



Universidad de Los Andes

Facultad de Ciencias

Departamento de Física

Laboratorio de Análisis Químico Estructural de Materiales (LAQUEM)

**CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DEL COMPUESTO LAMINAR
Ag₂SnSe₃ POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA Y DIFRACCIÓN DE RAYOS-
X DE RADIACIÓN DE SINCROTRÓN**

www.bdigital.ula.ve

Br. Génesis Camargo

Tutora: Dra. Rosario Ávila

Tesis de Grado para optar al título de licenciada en Física

Mérida – 2016

www.bdigital.ula.ve

DEDICATORIA

A mis padres: *José Camargo y Cecilia Erazo*

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por ser mi guía, fuente de inspiración y de fortaleza para la culminación del presente trabajo.

A mis padres por su amor incondicional y dedicación en todos estos años. Gracias por apoyarme y enseñarme a luchar para lograr lo que solo con esfuerzo y constancia se alcanza. ¡Gracias por creer en mí!

A la Profa. Rosario Ávila, por su valioso asesoramiento y dedicación que han contribuido durante el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Dwight Acosta Najarro, Profesor titular del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (IFUNAM). D.F. México

Al Dr. Jordi Rius, profesor de Instituto de Ciencias de los Materiales, Cataluña - España.

Al Prof. Luis Nieves por su contribución al proporcionar las muestras objeto de estudio en el presente trabajo.

Al Ing. Fernando Dugarte por su apoyo durante la realización de este trabajo.

Al Laboratorio de Análisis Químico Estructural de Materiales (LAQUEM) de la Facultad de Ciencias de la Universidad de los Andes, por su colaboración en la realización de este trabajo.

Al Centro de Estudios de Semiconductores (CES) del departamento de Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de los Andes.

A mi hermana Nazareth Camargo por su apoyo incondicional en todo momento.

A Daniel Arellano por brindarme su amistad y apoyo durante el desarrollo de este trabajo.

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se estudió y caracterizó la estructura cristalina del semiconductor Ag_2SnSe_3 a través de la técnica de muestras policristalinas utilizando difracción de rayos-X de radiación de sincrotrón, Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía Electrónica de Transmisión en las modalidades de Difracción de Área Selecta (SAED), Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM). El compuesto fue sintetizado por fusión directa de los elementos constituyentes de alta pureza (99.9%) y crecido por el método Bridgman- Stockbarger. El análisis por espectroscopía de rayos-X por dispersión de energía del compuesto Ag_2SnSe_3 , se correspondió con el porcentaje atómico nominal Ag:Sn:Se 2:1:3, respectivamente. El patrón de difracción de rayos-X de polvo de radiación de sincrotrón del semiconductor Ag_2SnSe_3 , revela que el compuesto cristaliza en un sistema monoclinico con simetría $P2/m$ y parámetros de celda $a = 7.977 \text{ \AA}$, $b = 7.912 \text{ \AA}$, $c = 13.023 \text{ \AA}$, $\beta = 101.734^\circ$, $V = 804.79 \text{ \AA}^3$. El patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED), indicó que el grupo puntual de simetría del semiconductor laminar Ag_2SnSe_3 es $2/m$, tomado a lo largo de la dirección $[010]$. Las micrografías de alta resolución (HREM), muestran el grado de cristalinidad y la secuencia de planos interatómicos en la región observada para el compuesto Ag_2SnSe_3 .

Palabras claves: Estructura cristalina, Semiconductores, Microscopia Electrónica, Difracción r-X

www.bdigital.ula.ve

INDICE GENERAL

| | |
|--|------------|
| DEDICATORIA | iii |
| AGRADECIMIENTOS | iv |
| RESUMEN..... | v |
| CAPÍTULO I..... | 1 |
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| CAPÍTULO II..... | 13 |
| SIMETRÍA CRISTALINA..... | 13 |
| 1. Definición de un cristal..... | 13 |
| 2. Red cristalina | 13 |
| 3. Celda unidad | 14 |
| 4. Estructura cristalina..... | 14 |
| 5. Sistemas cristalinos y redes de Bravais..... | 15 |
| 6. Índices de Miller | 16 |
| 7. Elementos de simetría | 18 |
| 8. Grupos de simetría puntual..... | 18 |
| 9. Grupos de Laue..... | 20 |
| 10. Grupos espaciales | 21 |
| CAPÍTULO III..... | 22 |
| TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL | 22 |
| 1. Microscopía Electrónica de Barrido | 23 |
| Interacción del haz de electrones con la muestra | 30 |
| Intensidad de los rayos-X característicos | 38 |
| 2. Microscopía Electrónica de Transmisión..... | 39 |
| Sistema de formación de imágenes | 40 |
| Imágenes transmisión de campo claro (BF)..... | 42 |
| Imágenes de transmisión de campo oscuro (DF) | 43 |
| Imágenes de transmisión de campo oscuro anular (ADF) | 44 |
| Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución..... | 45 |
| Difracción de electrones de área selecta (SAED) | 50 |
| Aberraciones de las lentes magnéticas | 52 |
| 3. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X | 54 |
| Fenómeno de la difracción | 54 |

| | |
|---|-----------|
| Difracción de rayos-X en los cristales..... | 54 |
| Fenómeno de difracción por laue | 55 |
| Red recíproca..... | 60 |
| Construcción de la esfera de ewald | 61 |
| Factor de estructura | 62 |
| 4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X | 63 |
| Difracción de rayos-X en muestras policristalinas..... | 63 |
| Patrón de difracción de polvo..... | 64 |
| Localización de los máximos de difracción | 65 |
| Difratómetro de polvo | 65 |
| 5. FUENTE DE RADIACIÓN DE SINCROTRÓN..... | 68 |
| ¿Cómo funciona el sincrotrón ALBA? | 68 |
| CAPÍTULO IV | 70 |
| RESULTADOS Y DISCUSIONES | 70 |
| 4.1. Crecimiento y morfología de las muestras..... | 70 |
| 4.2. Toma de datos difractométricos con radiación de sincrotrón | 75 |
| 4.3. Microscopía electrónica de transmisión..... | 78 |
| 4.4. Microscopía electrónica de alta resolución..... | 81 |
| CAPÍTULO V | 87 |
| CONCLUSIONES | 87 |
| PROYECTOS A FUTURO:..... | 88 |
| LOGROS..... | 89 |
| REFERENCIAS | 92 |

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Los recientes y cada vez más acelerados desarrollos tecnológicos demandan con mayor intensidad la preparación y caracterización de nuevos y mejores materiales, especialmente materiales semiconductores, debido a la gran importancia de estos en la construcción de estructuras electrónicas, tales como: diodos emisores de luz, foto-detectores, láseres altamente eficientes, filtros ópticos, celdas solares, entre otros.

Desde hace muchos años los semiconductores son considerados como el grupo de sólidos cristalinos quizás más interesantes y útiles que existen, ya que incluyen una amplia gama de sustancias con propiedades físicas y químicas diferentes entre ellos. Se distinguen de los metales y de los aislantes porque su estructura de bandas tiene mayor capacidad de conducir cuando se incrementa la temperatura y es mínima en el cero absoluto; es decir, presentan resistividades (ρ) mayores a los conductores metálicos y menores a los aislantes. Los portadores de carga pueden ser negativos (electrones) denominados tipo n o positivos (huecos) denominados tipo p.

Una cantidad importante de materiales semiconductores presentan propiedades físicas y químicas, que han sido de gran interés durante muchos años. Entre ellos, los materiales semiconductores tetraédricos, quienes presentan relaciones estructurales elementales muy sencillas. Las estructuras de estos materiales se pueden describir como una configuración tridimensional de aniones empaquetados en forma cúbica o hexagonal con los cationes ocupando, en forma ordenada o desordenada, una fracción de los huecos tetraédricos y/o octaédricos disponibles en dicho empaquetamiento.

Existen dos estructuras básicas en las cuales los átomos de un elemento pueden ser ubicados de forma consistente en el espacio tridimensional. Estas estructuras son: la estructura cúbica del diamante (figura 1.1) y la estructura hexagonal del diamante (figura 1.2).

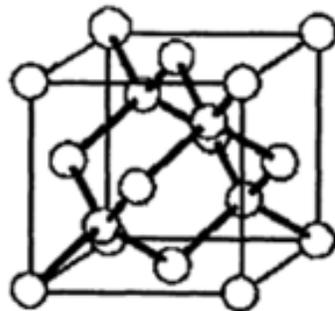


Figura 1.1. Estructura cúbica del diamante (grupo espacial $F\bar{d}3m$) [1]

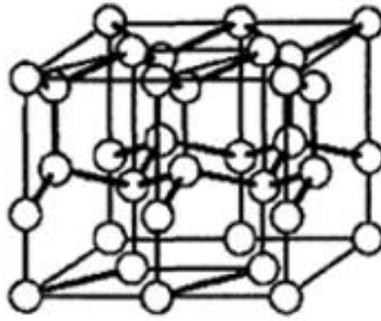


Figura 1.2. Estructura hexagonal del diamante (grupo espacial $P63/mmc$) [1]

El Silicio (Si) y el Germanio (Ge) han sido el grupo de semiconductores más estudiados y utilizados en gran medida. Pertenecen al grupo IV de la tabla periódica, se caracterizan por tener en la última capa de su estructura atómica cuatro electrones y cristalizan en una estructura tipo diamante, en la cual sus enlaces son predominantemente covalentes. Cada átomo en la estructura tiene cuatro vecinos enlazados por orbitales híbridos sp^3 , presentando una coordinación tetraédrica.

Debido al gran interés de extender los semiconductores conocidos, se pensó acertadamente que compuestos derivados del Silicio y el Germanio serían también semiconductores. Para la formación de estos enlaces se hace necesario un número promedio de cuatro electrones de valencia por átomo. Esto fue reconocido por Grimm y Sommerfeld [2], hace más de setenta años. Goodman [3] basado en las consideraciones anteriores y mediante un procedimiento que llamó sustitución cruzada en la red subatómica, propuso un mecanismo de derivación de compuestos semiconductores a partir de las estructuras básicas del diamante. Varias series de nuevos compuestos podían ser derivados por reemplazo de un catión por pares de cationes de otros grupos de la tabla periódica, manteniendo constante la relación entre los electrones de valencia y los átomos. Pamplin [4] años más tarde propuso que en un compuesto semiconductor la relación entre el número de electrones de valencia de todos los átomos, dividido por el número de átomos, es siempre cuatro, incluyendo las vacancias que se han de tomar en cuenta como átomos sin contribución electrónica. La cual se expresa mediante la siguiente relación:

$$\frac{\sum n_i v_i}{\sum n_i} = 4$$

Donde n_i es el número de átomos de la especie i , y v_i es la correspondiente valencia.

Esta regla permite, en principio, obtener materiales de coordinación tetraédrica enlazados covalentemente, característica de los materiales semiconductores. Por otra parte Parthé [5] introduce criterios para la obtención de compuestos tetraédricos binarios, precisó que la relación entre el número total de electrones de valencia en un compuesto y el número de aniones debe ser ocho.

Posteriormente, Goryunova [6] resolvió en detalle el problema de coordinación tetraédrica para compuestos con cualquier número de átomos, planteamiento que ha sido llamado *método analítico*, al concluir que la configuración tetraédrica de átomos en una estructura sin defectos, compuesta con un número arbitrario de átomos, es posible si:

1. El número promedio de electrones de valencia por átomo es igual a cuatro.
2. La valencia de cada uno de los componentes es igual al número del grupo de la tabla periódica a la cual pertenece.

En general, las reglas sobre las cuales se pueden derivar compuestos tetraédricos de valencia normal, es basada en la idea de sustitución organizada en los sitios de los cationes, de tal manera que el número promedio de electrones de valencia por átomo es 4 y la concentración total del número de electrones de valencia por anión es 8.

La derivación de una gran cantidad de compuestos semiconductores tetraédricos con estructura compleja se realizó bajo la misma línea de investigación, sobre la base de sustituciones ordenadas en los constituyentes catiónicos de estructuras binarias fundamentales. Debe puntualizarse que estas reglas establecen las condiciones necesarias más no suficientes para la existencia de compuestos semiconductores tetraédricos.

Los compuestos semiconductores con estructura tetraédrica se dividen en dos grandes familias: la familia de *semiconductores con estructura tetraédrica normal* donde cada átomo (tanto aniones como cationes) de la estructura tiene cuatro vecinos tetraédricos y la familia de *semiconductores con estructura tetraédrica de defecto*, en la que algunos átomos tienen menos de cuatro vecinos ya que existe un arreglo de vacancias (las cuales son denotadas como \square) en el enrejado catiónico. Estos compuestos exhiben propiedades físicas, asociadas con los diferentes arreglos estructurales que presentan. Además de interesantes fenómenos de subestructura y superestructura que son de gran interés en el presente trabajo. Sin embargo, cuando la estructura de un compuesto presenta fenómenos de subestructura y superestructura genera dificultades particulares, las cuales no son fáciles de resolver en la mayoría de los casos, aún con las facilidades tecnológicas disponibles en la actualidad.

La formación de una superestructura está relacionada con una perturbación que se aplica sistemáticamente a un arreglo atómico sencillo a través de diferentes mecanismos. Las estructuras más complejas se les suele denominar *estructuras derivadas*. Un tipo particular de estructuras derivadas son aquellas en las cuales al menos uno de sus parámetros es un múltiplo entero de uno de los parámetros de la celda unidad de la subestructura. A estas estructuras se les conoce como *superestructuras o estructuras modulas conmensurables*. Por otra parte, en la estructura de algunos materiales no existe una relación de

números enteros entre alguno de los parámetros de la celda de su estructura y una subestructura básica. El análisis estructural de estos materiales es muy complicado ya que requiere de la denominada cristalografía de dimensiones superiores. Las estructuras que presentan estas características se les conocen como *estructuras moduladas inconmensurables*.

En el espacio recíproco, la superestructura se manifiesta al observarse reflexiones adicionales, generalmente más débiles, dentro del patrón de reflexiones fuertes que provienen de la celda de la subestructura. La información de la naturaleza de la perturbación que da origen a una dada superestructura está contenida en las reflexiones débiles. La medida de las intensidades asociadas con estas reflexiones débiles y su análisis posterior esta apantallado en buena medida por las reflexiones más fuertes provenientes de la subestructura. Para precisar correctamente las posiciones atómicas y su naturaleza química se deben manejar adecuadamente las reflexiones débiles en el marco de las reflexiones fuertes.

La figura 1.3 presenta un esquema de la derivación de compuestos ternarios, cuaternarios y en general multicationicos, a partir de binarios de las familias de los compuestos semiconductores con estructura tetraédrica normal.

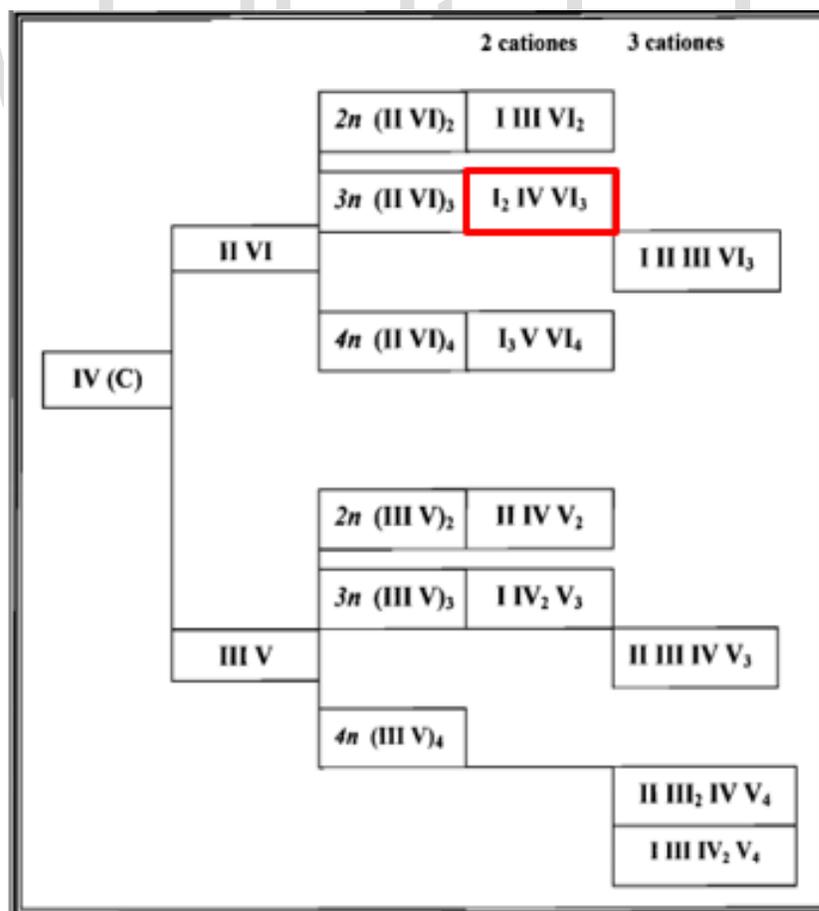


Figura 1.3. Compuestos tetraédricos multicationicos de valencia normal [7].

La mayoría de las estructuras que caracterizan las familias de los compuestos de la figura 1.3, están relacionadas con la estructura del diamante. Por ello pueden ser descritas como superestructuras del diamante y suelen llamarse “estructuras adiamantadas”. Debido a la existencia de los dos tipos básicos de empaquetamientos cúbico y hexagonal, la descripción estructural de la mayoría de los semiconductores se hace en relación a estos dos empaquetamientos, teniendo como referencia a la esfalerita para el empaquetamiento cúbico y la wurcita para el empaquetamiento hexagonal.

La familia de los materiales $I_2 IV VI_3$ pertenecen a una de las dos posibles familias de semiconductores ternarios con estructura adiamantada, derivados a partir de los binarios del tipo $II VI$, como se muestra en el esquema presentado en la figura 1.3.

Para algunos miembros de la familia $I_2 IV VI_3$, han sido reportadas dos superestructuras ortorrómbicas, una relacionada a la esfalerita y otra relacionada a la wurcita. Estas estructuras fueron establecidas en un detallado estudio a los materiales Cu_2GeSe_3 y Cu_2SiS_3 . Ambas reportadas por Parthé y Garim [8]. La estructura del Cu_2GeSe_3 , perteneciente al grupo espacial $Imm2$ ($N^\circ 44$), se considera el prototipo de esta familia cuando la estructura puede describirse como una estructura derivada de la esfalerita. El Cu_2SiS_3 es el prototipo de compuestos con estructura derivada de la wurcita, perteneciente al grupo espacial $Cmc2_1$ ($N^\circ 36$). Sin embargo, diversos estudios han reportado una superestructura monoclinica derivada de la esfalerita, con grupo espacial Cc ($N^\circ 9$) en la que cristalizan miembros de la familia de semiconductores $I_2 IV VI_3$.

Por otra parte, para el compuesto ternario Cu_2SiS_3 , Rivet [9] en 1965, reportó la existencia de una fase tetragonal a temperatura ambiente, con parámetros de celda $a = 5,290 \text{ \AA}$ y $c = 5,078 \text{ \AA}$. Asimismo, estableció que este compuesto presenta una fase hexagonal a altas temperaturas, con parámetros de celda $a = 3,684 \text{ \AA}$ y $c = 6,044 \text{ \AA}$.

Hahn *et al.*, [10] señalan dos fases para el compuesto Cu_2SiS_3 ; a altas temperaturas presenta una fase ortorrómbica, con parámetros de celda $a = 11,21 \text{ \AA}$, $b = 12,04 \text{ \AA}$ y $c = 6,04 \text{ \AA}$ y bajas temperaturas, una fase monoclinica con parámetros de celda $a = 11,51 \text{ \AA}$, $b = 5,34 \text{ \AA}$, $c = 8,16 \text{ \AA}$ y $\beta = 98,95^\circ$

Por otro lado, Parthé y Garín [8] usando técnicas de cristal único, obtienen que el compuesto Cu_2SiS_3 presenta simetría ortorrómbica, con grupo espacial $Cmc2_1$ y parámetros de celda $a = 10,981(3) \text{ \AA}$, $b = 6,416(2) \text{ \AA}$ y $c = 6,046(2) \text{ \AA}$. Racionalizándola como una estructura derivada de la wurcita.

Venkatraman *et al.*, [11] realizaron una revisión al diagrama de fase del sistema $Cu_2S - SiS_2$ encontrado que el compuesto Cu_2SiS_3 no experimenta las transformaciones estructurales antes reportadas [9,10]. El

patrón de difracción de polvo registrado para este compuesto fue indexado a una celda monoclinica con parámetros $a = 6,333 \text{ \AA}$, $b = 11,225 \text{ \AA}$, $c = 6,275 \text{ \AA}$ y $\beta = 107,32^\circ$.

Chen *et al.*, [12] en un estudio por técnicas de cristal único, corrobora la celda monoclinica obtenida por Venkatraman *et al.* [9] Para el Cu_2SiS_3 , con grupo espacial Cc y parámetros de celda $a = 6,332(1) \text{ \AA}$, $b = 11,230(1) \text{ \AA}$, $c = 6,273(1) \text{ \AA}$ y $\beta = 107,49(1)^\circ$.

En un estudio realizado al compuesto Cu_2GeS_3 , por técnicas de difracción de polvo, en una cámara de Deybe- Scherrer. Rivet [9] propone una celda monoclinica con parámetros de celda $a = 6,436 \text{ \AA}$, $b = 6,436 \text{ \AA}$, $c = 11,298 \text{ \AA}$ y $\beta = 108,37^\circ$, con posible grupo espacial Bb o B2/b. Señala que alrededor de 670°C , el Cu_2GeS_3 se transforma en una fase cúbica con parámetro de celda: $a = 5,317 \text{ \AA}$.

Sin embargo, Hahn *et al.*, [10] basados en un patrón de difracción de polvo, describen que el compuesto ternario Cu_2GeS_3 cristaliza en una celda tetragonal, con parámetros de red: $a = 5,32 \text{ \AA}$ y $c = 10,41 \text{ \AA}$.

Khanafer *et al.*, en 1974 [13] indican una celda monoclinica para el Cu_2GeS_3 , con parámetros de celda: $a = 7,464(5) \text{ \AA}$, $b = 22,38(1) \text{ \AA}$, $c = 10,63(1) \text{ \AA}$, $\beta = 91,87^\circ$ y posible grupo espacial B2, Bm o B2/m. El estudio se realizó través de técnicas de cristal único, usando diferentes métodos fotográficos. Determinando que la estructura de este material puede considerarse como una superestructura basada en empaquetamiento cúbico de átomos de azufre.

En 1997, un estudio realizado por de Chalbaud [14], para el compuesto Cu_2GeS_3 , mediante diferentes técnicas de difracción, determinó que el compuesto no cristaliza en ninguno de las celdas antes reportadas. En un primer estudio por técnicas de difracción de muestras policristalinas, utilizando una cámara de Guinier- de Wolf y radiación de Cu. Obtiene una celda monoclinica, con parámetros de celda $a = 6,443(2) \text{ \AA}$, $b = 11,351(4) \text{ \AA}$, $c = 6,414(1) \text{ \AA}$ $\beta = 108,37(2)^\circ$ y grupo espacial Cc.

Posteriormente, De Chalbaud [14] por técnicas de cristal único, usando una cámara de precesión de Buerger con una radiación proveniente de un tubo de Mo ($\lambda K_\alpha = 0,7109 \text{ \AA}$) corrobora la magnitud de los parámetros ya determinados por técnicas de difracción de polvo. Los parámetros obtenidos mediante este estudio fueron $a = 6,401 \text{ \AA}$, $b = 11,157 \text{ \AA}$, $c = 6,422 \text{ \AA}$ $\beta = 108,35^\circ$.

Simultáneamente, de Chalbaud [14] empleando técnicas de cristal único, para el compuesto Cu_2GeS_3 , haciendo uso de un difractómetro, con radiación de $\text{MoK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$). Estableció que la estructura de este material exhibe simetría monoclinica, perteneciente al grupo espacial Cc, con parámetros de celda $a = 6,449(2) \text{ \AA}$, $b = 11,319(3) \text{ \AA}$, $c = 6,428(2) \text{ \AA}$ y $\beta = 108,37(2)^\circ$. Resultados consistentes con los obtenidos en difracción de polvo.

Para el compuesto Cu_2SnS_3 , Rivet [9], describe una celda cúbica, con parámetro de celda $a = 5,445 \text{ \AA}$. Mediante técnicas de difracción de rayos-X de polvo, usando una cámara de Debye-Scherrer.

Luego, Hahn *et al.*, [10] revelan que el Cu_2SnS_3 cristaliza en una celda tetragonal, con parámetros de celda unidad $a = 5,42 \text{ \AA}$ y $c = 10,88 \text{ \AA}$. Resultados obtenidos por medio de un patrón de difracción de rayos-X de muestras policristalinas de este material.

Khanafer *et al.*, [13] realizan el estudio por técnicas de cristal único, por diferentes métodos fotográficos, del material Cu_2SnS_3 . Concluyendo que la superestructura tiene simetría monoclinica con un periodo de traslación de $23,10 \text{ \AA}$ a largo del eje y un ángulo de 109° entre las dos diagonales del cuerpo de la subcelda pseudo-cúbica.

En 1974, Wang [15] reporta que el Cu_2SnS_3 cristaliza en una estructura cúbica de tipo esfalerita por encima de $780 \text{ }^\circ\text{C}$ y por debajo de esta temperatura en una superestructura triclinica pseudo-monoclinica con parámetros de red $a = 6,64 \text{ \AA}$, $b = 11,51 \text{ \AA}$, $c = 19,93 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 109,75^\circ$ y $\gamma = 90^\circ$. El autor afirma que la subcelda monoclinica es consistente con el grupo espacial Cc y se define por un conjunto de reflexiones fuertes.

De Chalbaud [14] indicó para el compuesto ternario Cu_2SnS_3 un sistema monoclinico, grupo espacial Cc, con parámetros de red $a = 6,673(2) \text{ \AA}$, $b = 11,584(4) \text{ \AA}$, $c = 6,632(3) \text{ \AA}$, $\beta = 109,76(2)^\circ$, resultados obtenidos a través técnicas de difracción de muestras policristalinas, usando una cámara de Guiner-de Wolff, con radiación Cu.

Paralelamente, de Chalbaud [14] realiza un estudio del material Cu_2SnS_3 por técnicas difractométricas de cristal único, utilizando radiación $\text{MoK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$). Sus resultados revelan que el Cu_2SnS_3 cristaliza en el sistema monoclinico con parámetros $a = 6,657(2) \text{ \AA}$, $b = 11,525(3) \text{ \AA}$, $c = 6,660(2) \text{ \AA}$, $\beta = 109,37(2)^\circ$, con grupo espacial Cc.

Álvarez *et al.*, [16] exhiben que los materiales Cu_2SnS_3 y Cu_2SnSe_3 , fueron preparados por métodos solvotérmicos. La estructura cristalina de ambos compuestos fue obtenida partiendo de datos de muestras policristalinas, usando un difractómetro, con radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), estos resultados revelaron que todos los máximos registrados en el patrón de difracción de estos materiales, cristalizan en una celda monoclinica con parámetros de celda $a = 6,937(4) \text{ \AA}$, $b = 3,117(2) \text{ \AA}$, $c = 6,333(7) \text{ \AA}$, $\beta = 109,93^\circ$ para el Cu_2SnS_3 y $a = 6,809(3) \text{ \AA}$, $b = 6,905(3) \text{ \AA}$, $c = 6,017(2) \text{ \AA}$, $\beta = 108,67^\circ$ para el Cu_2SnSe_3 con grupo espacial Cc, similares a los reportados en la literatura [14].

