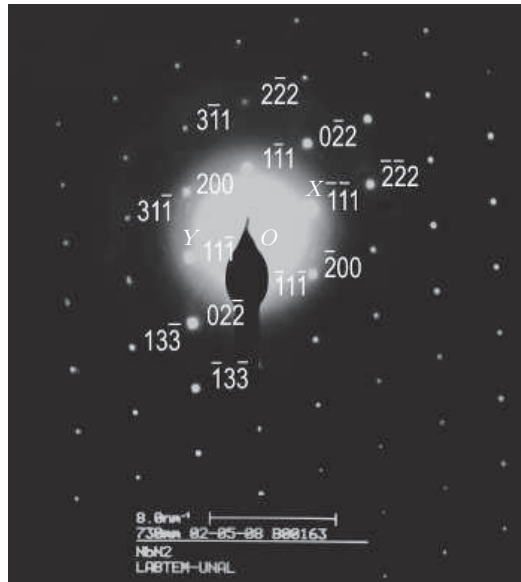


FIGURA 5.2. Patrón de difracción de puntos de una muestra de nitruro de niobio. El haz directo es denominado O y dos de las reflexiones se denominan X y Y

Para el caso de un cristal cúbico se tiene: $g = 1/d = (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}/a$. Donde a es el parámetro de red y puede ser eliminado si esta relación se escribe como una proporcionalidad $g \propto (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$. Cuando se conoce la relación entre el parámetro de red (a) y la constante de cámara (K')³, es decir, la magnificación del PD, las distancias sobre el PD son absolutas, definiendo los posibles índices de difracción. Cuando la constante de cámara no se conoce, los posibles índices correspondientes a OX y OY pueden obtenerse por el método de ensayo y error usando el cuadrado de los radios de las magnitudes de OX y OY .

Se debe medir el ángulo entre los vectores OX y OY , dado que el ángulo formado por los vectores de la RR con cada uno de los otros vectores, es el mismo ángulo que el plano con los mismos índices formará con otros planos en el cristal real. Entonces los índices específicos pueden

³El valor de λL es llamado constante de difracción del microscopio y se debe determinar para cada magnificación de cada patrón de difracción. L se refiere a una longitud ficticia entre la muestra y la pantalla de observación o placa fotográfica y es un parámetro análogo a la longitud de cámara en una cámara de difracción de electrones. Es decir, en una cámara de difracción de electrones (que no tiene lentes debajo del objetivo) la distancia desde el haz directo al haz difractado originado de los planos con espaciamiento d está dado por $R = \lambda^2/d$, donde L es la distancia real de la muestra a la pantalla.

asignarse a las reflexiones de X e Y . Estas dos direcciones definen el plano de la RR correspondiente al PD, lo que indica que B es el vector perpendicular a estos dos vectores de la RR y, por lo tanto, está dado por el producto cruz de OX y OY que dará el sentido y la dirección (B).

También se puede usar la regla de zona para hallar B , pero hay que tener cuidado para asegurar que el signo es correcto; así, si los índices de X y Y son $(h_1k_1l_1)$ y $(h_2k_2l_2)$ y el eje de zona $[HKL]$, entonces:

$$\begin{aligned} Hh_1 + Kk_1 + Ll_1 &= 0, \\ Hh_2 + Kk_2 + Ll_2 &= 0. \end{aligned}$$

Lo cual puede resolverse con un $[HKL]$ dado. El procedimiento completo es ilustrado para el PD de la figura 5.2 que corresponde a un cristal c.c.c como se muestra en la tabla 5.2, en la cual se puede ver que (200) y (111) son los índices de X y Y . Entonces, B se puede determinar a través de $[200] \times [111]$

$$\begin{aligned} H &: k_1l_2 - l_1k_2(0 * 1 - 0 * 1) = 0, \\ K &: l_1h_2 - h_1l_2(0 * 1 - 2 * 1) = \bar{2}, \\ L &: h_1k_2 - k_1h_2(2 * 1 - 0 * 1) = 2. \end{aligned}$$

El método alternativo, es decir, la regla de zona, indica que:

- $2H = 0$,
- $2K + 2L = 0$,
- $H = 0$,
- $K = -L$.

El proceso que se sigue para la indexación de DP se puede resumir de la siguiente manera:

- Se miden las distancias OX y OY .
- Se determina la relación OX/OY .
- Se mide el ángulo entre los vectores OX y OY .

- Finalmente, se comparan los resultados obtenidos con las tarjetas ASTM.

La tabla 5.2 muestra como ejemplo la indexación de una película delgada de nitruro de niobio.

Vectores	Longitud del vector	Longitud al cuadrado	Radio	Posibles índices	Ángulo entre OX y OY	Índices específicos
OX	2,1	4,41	1	$1\bar{1}1$	35°	111
OY	2,4	5,76	2	200		200

TABLA 5.2. Análisis del patrón de difracción de una red c.c.c.

Entonces, la dirección del haz $B = \pm [0\bar{2}2]$. Es evidente que se pueden indexar patrones con cierto grado de arbitrariedad; en consecuencia, puede ser igualmente posible indexar OX como 200 y OY como $B = [0\bar{1}\bar{1}]$ o $OX = 020$ y $OY = 202$, etc. Las soluciones para B son cristalográficamente equivalentes y su elección específica no es importante cuando sólo se resuelve un PD; sin embargo, la solución obtenida del PD proviene del mismo cristal con inclinaciones controladas que no son independientes, y es vital que un sistema de referencia sea usado para asegurar la consistencia interna.