En un análisis de difracción de rayos-X de muestras policristalinas realizado por Palatnik *et al.*, [17], Rivet *et al.*, [18] y Sharma *et al.*, [19] indicaron que el Cu_2SnSe_3 cristaliza en una estructura cúbica tipo

esfalerita con parámetros de celda unidad $a = 5,688\text{Å}$. Sin embargo, Rivet [9] basado en un patrón de difracción obtenido de una cámara Debye- Scherrer señala que arriba de los 450°C este compuesto tiene una estructura ortorrómbica con parámetros de celda $a = 4,028\text{Å}$, $b = 5,696\text{Å}$ y $c = 12,08\text{Å}$.

Marcano *et al.*, [20] muestran que el material Cu_2SnSe_3 cristaliza en una estructura monoclinica, con grupo espacial Cc, con parámetros de celda $a = 6,5936(1)\text{Å}$, $b = 12,1593(4)\text{Å}$, $c = 6,6084(3)\text{Å}$, $\beta = 108,56(2)^{\circ}$. Los resultados fueron obtenidos por difracción de rayos-X de polvo, usando una cámara de Guinier-de Wolf. Además reportan una fase secundaria de SnSe_3 debido a una reacción eutéctica.

Delgado *et al.*, [21] confirman, a partir de técnicas de difracción de rayos-X de polvo, usando un difractómetro, que el semiconductor Cu_2SnSe_3 cristaliza en un sistema monoclinico, grupo espacial Cc, con parámetros de celda $a = 6,9670(3)\text{Å}$, $b = 12,0493(7)\text{Å}$, $c = 6,9453(3)\text{Å}$, $\beta = 109,19(1)^{\circ}$. La estructura de Cu_2SnSe_3 puede ser descrita como un compuesto derivado de la esfalerita.

En un reciente estudio, J. Fan *et al.*, [22] examinan la estructura cristalina del Cu_2SnSe_3 , a temperatura ambiente; señalan para este compuesto una celda monoclinica, con grupo espacial Cc, usando difracción de rayos-X de polvo por sincrotrón, obteniendo parámetros de celda $a = 6,9714(2)\text{Å}$, $b = 12,0787(5)\text{Å}$, $c = 13,3935(5)\text{Å}$, $\beta = 99,865(5)^{\circ}$.

Para el compuesto Cu_2GeSe_3 los primeros estudios fueron reportados por Parthé y Garín [8], quienes determinaron por difracción de muestras policristalinas que este compuesto tiene una estructura ortorrómbica, con grupo espacial Imm2 y parámetros de celda $a = 11,86\text{Å}$, $b = 3,96\text{Å}$, $c = 5,485\text{Å}$

En 2003, Villareal *et al.*, [23] estudian la estructura cristalina de los compuestos Cu_2GeSe_3 y Cu_2GeTe_3 a partir de los datos de difracción de muestras policristalinas, obtenidos de un difractómetro, usando radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54059\text{Å}$). Concluyendo que ambos compuestos cristalizan en el sistema ortorrómbico, grupo espacial Imm2, y parámetros de celda unidad: $a = 11,816(3)\text{Å}$, $b = 3,9525(1)\text{Å}$, $c = 5,4879(1)\text{Å}$ para el Cu_2GeSe_3 y $a = 12,6406(6)\text{Å}$, $b = 4,2115(2)\text{Å}$, $c = 5,9261(2)\text{Å}$ para el Cu_2GeTe_3 .

Delgado *et al.*, [24] mediante el análisis del patrón de difracción de rayos-X de polvo, obtenido por un difractómetro a temperatura ambiente, corrobora que el material Cu_2GeTe_3 cristaliza en una celda ortorrómbica, con grupo espacial Imm2 y los siguientes parámetros $a = 12,641(1)\text{Å}$, $b = 4,2115(2)\text{Å}$, $c = 5,9261(2)\text{Å}$. Estableciendo mediante el método de refinamiento Rietveld, que este material es isoestructural con el compuesto Cu_2GeSe_3 .

Guevara [1], presenta los datos obtenidos por difracción de rayos-X en muestras policristalinas para el compuesto Cu_2GeSe_3 , registrados con la cámara de Guinier-de Wolff ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) con un tubo de ánodo de Cu. Los máximos del patrón observado muestran que el material cristaliza en un sistema ortorrómbico, con grupo espacial Imm2 (N°44) y parámetros de celda $a = 11,908(2) \text{ \AA}$, $b = 3,9426(6) \text{ \AA}$, $c = 5,4937(9) \text{ \AA}$.

En el 2007, Álvarez [2] en un análisis al compuesto ternario Cu_2GeSe_3 mediante estudios difractométricos de cristal único, encontró que este compuesto cristaliza en una estructura monoclinica, grupo espacial Cc con parámetros $a = 6,777(3) \text{ \AA}$, $b = 11,868(6) \text{ \AA}$, $c = 6,781(3) \text{ \AA}$ y $\alpha = 108,444(8)^\circ$ en desacuerdo con los estudios reportados en la literatura [21, 22].

En el 2000, Velásquez-Velásquez *et al.*, [25] reportan una fase monoclinica para el compuesto Ag_2GeSe_3 , con parámetros $a = 7,7516(1) \text{ \AA}$, $b = 10,874(4) \text{ \AA}$, $c = 7,318(1) \text{ \AA}$ y $\beta = 115,82(1)^\circ$. Los estudios de difracción de rayos-X para el análisis estructural fueron obtenidos con un difractómetro, usando radiación de $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$).

Belandria *et al.*, [26] obtienen los patrones de difracción para el compuesto Ag_2SnS_3 . Utilizando una cámara de Guinier-de Wolff y un difractómetro. Los resultados arrojan que el material cristaliza en el sistema monoclinico, con parámetros de celda $a = 8,03 \text{ \AA}$, $b = 10,815 \text{ \AA}$, $c = 5,085 \text{ \AA}$, $\beta = 108,28^\circ$.

En un estudio realizado por Chalbaud *et al.*, [27] para los compuestos ternarios Ag_2SnSe_3 y Ag_2SnTe_3 mediante técnicas de difracción de rayos-X de polvo, usando una cámara de Guinier de Wolff. Señalan que ambos compuestos cristalizan en un sistema monoclinico, con grupo espacial Cc y parámetros de celda $a = 11,506(2) \text{ \AA}$, $b = 6,396(1) \text{ \AA}$, $c = 6,437(2) \text{ \AA}$, $\beta = 98,53(2)^\circ$ para Ag_2SnSe_3 y $a = 7,910(4) \text{ \AA}$, $b = 6,044(3) \text{ \AA}$, $c = 6,858(3) \text{ \AA}$, $\beta = 117,57(5)^\circ$ para Ag_2SnTe_3 .

En el 2007, Pirela, *et al.*, [28] obtienen un patrón de difracción de polvo para el compuesto Ag_2SnSe_3 , a temperatura ambiente, usando un difractómetro. Revelando que el Ag_2SnSe_3 dopado con Galio (Ga), cristaliza con fase principal en el sistema monoclinico con grupo espacial Cc y con parámetros de celda unidad: $a = 7,18 \text{ \AA}$, $b = 10,55 \text{ \AA}$, $c = 6,70 \text{ \AA}$, $\beta = 111,98^\circ$, y segundas fases, siendo identificadas hasta el momento como SnSe_2 .

Es importante mencionar el problema de síntesis de los compuestos pertenecientes a la familia I_2IVVI_3 , particularmente de los compuestos que contienen plata. Las dificultades en la síntesis de algunos de los compuestos de esta familia, están relacionados con el hecho de que muchos de los compuestos se forman por reacciones peritéticas y tienden a descomponerse a temperaturas elevadas.

En la tabla I.1 se presenta una recopilación de las características estructurales reportadas de algunos materiales pertenecientes a la familia de semiconductores I₂ IV VI₃.

Tabla I.1 Reportes estructurales encontrados para los compuestos que pertenecen a la familia I₂ IV VI₃.

| Material | Sistema (grupo espacial) | Parámetros de celda | | | Técnica (Figuras de mérito) | Ref. |
|-----------------------------------|-----------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|---|------|
| | | a (Å) α | b (Å) β | c (Å) γ | | |
| Cu ₂ GeS ₃ | Monoclínico (Cc ; N°9) | 6,443(2) | 11,351(4) 108,37(2) | 6,414(1) | Guinier-de Wolff $M_{20}= 18.9, F_{26}= 10.1$ (0.0189, 136) | [14] |
| | Monoclínico (Cc ; N°9) | 6,449(2) | 11,319(3) 108,37(2) | 6,428(2) | Difractómetro $R(F)= 0.0454; wR(F^2)=$ 0.1087, $S= 1.103$ | [14] |
| Cu ₂ SnS ₃ | Monoclínico (Cc ; N°9) | 6,673(2) | 11,584(4) 109,76(2) | 6,632(3) | Guinier-de Wolff $M_{20}= 18.1, F_{21}= 9.7$ (0.0148, 146) | [14] |
| | Monoclínico (Cc ; N°9) | 6,657(2) | 11,525(3) 109,37(2) | 6,660(2) | Difractómetro $R(F)= 0.0310, wR(F^2) =$ 0.0606, $S= 1.154$ | [14] |
| | Monoclínico (Cc ; N°9) | 6,937(4) | 3,117(2) | 6.333(7) | Difractómetro $M_{13}= 10.2; M'_{13}= 30.5; F_{13}=$ 4.3 (0.0307;99) | [16] |
| Cu ₂ SnSe ₃ | Monoclínico (Cc ; N°9) | 6,809(3) | 6,905(3) 108,67(4) | 6,017(2) | Difractómetro $M_{15}= 9.1; M'_{15}= 27.4; F_{13}=$ 4.6 (0.0221;149) | [16] |
| | Monoclínico (Cc ; N°9) | 6,5936(1) | 12,1593(4) 108,56(2) | 6,6084(3) | Guinier-de Wolff $M_{20}= 19.9; F_{20}= 13.1$ (0.0129;118) | [20] |
| | Monoclínico (Cc; N°9) | 6,9670(3) | 12,0493(7) 109,19(1) | 6,9453(3) | Difractómetro $R_p(\%)= 6.1; R_{wp}(\%)= 8.6;$ $R_{exp}(\%)= 5.7 R_B(\%)= 6.4; S=$ 1.5 | [21] |
| | Monoclínico (Cc ; N°9) | 6,9714(2) | 12,0787(5) 99,865(5) | 13,3935(5) | Difractómetro $R_t= 0.060 R_p= 0.103; R_{wp}=$ 0.156 | [22] |

Continuación Tabla I.1 Reportes estructurales encontrados para los compuestos que pertenecen a la familia I₂ IV VI₃.

| | | | | | | |
|---|------------------------------|------------|-------------------------|-----------|--|------|
| Cu ₂ GeSe ₃ | Ortorrómico (Imm2 ; N°44) | 11,8616(3) | 3,9525(1) | 5,4879(1) | Difractómetro $R_p(\%)= 6.0$; $R_{wp}(\%)= 7.8$; $R_{exp}(\%)= 5.0$ | [23] |
| | Ortorrómico (Imm2 ; N°44) | 11,908(2) | 3,9426(6) | 5,4937(9) | Guinier-de Wolff $M_{20}= 36.3$, $F_{30}= 29.8$ (0.0218, 46) | [1] |
| | Monoclínico (Cc ; N°9) | 6,777(3) | 11,868(6) 108,444(8) | 6,781(3) | Difractómetro | [7] |
| Cu ₂ GeTe ₃ | Ortorrómico (Imm2; N°44) | 12,6406(6) | 4,2115(2) | 5,9261(2) | Difractómetro $R_p(\%)= 8.3$; $R_{wp}(\%)= 10.9$; $R_{exp}(\%)= 7.3$ | [23] |
| | Ortorrómico (Imm2 ; N°44) | 12,641(1) | 4,2115(2) | 5,9261(2) | Difractómetro $R_p(\%)= 8.2$; $R_{wp}(\%)= 11.6$; $R_{exp}(\%)=6.8$ $R_B(\%)=11.2$; $S=$ 1.7 | [24] |
| Ag ₂ GeSe ₃ | Monoclínico | 7,7516(1) | 10,874(4) 115,82(1) | 7,318(1) | Difractómetro $M_{20}= 19.9$ $F_{20} = 14.6$ (0.0075, 156) TEM | [25] |
| Ag ₂ SnS ₃ | Monoclínico (Cc ; N°9) | 11.25(9) | 15.35(0) 102.79(3) | 6.94(1) | Difractómetro $M_{15}= 9.1$ $F_{15} =3.7$ | [26] |
| Ag ₂ SnTe ₃ | Monoclínico (Cc ; N°9) | 7,910(4) | 6,044(3) 117,57(5) | 6,858(3) | Guinier-de Wolff $M_{20}= 20.8$ $F_{20} = 8.9$ (0.0217, 62) | [27] |
| | Monoclínico (Cc ; N°9) | 7,44 | 12,84 124,09 | 7,40 | Difractómetro | [29] |
| Ag ₂ SnSe ₃ (Ga) | Monoclínico (Cc ; N°9) | 7,18 | 10,55 111,98 | 6,70 | Difractómetro | [28] |
| Ag ₂ SnSe ₃ | Monoclínico (Cc ; N°9) | 11,506(2) | 6,396(1) 98,53(2) | 6,437(2) | Guinier-de Wolff $M_{20}= 18.0$ $F_{20} =12.2$ (0.0187, 132) | [27] |

Diversos estudios realizados a algunos miembros de esta familia han revelado que tanto el punto de fusión como los valores de la brecha de energía E_g disminuyen con el aumento del número atómico del catión IV y el incremento del anión VI [6].

Todos los estudios estructurales reportados en la literatura para compuestos pertenecientes a la familia I_2IVVI_3 fueron realizados mediante técnicas de difracción de rayos-X utilizando diferentes métodos fotográficos y difractométricos. La mayoría de los datos publicados sobre la caracterización estructural de estos compuestos se recibieron de muestras policristalinas debido a la dificultad de obtenerlos como monocristales. En particular, los estudios reportados para los materiales que contienen Ag (plata) son muy escasos.

Aun cuando se han reportado estudios del material Ag_2SnSe_3 , su estructura no ha sido establecida. En consecuencia, en el presente trabajo de investigación se propuso realizar el estudio y la caracterización de la estructura cristalina del semiconductor Ag_2SnSe_3 a través de la técnica de muestras policristalinas utilizando Difracción de rayos-X de radiación de sincrotrón, Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía Electrónica de Transmisión en las modalidades de Difracción de Área Selecta (SAED), Microscopía de Alta Resolución (HREM).

www.bdigital.ula.ve

CAPÍTULO II

SIMETRÍA CRISTALINA

La descripción del fenómeno de difracción de los rayos-X por cristales, fue desarrollado por Max Von Laue en el año 1912, demostrando por una parte el arreglo periódico de los átomos dentro de un cristal y por otra parte la naturaleza ondulatoria de los rayos-X. La importancia de este hallazgo dio inicio al estudio de dos grandes campos de investigación: el estudio de la materia cristalina y el estudio de los rayos-X.

Para determinar el arreglo interno de la estructura cristalina por métodos de difracción de rayos-X, en este capítulo se desarrollan los conceptos básicos de la geometría de un cristal.

1. Definición de un cristal

Los materiales sólidos se pueden clasificar de acuerdo a la regularidad con que los átomos, iones o moléculas, están ordenados uno con respecto al otro. Un cristal es aquel en que los átomos, iones o moléculas, se encuentran dispuestos de manera periódica casi perfecta, cuyo orden se extiende en las tres direcciones del espacio. Morfológicamente está compuesto de caras planas con formas geométricas regulares. Presenta características físicas tales como; el fenómeno de clivaje; los colores dependen de la absorción óptica en direcciones particulares, la anisotropía para las propiedades de conductividad térmica, eléctrica y magnética es normal para estos materiales.

2. Red cristalina

Para comprender con mayor facilidad la estructura de los materiales cristalinos es muy útil representar al conjunto de átomos, iones o moléculas que constituyen al cristal mediante un arreglo de puntos. Al arreglo se le llama *red cristalina* y los puntos se conocen como *puntos de la red*.

Se puede tener entonces, una red de puntos alineados en una dimensión, una red de puntos haciendo un enrejado bidimensional, o una red tridimensional como se muestra en la figura 2.1. Estos puntos coinciden con las posiciones de equilibrio de los centros de los átomos, que a temperatura diferente a 0K están vibrando.

Geoméricamente una red tridimensional puede construirse por la aplicación de una serie de traslaciones elementales no coplanares a un punto, definidas por los vectores **a**, **b** y **c**. Si un punto cualquiera de la red se toma como origen, la situación de cualquier otro punto queda definida, respecto a dicho origen, por el vector posición $\mathbf{R} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ donde *u*, *v* y *w* son número enteros. Si la red no es primitiva *u*, *v* y *w* pueden tener valores fraccionales.

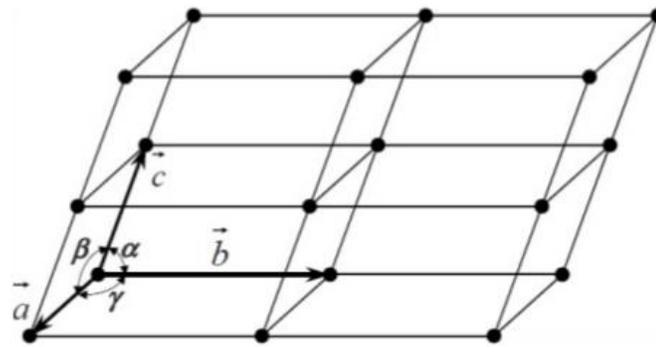


Figura 2.1. Red tridimensional de puntos [30]

3. Celda unidad

Igualmente la red en su totalidad se puede generar mediante la traslación de una unidad básica repetitiva llamada *celda unidad*. Esta se define como la unidad que presenta el menor volumen y mayor simetría de la estructura del cristal. Esta descrita por los vectores unitarios no coplanares **a**, **b** y **c** y los ángulos interaxiales α , β , γ que constituyen los ejes de la celda unidad, llamados *ejes cristalográficos*. Las magnitudes de los vectores unitarios **a**, **b** y **c** y los ángulos α , β , γ , están definidas como los *parámetros de celda* (figura 2.2), indicando el tamaño y la forma de la celda unidad.

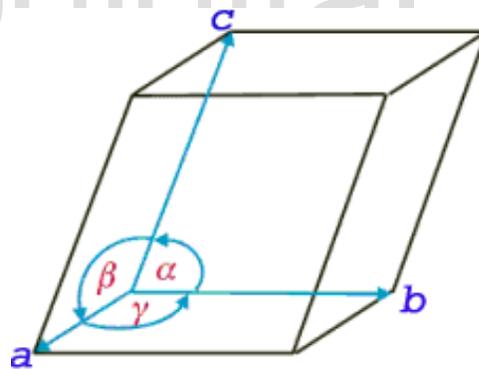


Figura 2.2. Parámetros de una celda unidad primitiva [31]

4. Estructura cristalina

Cada átomo, ion o molécula asociado a un punto o nodo de la red para reproducir todo el cristal se denomina **base** o **motivo**. Así pues, una estructura cristalina se construye colocando un motivo en cada una de las posiciones correspondientes a los puntos de la red, siendo todas las bases idénticas en composición, distribución y orientación. La relación es entonces como se muestra en la figura 2.3.

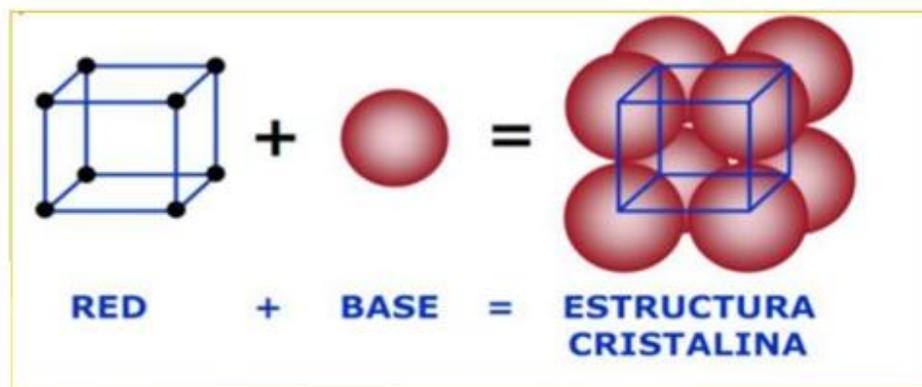


Figura 2.3. Construcción de una Estructura Cristalina [32]

5. Sistemas cristalinos y redes de Bravais

De acuerdo con la simetría característica de la forma primitiva que presenta la celda unidad, los cristales se clasifican en siete sistemas de ejes cristalográficos o *sistemas cristalinos*. En el año 1848, el físico francés A. Bravais, demostró que debido a la combinación de los siete sistemas cristalinos y los tipos de red tridimensionales posibles (primitiva (P), centrada en el cuerpo (I), centrada en las caras (F) y centrada en los lados (C)) existen un total de 14 arreglos tridimensionales que pueden servir de base para la descripción de la estructura de cualquier material cristalino. En honor a esta importante contribución, se denominan las *redes de Bravais*.

En la tabla II.1 se señalan los siete sistemas cristalinos que se generan y la figura 2.4 muestra las catorce redes de Bravais.

Tabla II.1. Sistemas Cristalinos

| Sistema Cristalino | Ejes del Sistema | Simetría | Tipo de Red |
|----------------------|--|----------|-------------|
| Cúbico | $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | m3m | P, I, F |
| Tetragonal | $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | 4/mmm | P, I |
| Hexagonal | $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ | 6/mmm | P |
| Trigonal/Romboedroal | $a = b = c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ | 3m | R |
| Ortorrómbico | $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | mmm | P, C, I, F |
| Monoclínico | $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$ | 2/m | P, C |
| Triclínico | $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ | 1 | P |

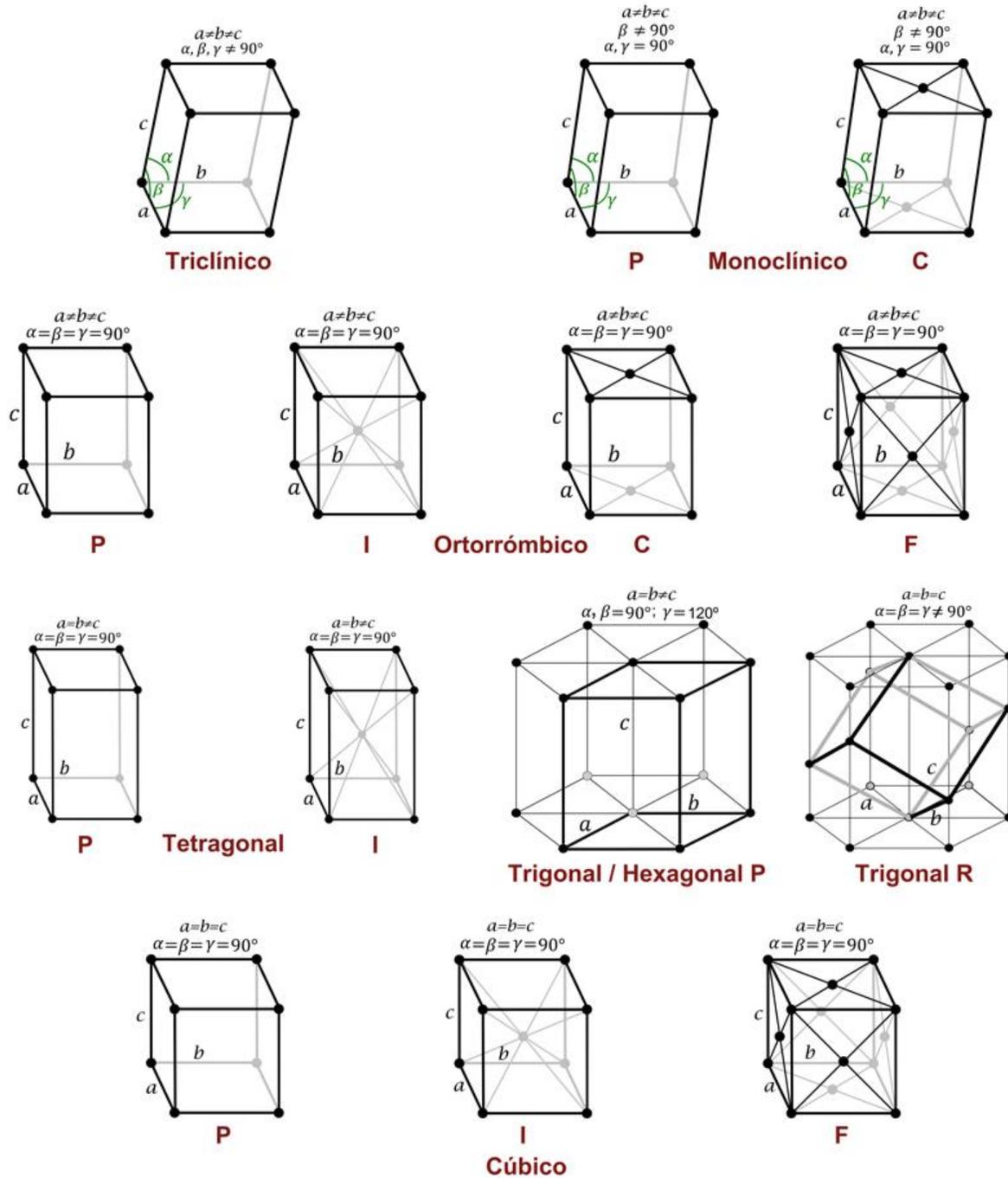


Figura 2.4. Sistemas cristalinos y redes de Bravais [33]

6. Índices de Miller

Para describir el fenómeno de difracción y su estrecha relación con la estructura cristalina de los materiales, se utiliza la idea de planos que pasan a través de los puntos de la red que conforman un cristal. Estos planos se conocen como *planos cristalográficos*. Su posición y orientación la definen tres puntos no colineales de la red. Cuando cada uno de esos puntos pertenece a un eje del cristal, dicho plano se

especifica por la posición de cada punto a lo largo de los ejes respectivos. Las tres intercepciones definen los llamados índices de Miller, comúnmente representados como hkl .

La aplicación de un conjunto de reglas conduce a la asignación de los índices de Miller (hkl) para identificar los diferentes planos de un cristal.

1. Se identifican las intersecciones con los ejes cristalinos. Si el plano es paralelo a uno de los ejes, se considera que corta en ∞ .
2. Si un plano corta un eje por la parte negativa del origen, el índice correspondiente es negativo, lo cual se indica colocando un signo menos encima del índice: ($\bar{h}\bar{k}l$).
3. Se especifican los cortes en coordenadas cartesianas: las coordenadas se convierten en fraccionarias dividiéndolas por la dimensión de la celda unidad. Por ejemplo, en una celda unidad de dimensiones $\mathbf{a} \times \mathbf{b} \times \mathbf{c}$, tiene las coordenadas x/a , y/b y z/c . Se obtienen los recíprocos de las coordenadas fraccionarias. En este paso final los índices de Miller que, por convención, han de especificarse sin estar separados por comas, se encierran en paréntesis cuando se especifica un plano.

En algunos casos los índices de Miller se multiplican o dividen por algún factor común para simplificarlos. Esta operación genera un plano paralelo que está a una distancia diferente del origen de la celda particular considerada. Estos planos son considerados equivalentes mediante relaciones de simetría y se denotan mediante llaves alrededor de los índices: $\{hkl\}$.

Algunos planos cristalográficos importantes para un cristal cúbico se muestran en la figura 2.5.

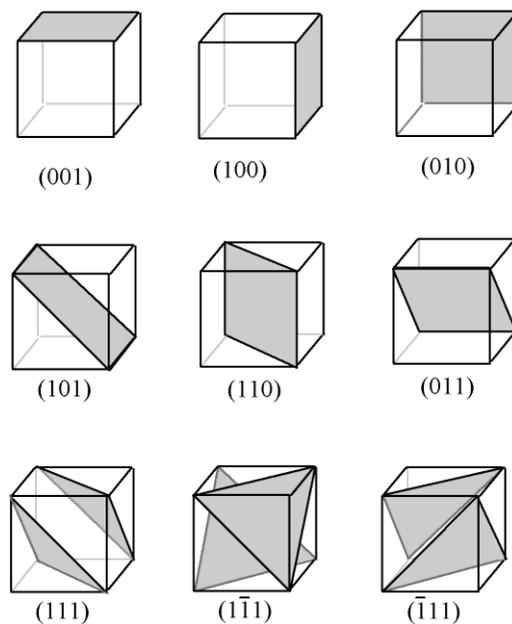


Figura 2.5. Índices de Miller de algunos planos en un cristal cúbico [34]

Los índices $[hkl]$ especifican una dirección en un cristal. Se definen como el conjunto de los números enteros más pequeños que poseen la relación de las componentes de un vector en la dirección deseada. Nótese que, los números no van separados por comas y los paréntesis han sido sustituidos por corchetes. Por ejemplo, el eje \mathbf{a} es la dirección $[100]$ el eje $-\mathbf{b}$ es la dirección $[0\bar{1}0]$. Muchas de las propiedades de los cristales dependen del plano o dirección que se considere.

7. Elementos de simetría

El concepto de simetría hace referencia a la coincidencia de motivos estructurales o morfológicos a través de operaciones matemáticas denominadas operaciones de simetría; estas operaciones se agrupan en elementos de simetría.

La *simetría puntual* y la *simetría espacial* son los dos niveles en los que se produce la simetría en los sólidos cristalinos. La simetría puntual permite describir las forma poliédricas de cristales idealizados mientras que la simetría espacial se aplica a la descripción de la estructura interna de los cristales (el medio cristalino).

La descripción de la simetría (tanto la puntual como la espacial) se realiza a través de varias nociones conceptuales que de mayor a menor grado son: operaciones, elementos, grupos y sistemas de simetría.

Operaciones de simetría

Las operaciones de simetría son entidades geométricas aplicadas al motivo, en un punto, una línea o un plano, indicando punto de inversión (\bar{R}), reflexión especular (m) o rotación (R). Este conjunto de operaciones se llama grupos puntuales bidimensionales y sus combinaciones aplicadas a los respectivos sistemas cristalinos generan 10 de estos sistemas. En tres dimensiones se adiciona la operación de traslación (τ) a los grupos puntuales surgiendo operaciones de simetría adicionales como los planos de deslizamientos (m_τ) y los ejes helicoidales o de tornillo (R_n), llamados grupos espaciales y sus combinaciones aplicadas a sus respectivos sistemas cristalinos generan 230 de ellos.

8. Grupos de simetría puntual

Los grupos de simetría puntual son conjuntos de elementos de simetría (figura 2.7). Estos conjuntos los presentan los cristales idealizados de los diferentes sólidos cristalinos y se visualizan muy convenientemente en ellos. La invariancia traslacional inhibe la presencia de ejes propios de orden 5 y de orden ≥ 7 . Sólo 32 grupos puntuales son compatibles con la red cristalina, específicamente señalados en la tabla II.2:

Tabla II.2. Grupos puntuales tridimensionales.

| Sistema triclinico | Sistema monoclinico | Sistema rómbico | Sistema tetragonal | Sistema trigonal | Sistema hexagonal | Sistema cúbico |
|--------------------|---------------------|-----------------|--------------------|------------------|-------------------|----------------|
| 1 | 2 | | 4 | 3 | 6 | 23 |
| $\bar{1}$ | m | | $\bar{4}$ | $\bar{3}$ | $\bar{6}$ | |
| | 2/m | | 4/m | | 6/m | m3 |
| | | 222 | 422 | 32 | 622 | 432 |
| | | mm2 | 4mm | 3m | 6mm | |
| | | | $\bar{4}2m$ | $\bar{3}m$ | $\bar{6}m2$ | $\bar{4}3m$ |
| | | mmm | 4/mmm | | 6/mmm | m $\bar{3}m$ |

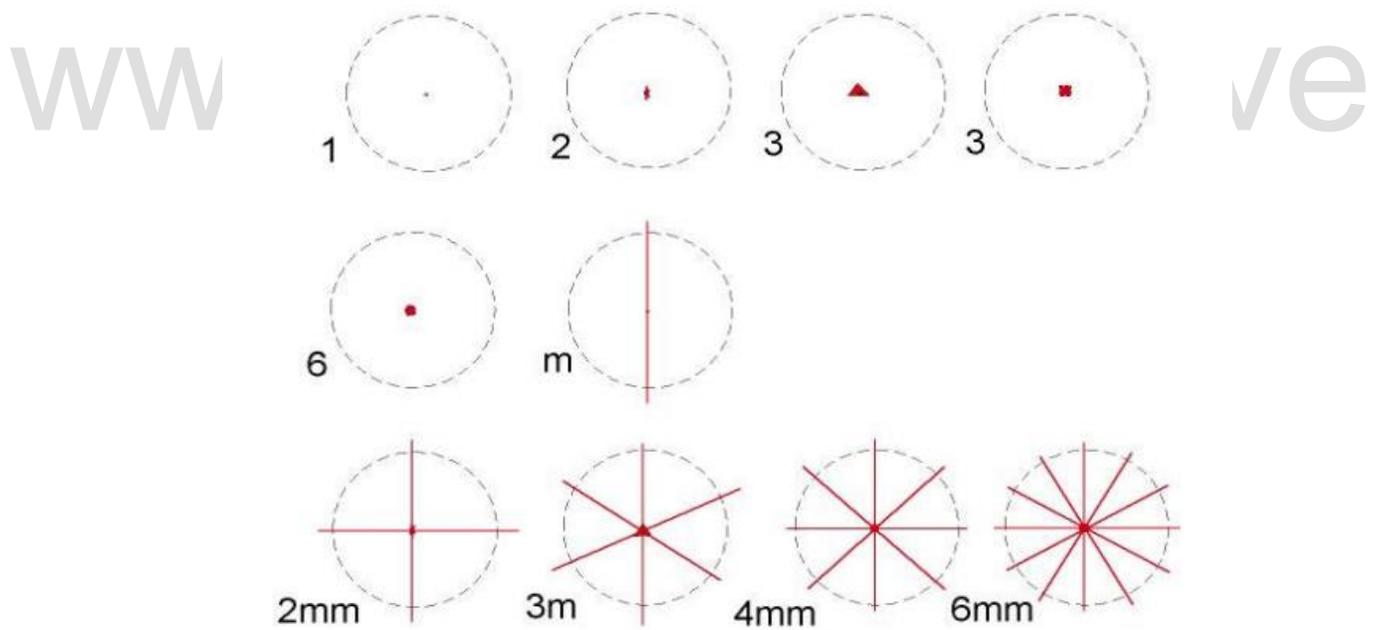


Figura 2.7. Grupos puntuales tridimensionales [35].

De las 32 clases cristalinas, sólo 11 contienen al operador centro de simetría y a estas clases cristalinas centrosimétricas se les conoce con el nombre de grupos de Laue.

9. Grupos de Laue

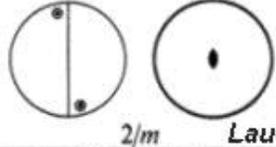
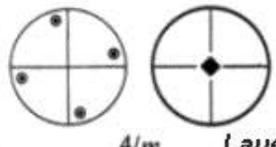
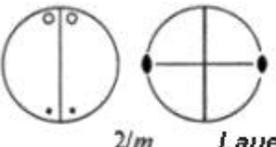
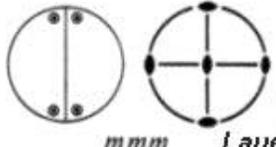
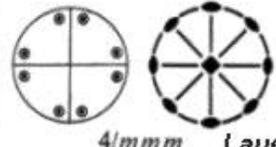
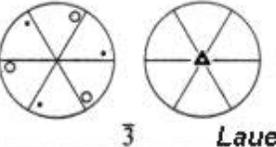
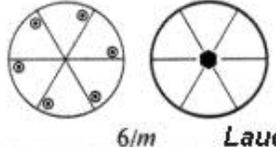
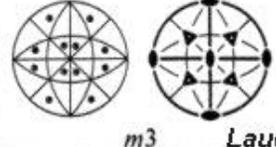
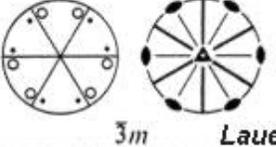
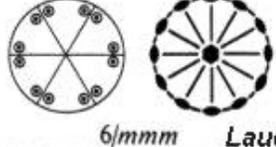
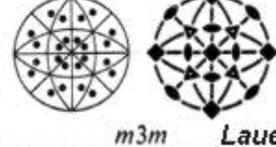
Aquellas propiedades físicas direccionales que tiene el mismo valor en la dirección $[hkl]$ y $[\bar{h}\bar{k}\bar{l}]$ se llaman centrosimétricas. Para estas propiedades, los cristales se comportan como si tuvieran centro de simetría, tanto si su grupo puntual lo contiene o no. En estos casos se utilizan los llamados grupos de Laue, que resultan de añadir un centro de simetría al grupo puntual del cristal y por tanto los 32 grupos de simetría puntual quedan reducidos a 11 grupos *centrosimétricos o de Laue*.

Como se mostrará más adelante, el fenómeno de difracción normalmente produce un patrón de difracción centrosimétrico independientemente de si el cristal que originó ese patrón posee un centro de inversión o no. Como consecuencia de ello, la simetría mostrada normalmente por los patrones de difracción corresponde a uno de los 11 grupos de Laue.

El hecho de que la difracción generalmente introduce un centro de inversión en el patrón observado experimentalmente, imposibilita determinar la presencia o ausencia de un centro de simetría a partir del patrón obtenido.

La Tabla II.3 se relaciona los grupos puntuales y los correspondientes centrosimétricos “grupos de Laue”.

Tabla II.3. Grupos de Laue [36]

| | | |
|--|--|--|
| Triclinic  1 <i>Laue</i> | Monoclinic (1st setting)  2/m <i>Laue</i> | Tetragonal  4/m <i>Laue</i> |
| Monoclinic (2nd setting)  2/m <i>Laue</i> | Orthorhombic  mmm <i>Laue</i> |  4/mmm <i>Laue</i> |
| Trigonal  $\bar{3}$ <i>Laue</i> | Hexagonal  6/m <i>Laue</i> | Cubic  m3 <i>Laue</i> |
|  $\bar{3}m$ <i>Laue</i> |  6/mmm <i>Laue</i> |  m3m <i>Laue</i> |

10. Grupos espaciales

Hasta ahora hemos considerado la simetría puntual que puede exhibir un cristal y en general cualquier objeto; a fin de extender los conceptos de simetría al estudio del arreglo idealmente infinito de átomos o grupos de átomos en un cristal, resulta necesario combinar los elementos de simetría de los grupos puntuales con el mecanismo de repetición trasnacional introducido por las redes de Bravais. De esta combinación surgen elementos de simetrías adicionales, planos de deslizamiento y ejes helicoidales o de tornillo, los cuales contienen una componen trasnacional.

En el caso del espacio bidimensional, la combinación de 10 grupos puntuales con los 5 tipos de redes posibles, origina 17 grupos espaciales bidimensionales o grupos planos. En tres dimensiones, la combinación de los 32 grupos puntuales con las 14 redes de Bravais, resulta en 230 grupos espaciales.

El ordenamiento tridimensional de largo alcance de los átomos en los cristales da lugar al fenómeno de interferencia. Por tanto, es posible estudiarlos con un haz de rayos-X o electrones.

www.bdigital.ula.ve

CAPÍTULO III

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Los numerosos descubrimientos han hecho posible que el ser humano logre ver más allá de sus capacidades, observando tanto aquellos objetos que están muy lejanos, como también los que por su reducido tamaño, se escapan de la capacidad del ojo humano para formar una imagen de los mismos. Los hallazgos en el campo de la física y sobre todo en una de sus ramas, la óptica, que estudia la naturaleza de la luz, sus características y sus manifestaciones, han permitido comprender el comportamiento de la misma, su interacción con la materia y notablemente su rol en la formación de imágenes.

Los microscopios de luz han sido utilizados en el pasado por su relativa facilidad de uso. Sin embargo, la resolución máxima de un microscopio óptico moderno es de aproximadamente $0.2\mu\text{m}$ en el rango de longitudes de onda de la luz visible ($4000\text{-}8000\text{ \AA}$). El poder de resolución de un microscopio depende de ciertos factores inherentes a las lentes y a la iluminación empleada. El haber podido manipular estas variables ha permitido el diseño de instrumentos con mayor capacidad de aumento y de contraste, tales como el microscopio electrónico y otros tipos de microscopios especializados.

El microscopio electrónico se desarrolló a principios de los años 30, siendo utilizado tanto en materiales biológicos como no biológicos. La radiación incidente está constituida por electrones de alta energía. De tal forma, un electrón puede adquirir gran velocidad en la columna del microscopio electrónico al ser acelerado por una diferencia de potencial, obteniendo longitudes de onda mucho más pequeñas que la de la luz visible. La longitud de onda del electrón viene expresada por la siguiente ecuación:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2meU}}$$

Donde h es la constante de Planck, v la velocidad del electrón, m y e son la masa relativista y la carga del electrón y U es el potencial de aceleración dado en voltios.

Por tanto, el poder de resolución en un microscopio electrónico es de órdenes de magnitud mayor que la proveniente de un microscopio de luz. Hoy en día, la resolución de un microscopio electrónico es de aproximadamente $0.5 - 2\text{ \AA}$.

En el campo de la microscopía electrónica se destacan las técnicas específicas de microscopía electrónica de transmisión (MET) y microscopía electrónica de barrido (MEB) que si bien tienen un mismo fundamento basado en el mismo tipo de fuente de iluminación (electrones), la información que nos dan sobre la muestra es diferente. Estos aparatos combinan la posibilidad de obtener imágenes con una resolución mayor, que las obtenidas en un microscopio óptico, con el análisis químico de pequeñas áreas

del material, es debido a esto que se ha incrementado el campo de aplicación de esta técnica en los últimos años.

1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El *Microscopio Electrónico de Barrido*, conocido por sus siglas en inglés SEM, es uno de los instrumentos más versátiles para el estudio y análisis de la morfología superficial de los materiales, proporcionando imágenes tridimensionales de alta resolución. En la figura 3.1 se muestra el diagrama de un microscopio electrónico de barrido y sus componentes.



Figura 3.1. Componentes fundamentales de un Microscopio Electrónico de Barrido [37]

El SEM consta esencialmente de las siguientes partes:

- Una unidad optoelectrónica, que genera un haz que se desplaza sobre la muestra.
- Un portamuestras, con distintos grados de movimiento para dar una mejor manipulación de la muestra bajo observación.
- Un sistema de visualización de las imágenes.
- Un sistema de vacío, un sistema de refrigeración y un sistema de suministro eléctrico.

- Un sistema de registro fotográfico.
- Un sistema de detección de las señales que se originan en la muestra, seguida de un sistema de amplificación adecuado.

Unidad optoelectrónica

Esta unidad incluye un cañón electrónico, un sistema de lentes electromagnéticas y un sistema de barrido, quienes producen el haz de electrones primarios finamente colimado que se “barre” sobre la muestra.

Cañón de electrones

En el caso particular de los microscopios electrónicos, el cañón de electrones es un dispositivo que genera y acelera los electrones que sirven como “fuente de iluminación” para la observación de las muestras. El desempeño del cañón de electrones está determinado por la cantidad de corriente estable que este produce, y del tamaño del *crossover* del haz.

El **cañón de electrones** está formado por un filamento, comúnmente de Tungsteno o de Hexaboruro de Lantano (LaB_6); dicho filamento es calentado hasta conseguir que los electrones superficiales adquieran la energía necesaria para liberarse (vencer la función trabajo ϕ), éstos se aceleran rápidamente puesto que son atraídos hacia el ánodo, que cuenta con una carga positiva. Los electrones son emitidos en todas las direcciones alrededor del filamento caliente, así que se necesita una manera de localizar la emisión a un solo lugar, esto se logra rodeando el filamento con un dispositivo especialmente diseñado para tal fin y conocido como cilindro de Wehnelt cargado negativamente, tal y como se ilustra en la figura 3.2. El cilindro de Wehnelt al tener un voltaje negativo con respecto al filamento, produce un campo electrostático repulsivo que condensa la nube de electrones primarios producidos a partir del filamento. De esta forma concentramos el haz de electrones generado una vez que atraviesa el cilindro de Wehnelt. El ánodo que también cuenta con un orificio permite el paso de algunos electrones. Gracias a ello, se forman un haz bien definido que sale del sistema y continúa su viaje por la columna del microscopio. Este tipo de emisión se conoce como **emisión termoiónica**, debido al calentamiento del filamento. Controlando el voltaje aplicado al cilindro de Wehnelt podemos controlar el flujo de electrones que se dirige hacia la muestra.

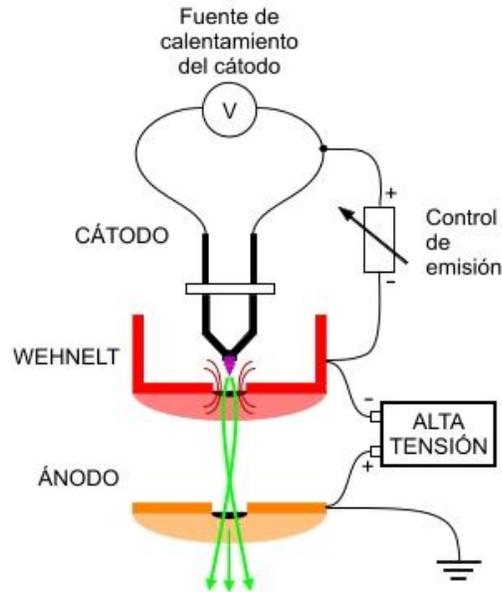


Figura 3.2. Diagrama de un cañón de electrones [38]

Existen otro tipo de cañones conocidos como **Emisión de Campo (FEG)**. Los FEG son mucho más complejos que los cañones termoiónicos. En este caso el cátodo (filamento de W con una punta muy delgada en el orden de pocos Å) se acopla a dos ánodos (ver figura 3.3). El ánodo 1 se encarga de producir el denominado “voltaje de extracción”. Al ubicarse a una distancia muy cercana del filamento su potencial de varios kV genera un intenso campo eléctrico que provoca la extracción de los electrones mediante el efecto túnel. El ánodo 2 acelera los electrones a 100kV o más, a través del potencial aplicado, proporcionando un haz de mayor brillo que en el caso obtenido por emisión termoiónica. Sin embargo, para este tipo de filamento es necesario que la columna del microscopio electrónico opere en condiciones de ultra alto vacío.

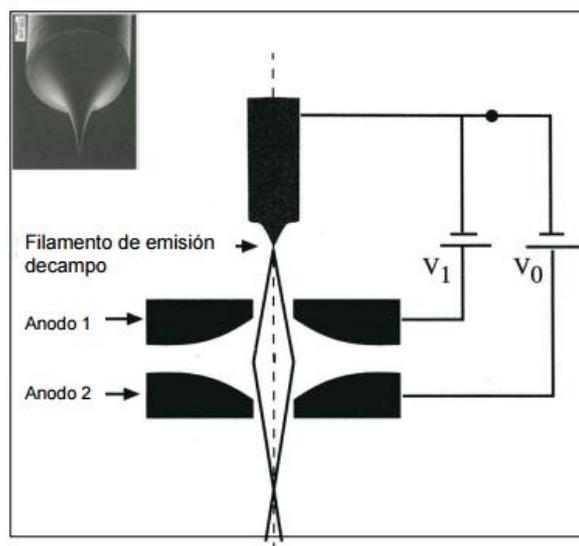


Figura 3.3. Esquema de un cañón de emisión de campo [39]

En la tabla III.1 se muestra un resumen de las características de cada uno de los tres filamentos que conforman los dos tipos de cañones de electrones usados en microscopía electrónica. El primer tipo basado en el efecto termoiónico y en donde existen dos diseños: el que utiliza filamento de tungsteno y que se usa un cristal de hexaboruro de lantano (LaB₆). El segundo tipo se fundamenta en el efecto de emisión de campo (FEGs). Estas características se han de tener en cuenta dependiendo de la aplicación requerida.

Tabla III.1. Características de las tres principales fuentes operando a 100kV

| Características | Unidades | Emisión Termoiónica (W) | Emisión Termoiónica (LaB ₆) | Emisión de Campo (W) |
|------------------------|----------------------|-------------------------|---|----------------------|
| Función Trabajo ϕ | eV | 4.5 | 2.4 | 4.5 |
| Temperatura | K | 2700 | 1700 | 300 |
| Densidad de corriente | A/m ² | 5x10 ⁴ | 10 ⁶ | 10 ¹⁰ |
| Tamaño de crossover | μm | 50 | 10 | <0.01 |
| Brillo | A/m ² /sr | 10 ⁹ | 5x10 ¹⁰ | 10 ¹³ |
| Energía esparcida | eV | 3 | 1.5 | 0.3 |
| Vacío | Torr | 10 ⁻⁴ | 10 ⁻⁶ | 10 ⁻¹⁰ |
| Tiempo de vida | hr. | 100 | 500 | >1000 |

Sistemas de lentes electromagnéticas

Una vez que el haz de electrones pasa a través del ánodo este sale en forma divergente por lo que debe ser reorientado, es por ello que el microscopio electrónico emplea un sistema de lentes electromagnéticas para desviar el haz de electrones y disminuir el diámetro de este aproximadamente de 10- 50 μm , a valores comprendidos entre 5-200 nm al incidir sobre la muestra.

Las lentes electromagnéticas son electroimanes que están formados por un solenoide o bobina muy bien comprimida, constituida por un material conductor, por el cual pasa una corriente eléctrica constante. El solenoide está alojado dentro de un contenedor de metal en forma de anillo, el cual posee una hendidura o ranura en su cara interna, tal y como se muestra en la Figura 3.4. El haz de electrones es concentrado por las lentes electromagnéticas, las cuales crean un campo magnético rotacional y simétrico que actúa sobre el mismo desviándolo y produciendo una disminución de su diámetro hasta hacerse casi puntual, enfocando el haz de electrones en un punto de la superficie de la muestra. La magnificación de estos

lentes esta controlada por la intensidad de corriente, y la variacion de dicha corriente permite variar la distancia focal de la lente.

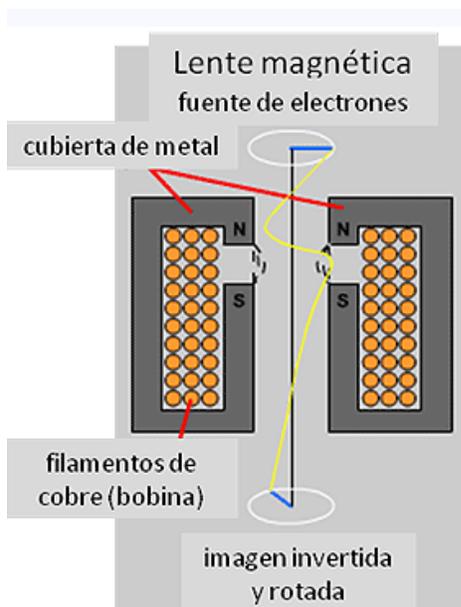


Figura 3.4. Corte longitudinal de una lente electromagnética. Bobina de metal está aislada en una cubierta de metal que posee una ranura en la cara interna (N-S). En la parte superior, la línea azul representa el objeto y en la parte inferior, la imagen del mismo obtenida por la lente, en amarillo se muestra el trayecto de los electrones [40].

Sistema de Barrido

Este sistema consiste en un campo de deflexión, que puede ser electrostático o electromagnético, y que produce el desplazamiento del haz electrónico sobre la superficie de la muestra.

El haz de electrones se mueve en líneas rectas superpuestas, barriendo la superficie de la muestra en un área rectangular. La misma señal que se aplica a las bobinas deflectoras, se utiliza para barrer en forma sincronizada el haz del tubo de rayos catódicos, produciéndose así una correspondencia punto a punto, entre la superficie de la muestra, que es barrida por el haz de electrones y la pantalla donde se observa la imagen. Este sistema es similar al de la televisión, pero con velocidades de barrido más bajas.

Cámara portamuestra

La cámara portamuestras está situada en la base de la columna del microscopio y en línea con el haz electrónico. La pieza o platina que sostiene la muestra permite varios movimientos, entre estos tenemos: el desplazamiento en coordenadas rectangulares (ejes X e Y) en un plano a lo largo de la superficie observada de la muestra, movimientos de rotación sobre el propio plano de la muestra (en $\pm 180^\circ$) y

movimientos de inclinación en el plano horizontal entre (-5 y +45°). De esta manera se logra inclinar la muestra, tomando como eje cualquier punto que se está observando.

Sistema de visualización de imágenes

Para formar una imagen en el microscopio electrónico es necesario muestrear un gran número de puntos sobre un área, por tanto, el haz de electrones es movido sistemáticamente punto por punto, a lo largo de una línea, y la señal emitida es recogida después de completado una línea. El haz se mueve rápidamente para volver al inicio y entonces baja una línea antes de repetir su trayectoria.

La variación de la señal es generada por diferencias topográficas y puede estar provocada por causas como distinta composición de la muestra o distinta orientación respecto al eje óptico.

Las imágenes se proyectan en un tubo de rayos catódicos de alta resolución, que funcionan en sincronización con el barrido electrónico de la muestra. Al modular la intensidad del tubo de rayos catódicos con la señal eléctrica dada por los detectores, se obtiene en la pantalla la imagen de la muestra. Es decir, en la pantalla se describe la variación de un tipo dado de emisión producida por la superficie de la muestra barrida (los denominados electrones secundarios, que serán explicados más adelante) por efecto del haz primario.

El aumento obtenido en una imagen es la proporción entre el tamaño de la imagen observada al microscopio y el tamaño real del objeto. El aumento total puede calcularse como el producto de aumento del ocular por el aumento del objetivo.

El *aumento* de la imagen (A) en un microscopio electrónico de barrido, es la relación entre el área barrida sobre la muestra (Am) y el área de la pantalla de tubo de rayos catódicos TRC (Atrc) y puede expresarse como:

$$A = A_{trc}/A_m$$

Esta relación indica que a menor área barrida sobre la muestra, el aumento obtenido es mayor. El SEM permite un rango de aumentos que va desde 15 a 300.000 veces, dependiendo del SEM, la naturaleza y la forma del material examinado.

Sistema de vacío

Todo equipo de microscopía electrónica, tanto SEM como TEM, debe contar con un sistema de vacío – entendiendo como vacío toda presión que se encuentra por debajo de la atmosférica - por las siguientes razones:

Para permitir el desplazamiento de electrones. el vacío permite que el camino libre medio – la distancia entre dos colisiones sucesivas – se incremente por lo que se trata de minimizar la presencia de moléculas de gas (aire u otro) de tal manera de garantizar que el haz no sea desviado desde el cañón hasta que interaccione con la muestra.

Para evitar descargas de alta tensión en el cañón electrónico. Cualquier molécula de gas presente entre el filamento y la placa anódica se convierte en un ion positivo al ser bombardeado por los electrones. Esto produciría una descarga eléctrica entre el filamento y el ánodo, lo que impediría la formación de un haz estable de electrones, además de interferir en el contraste de la imagen.

Para evitar contaminación del espécimen y de las aberturas. El vacío minimiza los gases residuales que al condensarse contaminan la muestra y las aberturas de las lentes ubicadas a lo largo del eje óptico del microscopio.