Las soluciones del PD son particularmente simples para cristales cúbicos y los investigadores pueden aprender a reconocer rápidamente un gran número de PD de cada cristal. La simetría de un patrón es una ayuda útil en este reconocimiento y, como se vio en el capítulo 4, la red recíproca para un cristal f.c.c. es b.c.c. y viceversa; la simetría cúbica esencial se conserva en la red recíproca. Para los cristales cúbicos, los ejes recíprocos son colineales con los ejes cristalinos y los índices de una dirección particular en el cristal son iguales que los índices del plano al cual esa dirección es perpendicular [46, 47].

La solución para B , obtenida tomando el producto cruz de dos vectores de la red recíproca, es una dirección en el cristal verdadero y, además, el plano cristalino de los mismos índices es perpendicular a la dirección del haz electrónico. Estas simplificaciones se presentan, porque los ejes cristalinos en un cristal cúbico son ortogonales y de igual longitud; pero se debe tener cuidado al utilizar estas simplificaciones para no cambiar inadvertidamente los sistemas cristalinos de menor simetría. Este punto

se ilustra en la solución al patrón de difracción en la figura 5.3, tomada de un cristal c.p.h. de una zeolita de SiO₂ [48].

Sin embargo, antes de solucionar este patrón es útil considerar la simetría de patrones en cristales cúbicos con más detalle, puesto que la apreciación de esta simetría permite obtener más rápidamente una solución de un patrón de difracción. Si el patrón de difracción presenta simetría de orden cuatro de rotación, la dirección del haz electrónico sólo puede ser $\langle 001 \rangle$ y, similarmente, si presenta simetría de orden tres de rotación, entonces B es $\langle 111 \rangle$. La situación es menos evidente si el patrón presenta dos órdenes de simetría de rotación, ya que no se puede deducir que estos contengan las direcciones $\langle 100 \rangle$ ó $\langle 110 \rangle$, aunque por supuesto esto pueda ser verdad. Sin embargo, si no hay dirección en el patrón de difracción que muestre doble simetría, entonces esta sección del espacio recíproco no contiene las direcciones $\langle 110 \rangle$, $\langle 001 \rangle$. Se puede en consecuencia deducir que B debe ser del tipo $h \neq k \neq l \neq 0$, por lo tanto, si esas diferencias no se cumplen, entonces el patrón de difracción debe contener la dirección $\langle 110 \rangle$ ó $\langle 100 \rangle$. Finalmente, de esta discusión debe quedar claro que es útil revisar la solución obtenida para B en términos de la simetría observada del patrón.

Para la solución del PD de una estructura c.p.h se sigue un procedimiento similar al desarrollado para la solución de PD de sistemas cúbicos, pero para interpretar las magnitudes de $|g|^2$ es necesario conocer la relación c/a para el cristal c.p.h. particular, y teniendo en cuenta la expresión:

$$\frac{1}{d^2} = \left\{ \frac{4(h^2 + k^2 + l^2)}{3a^2} \right\} + \frac{1}{c^2}.$$

La figura 5.3⁴ fue tomada a partir de un monocristal de SiO₂ para el cual $c/a = 1,58$ y los puntos de difracción marcados como X y Y pueden ser indexados a partir de las medidas dadas en la tabla 5.3.

De una manera similar que para los cristales cúbicos, estos índices representan los índices de los planos en el cristal real, que son paralelos al haz electrónico. Por lo tanto, se puede obtener el eje de zona, pero se debe tener cierto cuidado si se utiliza la nomenclatura de Miller-Bravais de cuatro índices (como arriba) para describir las reflexiones. Existen

⁴Laboratorio de Microscopía Electrónica de Transmisión, Universidad Nacional de Colombia.

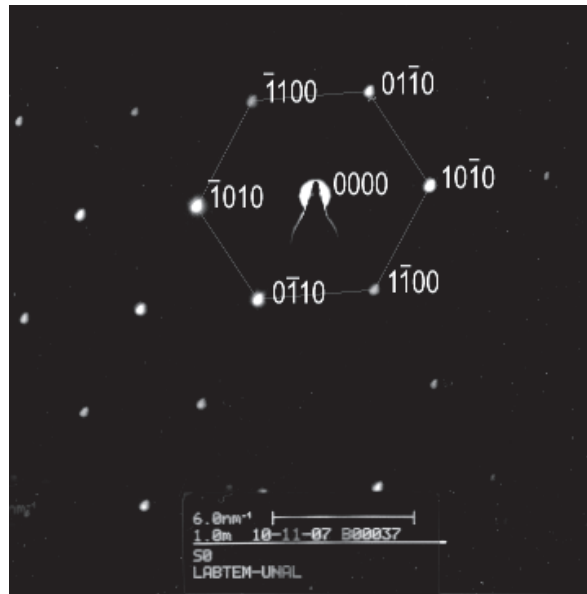


FIGURA 5.3. Patrón de difracción de puntos de un sistema h.c.p. de una muestra de SiO_2

Vectores	Longitud del vector	Posibles índices	Ángulo entre OX y OY	Índices específicos
OX	2,5	$1\bar{1}00$	60°	$1\bar{1}00$
OY	2,5	$\bar{1}100$		$\bar{1}100$

TABLA 5.3. Análisis del patrón de difracción de una red h.c.p.

diversas aproximaciones que se pueden adoptar para determinar B y el método siguiente es apenas uno de ellos. Los índices de Miller-Bravais de los puntos en la RR corresponden a los índices en los planos en el cristal real. Los índices de Miller-Bravais de los planos cristalinos se cambian a los índices de Miller, eliminando el tercer índice, y los índices de Miller de los vectores de la RR pueden obtenerse en la misma forma. De este modo el producto cruz de los dos vectores de la RR dan la dirección perpendicular a estas dos direcciones en el cristal real, entonces se usa el mismo procedimiento que se siguió para los cristales cúbicos. Así, para el caso en consideración el producto cruz $[1\bar{1}0] \times [\bar{1}10]$ entrega la dirección del haz electrónico $[002]$. Los índices de Miller-Bravais $[uvw]$ de esta dirección pueden ser obtenidos usando las relaciones cristalográficas normales:

- $u = 1/3(2h - k),$

- $v = 1/3(2k - h)$,

- $t = -(u + v)$,

- $w = l$.