Para incrementar la vida útil del filamento. A bajo vacío, la vida del filamento se reduce significativamente por oxidación del filamento. La oxidación del filamento implica su destrucción.

Es difícil crear un alto vacío en una sola etapa. Por lo tanto, se utiliza un sistema donde se emplean diferentes tipos de bombas: bombas mecánicas o rotatorias, bombas de difusión, bombas termoiónicas, turbomoleculares, etc., en serie. Esto es factible gracias a una serie de válvulas electromagnéticas de distribución. En una primera etapa se crea un pre-vacío de $\sim 10^{-1}$ a 10^{-3} Torr, que se obtiene con una bomba mecánica, de gran capacidad pero de bajo rendimiento. En la segunda etapa, se obtiene un alto vacío de aproximadamente 10^{-6} Torr, por medio de una bomba difusora que funciona con aceite. Las bombas difusoras deben funcionar continuamente mientras el microscopio está trabajando, por las pequeñas fugas de aire que puedan existir, y porque constantemente se producen gases que conviene eliminar ininterrumpidamente.

En la tabla III.2 expuesta a continuación, pueden apreciarse las diferencias entre las distintas clases de vacío y su influencia en la trayectoria de los electrones.

Tabla III.2. Distintas clases de vacío en relación con la trayectoria de los electrones

| Tipo de bomba | Presión Atmosférica | Bomba rotatoria | Bomba difusora | Bomba iónica |
|-----------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Presión (Torr) | 750 | $7,50 \times 10^{-3}$ | $7,50 \times 10^{-6}$ | $7,50 \times 10^{-9}$ |
| Moléculas por cm^3 | $2,5 \times 10^{19}$ | $2,5 \times 10^{14}$ | $2,5 \times 10^{11}$ | $2,5 \times 10^7$ |
| Camino libre medio | 90 nm | 9 mm | 9 m | 9 km |

Por muy bueno que sea el sistema de bombas utilizado, es imposible obtener un vacío absoluto, ya que siempre existe gas residual. A temperatura ambiente y presión atmosférica existen alrededor de 3×10^{19} moléculas por cm^3 . Es decir, se extraen millones de moléculas por cm^3 .

Sistema de refrigeración

Este sistema permite enfriar tanto las bombas difusoras (que generan considerable cantidad de calor), como las propias lentes, que también se calientan cuando pasa a través de ellas una corriente eléctrica.

INTERACCIÓN DEL HAZ DE ELECTRONES CON LA MUESTRA

Una vez que el haz de electrones incide sobre la superficie de la muestra se generan una serie de señales (ver Figura 3.5). Los electrones pueden ser reflejados, absorbidos, se puede emitir electrones secundarios, producir calor, fotones, rayos-X e inclusive si la muestra es lo suficientemente delgada los electrones pueden ser transmitidos. Es importante señalar que esta última posibilidad no existe en la microscopía electrónica de barrido por usarse muestras gruesas o “bulk” como se le suelen llamar. Sin embargo, los electrones transmitidos son la esencia del otro gran bloque de la microscopía electrónica, la de transmisión. Estas señales son registradas con detectores adecuados, que permiten convertir la radiación proveniente de la muestra en una señal eléctrica.

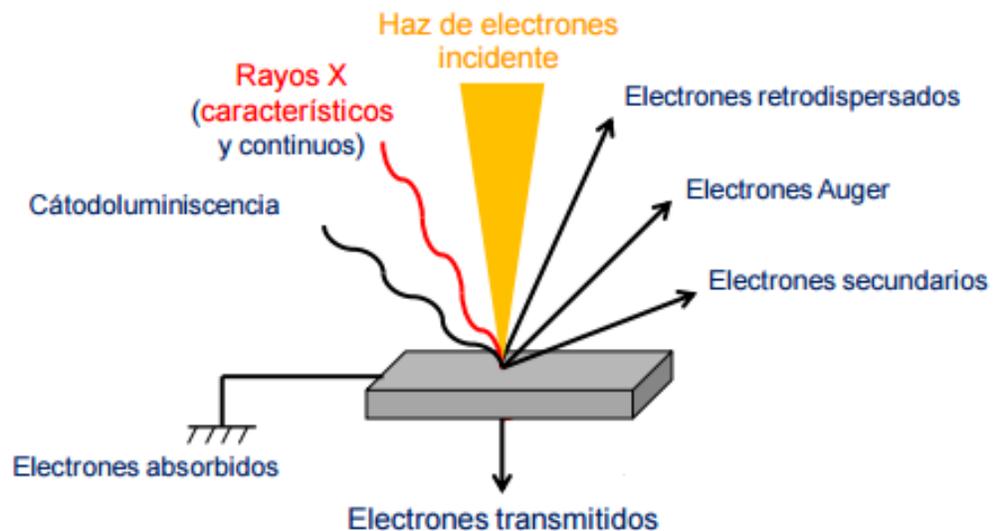


Figura 3.5. Señales generadas mediante la interacción del haz de electrones con la superficie de la muestra [41]

Los electrones que atraviesan la muestra se denominan electrones primarios. Gran parte de ellos modifican su trayectoria sin cambiar su energía (interacción elástica) y otros electrones sufren cambios

en ella (interacciones inelásticas). La interacción del haz primario con los electrones de la muestra produce diferentes fenómenos:

- Electrones que se desprenden del átomo y son emitidos como electrones libres, se denominan *electrones secundarios*.
- Una porción de los electrones primarios sufren una desviación de su trayectoria inicial siendo reflejados en ángulos próximos a 180° y perdiendo muy poco de su energía (en lo que se consideran colisiones elásticas). Estos electrones reflejados se denominan *electrones retrodispersados*.
- En lugar de desprenderse de la muestra los electrones excitados saltan a un nivel energético superior y vuelven a su estado de energía estable, emitiendo la diferencia de energía en forma de rayos-X, luz visible o *electrones de Auger*.

La figura 3.6 representa el volumen de interacción de cada una de las señales generadas debido a la interacción haz/muestra conocida como “pera de interacción”

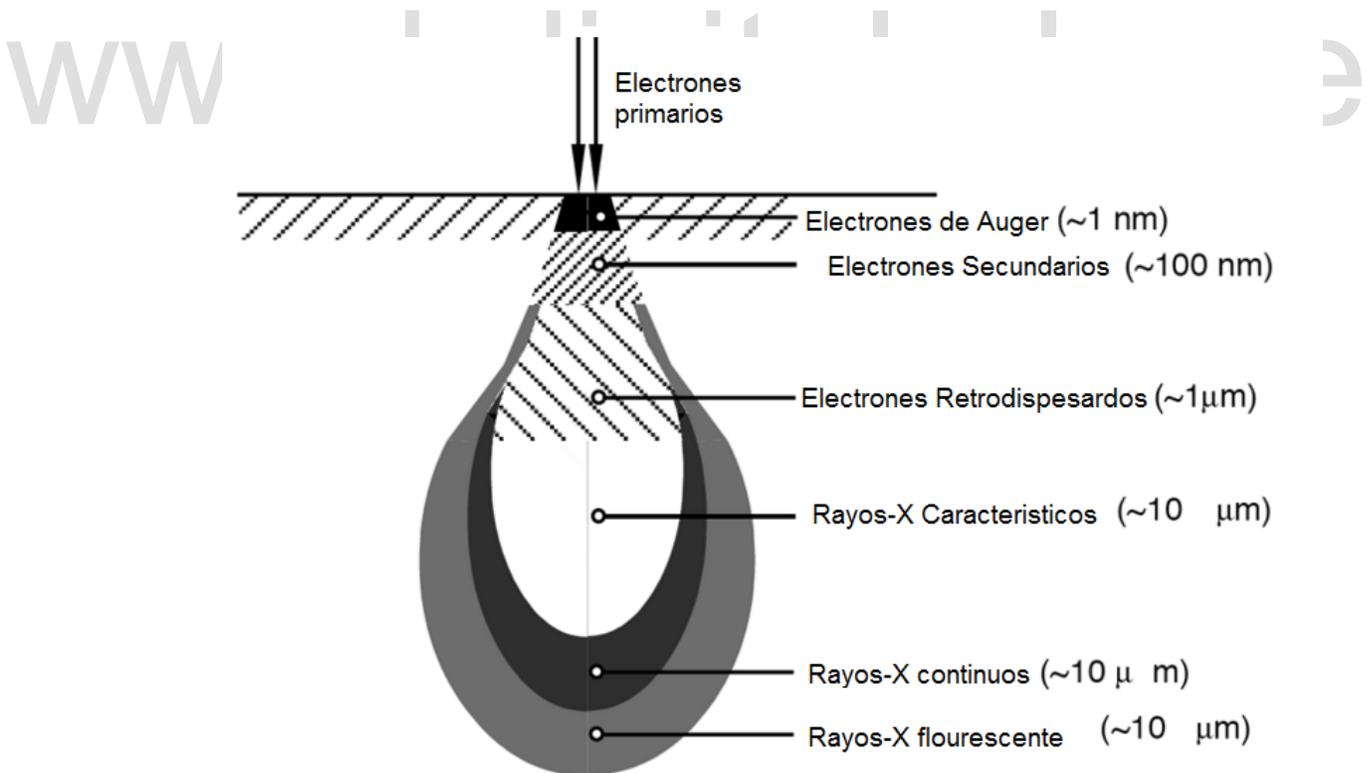


Figura 3.6. Volumen de interacción de las señales generadas [42]

A continuación se describirán algunas de las interacciones más frecuentes:

Electrones secundarios:

Los electrones secundarios se definen como los electrones emitidos por una muestra con una energía menor a 50 eV. Resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra debido a la colisión con el haz incidente; como son electrones de baja energía sólo los que están muy próximos a la superficie tienen alguna probabilidad de escapar de la muestra y llegar al detector. La señal de electrones secundarios se emplea normalmente para formar imágenes de la superficie de la muestra.

Detector de Electrones Secundarios

El detector comúnmente más usado en la dispersión de electrones en microscopía electrónica es el detector Everhart- Thornley ilustrado en la Figura 3.7., se sitúa lateralmente al eje óptico, de tal manera que la muestra pueda ser inclinada en su dirección, operando de la siguiente manera: un electrón es atraído por la caja de Faraday que se encuentra en un potencial positivo, luego es acelerado incidiendo en el centellador, que convierte el número de incidencias de electrones en un número proporcional de fotones que son detectados por un fotomultiplicador, luego la señal es amplificada y convertida en pulsos eléctricos que producen la imagen.

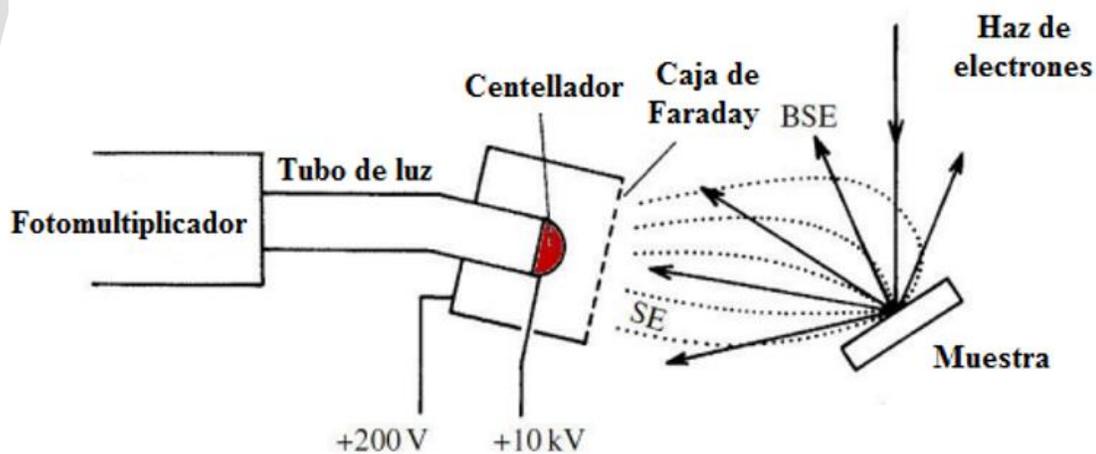


Figura 3.7. Esquema de funcionamiento de un detector de electrones secundarios del tipo Everhart-Thornley [43]

Electrones dispersados elásticamente:

Cuando un electrón del haz pasa cerca de un átomo, las interacciones que se producen afectan a la dirección de la trayectoria inicial del electrón. El ángulo de desviación varía entre 0° y 180°, dependiendo de la energía del haz y de la cercanía de su trayectoria al átomo. Los electrones que son desviados a

ángulos mayores a 90° reemergen de la superficie de la muestra con una energía mayor a 50eV . Este tipo de dispersión es más frecuente en especies con un alto número atómico. Por lo tanto, en las imágenes obtenidas con este tipo de emisión se distinguen las fases de un material de diferente composición química, donde las zonas con menor número atómico (Z) se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor número atómico. Estos electrones reciben el nombre abreviado de **BSE** derivado de su nombre en inglés “Back Scattered Electrons”, generalmente se les denomina *electrones retrodispersados*.

Detector de electrones retrodispersados

El detector BSE cuenta con un dispositivo que permite ubicarlo al momento del análisis debajo de la pieza polar de la última lente condensadora (usualmente llamada lente objetiva), como se muestra en la Figura 3.8. El detector consiste en un diodo con un conductor fino de oro a través de la superficie frontal. Cuando un electrón de alta energía incide en esta placa, se crean pares electrón-hueco que producen una corriente de inducción proporcional a la energía del electrón incidente. La corriente creada es pequeña, pero suficiente para ser amplificada y visualizada. Este detector es insensible a los electrones de baja energía como los electrones secundarios (SE). Como el efecto de los electrones BSE depende de la masa atómica de las partículas que constituyen la muestra, la corriente inducida produce en la pantalla visualización de imágenes con modulación de brillos dependiendo de la composición, proporcionando información sobre composición y/o topografía.

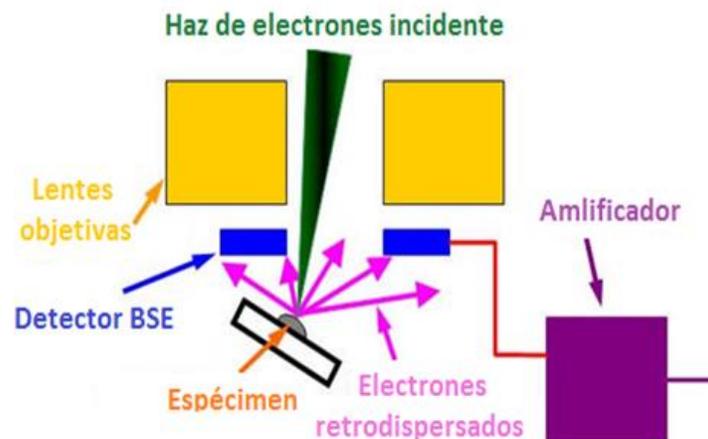


Figura 3.8. Esquema de funcionamiento de un detector de electrones retrodispersados [44]

Señal de rayos-X:

La emisión de rayos-X, permite identificar los elementos presentes en la muestra y establecer su concentración. Se producen dos tipos de señales de rayos-X. Una denominada rayos-X blanco o continua,

que se produce cuando un electrón del haz incidente puede penetrar completamente en un átomo de la muestra e interactuar inelásticamente con el núcleo; si el electrón es desacelerado por el campo eléctrico del núcleo, emitirá un rayo-X, como la desaceleración dependerá de la fuerza de la interacción, el rayo-X emitido puede tener un amplio rango de energía. Por tanto, esta radiación se denomina continua o blanca, pues está formada igual que ocurre con la luz blanca por muchas longitudes de onda.

Los rayos-X característicos se generan cuando el haz de electrones que bombardea la superficie de la muestra posee suficiente energía cinética para producir la ionización de los átomos presentes; es decir, arrancar un electrón de las capas internas de un átomo, generando una vacante en la estructura electrónica, dejando al átomo en un estado excitado de alta energía. Uno de los electrones en niveles superiores cae inmediatamente en la vacante generada, emitiendo un fotón de rayos-X característico del átomo del que procede. La energía del fotón de rayos-X emitido es igual a la diferencia energética entre el estado de energía superior y el de energía inferior. Este proceso se produce sucesivamente hasta que un electrón libre ocupa la última vacante del electrón de valencia, de modo que finalmente el átomo regresa a su estado de energía mínima.

La nomenclatura utilizada es la clásica para estos niveles energéticos. La capa K es la más próxima al núcleo donde se genera la primera vacante, los electrones de las capas siguientes, pueden caer a ella emitiendo un fotón, denominado K con subíndices α , β , etc., dependiendo de que el electrón proceda de la capa L, M, etc. Además dado que a partir de la capa L existen distintos subniveles, dependiendo de cuál sea el subnivel de procedencia del electrón se le denominara $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, etc., como se observa en la Fig. 3.9. La señal producida en el espectrómetro por las emisiones de energía tipo K, son las más energéticas. Si la capa de destino es la L, las energías emitidas serán $L\alpha_1$, $L\alpha_2$, $L\beta$.

Al tener las capas distinto nivel energético, las señales estarán ordenadas de mayor a menor: K, L, M; y siempre los subíndices β serán de mayor energía que los α .

La probabilidad de que una transición ocurra, determina la intensidad de la transmisión y para un electrón concreto, es mayor cuanto menor es la diferencia energética entre las capas que ocurre. Así, los tránsitos α son más probables que los β y por eso las emisiones se observan en el espectro como bandas más altas. Esto trae como consecuencia que para diferenciar un determinado elemento o la distinción entre dos elementos, debe considerarse que los picos β no pueden aparecer en el espectro a no ser que aparezcan los α .

La escala de energía asociada a cada capa depende del número atómico de cada elemento. Así para provocar una vacante en la capa K es necesario aportar mayor energía cuanto menor sea el número atómico. Las líneas K, emitidas por un elemento ligero, tendrán menor energía que las emitidas por uno pesado. Todas estas circunstancias determinan un modelo de emisión para cada elemento químico, a partir del cual, puede ser totalmente identificado. Hay que tener en cuenta que para provocar la emisión de un electrón desde una capa, es necesario que electrón incidente tenga menos energía de ionización correspondiente a dicha capa; por ello, la elección de la aceleración de voltaje es un condicionante para la excitación de distintos niveles.

Las limitaciones que presenta la utilización de un alto voltaje de aceleración, puede impedir la excitación de las series más energéticas del elemento más pesados, los cuales sólo podrán ser identificado a partir de las series $L\alpha, \beta$ o $M\alpha$.

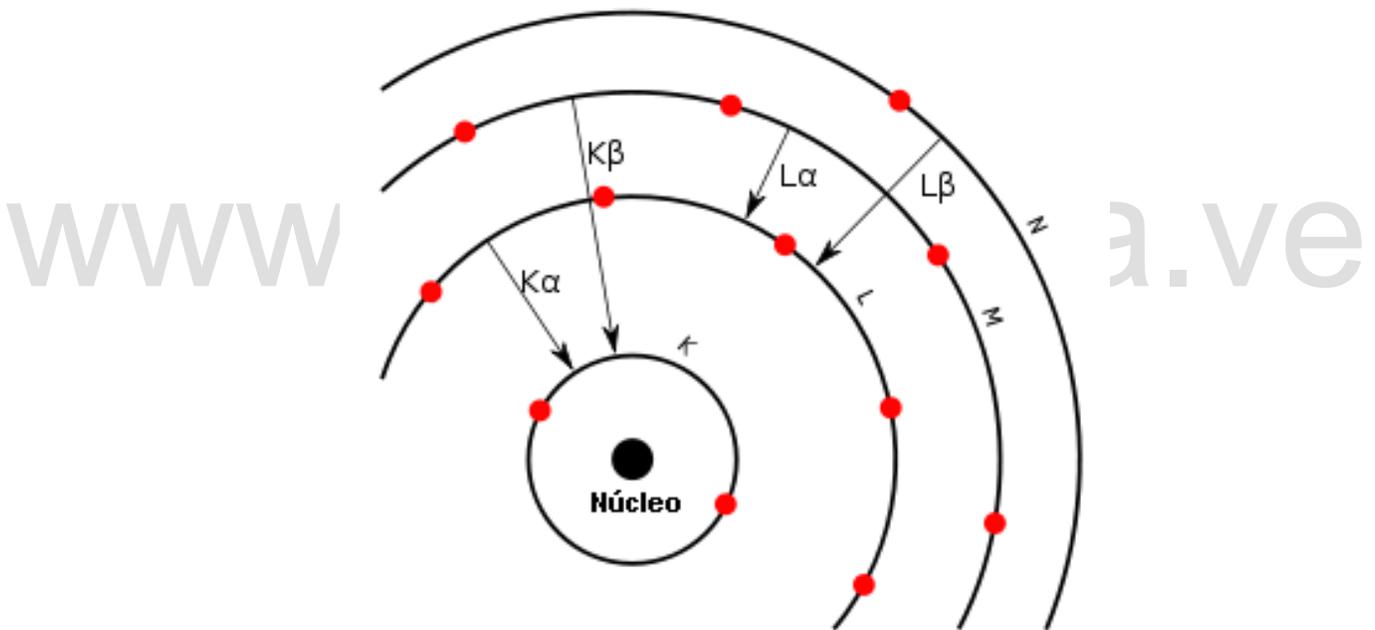


Figura 3.9. Líneas de rayos-X característicos [45]

Detector de rayos-X

El detector de rayos-X, es básicamente un espectrómetro que discrimina distintos niveles de energía electromagnética emitidos por la muestra en ese rango. La radiación X puede detectarse como una energía llamada espectroscopía por dispersión de energía (EDS) o a través de la llamada espectroscopía por dispersión de la longitud de onda (WDS) dando lugar a distintos sistemas de detección.

Espectrómetro dispersor de longitud de onda (WDS)

Es usado para análisis cuantitativos, y consta de un monocrómetro y un detector. El monocrómetro es un cristal que dispersa los rayos-X según la ley de reflexión de Bragg. Estos cristales cubren todas las longitudes de onda de rayos-X generadas por los elementos del $Z=5$ (Be) al $Z=92$ (U).

Espectrómetro dispersor de energía (EDS)

El esquema de este detector se muestra en la figura 3.10. Consiste en un detector de estado sólido cuyo componente principal es un cristal semiconductor C, generalmente de Silicio. El cristal de Silicio que va dopado con cantidades determinadas de Litio, que lo divide en una zona p y otra n, formándose un diodo p-i-n con las propiedades electrónicas deseadas. Por tanto, en el mismo cristal se consiguen tres tipos de semiconductores: tipo p en la zona de baja concentración de litio, un semiconductor intrínseco en la zona intermedia y un semiconductor tipo n en la zona de alta concentración de litio. En los extremos del cristal aparecen finas capas de oro que actúan de conductores, donde se establece una diferencia de potencial.

Todo este proceso se lleva a cabo a temperatura ambiente por la movilidad del litio en presencia de un campo externo. Por esta razón para trabajar con estos detectores es necesario enfriar el cristal hasta una temperatura del nitrógeno líquido.

El principio de funcionamiento de un detector de estado sólido es el siguiente: los fotones de rayos-X de la muestra pasan a través de la ventana, que aísla al detector del ambiente de la cámara de la muestra y llegan al cristal de Si(Li) p-i-n (tipo p, intrínseco, tipo n) que se encuentra enfriado y sometido a un potencial. La absorción de cada fotón de rayos-X individual provoca la expulsión de un fotoelectrón que cede la mayoría de su energía a la formación de pares electrón-hueco. Los electrones son atraídos por el campo aplicado y a la salida forman un pulso de carga, que es convertido en un pulso de potencial en el preamplificador. La señal analógica que corresponde a cada pulso se convierte en una señal digital (ADC) mediante un analizador multicanal (MCA) donde los datos se representan en forma de histograma de intensidad frente a potencial.

La clave para comprender como trabaja un espectrómetro de dispersión de energía es darse cuenta de que cada pulso de potencial es proporcional a la energía del fotón de rayos-X entrante. El papel del ordenador es establecer esta relación y presentarla en una forma comprensible para el operador.

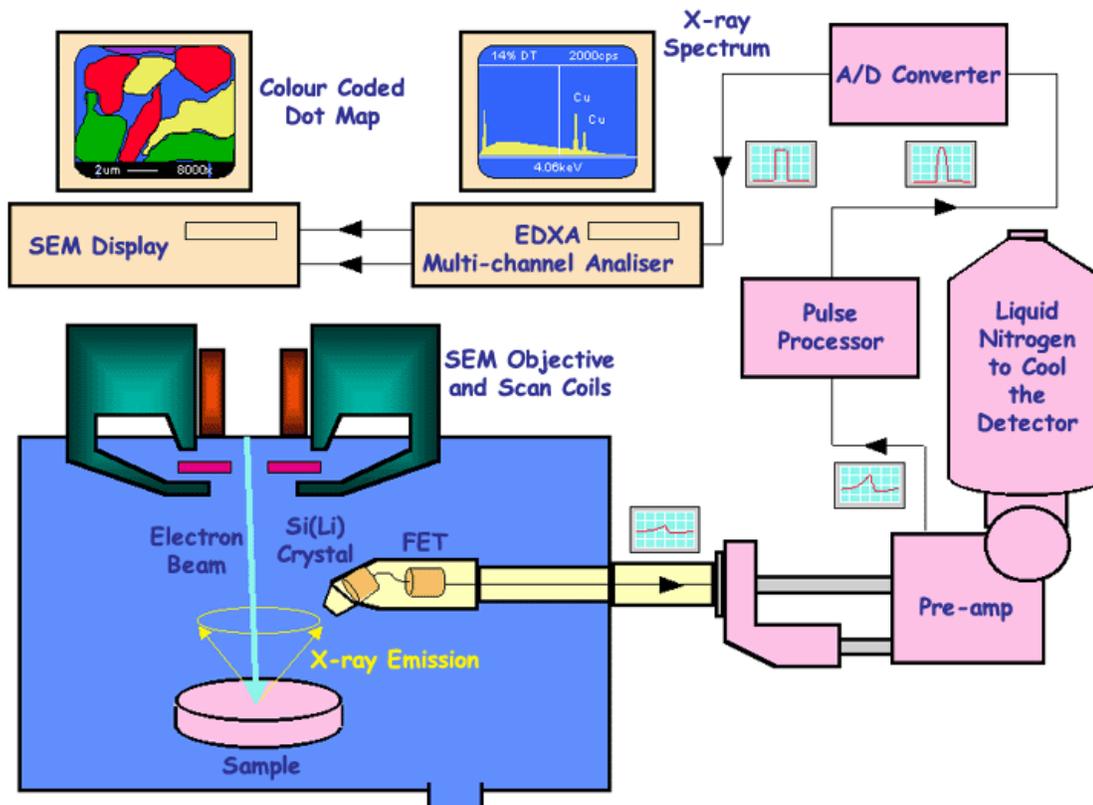


Figura 3.10. Esquema de un detector por dispersor de energía (EDS) [46]

El espectro de rayos-X obtenido contendrá al espectro continuo de rayos-X, originado por la radiación de frenado, al cual se le superpone una serie de picos que se corresponden con las radiaciones características de cada uno de los elementos presentes en la muestra, como se observa en la figura 3.11.