Lo cual arroja que B es igual a $[\bar{2}020]$. Esta dirección no es perpendicular a un plano de bajo índice y puede notarse que en este ejemplo de los índices de Miller-Bravais para B están relacionados con los índices de Miller como si el cálculo se refiriera a los planos, pero debe enfatizarse que esto es cierto sólo porque los índices de Miller son de la forma $(\bar{h}kl)$.

La solución obtenida para B usando los puntos de difracción medidos es sólo una aproximación y fácilmente puede tener unos 10° de error. Este error ocurre porque se presenta una intensidad difractada significativa, incluso cuando no se satisface exactamente la condición de Bragg, y también porque la variación en intensidad entre los puntos difractados no se tiene en cuenta al solucionar patrones de difracción de esta manera. Se pueden obtener soluciones más exactas midiendo las intensidades de los puntos de difracción, o trabajando en vectores de difracción grandes si algunos son fuertemente excitados; si estos últimos están indexados correctamente, dan un valor más exacto de B puesto que los vectores de difracción grandes dan lugar a rayos difractados sobre un rango de ángulos más pequeños, haciendo pequeños los vectores de difracción. La medida de intensidades es tediosa y la interpretación es complicada por la redifracción de electrones de haces difractados nuevamente dentro del haz directo o en otros haces difractados.

Una solución exacta para B puede también derivarse de las líneas de Kikuchi (LK), que están generalmente presentes en los patrones de difracción producidos por muestras algo más gruesas. Es conveniente introducir y discutir el origen de las LK en esta etapa, para poder entonces apreciar el método para determinar B exactamente. Por otra parte, la identificación e indexación de g , los índices de los planos cristalinos en los cuales se tenga la condición de Bragg y la desviación exacta s_g de estos planos, todos pueden medirse usando las LK.

5.4. Origen de las líneas de Kikuchi y determinación de B

Un PD típico que presenta LK además de puntos de difracción se muestra en la figura 4.29. Las LK aparecen como pares de líneas oscuras y claras asociadas con cada punto de difracción. El espaciamiento de un par apropiado de líneas oscura-clara se ve idéntico al espaciamiento de los puntos de difracción correspondientes y, por lo tanto, es proporcional al recíproco del espaciamiento de los planos cristalinos que generan los puntos. Además, la línea que se une con el origen, por ejemplo el punto proveniente del rayo directo a cualquier punto de difracción, es normal al par de LK correspondientes. Así, el par de líneas oscura-clara se inclina hacia la dirección donde el plano cristalino apropiado (si se imaginan extendidos) interceptaría a la placa fotográfica, y el espaciamiento de estas líneas es inversamente proporcional al espaciamiento de estos planos cristalinos. Es evidente, entonces, que el mismo método descrito para la indexación de los PD, puede usarse para la indexación de las LK, por ejemplo, midiendo su espaciamiento y los ángulos relativos.

Si se imagina el cristal rotado en su eje, saliendo de la página en la figura 4.28, entonces las LK se van a mover de izquierda a derecha, o viceversa, de acuerdo con sentido de la rotación. Por lo tanto, debido a la manera en que las LK se forman, estas se comportan como si estuvieran rígidamente aferradas al cristal y, de este modo, se van a mover apropiadamente cuando el cristal esté inclinado, como se había discutido en la sección 4.2.2. Este movimiento de las LK es un excelente ejemplo de cuán útil es considerar la difracción en términos de reflexión, los planos que generan las LK se comportan como espejos de donde se sigue que las LK se mueven como se mueve el cristal.

Es claro de la explicación anterior que el simple mecanismo de avance es consistente con las características esenciales de las LK, y aunque teorías más recientes puedan explicar el comportamiento detallado, por ejemplo, la influencia del voltaje de aceleración en las intensidades de LK, la teoría simple es adecuada para el propósito actual. Se observará, por supuesto, que mientras que la teoría predice que los pares de LK serán generados por todos los planos cristalinos, solo aquellas LK generadas por los planos que forman un pequeño ángulo con B interceptarán la pantalla de visión, o la placa fotográfica. Por lo tanto, si B correspon-

de a una dirección cristalográfica importante, tal como $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$, etc., entonces más pares de LK serán visibles en la pantalla que si B tiene una dirección de alto índice.

La determinación exacta de B a partir de las LK se ilustra usando la figura 5.4 que es un esquema de un patrón de difracción para el aluminio [44]. La solución para B , si se utilizan solamente los puntos de difracción $\bar{2}00$ y 020 , es $[001]$. Ahora, si B estuviera exactamente a lo largo de $[001]$ entonces las líneas de Kikuchi demostrarían la simetría f.c.c. del aluminio. Sin embargo, el centro del PK, que es el punto de reunión en el cual los bisectores de los pares no paralelos de las LK se inclinan una cierta distancia lejos del haz directo (indicada para dos pares de líneas de puntos en la figura 5.4)[52], puede ser medido y, puesto que se conocen los ángulos de Bragg, esta distancia se puede expresar en grados para dar una medida directa de la desviación de la dirección cristalográfica de B , definida por el centro del PLK. Esta dirección es dada por el producto cruz de g_1 y g_2 , donde g_1 y g_2 son los índices de los planos que dan lugar a los pares de las LK, y en este caso $[001]$, es la dirección obtenida del patrón de puntos.

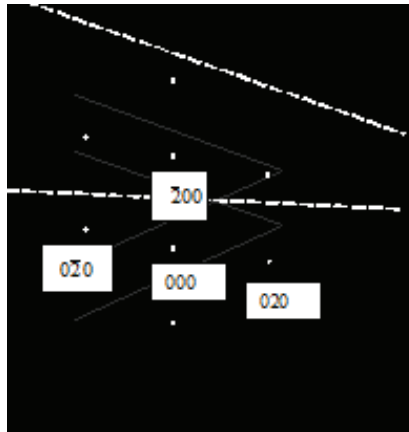


FIGURA 5.4. Ilustración de la determinación de B usando el bisector de las líneas de puntos de Kikuchi no paralelas

La solución completa para B , es por lo tanto, que B está alejada $4,5^\circ$ de $[001]$ en un sentido correspondiente a una rotación alrededor de $[200]$. Aquí debe notarse que si las bisectrices de las LK en la figura 5.4 estuvieran marcadas, se interceptarían en un punto muy cercano al rayo directo, confirmando que en este caso B está extremadamente cerca de $[001]$.

El procedimiento para la indexación de LK es muy similar al utilizado en la sección 5.2 en el que se requería el ángulo entre los planos y la relación de las distancias interplanares. En este caso, al obtener la indexación del plano se determinan las LK clara y oscura, las cuales están equidistantes del plano indexado, y se nombran de acuerdo con el plano generador. Como ejemplo, en la figura 5.5⁵ se observan los planos $(\bar{2}20)$ y $(\bar{3}1\bar{1})$ y que generan las LK $(\bar{2}20)$ y $(\bar{3}1\bar{1})$, respectivamente.

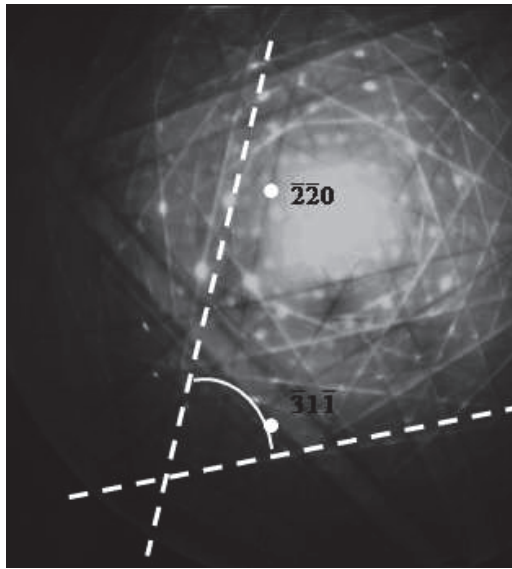


FIGURA 5.5. Planos que generan las líneas de Kikuchi en un acero con estructura f.c.c. para un haz con dirección de incidencia $B = [\bar{1}14]$. En la figura se muestra el ángulo de $64,76^\circ$ que forman los planos generadores de LK

5.5. Determinación de la desviación de planos

El tercer parámetro que se puede obtener de un PD define la desviación precisa del ángulo de Bragg de aquellos planos cristalinos que dan origen a los puntos de difracción. Este parámetro de desviación, s_g , se define como la distancia desde la esfera de Ewald, en una dirección paralela a B , hasta el punto de la red recíproca que da origen a una reflexión.

⁵Laboratorio de Microscopía Electrónica de Transmisión, Universidad Nacional de Colombia.

La forma más simple para determinar s_g es midiendo el desplazamiento de una LK desde su punto de difracción correspondiente. Al observar la figura 5.5 debe quedar en claro que cuando la condición de Bragg se satisface con precisión, entonces la LK brillante pasa exactamente entre el punto de difracción asociado y la línea oscura a través del rayo transmitido directamente. El parámetro de desviación $s_g = 0$ cuando $\theta = \theta_B$, y esto se toma (arbitrariamente) como positivo cuando el ángulo incidente es mayor que θ_B y negativo cuando $\theta < \theta_B$. A partir de la discusión en la sección anterior, se puede ver que cuando s_g es positivo, la LK brillante se desplaza desde el punto de difracción alejándose del rayo directo y viceversa. Para calcular el valor de s_g en cualquier desviación dada, es útil usar la construcción de la esfera de Ewald y considerar el caso cuando los planos reflectantes están verticales, por ejemplo, la posición simétrica donde el punto de la red recíproca correspondiente a $+g$ y $-g$ está igualmente fuera de la esfera de Ewald. El cálculo de la desviación se puede realizar a través de la ecuación (4.37).