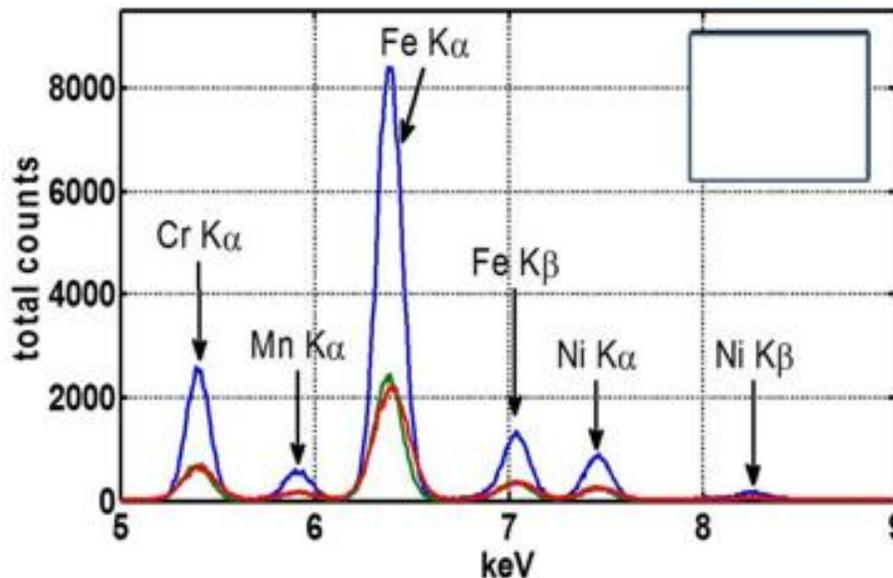


Figura 3.11. Espectro de rayos-X por SEM-EDS [47]

INTENSIDAD DE LOS RAYOS-X CARACTERÍSTICOS

La intensidad detectada de la emisión de rayos-X característicos está influenciada por los siguientes factores:

El número atómico, tanto de un átomo emisor, como en el promedio del número atómico en la muestra masiva. Hay dos parámetros que caracterizan la dependencia con el número atómico del emisor:

- La *sección eficaz de ionización*, que expresa la probabilidad de que se produzca una vacante inicial (una ionización).
- La *producción de fluorescencia*, que es la probabilidad de que una vacante una vez creada produzca rayos-X característicos. Por otra parte, el promedio de número atómico en la muestra masiva afecta a la cantidad de energía perdida en otros procesos de dispersión.

La **absorción**, resultado de la probabilidad de que los rayos-X característicos emitidos, sean absorbidos antes de que salgan de la superficie de la muestra.

La **fluorescencia secundaria**, es un resultado de la mencionada absorción, un ejemplo de esto: rayos-X característicos del átomo A pueden ser absorbidos por un átomo del elemento B, apareciendo una emisión característica de baja energía del segundo elemento. La presencia de los elementos A y B en la muestra hace que aumente la emisión característica del elemento B y disminuya la del elemento A. este es el denominado efecto matriz, que depende de la composición de la muestra y que requiere un tratamiento especial en el análisis cuantitativo.

2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

La técnica de microscopía electrónica de transmisión (MET) se ocupa de la información contenida en aquellos electrones que atraviesan una muestra sólida sobre la que se ha hecho incidir un haz de electrones. La heterogénea distribución de densidad electrónica presente en la muestra provoca en la radiación transmitida la formación de imágenes de interferencia, que adecuadamente interpretadas, revelan sus características morfológicas y estructurales. Este es asimismo el fundamento de la microscopía óptica y el avance que supone la microscopía electrónica respecto a ella es en última instancia una consecuencia de la distinta naturaleza de la radiación que se emplea en cada caso. La microscopía electrónica de transmisión se configura así como una técnica capaz de resolver estructuras a nivel atómico, en las que ha sido posible discernir los átomos e iones que constituyen ciertas redes cristalinas.

En el estudio de la estructura de materiales tecnológicos, la microscopía electrónica de transmisión se considera indispensable como único medio para conocer la relación entre la morfología y la estructura a nivel atómico o molecular de la muestra.

La figura 3.12 se muestra un esquema de los componentes principales del Microscopio Electrónico de Transmisión conocido por sus siglas en inglés como TEM.

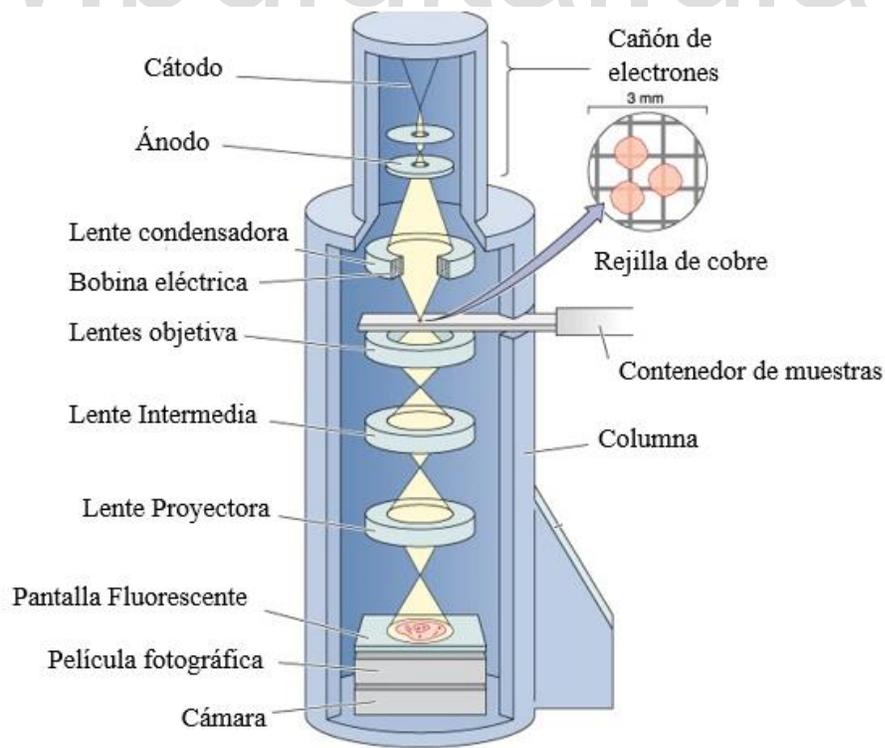


Figura 3.12. Componentes principales de un Microscopio Electrónico de transmisión (TEM) [48]

Al igual que el microscopio electrónico de barrido, el microscopio electrónico de transmisión cuenta con un cañón de electrones para generar un haz de electrones, el cual debe ser energético y suficientemente intenso para que aumente el poder de resolución.

Un sistema de lentes condensadoras para desviar y disminuir el diámetro del haz cuando este incide sobre la muestra.

Un aspecto crítico en la MET es la preparación de la muestra que se desea analizar, las cuales deben ser transparentes a los electrones, es decir, deben tener espesores menores a 200 nm dependiendo del material. En caso de que las muestras sean gruesas deberán ser adelgazadas a ese rango por una combinación de técnicas mecánicas, químicas y de bombardeo iónico.

La muestra frecuentemente se coloca sobre una rejilla metálica de forma de anillo circular de aproximadamente 3mm de diámetro, esta se encuentra ubicada perpendicularmente al eje óptico del microscopio entre la lente condensadora y la lente objetiva.

SISTEMA DE FORMACIÓN DE IMÁGENES

Una vez atravesada la muestra, también en la columna del microscopio, se encuentra el sistema de formación de la imagen, que consta de la lente objetivo, una lente intermedia y dos lentes proyectoras.

La formación de imágenes en un microscopio electrónico de transmisión puede ser interpretada por un diagrama de rayos ópticos con una lente objetiva tal y como se muestra en la figura 3.13.

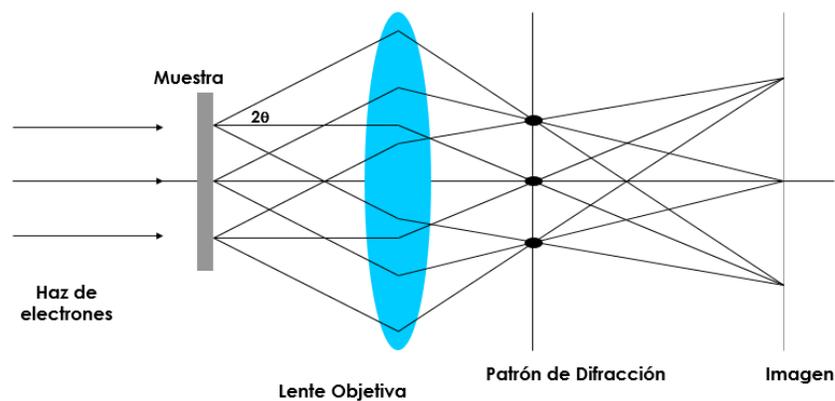


Figura 3.13. Formación de imagen en un TEM [49]

La acción de la lente objetivo da lugar a la formación de dos planos de convergencia de los haces de electrones: el plano focal posterior, donde se genera el patrón de difracción y el plano imagen donde interfieren los haces difractados y el haz transmitido, donde una imagen magnificada puede ser observada.

La lente objetiva se considera la más importante de todo el equipo, puesto que la resolución de la imagen depende fundamentalmente de su calidad y de la buena corrección de sus aberraciones.

En el modo imagen del microscopio electrónico de transmisión, la **lente objetiva** forma una primera imagen de la muestra, real e invertida, que no es más que una distribución espacial de intensidades. Esta sirve de objeto para la **lente intermedia**, cuyas bobinas pueden variar la intensidad dentro de un amplio margen de valores, controlando así la magnificación de la imagen. Este lente permite observar la información que está en el plano imagen o la que está en el plano focal posterior de la lente objetiva, dependiendo del enfoque de la misma.

Finalmente, las **lentes proyectoras** aumentan la imagen producida por la lente intermedia y la proyectan sobre la pantalla fosforescente o sobre la placa fotográfica.

El TEM además cuenta con tres aperturas, las cuales realizan distintas funciones. La apertura de la lente condensadora nos permite obtener un haz electrónico más homogéneo, pues que al no permitir el paso de los electrones que se han desviado bastante del eje óptico, reduce en gran medida la aberración cromática. La apertura colocada después de la lente objetiva es utilizada para permitir el paso de un solo haz, del conjunto de haces difractados, o el haz transmitido. La apertura localizada en el plano-imagen de la lente objetiva se conoce como apertura de área selecta. Como su nombre lo indica, nos permite seleccionar con alta precisión el área de donde proviene el patrón de difracción; es de bastante utilidad en el análisis con varias fases.

El microscopio electrónico de transmisión convencional nos permite obtener diferentes modos de formación de una imagen, bastando para ello la modificación de algunas condiciones instrumentales; proporcionándonos imágenes en el espacio real, tales como imágenes de campo claro (BF), de campo oscuro (BF) y de alta resolución (HRTEM), y patrones de difracción en el espacio recíproco. En la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) la condición es contar con una pieza polar de la lente objetivo de muy alta calidad y un voltaje de al menos 200kV.

IMÁGENES TRANSMISIÓN DE CAMPO CLARO (BF)

Las imágenes de transmisión de Campo Claro (BFTEM- Bright Field Transmission Electron Microscopy) revelan la estructura interna de la muestra y se obtienen seleccionando los electrones que la atraviesan sin desviarse o con una mínima desviación. Esto se logra usando una pequeña apertura objetiva para seleccionar sólo el haz de electrones directamente transmitido, como se observa en el diagrama de formación de imagen de la Figura 3.14. El contraste de las imágenes obtenidas en este caso depende del espesor, la densidad y el peso atómico promedio de las distintas zonas observadas, obteniendo mayor o menor brillo en función de la menor o mayor dificultad que tengan los electrones para atravesar la muestra y que tanto es desviado el haz al interactuar con los átomos de la muestra. La imagen obtenida es similar a una radiografía de la muestra, como se observa en la Figura 3.15, destacando el interior de la muestra en contraposición a la imagen de barrido (SEM) que revela la superficie.

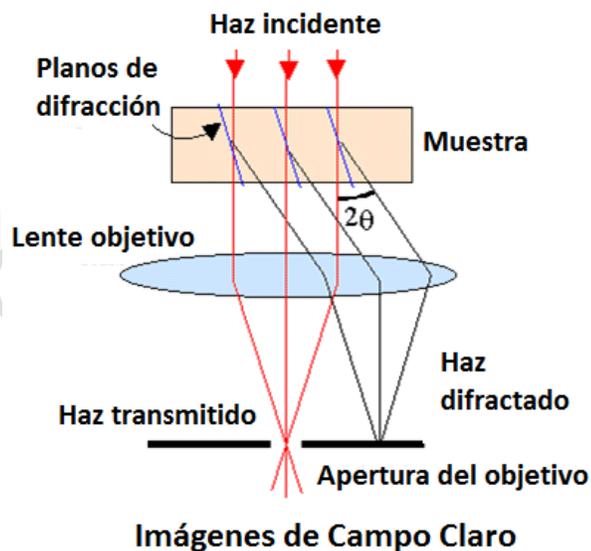


Figura 3.14. Diagrama de formación de imágenes de Campo Claro [50]

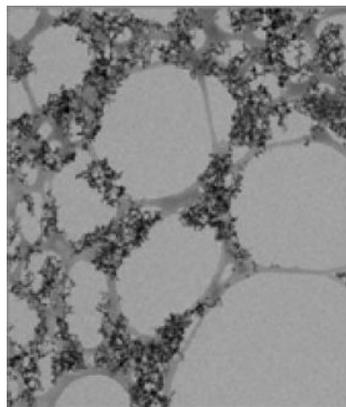


Figura 3.15. Imágenes de las nanopartículas de cobre, Cu, en el modo de campo claro [51]

IMÁGENES DE TRANSMISIÓN DE CAMPO OSCURO (DF)

Para obtener *imágenes de transmisión de Campo Oscuro* (DFTEM, Dark Field Transmission Electron Microscopy) se seleccionan los electrones que son dispersados al atravesar la muestra, bloqueando mediante la apertura del objetivo el haz directo, tal como lo muestra el diagrama representado por la Figura 3.16 (responsable del Campo Claro). En la imagen aparecen como zona brillantes aquellas que dispersan los electrones en el ángulo y dirección que se hayan seleccionado, apareciendo el resto oscuro. Es útil para revelar las partículas cristalinas dentro de materiales amorfos o para mostrar defectos en estructuras cristalinas (dislocaciones, precipitados, etc).

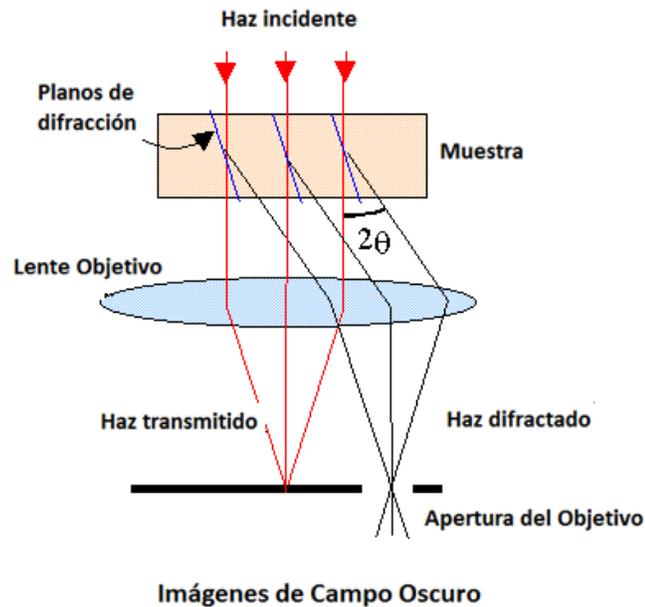


Figura 3.16. Diagrama de formación de una imagen de Campo Oscuro [50]

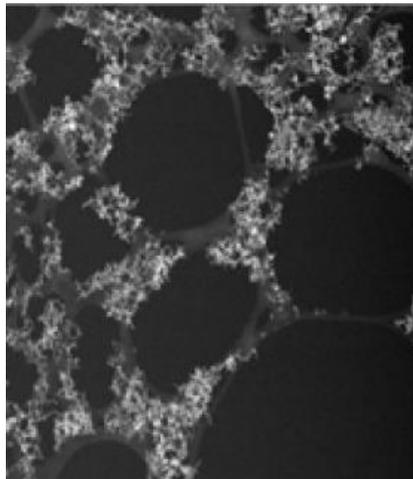


Figura 3.17. Imágenes de las nanopartículas de cobre, Cu, en el modo de campo oscuro [51]

IMÁGENES DE TRANSMISIÓN DE CAMPO OSCURO ANULAR (ADF)

Las imágenes de campo oscuro anular se forman mediante la recopilación de los electrones que fueron dispersados por la muestra con un detector con una geometría particular. En las imágenes de campo oscuro tradicional, una apertura objetiva se coloca en el plano de difracción de manera que solamente recoja los electrones dispersados a través de esa apertura, evitando el haz principal. Por el contrario, en el modo de campo oscuro anular la óptica de distinguir entre los modos de campo oscuro y brillante se coloca más abajo, después de que el haz convergente ha interactuado con la muestra. En consecuencia, los mecanismos de contraste son diferentes entre las imágenes de campo oscuro convencional y campo oscuro anular.

El detector de campo oscuro anular recoge electrones que están más lejos del eje óptico que pueden pasar a través de la apertura objetiva. Esto da una ventaja en término de eficiencia de la señal recogida. Para especies con mayor número atómico, mayor es la intensidad de la dispersión, lo que conduce a una imagen de mayor contraste. La característica más importante de formación de imágenes ADF es que puede ser descrito como incoherente, lo cual tiene muchas ventajas en la resolución atómica de la muestra.

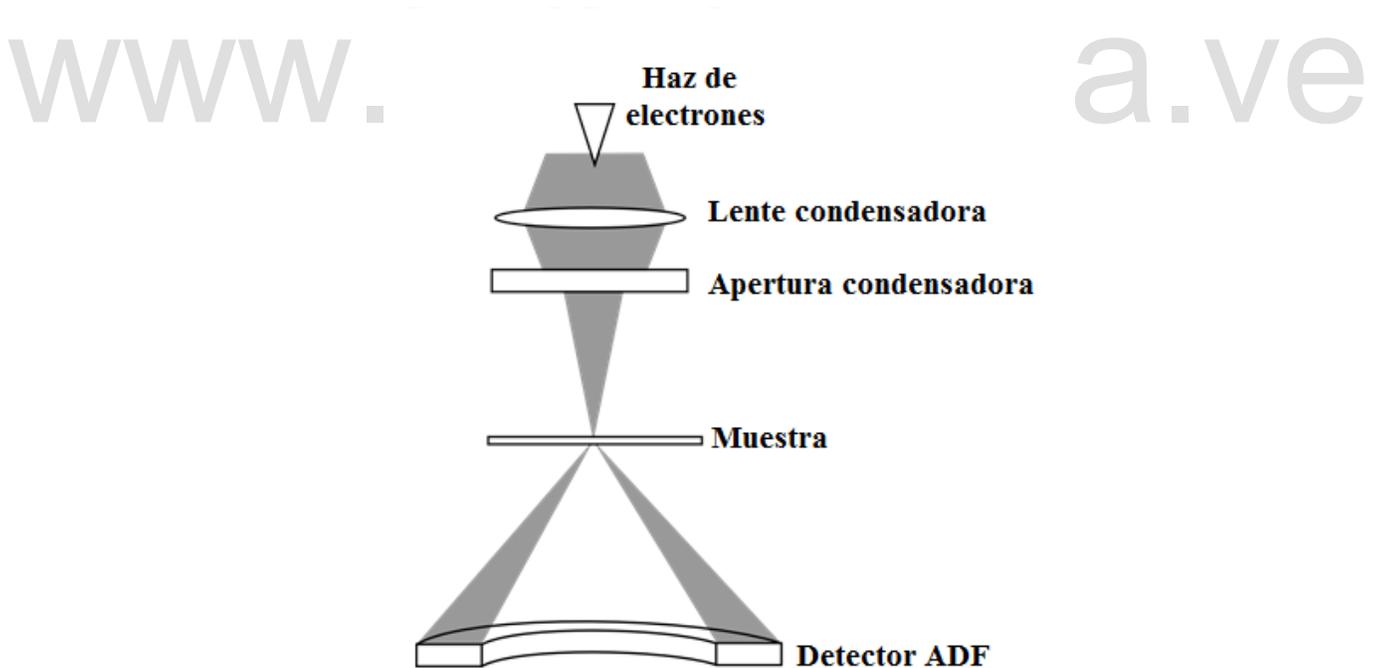


Figura 3.18. Esquema del microscopio electrónico de transmisión mostrando la geometría del detector anular campo oscuro (ADF) para de imágenes de contraste de fase [52]

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, conocida por sus siglas en inglés como HRTEM, es un modo del microscopio electrónico, que permite la proyección de la imagen de la estructura cristalográfica de una muestra a una escala atómica. En estas pequeñas escalas, los átomos individuales y los defectos cristalinos pueden ser reflejados, revelando como se ordenan dichos átomos en zonas nanométricas de la muestra.

Para obtener imágenes de alta resolución la apertura objetiva debe permitir el paso de varios haces difractados junto con el haz transmitido. De esta forma, las imágenes de alta resolución son formadas por la interferencia del haz transmitido y los haces difractados que pasan a través del plano focal posterior tal y como se muestra en la figura 3.19. Mientras mayor sea el número de haces difractados utilizados para formar la imagen final, más confiable será su contraste para conocer las características de la muestra.

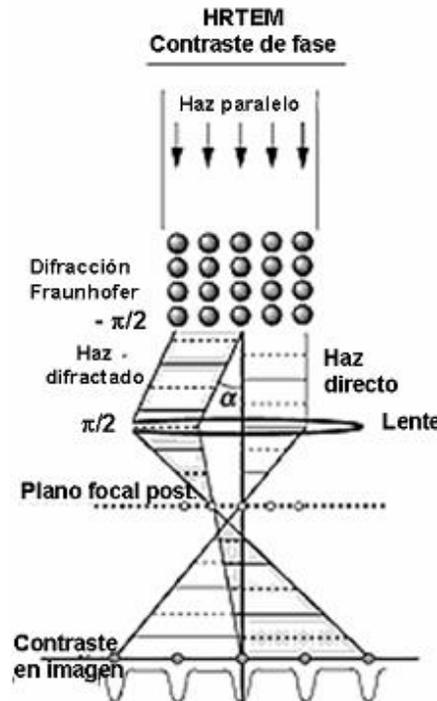


Figura 3.19. Diagrama de formación de una imagen de alta resolución [53]

Varias imágenes de alta resolución conteniendo diferentes tipos de información pueden ser obtenidas dependiendo de la dispersión de sus amplitudes, las cuales son afectadas por las condiciones de difracción y el espesor del cristal. Debido a esto, las imágenes de alta resolución pueden ser clasificadas en cinco grupos:

1. Franjas de red.
2. Imágenes de estructuras unidimensionales

3. Imágenes de redes bidimensionales (muestran información estructural en la celda unidad a escala)
4. Imágenes de estructuras bidimensionales (o imágenes de estructura cristalina, mostrando información estructural a escala atómica)
5. Imágenes especiales.

Tipos de imágenes

1. Las imágenes *Franjas de red* se producen por la interferencia de dos ondas pasando a través del plano focal posterior, las cuales algunas veces pueden ser limitadas por una apertura objetiva o por la resolución del microscopio. Para producir este tipo de imágenes no necesariamente el haz de electrones debe estar exactamente paralelo al plano de la red definido. La condición necesaria para obtener estas imágenes es que el espaciamiento interplanar de la muestra sea más grande que la resolución del microscopio y que la correspondiente reflexión del espaciamiento de la red sea excitada.

Estas imágenes son utilizadas en la investigación de morfología y la forma de micro-cristales, y alguna información acerca de la estructura cristalina puede ser obtenida de los anillos de Debye-Sherrer en los patrones de difracción y las distancias de las franjas de la red.

2. Las *imágenes de estructura unidimensional* pueden ser obtenidas cuando el cristal es inclinado con respecto al haz incidente paralelo a planos de la red definida en el cristal. Usando esta condición de difracción con un valor de desenfoque óptimo se obtienen diferentes imágenes de la forma franjas de red, y ellas incluyen información acerca de la estructura cristalina a pesar de ser una imagen de contraste bidimensional. De aquí, que este tipo de imagen sea útil para visualizar secuencias de capas de apilamiento en estructura de capas complejas.
3. Las *imágenes de redes estructurales bidimensionales* son obtenidas haciendo que el haz incidente sea paralelo al eje cristalográfico, por tanto un patrón de difracción que satisface la condición bidimensional puede ser obtenido. En este tipo de patrón de difracción, los puntos de difracción alrededor del origen (haz transmitido) refleja el tamaño de la celda unitaria, y así las imágenes producidas por la interferencia entre el haz transmitido y los puntos difractados son franjas de red bidimensional que muestran el tamaño de la celda. Este tipo de imagen incluye información acerca de la estructura cristalina sobre la escala de la celda unidad pero no a escala atómica.
4. Las *imágenes de estructura bidimensional* son obtenidas de la interferencia producida por varias reflexiones alrededor del haz transmitido y paralelo a un eje cristalográfico, seleccionadas con

apertura objetiva. Cuando las imágenes son obtenidas de esta manera, se debe tener presente que las reflexiones a ángulos grandes por arriba del límite de la resolución del microscopio no contribuirán adecuadamente a la formación de la imagen, sino a la formación de contraste en el fondo. Así que, si se tiene un gran número de reflexiones en el rango de resolución, la imagen final contiene información correcta acerca del arreglo atómico dentro de la celda unidad.

Las imágenes de estructura bidimensional pueden ser obtenidas solamente de cristales delgados, donde las amplitudes de los haces difractados que forman la imagen están en proporción al espesor del cristal. Ellos no pueden ser observadas en cristales gruesos, ya que las amplitudes de los haces difractados cambian al azar. Las condiciones de estas imágenes pueden ser consideradas en la simulación computacional. Ya que las imágenes de estructuras son formadas por muchas reflexiones específicas seleccionadas para observar imágenes de estructura están limitados en un rango alrededor del foco de Scherzer.

5. Las imágenes especiales se obtienen tomando imágenes con reflexiones específicas seleccionadas con una apertura objetiva, existen imágenes las cuales aumentan el contraste específico de la imagen, correspondiente a determinada información estructural. Un ejemplo típico de estas imágenes es la llamada imagen de la superestructura.

Función transferencia

Un concepto importante en la teoría de la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución es la llamada función de transferencia de la lente objetiva.

Las características generales de la función de transferencia son independientes del microscopio electrónico y de la muestra y solo válidas para el tipo de lente objetiva que se use. Esto hace a la función de transferencia un parámetro bastante útil para comparar la calidad de diferentes lentes y microscopios. La figura 3.20a presenta la función de transferencia correspondiente a una situación cuando la iluminación es altamente coherente, caso que, desafortunadamente, no se da en la realidad ya que los factores instrumentales no son despreciables. La figura 3.20b corresponde a una iluminación parcialmente coherente, lo cual representa una situación más realista.

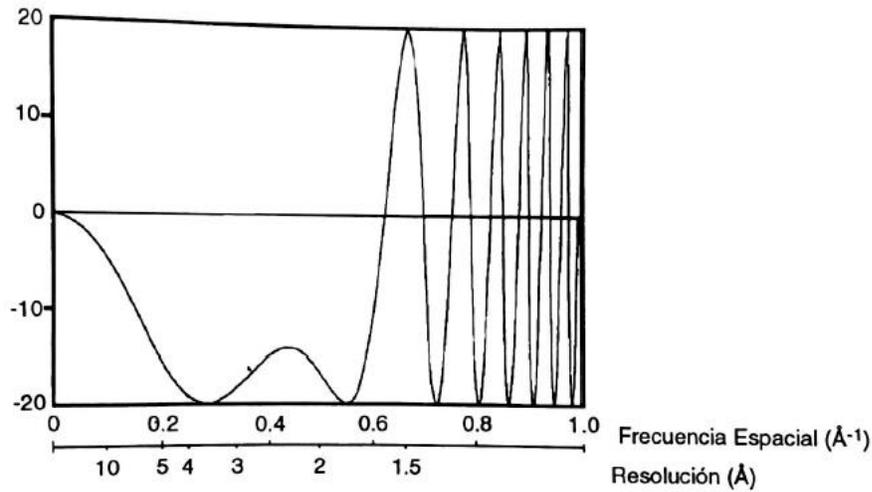


Figura 3.20(a). Función de transferencia [54]

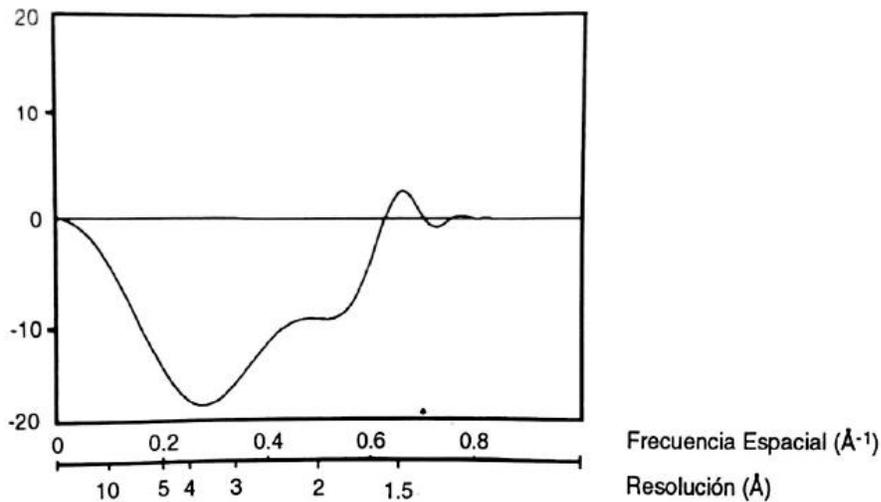


Figura 3.20(b). Función de transferencia [54]

La naturaleza oscilatoria de la función transferencia refleja el hecho de que la aberración esférica de la lente objetiva introduce ciertos cambios de fase, los cuales tienden a ciertos artefactos en la imagen final. Por ejemplo la función de transferencia es fuertemente dependiente del desenfoque con varios puntos de inflexión, los cuales cambian rápidamente con el foco. Por lo tanto, varios cambios de fase ocurren con la consecuencia de que una serie focal, es decir, una serie de imágenes tomadas a diferentes valores de foco, contendrán inevitablemente varios detalles artificiales.

La función de transferencia en el caso de iluminación parcialmente coherente es altamente usada para las definiciones de resolución. La resolución punto a punto o “resolución interpretable” corresponde a la banda ancha de las frecuencias donde no existen cambios de fase. Algunas veces es posible interpretar

las imágenes en términos de la distribución atómica proyectada de la muestra y que se conoce como “la resolución instrumental”. Esta última resolución es considerada en términos de la atenuación producida por las funciones envolventes de la óptica del microscopio, las cuales son comúnmente usadas para representar los efectos de la energía (coherencia temporal) y la divergencia del haz (coherencia espacial). La resolución instrumental de los microscopios electrónicos de 100 y 200 kV es considerablemente mejor que la resolución interpretable, aunque en los microscopios electrónicos de mayor voltaje se presenta lo opuesto.

Una vez conocida la función transferencia es posible, en principio, deconvolucionar el efecto de esta: por ejemplo, remover los cambios de fase y de aquí extender la resolución de la imagen fuera del llamado “límite de información”.

Imágenes con resoluciones en el rango de 0.1 a 0.3 nm pueden ser fácilmente obtenidas con un poco de práctica. Sin embargo, los detalles de estas imágenes no pueden ser fácilmente relacionados con detalles específicos de la muestra sobre la misma escala, aun cuando el haz electrónico incidente sea paralelo a los ejes de alta simetría. Para esto se requiere de un apoyo teórico, al igual que el conocimiento de las condiciones de operación del instrumento. Es importante darse cuenta que el contraste final de la imagen depende de la muestra como de los efectos introducidos por las lentes al formar la imagen, principalmente la lente objetiva.

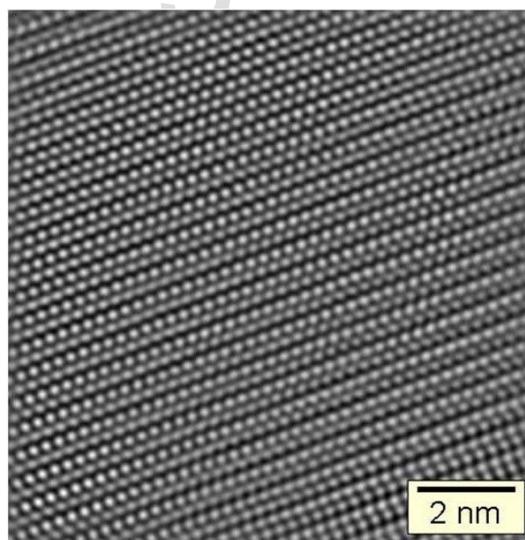


Figura 3.20. Imagen de contraste de fase obtenida con un HRTEM de la estructura atómica de GaN por el procesamiento de Fourier [55]

DIFRACCIÓN DE ELECTRONES DE ÁREA SELECTA (SAED)

Por otra parte, el microscopio electrónico de transmisión (MET) se puede emplear como cámara de difracción de electrones bastando para ello una modificación simple de las condiciones instrumentales para visualizar la imagen de difracción en lugar de la imagen secundaria, lo que aporta una valiosa información sobre la estructura cristalina de la muestra.

Cuando se desea obtener una imagen del diagrama de difracción, se selecciona el modo difracción en el microscopio y los haces difractados son focalizados por la lente objetivo sobre su plano focal imagen. Haciendo que la lente intermedia focalice sobre este plano se obtiene sobre la pantalla de observación el diagrama de difracción de electrones aumentado en un cierto factor variable.

Esto es posible si se hace incidir el haz de electrones sobre el cristal con un ángulo capaz de satisfacer la ley de Bragg para una determinada distancia entre planos atómicos (d_{hkl}). Ya que la longitud de onda de los electrones es muy pequeña, ese ángulo también lo es por lo que el haz debe incidir prácticamente paralelo a los planos reticulares.

El diagrama de difracción está formado por los puntos de corte de los haces difractados y transmitidos con el plano de la pantalla. Representan por tanto, la sección de la red recíproca del cristal en el plano normal al haz de electrones.

El diagrama de puntos sobre la pantalla del microscopio da información de la red del cristal (simetría, orientación y espaciado de los planos de la red).

Las dimensiones y espaciados de los puntos en la imagen están recíprocamente relacionados a las dimensiones de la red de la muestra. Dependiendo de la naturaleza de la misma, un diagrama de difracción consiste usualmente de una serie de anillos (para muestras policristalinas consistente de microcristales orientados al azar) o de una red discreta de puntos bien marcados (para muestras o partes de muestras conteniendo un monocristal).

El diagrama de difracción de electrones de área seleccionada (SAED-Selected Area Electron Diffraction) se obtiene colocando la apertura en el plano de la segunda imagen intermedia. Esto produce el mismo efecto pero hay aquí mayor espacio para colocarla y además ella puede ser más grande. La menor área que puede ser elegida en el modo SAED no depende del tamaño de la apertura sino de las aberraciones de las lentes, pudiendo ser en muchos microscopios del orden de $1 \mu\text{m}$. Si se mueve la muestra de manera que el haz ilumine diferentes secciones de la misma, cambiará el arreglo de puntos en el diagrama de difracción. Si se rota la muestra, el mismo cristal estará iluminado por el haz de electrones, pero se obtendrán diferentes condiciones de difracción y por lo tanto aparecerán o desaparecerán diferentes puntos de difracción.

Al ser una técnica de difracción, SAED puede ser utilizada para identificar estructuras cristalinas y examinar defectos en cristales. Esto es similar a la difracción de rayos X, pero es única en el hecho de que el tamaño de las áreas analizadas puede ser tan pequeño como varios cientos de nanómetros, mientras que el tamaño de las áreas analizadas en difracción de rayos-X es del orden de algunos centímetros.

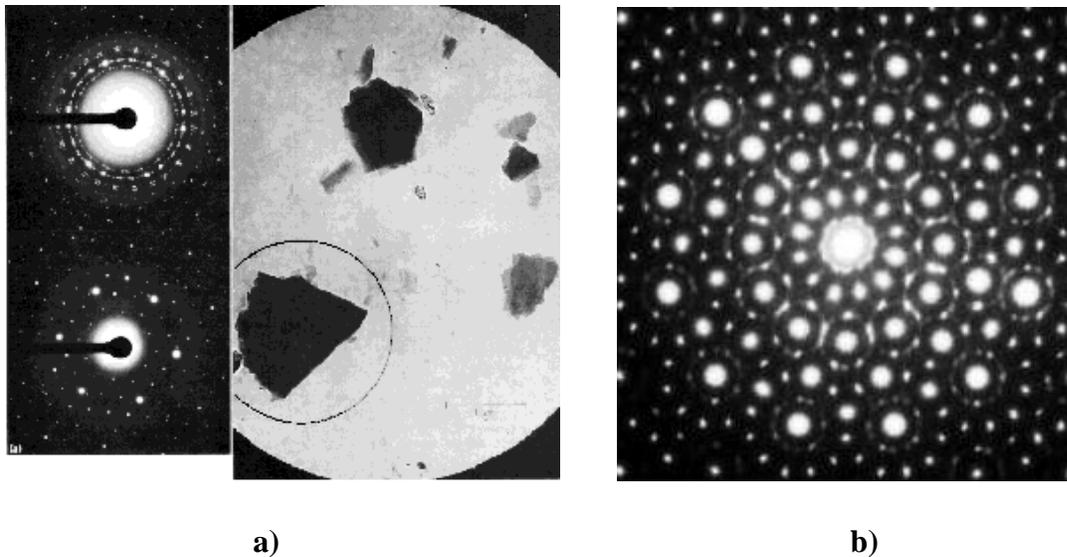


Figura 3.21. a) En la imagen de la derecha se observa un campo de partículas cristalinas obtenidas con una apertura grande (correspondiente a $6 \mu\text{m}$ del espécimen). El diagrama de difracción tipo anillos punteados (superior izquierda) indica que los cristales están orientados en un número de diferentes direcciones. Utilizando una apertura más pequeña ($2.3 \mu\text{m}$ del espécimen) posicionada como se indica en la imagen de la derecha, el diagrama se debe al cristal elegido solamente, dando la imagen mostrada en la parte inferior izquierda. **(b)** Diagrama de difracción de electrones del cuasicristal dodecágono dd- $(\text{Ta,V})_{1.6}\text{Te}$ [53].

La posibilidad de combinar la difracción de electrones con los distintos modos de formación de la imagen hace del microscopio electrónico de transmisión una de las mejores herramientas en el estudio de la red cristalina y sus defectos.

ABERRACIONES DE LAS LENTES MAGNÉTICAS

Las lentes utilizadas en Microscopía Electrónica son lentes electromagnéticas, que al igual que los lentes de la óptica clásica, los de electrones presentan aberraciones que disminuyen la resolución del microscopio electrónico. En este sentido podemos considerar que los factores que más influyen en el deterioro de la resolución de un TEM desde el punto de vista del operador son:

Aberración Esférica: Esta es consecuencia de que el campo magnético no es homogéneo, es decir, que los electrones que viajan más alejados del eje óptico sienten una fuerza mayor que aquellos que pasan más cerca del eje.

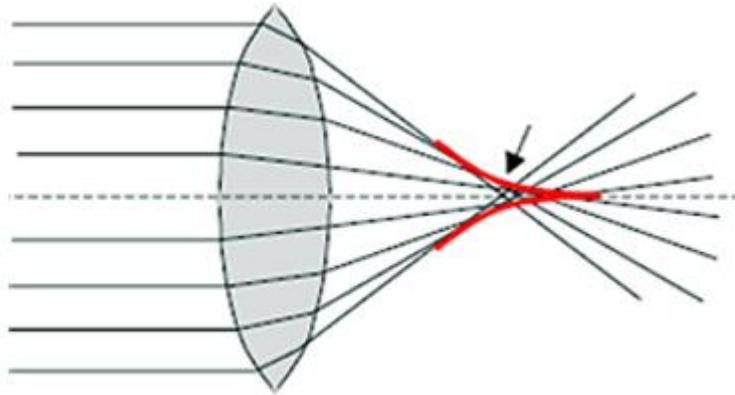


Figura 3.22. Aberración de esfericidad. Los rayos que inciden paralelamente al eje principal no convergen todo en un mismo punto. Los rayos de la periferia convergen más cerca de la lente [40].

Aberración cromática: Se produce debido a que no todos los electrones viajan con la misma energía, consecuencia de que: i) el voltaje de aceleración puede tener variaciones y ii) el haz de electrones interacciona inelásticamente con la muestra y por tanto varía su energía y consecuentemente su velocidad.

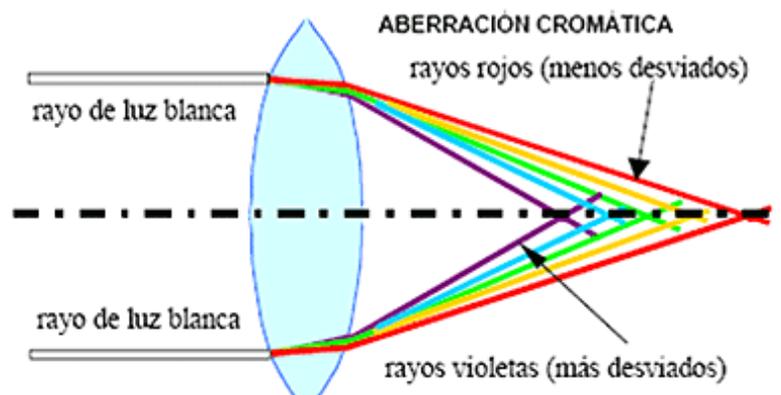


Figura 3.23. Aberración cromática. La luz se descompone al atravesar la lente y las diversas longitudes de onda convergen en diferentes puntos focales [40].

Astigmatismo: ocurre si los electrones sienten un campo magnético no uniforme. Está presente cuando el lente tiene diferentes distancias focales dependiendo del plano de viaje de los electrones. La falta de simetría rotacional del campo hace que aparezca este tipo de defecto. La imagen astigmática lucirá alargada hacia una dirección.

Efecto de Difracción: al utilizar aperturas muy pequeñas en la lente objetivo para disminuir la aberración esférica debe tenerse en cuenta el efecto de difracción el cual comienza a hacerse importante (disminuye la resolución) a 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 máxima resolución.

www.bdigital.ula.ve

3. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Hace más de un siglo, en 1895 el físico alemán W.K. Röntgen descubrió un tipo de radiación, capaz de penetrar cuerpos opacos, que denominó rayos-X debido a su naturaleza incierta para esa época. El descubrimiento de los rayos-X y su aplicación al estudio de los materiales evolucionaron a lo largo de los años en los campos de la física, química y biología, siendo la técnica más eficaz para describir la estructura molecular de cualquier compuesto.

La difracción de rayos-X se considera uno de los métodos más versátiles y completos para la determinación estructural de materiales cristalinos. Proporcionando información detallada y precisa acerca de la naturaleza y la posición de los átomos contenidos en la celda unidad que describe la estructura de los cristales. Entre la información que se obtiene de un análisis estructural detallado:

- Los parámetros de celda unidad que especifican las dimensiones y morfología de la unidad básica que define la estructura del material.
- El grupo espacial que contiene la información sobre el sistema cristalino, el tipo de red y en general, los elementos de simetría presentes en el cristal.
- Las posiciones de cada uno de los átomos que constituyen la estructura del material expresadas en coordenadas fraccionarias referidas a la celda unidad.
- Los parámetros térmicos que muestran la naturaleza de la vibración de cada uno de los átomos respecto a sus posiciones de equilibrio.
- La densidad de ocupación de cada sitio atómico de acuerdo a la naturaleza y a la proporción de las especies atómicas que estén localizados en cada sitio.

Fenómeno de la difracción

La difracción es un fenómeno característico de las ondas cuando interactúan con una serie de obstáculos regularmente espaciados, tal que, son capaces de dispersar la onda, sólo si la longitud de onda de la radiación es del mismo orden de magnitud a la distancia repetitiva entre los objetos. Hoy en día, es conocido que los rayos-X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz, pero con una longitud de onda más corta, del mismo orden de la distancia interplanar en los cristales, por lo que se puede generar el fenómeno de difracción revelando indirectamente detalles de la estructura interna de los cristales.

Difracción de rayos-X en los cristales

Cuando se hace incidir un haz de rayos-X sobre un cristal, este choca contra los átomos del mismo y hace que los electrones que se encuentran en su trayectoria vibren con una frecuencia igual a la de la radiación incidente. Estos electrones actúan como fuentes secundarias de nuevos frentes de onda de rayos-X con la

misma frecuencia que la radiación incidente. Habrá determinadas direcciones donde los frentes de onda se superpongan. En esta dirección se producirá interferencia constructiva y por tanto, el fenómeno de difracción.

La información que proporciona el patrón de difracción de rayos-X, se puede ver como dos aspectos diferentes pero complementarios: por un lado, la geometría de la interferencia de los rayos-X en cristales puede ser explicada satisfactoriamente mediante unas bases bastante elementales (la teoría de Laue, Ley de Bragg y la construcción de la esfera de Ewald), ofreciéndonos información sobre el sistema cristalino mientras que el tratamiento de las intensidades de los rayos difractados, que están íntimamente relacionados con la naturaleza de los átomos y las posiciones que ocupan en la red, requieren de unas condiciones teóricas mucho más complicadas y extensas tal como el *factor de estructura*.

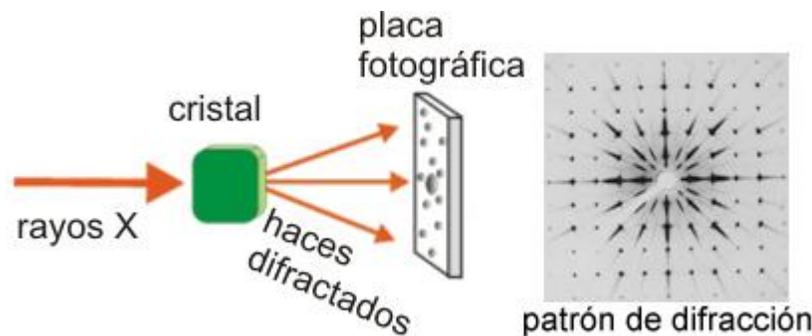


Figura 3.24. Esquema del experimento del fenómeno de difracción [56]

Fenómeno de difracción por laue

Tras el descubrimiento de los rayos-X por Röntgen. A principios de 1912 el físico alemán Max Von Laue realizó los primeros experimentos sobre difracción de rayos-X por cristales. Laue razonó que, si los cristales están compuestos por átomos espaciados regularmente los cuales pueden actuar como centros dispersores para los rayos-X, estimando que la longitud de onda de estos es igual o similar a la magnitud a las distancias interatómicas, entonces era posible difractar los rayos-X por medio de los cristales. Sus experimentos probaron la naturaleza ondulatoria de los rayos-X y el arreglo periódico de los átomos dentro de un cristal.

La figura 3.25 muestra una rejilla lineal, que puede ser definida como una línea recta a lo largo de la cual se encuentran situados puntos equidistantes y cuyo periodo es el vector de separación a entre los nodos vecinos. Una onda plana de radiación electromagnética incidente sobre la rejilla será dispersada en todas las direcciones por un elemento de la línea. El haz incidente es monocromático y su dirección viene dada por el vector unitario S_0 que forma un ángulo φ_0 con la rejilla lineal. El haz dispersado, sin cambio en λ ,

sigue la dirección del vector unitario S formando un ángulo φ con el vector a . Esto genera una diferencia de camino entre los haces incidentes y dispersados que geoméricamente puede expresarse como:

$$AD - BC = a(\cos \varphi - \cos \varphi_0)$$

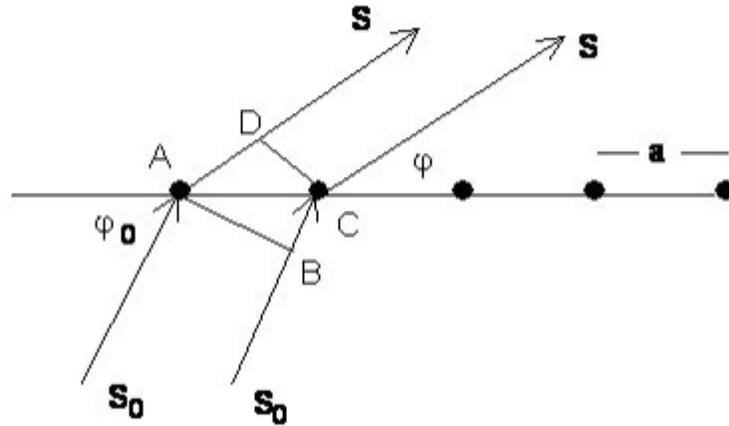


Figura 3.25. Diagrama de difracción de los rayos-X por una fila monoatómica con espaciado interlineal a [57]

Los dos haces estarán en fase y se reforzaran si la diferencia de camino es un múltiplo entero de la longitud de onda de la radiación. Esto es:

$$a \cdot (S - S_0) = n\lambda \quad n \in \mathbb{Z}$$

Dónde: n (0, 1, 2, 3,...) es el orden de difracción.

Puesto que el cristal es tridimensional significa que el fenómeno de difracción también lo es y por lo tanto hay que considerar otras dos ecuaciones más, las asociadas con las filas reticulares de periodos b y c .

$$a \cdot (\cos \varphi - \cos \varphi_0) = h\lambda$$

$$b \cdot (\cos \beta - \cos \beta_0) = k\lambda$$

$$c \cdot (\cos \gamma - \cos \gamma_0) = l\lambda$$

Estas ecuaciones, inicialmente derivadas por Max Von Laue son conocidas como **ecuaciones de Laue**.

La idea geométrica es que los haces difractados siguen direcciones cuyo conjunto configura una superficie que es un cono. Cada cono de rayos difractados corresponde a una solución de la ecuación de

Laue que satisfaga φ y n . En una red unidimensional los conos se disponen como se muestra en la figura 3.26.

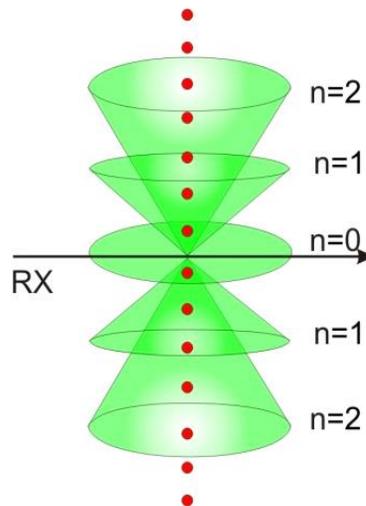


Figura 3.26. Conos de difracción en una red lineal [57].

En una red bidimensional la intersección de conos define las dos posibles direcciones de difracción, tal como se muestra en la figura 3.27.

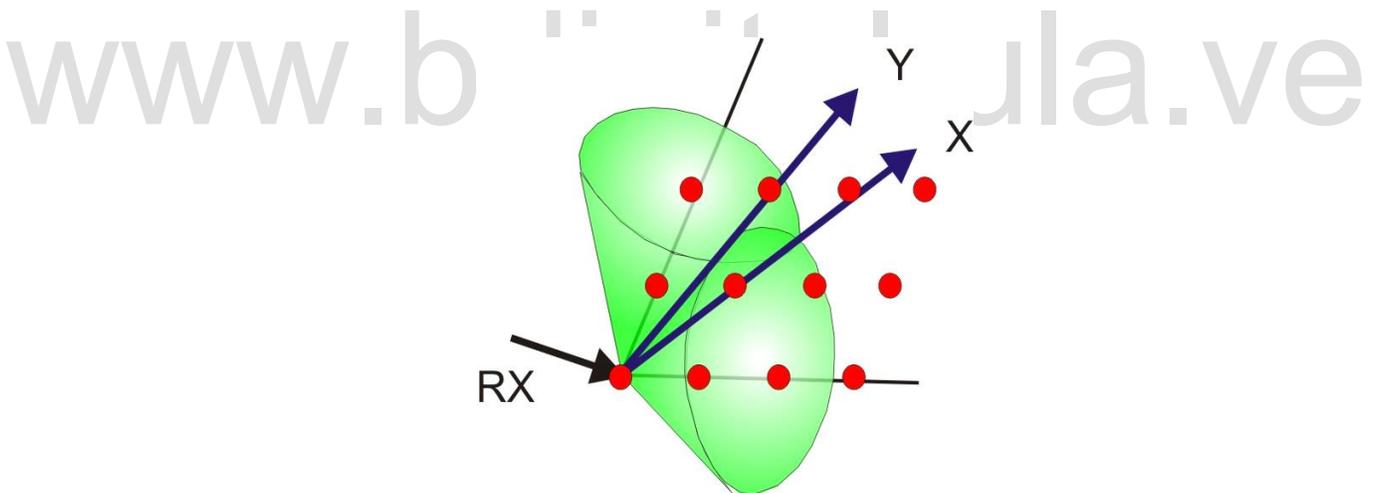


Figura 3.27. Conos de difracción en una red bidimensional [57]

La condición de difracción en una red tridimensional exige que las tres ecuaciones de Laue se satisfagan simultáneamente. La figura 3.28 muestra como en este caso solo hay una dirección, que es la común a los tres conos.

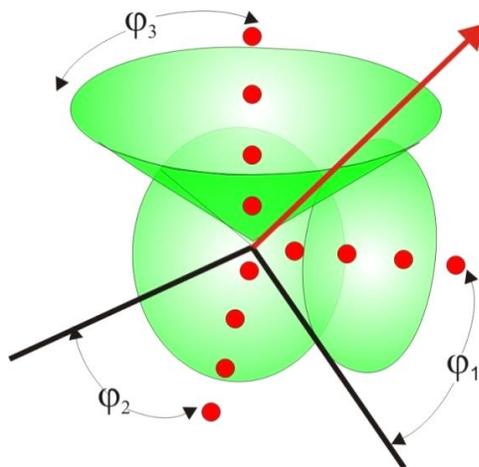


Figura 3.28. Conos de difracción en una red tridimensional [57]

Tratamiento de la ley de Bragg

Una descripción equivalente de encontrar la relación geométrica que determina la distribución angular de las difracciones generadas fue desarrollada por el físico W. H. Bragg y su hijo W. L. Bragg quienes descubrieron que la geometría de este proceso era análoga a la de una reflexión de la luz por un espejo plano.

La hipótesis de Bragg consiste en imaginar la difracción como una reflexión de los rayos-X originada por "espejos" imaginarios formados por planos de átomos de la red cristalina mostrados en la figura 3.29 como líneas horizontales que pasan por los centros dispersores, es decir, por los átomos que se muestran como círculos azules. Debido a la naturaleza repetitiva del cristal, estos planos estarían separados entre sí por distancias constantes d .