En la práctica, como el primer orden de LK está usualmente difuso, es preferible usar el segundo orden de líneas que es más nítido para hacer la medida de Δx_1 . Para el valor de $-x/2$ (figura 5.6), donde la distancia de Δx_1 se requiere para calcular s_g de la reflexión g . La distancia Δx_1 es muy difícil de medir directamente, sin embargo puede llegarse a la ecuación (4.37), teniendo en cuenta la siguiente relación:

$$\Delta x_1 = (x/2 - \Delta x_2).$$

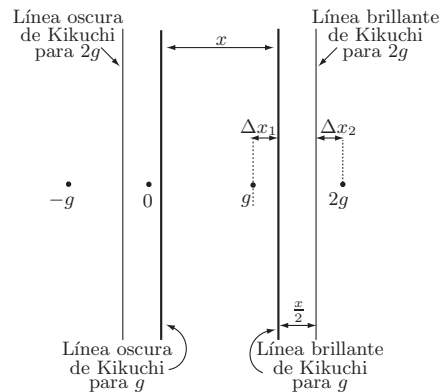


FIGURA 5.6. Ilustración del método para determinar s_g a partir de un patrón de difracción usando las segundas líneas de Kikuchi

Dado que $x/2$ y Δx_2 pueden ser medidos con bastante precisión el valor de Δx_1 puede ser determinado en forma precisa. Para un valor de $-x/2$ el valor de s_g se determina mediante $s_g = -g^2\lambda/2$ y tomando el valor de Δx_1 calculado de $x/2$ se obtiene que $s_g = g^2\lambda(\Delta x_1/x)$. Como puede concluirse la líneas de Kikuchi son de gran utilidad para obtener la dirección del haz incidente de electrones B y el valor de la desviación de la condición de Bragg (s_g).

5.6. Ejercicios adicionales

5.6.1. Cálculo del factor de estructura

El factor de estructura F es igual a la amplitud de la onda difundida en una dirección determinada por todos los átomos de la celda unitaria. La estructura cristalina correspondiente a la red ortorrómbica tiene centros de simetría; por lo tanto, la expresión del factor de estructura es la siguiente: $F_{hkl} = \sum (f \cdot \cos(2\pi(h_x + k_y + l_z)))$.

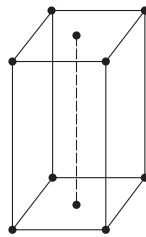


FIGURA 5.7. Estructura ortorrómbica tipo C

Base:

- 1 átomo en: $0, 0, 0$,
- 1 átomo en: $1/2, 1/2, 1/2$,
- $F_{hkl} = f \cdot (\cos(2\pi(0 + 0 + 0)) + \cos(2\pi(h/2 + k/2)))$,
- $F_{hkl} = f \cdot (1 + \cos(\pi(h + k)))$.

a) Caso 1: h y k de igual paridad: $F_{hkl} = f \cdot (1 + 1) = 2f$, $|F|^2 = 4f^2$.

- b) Caso 2: h y k de diferente paridad: $Fhkl = f \cdot (1 - 1)$, hay extinción del haz.

5.6.2. Determinación de la constante del microscopio

Dados los diámetros de los anillos de difracción de la tabla 5.1, obtener la constante del microscopio (K') para un voltaje de 200 kV y una distancia muestra-pantalla (L) de 73 cm.

- a) Las distancias interplanares d_{hkl} para el plomo se calculan mediante la ecuación: $d_{hkl} = \frac{a}{(h^2+k^2+l^2)^{1/2}}$.
- b) Teniendo en cuenta que $d_{hkl} = K'/D$, se despeja K' , obteniendo $K'_i = d_{hkl} \cdot D_i$.
- c) Los diámetros (D) de los anillos se reemplazan en la ecuación anterior, y se hallan los valores de K' para cada diámetro.
- d) Se realiza la sumatoria de los K'_i , y el promedio es la K del microscopio.

D_i	hkl	$h^2 + k^2 + l^2$	d_{hkl}	$D(\text{mm})$	$K'_i(\text{Å-mm})$
1	111	3	2,858	13,0	3,7154
2	200	4	2,475	15,0	3,7125
3	220	8	1,750	21,46	3,7555
4	311	11	1,493	25,06	3,7415
5	222	12	1,429	26,30	3,7583
6	400	16	1,238	30,40	3,7635
7	331	19	1,136	33,00	3,7488
8	420	20	1,107	34,00	3,7638
				$\sum K'_i/s$	3,7411

$$K' = 3,74 \text{ Å-mm}$$

5.6.3. Indexación de un PDP

En la práctica, para indexar un PDP se procede de la siguiente manera:

1. Se miden las distancias desde el punto más intenso (haz de electrones sin reflejar) hasta los planos más próximos en X y Y .
2. Se halla la relación entre estas distancias.
3. Se mide el ángulo formado por estos dos planos.
4. Esta información se compara con los patrones publicados en la literatura especializada.

En el ejemplo de la figura 5.8 se tiene que la relación entre las distancias X/Y (h/k) es de 1,15 y el ángulo entre los dos planos es $54,7^\circ$. Al comparar estos datos con los PDP publicados por Williams & Carter, se comprobó que el PDP corresponde a una estructura c.c.c., la cual se indexa con la familia de planos $\{111\}$. Los demás planos se determinan mediante suma vectorial. Además, mediante el producto cruz entre los índices de Miller de los planos $(-11-1)$ y $(-1-1 1)$ se determinó que la dirección del haz de electrones incidente (B) es $[110]$.