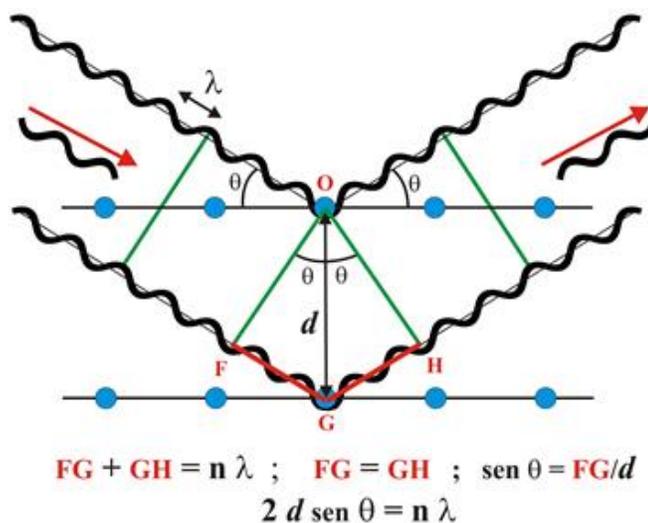


Figura 3.29. Diagrama de difracción de la Ley de Bragg [58]

En la figura se observa como un frente de onda incidente es difractada por una familia de planos atómicos sucesivos (hkl) con distancia d entre ellos. Este haz de forma un ángulo con ese conjunto de planos. El haz reflejado forma también un ángulo θ con los planos de ese conjunto. Se deduce que el ángulo entre ambos haces es de 2θ . Los rayos-X tienen un gran poder de penetración en la materia, por lo que este fenómeno no se limita a los planos superficiales exclusivamente. Puesto que hay muchos planos paralelos implicados en la dispersión de los rayos-X, las reflexiones procedentes de los sucesivos planos interferirán entre sí, y habrá una interferencia constructiva solo cuando la diferencia de longitud de camino entre los rayos procedentes de plano sucesivos es igual a un número entero de veces la longitud de onda.

El rayo incidente sobre el segundo plano recorre una distancia $\overline{FG} + \overline{GH}$ mayor que la del que incide sobre el primer plano. La diferencia de camino recorrido por los dos haces sucesivos viene dada por la ecuación:

$$\overline{FG} + \overline{GH} = 2d \sin \theta$$

Cuando el haz secundario emerge con ángulo θ , como si fuera reflejado por los planos, se obtiene un máximo de intensidad si las ondas representadas por esos rayos están en fase. De tal manera, que la condición para que la difracción sea máxima es:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad n \in \mathbb{Z}$$

O en forma general

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda$$

Donde $n =$ es un número entero denominado orden de la reflexión, $\lambda =$ es la longitud de onda de la radiación incidente, $d_{hkl} =$ es la distancia entre la familia de planos hkl , $\theta_{hkl} =$ es el ángulo al cual aparece el máximo de difracción o ángulo de Bragg. Esta expresión representa la **Ley de Bragg**.

El tratamiento de Bragg da una visión clara de las características direccionales de un patrón de difracción y proporcionan la interpretación de las posiciones de los puntos que se registran en una película fotográfica de rayos-X.

Analíticamente se puede demostrar que las ecuaciones de Laue y Bragg que describen los procesos de difracción son equivalentes y constituyen simplemente dos maneras diferentes de ver el mismo fenómeno.

La ecuación de Bragg y su analogía con la reflexión de planos cristalográficos, simplificó la descripción puramente matemática de Laue, permitiendo una comprensión visual de los efectos experimentales de la difracción y la predicción de las geometrías de los fenómenos de difracción. Sin embargo, el método más útil para describir y explicar los fenómenos de difracción fue desarrollado por P.P. Ewald en 1921, quien propuso la construcción gráfica en el *espacio recíproco*, de los vectores unitarios de incidencia y de difracción. Aunque el enfoque Ewald requiere un concepto adicional, el recíproco de $d(hkl)$, es el método más simple y más potente para la comprensión de los efectos de difracción.

Red recíproca

Un cristal consiste en una repetición periódica de la celda unitaria en una red. Igualmente, podemos definir la red recíproca como aquella red cuyas dimensiones son recíprocas a la celda original y corresponden a las posiciones de reflexión, y cuyo tamaño a la intensidad de la reflexión. Cada uno de los puntos de la red correspondientes a la difracción de un grupo específico de planos de la red cristalina se define por el índice hkl .

A partir de la red directa (red de Bravais) definida por los vectores unitarios a , b y c se puede construir una red recíproca, que permite tratar una forma más práctica los planos cristalinos, sus direcciones y los intervalos reticulares.

Esta red está definida por los vectores a^* , b^* , c^* , los cuales están relacionados con la red directa por medio de las siguientes ecuaciones vectoriales:

$$a^* = \frac{b \times c}{a \cdot (b \times c)}; \quad b^* = \frac{c \times a}{a \cdot (b \times c)}; \quad c^* = \frac{a \times b}{a \cdot (b \times c)}$$

Donde $a \cdot (b \times c)$ es el volumen de la celda en el espacio directo.

La construcción gráfica de la red recíproca se realiza trazando normales a todos los posibles planos (hkl) de la red directa, partiendo de un punto que se toma como origen. Cada normal termina a una distancia $1/d_{hkl}$ a partir del origen. Donde d_{hkl} es la distancia perpendicular entre el conjunto de planos con índices de Miller (hkl). Puede demostrarse que el conjunto de puntos obtenidos de esa manera forman una red.

La distancia entre planos paralelos viene dada por:

$$d_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}^*}$$

Donde el vector de la red recíproca es definido como: $d^* = ha^* + kb^* + lc^*$.

La intensidad observada de los puntos de difracción puede extraerse del tamaño correspondiente del punto de la red recíproca. Claramente cada uno depende de los contenidos en la celda unitaria y a su vez el grupo espacial de simetría tendrá implicaciones sobre la simetría del patrón de difracción.

CONSTRUCCION DE LA ESFERA DE EWALD

La esfera de Ewald es una representación del proceso de difracción en el espacio recíproco, los puntos representan los vectores de la red recíproca. El método desarrollado por Ewald consiste en construir una esfera de radio $1/\lambda$ a partir de un punto A tomado como centro. Existen varias direcciones posibles en donde los rayos difractados provienen del rayo incidente y están determinadas por las intersecciones de la esfera con los puntos de la red recíproca. En la figura 3.30 el vector AB corresponde a una difracción máxima y B es un punto de la red recíproca. La máxima difracción (reflexiones o puntos de difracción) ocurre solamente cuando las tres ecuaciones de Laue o, la equivalente ecuación de Bragg, son satisfechas. Estas condiciones se cumplen cuando un punto de la red recíproca cae exactamente sobre la esfera de Ewald.

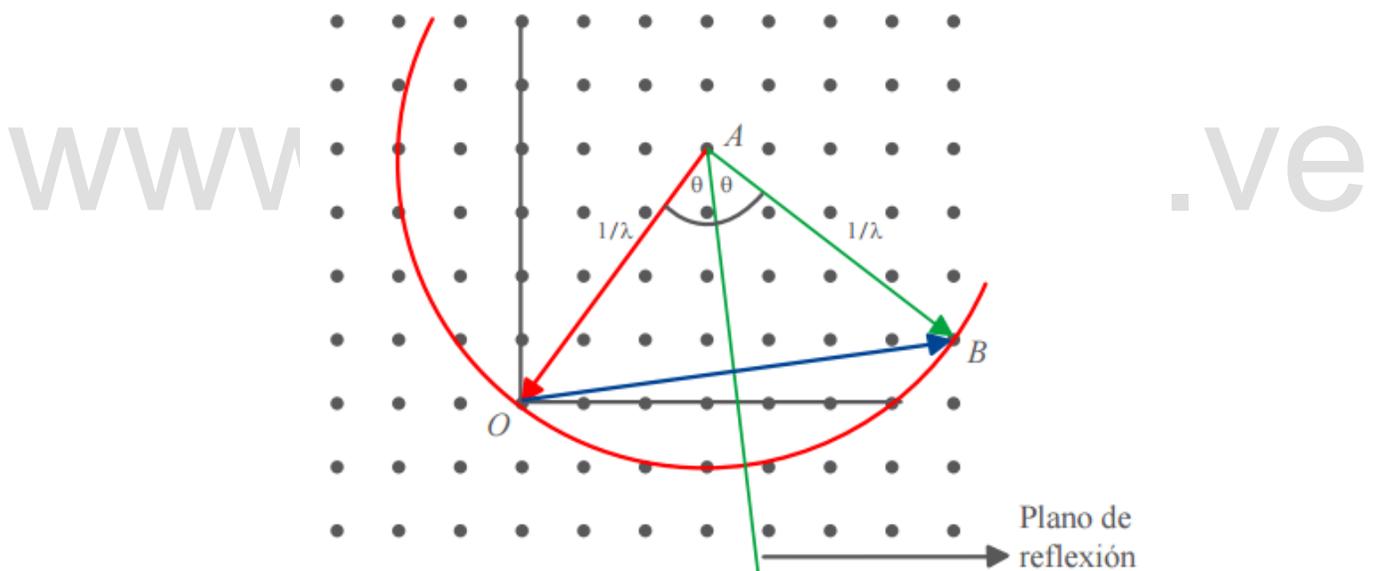


Figura 3.30. Construcción de la esfera de Ewald en la red recíproca [59]

El vector OB que une los punto O y B es normal a los planos (hkl) y de longitud $1/d(hkl)$; y por otra parte, su longitud es también igual a $(2/\lambda) \sin \theta$, donde θ es el ángulo formado por el plano (hkl) y el rayo incidente y también por el plano (hkl) y el rayo reflejado. Igualando las dos longitudes se tiene la ecuación de Bragg para $n = 1$:

$$2d(hkl) \sin \theta = \lambda$$

El patrón de difracción obtenido tras la realización de un experimento de difracción de rayos-X, nos da información sobre la estructura cristalina de nuestra muestra. Conociendo la longitud de onda de la

radiación incidente, a partir del patrón de difracción observado y la ley de Bragg, podemos conocer el tamaño de la celda unidad.

En una misma muestra pueden existir distintas fases, cada una de las cuales tiene un patrón de difracción característico. Por ello, a partir del análisis de los resultados obtenidos podemos saber que fases están presentes en nuestra muestra. Variaciones en el patrón de difracción también permite identificar tensiones y defectos en la red.

FACTOR DE ESTRUCTURA

Cuando se hace incidir un haz de rayos-X sobre un cristal, la resultante de las ondas difractadas por un determinado conjunto de planos (hkl), a un determinado ángulo θ_{hkl} , es una combinación particular de ondas producidas por diferentes átomos con distintos grados de interferencia constructiva y destructiva en esa dirección. A esta resultante se le llama *Factor de Estructura* $F(hkl)$. Cada una de estas ondas difractadas tiene una amplitud proporcional al *factor de dispersión* f_n de cada uno de los átomos de la estructura y una fase ϕ_n , respecto a las ondas difractadas por un átomo hipotético situado en el origen de la celda unidad. El factor de estructura puede expresarse matemáticamente como:

$$F(hkl) = \sum f_n e^{i\phi_n}$$

El cuadrado de la amplitud del Factor de Estructura es proporcional a la intensidad de la reflexión registrada. Esto es:

$$|F(hkl)|^2 \propto I(hkl)$$

La magnitud del Factor de estructura $|F(hkl)|^2$, depende no solo de la clase de átomos contenidos en la celda unidad sino también de las posiciones de los mismo, dado que de dichas posiciones o coordenadas depende las diferencias de fases relativas, $\Delta\phi$, entre las reflexiones producidas por los distintos átomos. La fase ϕ_n de las ondas difractadas en la dirección del punto de la red recíproca hkl por un átomo n situado en la posición x,y,z en la celda unidad es $2\pi(hx+ ky + lz)$ radianes, respecto a las ondas difractadas en la misma dirección por un átomo situado en el origen de la celda. De esta manera se puede escribir:

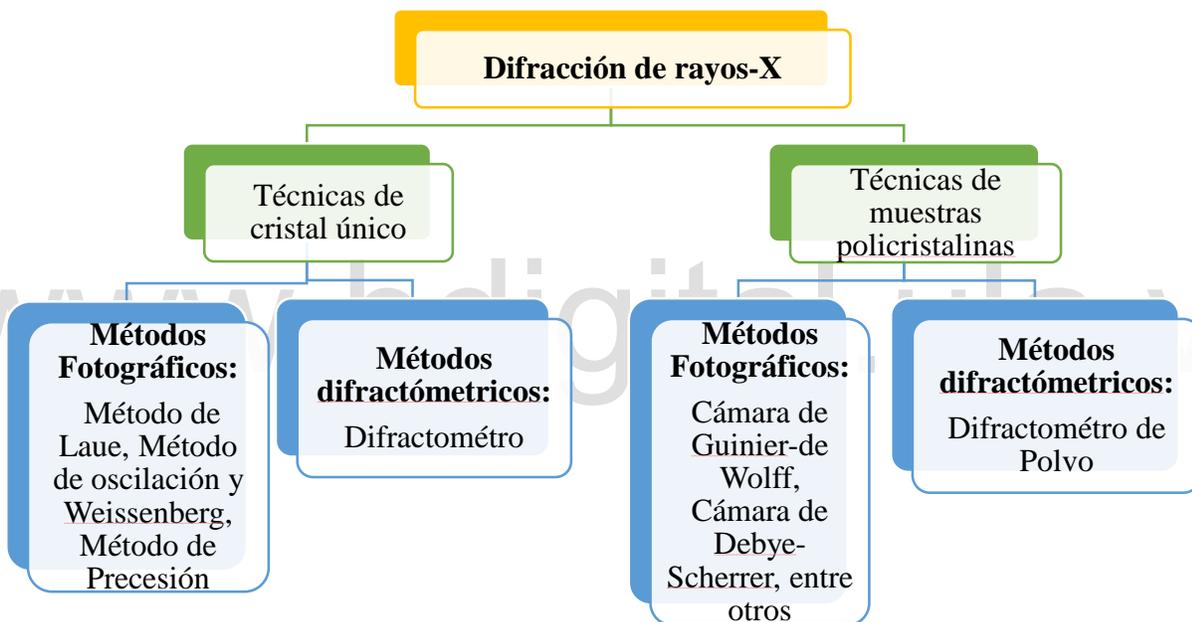
$$F(hkl) = \sum_n f_n e^{2\pi i(hx+ ky + lz)}$$

La amplitud total de la onda dispersa puede ser determinada, dado su proporcionalidad con las $I(hkl)$ medidas experimentalmente. Lamentablemente, no existe ningún procedimiento experimental que permita determinar el valor correspondiente de $\phi(hkl)$ para cada reflexión. Esto es, esencialmente, debido a que no todas las ondas salen al mismo tiempo de los planos donde son difractadas y la diferencia de tiempo entre los numerosos haces difractados es demasiado pequeño para ser medido. Esta limitación

constituye el denominado problema de las Fases, sin embargo, se desarrollaron diversos métodos matemáticos que permitieron determinar posible valores para las fases a partir del módulo de los factores de estructuras.

4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Dependiendo de la naturaleza de la muestra que se desea caracterizar, las técnicas de difracción de rayos-X se pueden clasificar en dos grandes bloques que incluyen diferentes metodologías. Una es la técnica para el estudio de cristal único y la otra corresponde a la técnica para el estudio de muestras policristalinas. En ambos grupos de técnicas los datos experimentales pueden ser recogidos en dos tipos de detección: películas fotográficas y detectores electrónicos.



DIFRACCIÓN DE RAYOS-X EN MUESTRAS POLICRISTALINAS

Indudablemente la técnica de cristal único sigue siendo una de las técnicas más potentes en la determinación de la estructura cristalina. Sin embargo, debido a las limitaciones naturales de algunos materiales en sus tamaños de grano y calidad cristalina, que les impide crecer en forma de cristal único, están compuestos de billones de cristalitas muy pequeños orientados al azar, denominados polvos o agregados cristalinos, se ha desarrollado una técnica de difracción alternativa para el estudio estructural detallado de este tipo de materiales. Esta técnica, llamada difracción en muestra policristalinas, tiene una gran variedad de aplicaciones, de gran utilidad para los investigadores que trabajan en el área de materiales. Entre algunas de ellas se pueden destacar las siguientes:

Análisis cualitativo y cuantitativo de agregados policristalinos; determinación del grado de cristalinidad de los materiales; seguimiento de reacciones en el estado sólido; determinación de diagramas de fases; determinación y refinamiento de parámetros de la celda unidad; estudio de la orientación preferida; estudio de la microestructura de los materiales; estudio *in situ* a altas y bajas temperaturas y presiones; determinación y refinamiento de estructuras cristalinas.

La difracción de rayos-X utilizando el método de polvo fue derivada en 1916 por P. Debye, P. Scherrer y A. W. Hull. El método sigue esencialmente los mismos principios establecidos para la difracción de cristal único.

Patrón de difracción de polvo

Cuando se hace incidir un haz de rayos-X a una muestra policristalina, cada cristalito colocado en el centro de la esfera de Ewald difractará cada uno de los diferentes tipos de planos solamente a ángulos θ de difracción característicos, de tal manera que si el ángulo 2θ varía con respecto a la posición, en un patrón se podrá registrar todos los posible picos de difracción que se puedan generar de las diferentes orientaciones de los cristalitos. Cada una de estas reflexiones se consideran como vectores de difracción (d^*_{hkl}), los cuales forman una esfera de vectores radiando hacia afuera del origen la red recíproca. Esta esfera será interpretada por un dispositivo capaz de registrar la intensidad de cada uno de los picos, formándose así el patrón de difracción. La figura 3.31 muestra la interpretación de los vectores (d^*_{hkl}) con la esfera de Ewald y el anillo de Debye de difracción que produce el referido patrón de difracción.

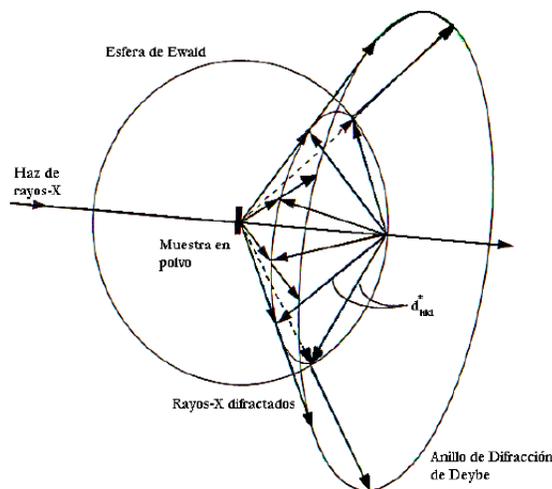


Figura 3.31. Proceso de difracción para muestra de polvo [49].

En el proceso de difracción para muestras policristalinas se tiene la desventaja que el registro de las reflexiones se degrada a una dimensión, debido al solapamiento de la diferentes líneas o picos que

ocurren con el mismo distanciamiento y al mismo ángulo de difracción. Esto puede suceder por coincidencia o por condiciones impuestas por la simetría del cristal. Por tanto, cada uno de los picos en el patrón de difracción tiene asociado un factor de multiplicidad j_H , el cual se toma en cuenta para los solapamientos de las reflexiones relacionadas por simetría.

Cuando las reflexiones se solapan en un patrón de polvo, no es posible medir la contribución de cada reflexión individual a la intensidad total medida de una muestra a priori. Esto es una de las razones por lo que tradicionalmente la difracción de polvo ha sido usada como una herramienta de análisis cualitativo y cuantitativo, tal como: identificación de fases, estudios de cristalinidad y estudios de textura, más que para resolver estructuras. Sin embargo desde hace unos 20 años, con el advenimiento del Método de Rietveld, junto con los avances en instrumentación y técnicas computacionales el número de estructuras cristalinas resueltas por este método ha aumentado significativamente.

Localización de los máximos de difracción

A cada una de las celditas unidad del cristal completo, la intercepta un número infinito de conjuntos de planos atómicos, caracterizadas por los índices de Miller (hkl) y el espaciamiento interplanar d_{hkl} . De tal manera que se puede conocer tanto el tamaño y forma de la celda unidad, independientemente el sistema cristalino al cual pertenezca el cristal. Los máximos o picos de difracción se derivan para cada sistema cristalino de acuerdo a la relación:

$$d_{hkl}^{*2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos \gamma^* + 2hla^*c^* \cos \beta^* + 2klb^*c^* \cos \alpha^*$$

Difractómetro de polvo

En la actualidad existen los difractómetros de polvo que permiten el registro de los patrones de muestras policristalinas con excelente precisión y exactitud. En este instrumento se sustituye las películas fotográficas por un detector electrónico para el registro de los máximos de difracción. Los detectores de rayos-X son traductores que convierten la energía de los fotones de rayos-X en pulsos de voltaje. La intensidad del haz difractado se registra en términos de número de cuentas por unidad de tiempo. Comúnmente en los difractómetros de polvo se utiliza el detector de centello para realizar el registro secuencial y automático de las posiciones e intensidades de las reflexiones. En el experimento el detector electrónico realiza el barrido en un rango de valores de 2θ a una velocidad angular constante o en los casos más recientes a pasos.

En el difractor de polvo (figura 3.32) el haz divergente de radiación proveniente del foco F del tubo de rayos-X, pasa en primer instancia a través de una rendija divergente (DS), luego a través de un conjunto de láminas paralelas colimadoras llamadas ranura *Soller* (SS1). Cuando el haz incide sobre la muestra (S) a un ángulo θ , los rayos-X son difractados a un ángulo 2θ en relación con el haz incidente. En la trayectoria de los haces difractados hacia el detector, éstos pasan por un segundo grupo de placas paralelas colimadoras (SS2) y por una rendija receptora (RS) que define la resolución de los máximos de difracción. La mayoría de los difractor de polvo comerciales emplean el arreglo geométrico *para-focalización* de *Bragg-Brentano* puesto que esto implica un compromiso razonable entre la simplicidad mecánica del funcionamiento del equipo y la calidad de los datos obtenidos. En este tipo de geometría existen arreglos $\theta:2\theta$ y $\theta:\theta$. En la geometría $\theta:2\theta$ el tubo está fijo y la muestra y el detector se mueven en relación $\theta:2\theta$. Por otra parte, en el sistema $\theta:\theta$ la muestra está fija y tanto el tubo como el detector varían como $\theta:\theta$. El arreglo $\theta:2\theta$ es el más utilizado debido principalmente a su simplicidad mecánica. Sin embargo, el sistema $\theta:\theta$ es especialmente útil en casos donde significa una gran ventaja mantener fija la posición del soporte de la muestra, como en los casos donde se realiza estudio de difracción de rayos-X a altas y bajas temperaturas.

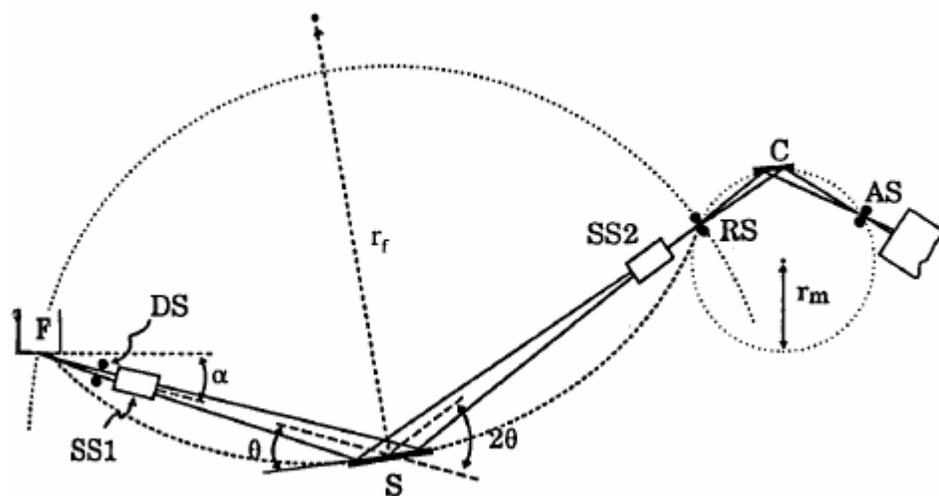


Figura. 3.32. Difractor de muestras policristalinas con la configuración geométrica Bragg-Brentano $\theta:2\theta$ [49].

La técnica de difracción de polvo se ha empleado durante más de media década, comparando el difractograma de la muestra con los recogidos en las bases de datos. Sin embargo, cada vez se abordan problemas más complejos con difracción de polvo y por tanto se necesitan datos de mayor resolución por lo que se requiere fuentes más intensas. La Difracción de Polvo de Rayos-X de Sincrotrón juega un

papel clave ya que proporciona datos más resueltos (con el menor solapamiento) y con tiempos de contaje menor. Se pueden grabar difractogramas monocromáticos completos en menos de 1 segundo con una estadística aceptable para realizar refinamientos de Rietveld usando detectores bidimensionales. La radiación de sincrotrón gracias a disponer de un brillo muy superior, la precisión de la medida es de muchos órdenes de magnitud mayor que la que la de las fuentes convencionales. Por este motivo, la luz de sincrotrón es una herramienta imprescindible en el campo de la investigación, fundamental o aplicada.

Algunos campos donde la Difracción de Polvo de Rayos-X Sincrotrón está jugando un papel esencial son: difracción de ángulos bajos, transformaciones bajo presión, identificación de fases en reacciones de estado sólido muy rápidas, determinaciones de estructuras ab initio y análisis microestructural.

www.bdigital.ula.ve

5. FUENTE DE RADIACIÓN DE SINCROTRÓN

La luz sincrotrón es la radiación electromagnética emitida por partículas cargadas que se mueven según una trayectoria curva a velocidades cercanas a la de la luz en un campo magnético, como se observa en la figura 3.33.

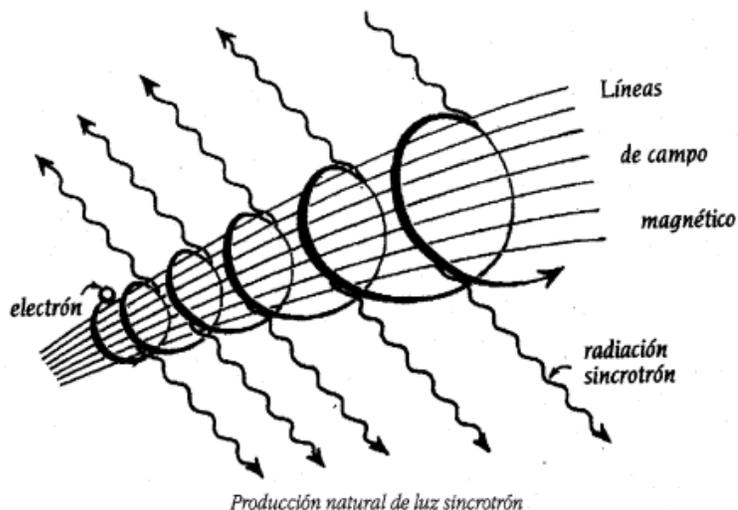


Figura 3.33. Producción natural de luz sincrotrón [60].

Un sincrotrón se trata de un acelerador de partículas que es capaz de elevar la velocidad de los electrones hasta alcanzar límites cercanos a la velocidad de la luz. En este punto, estas partículas cargadas emiten haces de luz sincrotrón, que, dadas sus propiedades físicas, permiten estudiar la estructura molecular y subatómica de todo tipo de materiales.

El sincrotrón ALBA es el nombre de un complejo de aceleradores de electrones, construido con la finalidad de producir luz de sincrotrón que permita analizar la estructura atómica de la materia y sus propiedades. El esquema del sincrotrón ALBA se muestra en la figura 3.34. Está en funcionamiento desde el 2012 y cuenta con 7 líneas de luz operativas en la actualidad. En el 2014 se ha comenzado la construcción de 2 líneas nuevas.

¿Cómo funciona el sincrotrón ALBA?

1. En un cañón de electrones se producen los electrones, los cuales son pre-acelerados por campos magnéticos en un acelerador lineal.
2. Una vez salen del acelerador lineal y se introducen en un anillo que recibe el nombre de sincrotrón propulsor y que tiene un perímetro de 250 metros, en donde los electrones son acelerados mediante campos magnéticos hasta alcanzar una energía de 3GeV.

- Al llegar a este punto pasan a un segundo anillo de almacenaje de 270 metros de perímetro, en donde circulan a una velocidad constante.
- Los electrones acelerados, al pasar por los campos magnéticos, experimentan un giro que provoca la generación de la luz sincrotrón, que se propaga hasta las líneas de luz.
- En las líneas se selecciona la longitud de onda que interesa para cada experimento.
- La luz de sincrotrón ilumina la muestra que se tiene que analizar. Un detector recoge la imagen que se genera debido a la interacción luz-muestra.
- La imagen proyectada es escaneada almacenada y se analiza por ordenador.