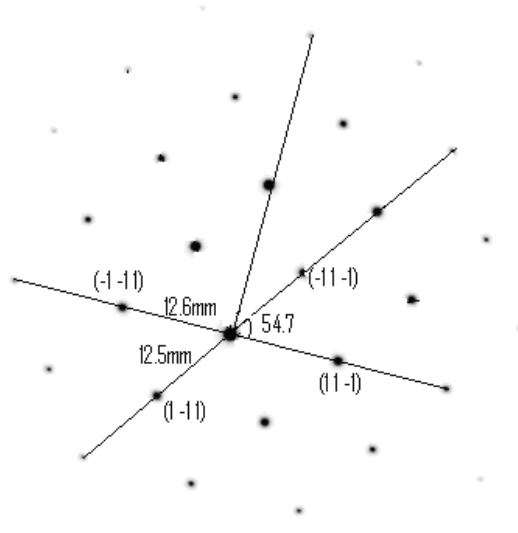


FIGURA 5.8. Patrón de difracción de electrones de una estructura cúbica centrada en las caras, en la que se presentan las distancias interplanares, el ángulo de planos y la familia de planos indexada $\{111\}$

5.6.4. Cálculo del parámetro de red

Una vez indexado el PDP, el siguiente paso es determinar el parámetro de red con el fin de identificar el material del cual proviene. Este

valor se puede obtener a partir de la ecuación (5.3), en la cual se conocen la longitud de cámara (este dato está consignado en la micrografía), y la longitud de onda de los electrones (se determina mediante la ecuación 4.1); el producto de estas dos cantidades determina la constante de cámara. Por ejemplo, el PDP (figura 5.8) se tomó con una constante de cámara de $25,9 \text{ \AA-mm}$, por lo tanto, al reemplazar los valores de las distancias que aparecen en la figura 5.8 y la constante de cámara para los diferentes planos, se determinó que el parámetro de red (a) es de $3,57 \text{ \AA}$, valor que difiere en 1% del parámetro de red del cobre.

5.6.5. Ejercicios propuestos

Dados los diámetros de los anillos de difracción para una muestra de germanio, con estructura cristalina cúbica de diamante, y cuyo valor de parámetro de red de acuerdo con la ficha patrón ASTM (JCPDS) es $5,657 \text{ \AA}$, obtener la constante del microscopio (K') para un voltaje de 200 kV y una distancia muestra-pantalla (L) de 73 cm . Completar la tabla 5.4.

D_i	hkl	$h^2 + k^2 + l^2$	d_{hkl}	$D(\text{mm})$	$K'_i(\text{\AA-mm})$
1				14,2	
2				23,2	
3				27,2	
4				32,8	
5				35,7	
6				40,1	
7				42,5	
8				46,3	
9				48,5	
10				51,8	
11				53,7	
12				56,8	
13				58,5	
14				61,3	
15				63,0	
				$\sum K'_i/15$	46,351

TABLA 5.4. Ejercicio

En la figura 5.9 se muestran los PDP de dos materiales diferentes. Determine los índices de Miller de los planos que difractan el haz de electrones, el parámetro de red del material y la dirección del haz de electrones. Suponga que la constante de cámara es de $25,9 \text{ mm-Å}$.

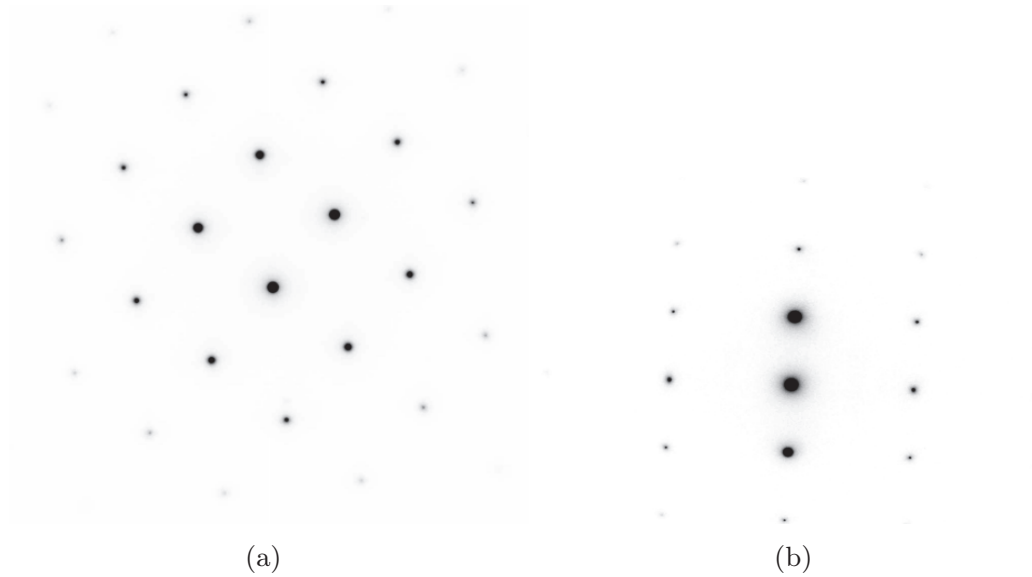


FIGURA 5.9. PDP de dos estructuras cúbicas centradas en las caras

Bibliografía

- [1] Barrera H. y Cárdenas R., *El microscopio óptico*, Editorial Plaza y Valdés, México, 29-30, 34-36, 1997.
- [2] Michael J. E., *Stereomicroscopes by the British Micromount Society BMS Occasional Paper*, No. 6, 12-14, 1995.
- [3] Glasgow H., *First in Field by 200 Years*, 35, 1981.
- [4] Gabor D., A new microscopic principle, *Nature*, 161, 777-778, 1948.
- [5] Govi G., Il microscopio composto inventato da Galileo, *Italian Physical Society*, 25(1), 162-164, 1889.
- [6] Ford B. J., The Discovery of Giardia, *Microscope*, 53, 147-153, 2005.
- [7] Hull D. F. R. S. Eng F. Robert Hooke, A Fractographic Study Of Kettering-Stone, *Notes Rec. R. Soc.*, 51(1), 45-55, 1997.
- [8] Lister J. J., Some Observations on the Structure and Functions of Tubular and Cellular Polypi, and of Ascidiae, *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 124, 365-388, 1834.
- [9] Ruska E., The Development of the Electron Microscope and of Electron Microscopy, *Rev. Mod. Phys.*, 59, 627-638, 1987.

-
- [10] Evenett P., Köhler Illumination Centenary, *Royal Microscopical Society*, Oxford, United Kingdom, 32, 1994.
- [11] Hartley, W.G., *The Light Microscope: Its Use and Development*, Senecio Publishing Co, 1993.
- [12] Gregory, Don A., Rayleigh Criteria Separation of Optical correlation signals, *Applied Optics*, 26, 3170-3171, 1987.
- [13] Wighting M. J., *ERIC Journal*, 27, 58-61, 2004.
- [14] Asimov I., *Biographical Encyclopedia of Science and Technology*, Doubleday, 1982.
- [15] Lozano, V. y Morales, A., *Introducción a la microscopía electrónica*, 1996.
- [16] Edington J. W., *Practical Electron Microscopy in Materials Science*, Philips Electron Optics, Egerton RF, 1996.
- [17] Williams D. B. and Carter C. B., *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, Cambridge University Press, 1999.
- [18] *The microscope*. <http://em-outreach.ucsd.edu/web-course/Sec-I.A/Sec-I.A.html>. Origin (07/07).
- [19] Müller E. W., The Field Ion Microscope. *Z. Phys*, 131, 136-142, 1951.
- [20] *Tecnai Basic Manual, FEI Electron Optics*, B. V. Eindhoven, The Netherlands, 2002.
- [21] Williams D.B. and Carter C. B., *Transmission Electron Microscopy, Basics* Kluwer Academic Pub., 1996.
- [22] Ipohorski M., *Microscopía electrónica de láminas delgadas*, Instituto de Tecnología Profesor Jorge A. Savato, Buenos Aires, 1996.
- [23] Karlík M., *Introduction to High-Resolution Transmission Electron Microscopy*, ÈVUT: Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Department of Materials (in Czech), 1993.
- [24] Miroslav Karlik, Lattice Imaging in Transmission electron Microscopy, *Materials Structure*, 8(1), 2001.

- [25] Otten M. T., *Alignment of the Transmission Electron Microscope*, Philips Electron Optics, 1993.
- [26] Reimer L., *Transmission Electron Microscopy*, Springer-Verlag, 1989.
- [27] Scherzer O., The Theoretical Resolution Limit of the Electron Microscope, *J. Appl. Physics*, 20, 20-29, 1949.
- [28] Spence J. C. H., *Experimental High-Resolution Electron Microscopy*, Oxford University Press, 1988.
- [29] Metherell A. J. F., *Diffraction of Electrons by Perfect Crystals*, In: 'Electron Microscopy in Materials Science', 3rd Course of Int. School of Electron Microscopy, Ettore Majorana, eds U. Valdrè, E. Ruedl, EEC, 2, 397-552, 1973.
- [30] Edington J. W., *Practical Electron Microscopy in Materials Science*, N. V. Philips Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, 1976.
- [31] Goodhew P. J., Humphreys J. and Beanland R., *Electron Microscopy and Analysis*, Third edition, Taylor y Francis e-Library, 2001.
- [32] Yao N. and Wang Z. L., *Handbook of Microscopy for Nanotechnology*, Academic Publishers, United States of America, 2005.
- [33] Leica Microsystems Inc., *La teoría del microscopio*, Educational and Analytical Division, Buffalo, New York, 2000.
- [34] Fischione P. E., *Materials Specimen Preparation for Transmission Electron Microscopy*, E. A. Fischione Instruments, 1-10, 1990.
- [35] Gatan Inc./OGI, *Joint Workshop on TEM Specimen Preparation*, 3-18, 2002.
- [36] Solórzano G., *Apuntes de clase*, 21-33, 2001.
- [37] Romero de Pérez G., *Apuntes de clase*, 101-150, 2005.
- [38] Tipler, P. A. and Llewellyn R. A., *Modern Physics*, 4 ed. W. H. Freeman and Company, 203-4, 222-3, 236, 2003.
- [39] Edington J. W. *Practical Electron Microscopy in Materials Science*, Philips Electron Optics, Egerton RF, 1996.

-
- [40] Ball, C. J., *An Introduction to the Theory of Diffraction*, Pergamon, NY, 1971.
- [41] Hirsch P., *Electron Microscopy of Thin Crystals*, 2 ed. Krieger, Melbourne, FL, 1977.
- [42] Wilman H., *The Interpretation and Application of Electron-Diffraction Kikuchi-Line Patterns- Part 11. The Methods of Indexing the Patterns*, Applied Physical Chemistry Laboratories, Imperial College, London MS, 1947.
- [43] Edington J. W., *Practical Electron Microscopy in Materials Science*, Philips Electron Optics, Egerton RF, 1996.
- [44] Loretto, M. H. and Smallman R. E., *Defect Analysis in electron Microscopy*, John Wiley & Sons, New York, 1975.
- [45] Buitrago J., *Crecimiento de películas delgadas de NbN por la técnica de pulverización catódica y caracterización estructural y eléctrica*, Tesis de Maestría, Bogotá, Universidad Nacional de Colombia, 2008.
- [46] Kittel C., *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1968.
- [47] Williams D. B. and Carter C. B., *Transmission Electron Microscopy*, Basics Kluwer Academic Pub, 1996.
- [48] Del Río D., *Oxidación parcial de metano sobre catalizadores de MoO₃ soportado sobre SiO₂*, Tesis de Maestría, Bogotá, Universidad Nacional de Colombia, 2008.
- [49] Loreto M. H. and Smallman R. E., *Defect analysis in electron microscopy*, 29, 1975.
- [50] Seifriz, W., *Protoplasm*, McGraw-Hill, New York, 99-100, 1936.
- [51] FEI Company, *FEI Electron Optics Company, B. V. Eindhoven, the Netherlands*, 1-3, 2002.
- [52] Loreto M. H. and Smallman R. R., *Defect Analysis in Electron Microscopy*, 29, 1975.
- [53] John Mayall, Jr., *Lectures on the History of the Microscope by British Collector*, *Journal of the Society of the Arts*, 1885-1888.

Índice alfabético

- Aberración, 16, 21
 - Cromática, 18
 - Cromática, 18
 - Esférica, 17
 - Lentes, 15, 17, 21
 - Óptica, 2
 - Axiales, 17
- Absorción, 39
- Aceleración de electrones, 6, 12, 13, 39, 67
- Amplificación, 15
- Astigmatismo, 17, 19, 21
- Busch H., 7
- Calbrick. 7
- Cañón de electrones, 10
- Carl Zeiss, 5
- Coma, 17, 20
- Constante
 - de aberración, 17, 19, 22
 - de cámara, 81, 94
 - de difracción, 75, 76
 - de microscopio, 92, 94
 - de Planck, 7, 34
 - geométrica, 1
- Davisson, 7
- De Brogie Louis, 7
- Defectos
 - de lentes, 14, 17
 - del cristal, 80
 - estructurales, 1
 - densidad, 78
- Desenfoque, 17
- Difracción
 - de electrones, 1, 6, 34, 36, 38, 46, 52, 67, 79
 - del microscopio, 75
 - patrones, 35, 36, 38, 39, 58, 74, 75, 79, 86, 93
- Dispersión de electrones, 38
- Driest, 7
- Electrones
 - energía, 13, 18
 - secundarios, 33
- Enfoque, 11, 17
- Estereomicroscopio, 30
- Estructura
 - cristalina, 3, 40, 41, 45, 52, 55, 59
 - factor, 54, 63, 57, 61
 - monocristalina , 1
 - policristalina, 1
- Ewald esfera, 72, 79, 80, 89, 90, 51
- Filamento, 10, 12, 18
- Fronteras de grano, 1

- Galileo, 4
- Haz
- de electrones, 6, 12, 15, 18, 24, 32, 33, 36, 38, 39, 66, 80
 - de iones, 25, 32, 33
- Hillier James, 6
- Hooke Robert, 4
- Imagen, 9,12, 14, 15, 20, 33
- electrónica, 80
- Jansen, 3, 4
- Kikuchi
- Líneas de, 66, 67, 68,69, 70, 71, 72, 75,78, 86, 87
 - mapas de, 78
 - patrones de, 78
- Knott Max, 6,7
- Lentes, 4, 5, 6, 14, 35 condensado-
ras, 9, 14
- convexas, 4
 - defectos, 17
 - electromagnéticas, 7, 9, 12
 - intermedias, 15
 - objetivas, 15, 21
 - proyectoras, 15
- Ley
- de Bragg, 2, 46, 51, 54, 67, 72, 74, 75, 79
 - de Laue, 2
- Materiales, 1, 2, 3, 7, 8, 25, 26, 29, 30, 33, 59, 94
- Microestructura, 4, 25, 26
- Microscopia, 3, 4, 5
- electrónica, 1, 7, 15, 21, 34, 52
 - electrónica de barrido, 6, 32
 - electrónica de transmisión, 6, 7, 9, 10, 17, 24
 - óptica, 3
- Microscopio
- compuesto, 4
 - de fuerza atómica, 8
 - de iones de campo, 8
 - electrónico, 3, 6, 13, 14, 15, 21, 39, 58
 - óptico, 3, 4, 5, 9
 - partes, 2
 - simple, 3, 4
- Muestras
- en polvo, 2
 - monocristalinas, 75
 - orgánicas, 26
 - particuladas, 33
 - policristalinas, 52, 75
 - poliméricas, 26
 - preparación, 2, 24, 25, 26, 30
 - tipos, 25
 - volumétricas, 24, 26
- Muller, 7
- Parametro
- de desviación, 72
 - de red, 1, 94
- Portamuestras, 29,30, 32
- Pulido
- electrolítico, 25, 31, 32
 - iónico, 25, 30
 - mecánico, 27
- Pulidora, 28, 29
- Recubrimiento, 1
- Red
- cristalina, 2, 67
 - de Bravais, 42, 45, 48
 - directa ,45
 - geométrica, 41, 45, 46, 51, 52
 - recíproca, 45, 52, 57, 58, 60, 63, 70, 77, 79, 83, 89
- Resolución, 17
- Ruska Ernst, 6,7
- Staviv 1, 5
- Thompson J. J., 7

Transmisión de electrones, 2

Tungsteno, 8, 10, 12

Van Leeuwenhoek Antony, 4

Vanadio, 70

Von Borries, 7