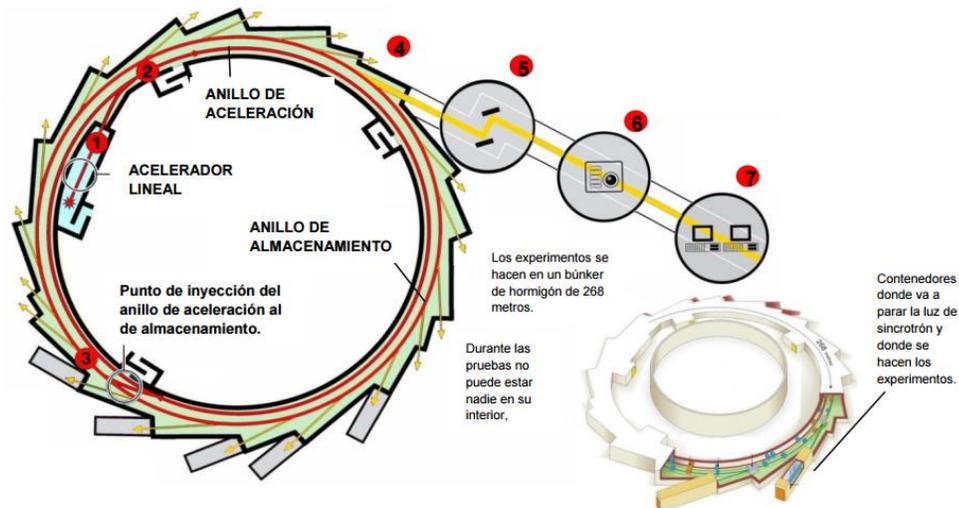


Figura 3.34. Esquema del funcionamiento del Sincrotrón ALBA [61]

La luz sincrotrón ocupa las longitudes de onda del espectro electromagnético que van desde el infrarrojo hasta los rayos-X pasando por la luz visible y la luz ultravioleta, tal como se ilustra en la Figura 3.35. Su grado de luminosidad es muy superior al que pueda proporcionar cualquier otra fuente, y es precisamente lo que permite estudiar con tanto detalle la estructura molecular y subatómica de los elementos.

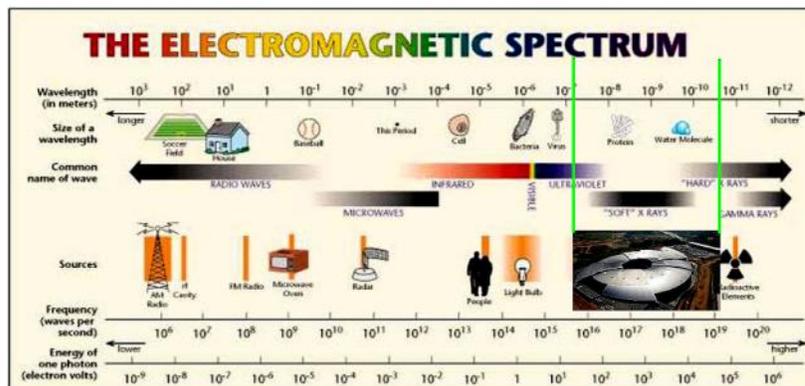


Figura 3.35. Espectro de longitudes de onda que ocupa la luz sincrotrón [62]

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. CRECIMIENTO Y MORFOLOGÍA DE LAS MUESTRAS

El compuesto Ag_2SnSe_3 fue preparado por el método vertical de Bridgman–Stockbarger, con elementos, en su mayoría, con una pureza nominal de 999.999 (6N). Los elementos fueron limpiados con ácido nítrico HNO_3 y ácido clorhídrico (HCl) para la Ag y el Sn respectivamente, con el fin de remover las capas de óxido existentes en la superficie de estos, luego estos elementos fueron lavados con agua destilada.

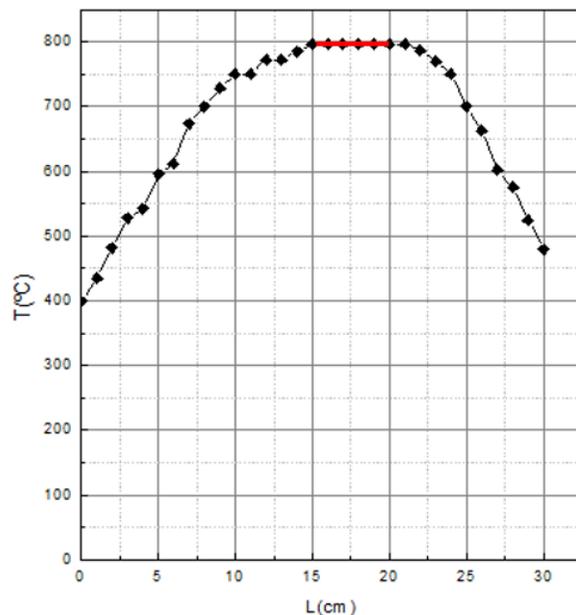
La cápsula utilizada en la síntesis, fue sometida previamente a un proceso de limpieza para evitar toda contaminación que pudiera afectar la reacción química de los elementos en el interior de la cápsula durante el proceso de síntesis. La limpieza se llevó a cabo realizando un lavado en el interior de la cápsula con ácido nítrico HNO_3 por un espacio de 48 horas. Posteriormente el ácido HNO_3 fue removido con agua destilada y enseguida fue sometida a un proceso de secado, en un horno a temperatura de 100°C por 24 horas.

Después de la limpieza, se realizó el proceso de pirólisis, el cual consiste en la descomposición (Cracking) de un compuesto orgánico. En nuestro caso acetona (CH_3COCH_3). Esto se obtiene colocando el compuesto orgánico (acetona) dentro de la cápsula de cuarzo por espacio de 4 horas, transcurrido este tiempo se removió la acetona, y la cápsula fue calentada directamente con la llama del mechero (gas y oxígeno), girando su eje longitudinal por espacio de 10 minutos. De esta manera, se logra recubrir el interior de la cápsula con una película de Carbono, con el fin de evitar una reacción química entre los elementos constituyentes del compuesto Ag_2SnSe_3 y el SiO_2 (óxido de Silicio) de la cápsula, como su deterioro en el proceso de fundición. Este proceso se realiza con la cápsula abierta para dejar escapar los gases generados durante la reacción.

Para obtener la estequiometría correcta del compuesto deseado, se introdujeron en la cápsula de cuarzo las cantidades estequiométricas apropiadas, previamente pesadas usando una balanza electrónica cuya precisión es de $\pm 0,0001$ g.

La cápsula de cuarzo utilizada para el proceso de síntesis fue sellada al vacío a presión aproximadamente de 10^{-6} Torr, haciendo uso de una bomba mecánica y una bomba difusora.

Una vez sellada la cápsula, se obtuvo la gráfica 1, de la temperatura en función de la longitud del horno, la cual establece la zona de temperatura constante en el horno indicada por la línea roja mostrada en la gráfica.



Gráfica 1. Perfil del horno utilizado para la síntesis del compuesto Ag_2SnSe_3

Para realizar la síntesis por el método de fusión directa, la cápsula se introdujo en el horno en posición vertical para obtener la fusión de los elementos constituyentes del compuesto Ag_2SnSe_3 . Este procedimiento se llevó a cabo, calentando el horno en forma gradual desde 25°C hasta alcanzar una temperatura de 1000°C aproximadamente, en pasos de $80/100^\circ\text{C}$ por día, durante 20 días. Luego se enfrió lentamente a razón de $10^\circ\text{C}/\text{hora}$ por un tiempo de 48 horas llegando a 600°C , a esta temperatura se mantuvo por un tiempo de 7 días. Se procedió a bajar la temperatura a 400°C , enfriando la cápsula bruscamente con agua fría hasta que alcanzó la temperatura ambiente. Como resultado se obtuvo un lingote de color gris oscuro.

La síntesis del compuesto Ag_2SnSe_3 se realizó en el Centro de Estudios de Semiconductores (CES) del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias por el Prof. Luis Nieves.

El estudio morfológico de las muestras se realizó por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), en un microscopio electrónico Jeol- 5600, perteneciente al Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (IFUNAM). Equipado con un detector de rayos-X- Noran. Las figuras 4.1, 4.2 y 4.3 muestran las micrografías tomadas a diferentes aumentos (5.000, 10.000 y 25.000 X) respectivamente a aun mismo potencial de aceleración (10kV).

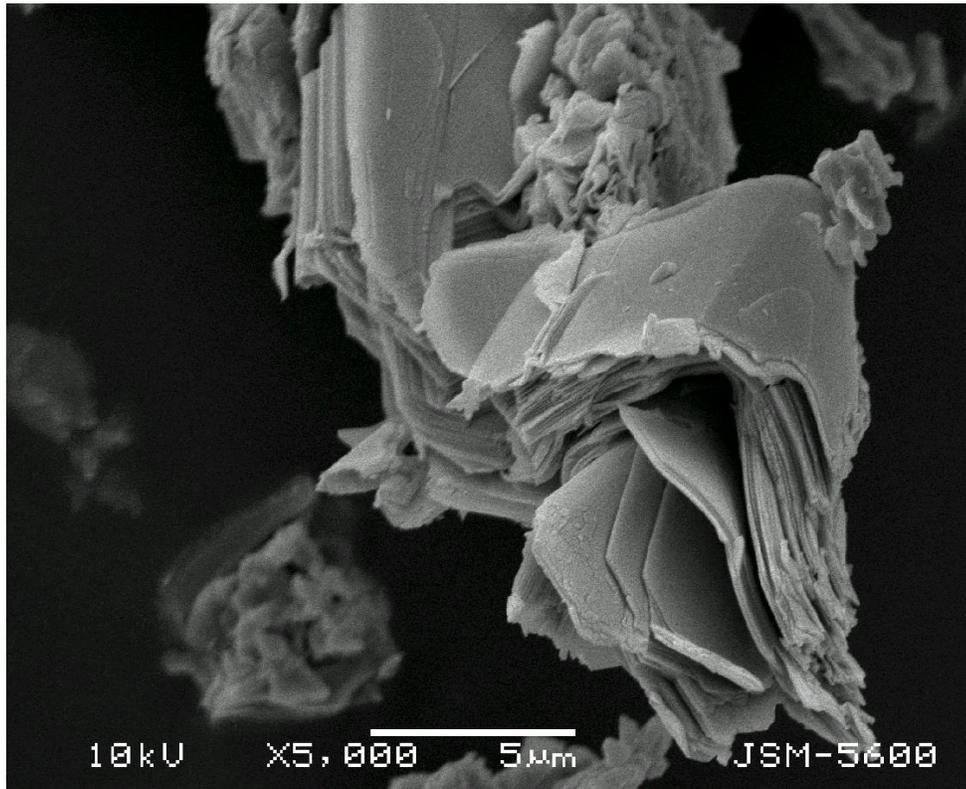


Figura. 4.1. Micrografía del compuesto Ag_2SnSe_3 tomada a 5.000X

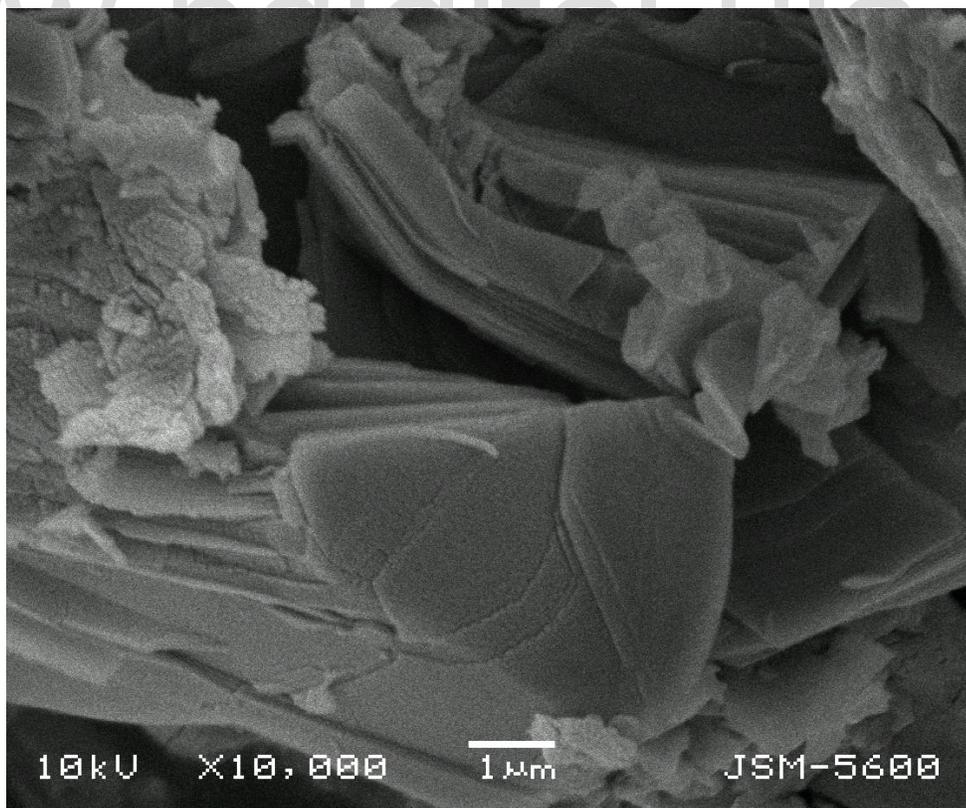


Figura. 4.2. Micrografía del compuesto Ag_2SnSe_3 tomada a 10.000X

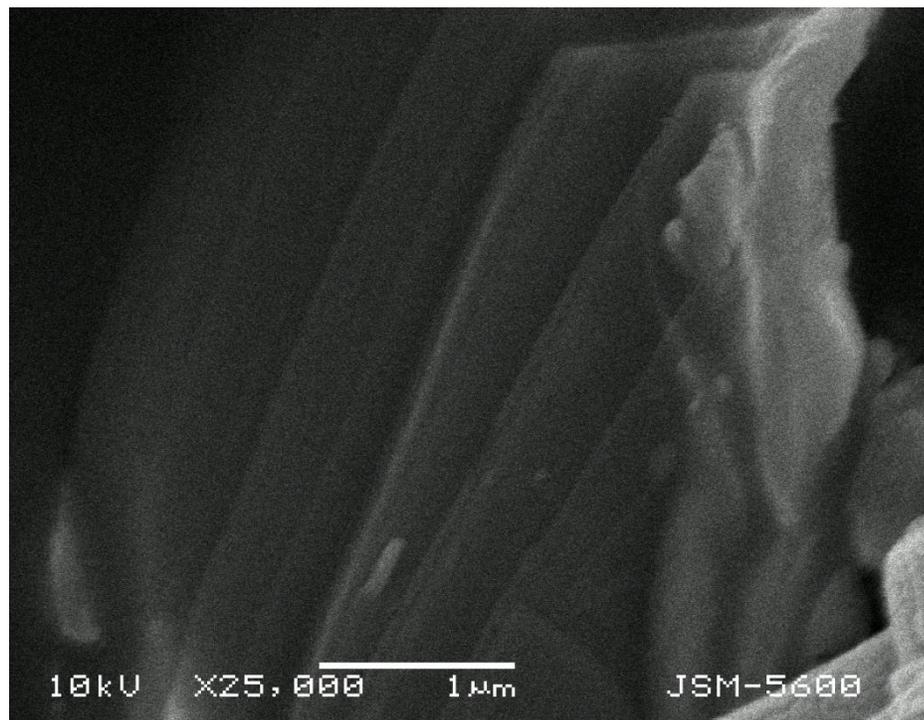


Figura. 4.3. Micrografía del compuesto Ag_2SnSe_3 tomada a 25.000X

Todas las muestras observadas mostraron estructura morfológica laminar unidas por fuerzas de Van der Waals. Esto permitió la separación de láminas delgadas, con espesores en el orden de 500 a 1000Å, utilizadas para los estudios de difracción de electrones de Área Selecta (SAED) y Microscopía de Alta Resolución (HREM).

El análisis químico por espectroscopía de rayos-X por dispersión de energía se realizó en diferentes regiones de las muestras estudiadas utilizando un detector EDX del microscopio electrónico de barrido Jeol-5600, perteneciente al IFUNAM, equipado con un detector Noran. Los porcentajes atómicos experimentales para la muestra se presentan en la tabla IV.1

Tabla IV.1: Porcentajes atómicos del compuesto Ag_2SnSe_3

| Elemento | %Atom(1) | %Atom(3) | %Atom(5) | %Atom(7) | %Atom(9) |
|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| <i>Ag</i> | 37.32 | 24.98 | 38.13 | 25.76 | 27.26 |
| <i>Sn</i> | 9.49 | 14.45 | 9.29 | 15.94 | 16.45 |
| <i>Se</i> | 53.19 | 60.57 | 52.58 | 58.30 | 56.29 |

El promedio de estos porcentajes atómicos, el valor estequiométrico obtenido con este promedio y la variación porcentual entre el valor estequiométrico nominal y el valor estequiométrico experimental, se resumen en la tabla IV.2

Tabla IV.2: Composición nominal y experimental del compuesto Ag_2SnSe_3 .

| Elemento | Composición Promedio % | Composición nominal | Composición Experimental | Variación nominal % |
|-----------|------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------|
| <i>Ag</i> | 30,69 | 2 | 1.84 | 8 |
| <i>Sn</i> | 13,12 | 1 | 0.79 | 21 |
| <i>Se</i> | 56,19 | 3 | 3.37 | 12 |

Los valores obtenidos en el análisis químico evidencian que en líneas generales la estequiometría del compuesto laminar Ag_2SnSe_3 , están en buen acuerdo con la composición nominal 2:1:3. El error en el análisis está alrededor del 5%.

En la figura 4.4 se muestra el espectro de EDX para el compuesto Ag_2SnSe_3 tomado a 20 keV. A través del análisis de energía dispersiva por rayos-X, se observan solamente las líneas características de los diferentes elementos presentes en la aleación, y la ausencia de trazas de elementos diferentes a los de la composición nominal.

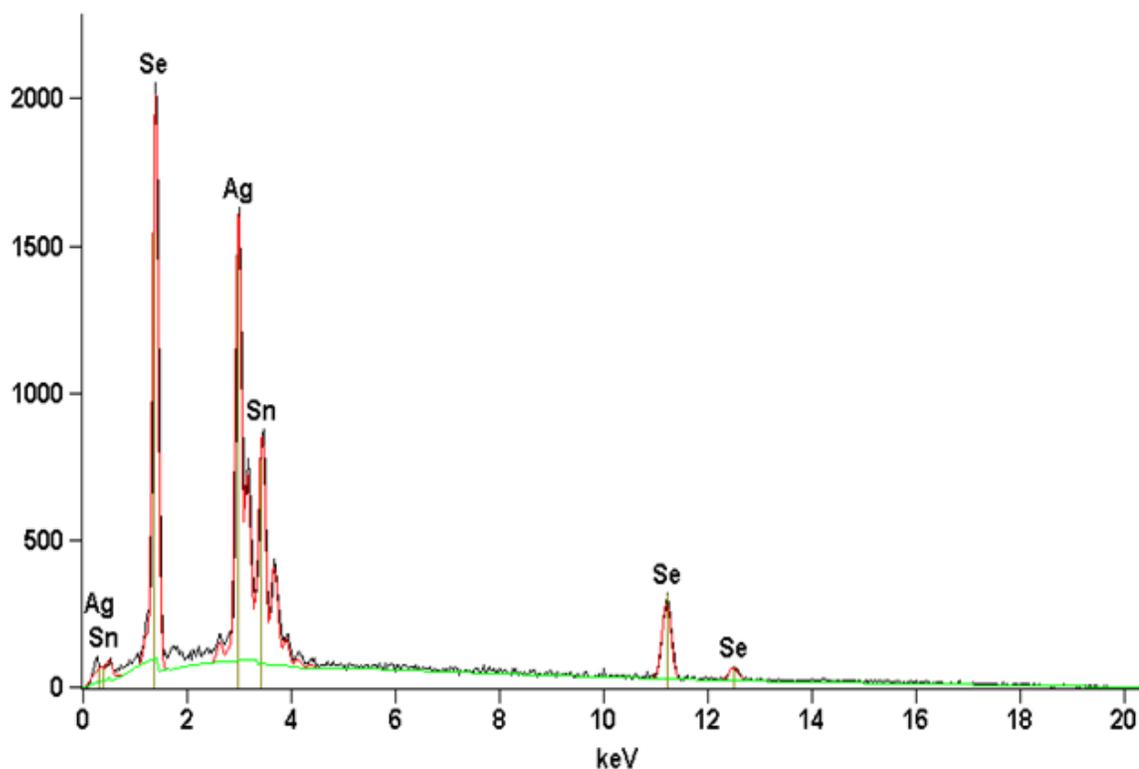


Figura 4.4. Espectro de rayos-X característico del compuesto Ag_2SnSe_3 .

4.2. TOMA DE DATOS DIFRACTOMÉTRICOS CON RADIACIÓN DE SINCROTRÓN

Las muestras se pulverizaron finamente utilizando un mortero de ágata, evitando que se aplicaran presiones muy altas sobre el material que pudieran destruir la unidad básica repetitiva. La muestra fue colocada en un capilar y los datos fueron adquiridos mediante la combinación de geometría de Debye-Scherrer y haz de enfoque en un detector de microcinta 1D Mythen-II para reducir el ensanchamiento de los picos causado por el capilar. La longitud de onda utilizada fue ($\lambda = 0.61944\text{\AA}$) [63], de una las líneas del Sincrotrón ALBA, ubicado en el Catalunya- España.

El patrón de difracción se muestra en la figura 4.5, el cual fue indexado utilizando el programa de cómputo DICVOL91 [64] con figuras de mérito $M(20) = 10.0$ y $F(20) 41.8 (0.0092, 52)$. Los parámetros de celda obtenidos fueron: $a = 7.977\text{\AA}$, $b = 7.912\text{\AA}$, $c = 13.023\text{\AA}$, $\beta = 101.734^\circ$, $V = 804.79\text{\AA}^3$ y grupo espacial $P2/m$. Las condiciones generales de reflexión aplicada a todo el conjunto tridimensional de reflexiones hkl indican que la celda es primitiva.

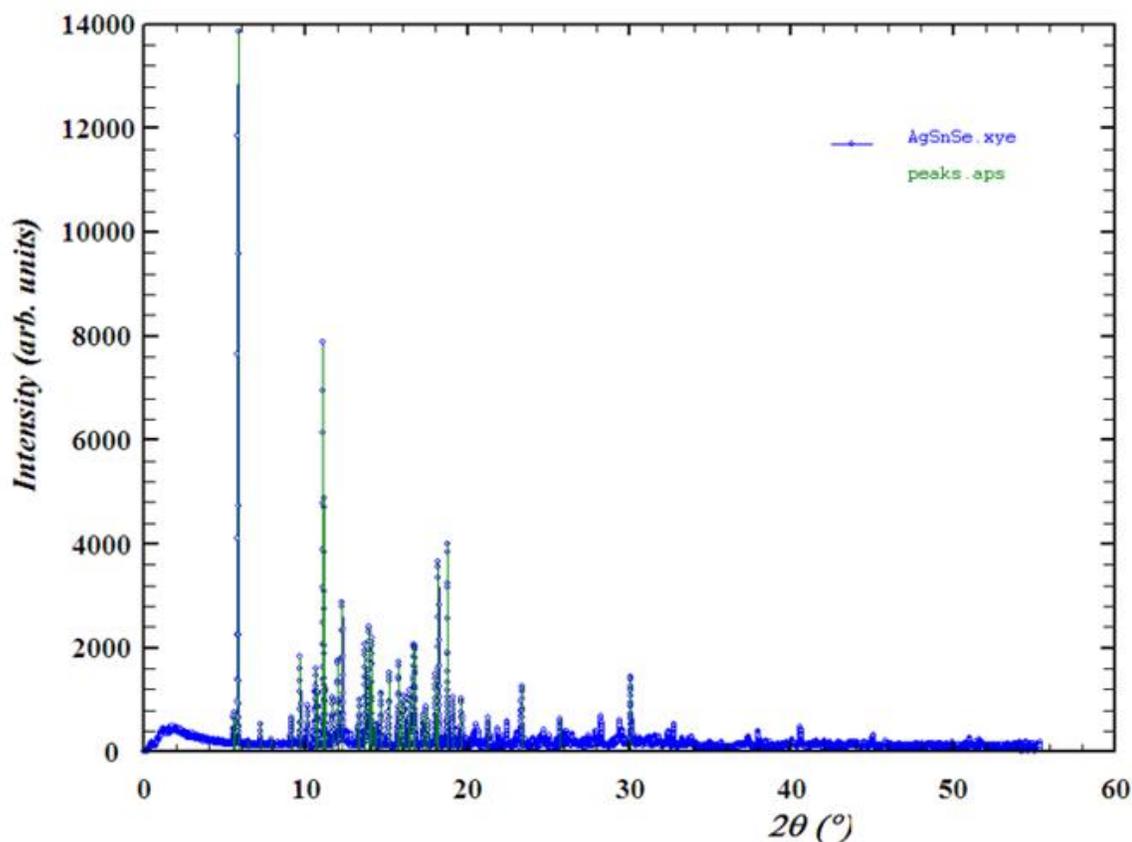


Figura 4.5 Difractograma correspondiente para la muestra Ag_2SnSe_3 .

La tabla IV.3 contiene los d_{hkl} observados y calculados en el patrón de difracción de rayos-X.

Tabla IV.3: Distancias observadas y calculadas para el patrón de difracción de rayos-X para la muestra Ag_2SnSe_3 .

| H | K | L | DOBS | DCAL | DOBS-DCAL | 2TH.OBS | 2TH.CAL | DIF.2TH. |
|---|---|----|---------|---------|-----------|---------|---------|----------|
| 2 | 0 | 0 | 6.38868 | 6.34617 | 0.04251 | 5.558 | 5.595 | -0.037 |
| 2 | 0 | 0 | 6.33914 | 6.34617 | -0.00703 | 5.601 | 5.595 | 0.006 |
| 1 | 0 | 1 | 6.09138 | 6.10145 | -0.01007 | 5.829 | 5.819 | 0.010 |
| 2 | 0 | -1 | 5.49269 | 5.49746 | -0.00477 | 6.465 | 6.459 | 0.006 |
| 2 | 1 | 0 | 4.94133 | 4.94654 | -0.00521 | 7.187 | 7.180 | 0.008 |
| 2 | 0 | 1 | 4.48990 | 4.49548 | -0.00558 | 7.911 | 7.901 | 0.010 |
| 0 | 0 | 2 | 3.90300 | 3.89445 | 0.00855 | 9.103 | 9.123 | -0.020 |
| 0 | 0 | 2 | 3.89439 | 3.89445 | -0.00006 | 9.123 | 9.123 | 0.000 |
| 2 | 0 | -2 | 3.67139 | 3.67053 | 0.00086 | 9.678 | 9.681 | -0.002 |
| 0 | 1 | 2 | 3.49307 | 3.49320 | -0.00013 | 10.174 | 10.173 | 0.000 |
| 2 | 2 | 0 | 3.35116 | 3.35329 | -0.00212 | 10.606 | 10.599 | 0.007 |
| 1 | 2 | 1 | 3.32946 | 3.31570 | 0.01376 | 10.675 | 10.720 | -0.044 |
| 1 | 2 | 1 | 3.32013 | 3.31570 | 0.00442 | 10.705 | 10.720 | -0.014 |
| 2 | 2 | -1 | 3.20569 | 3.20792 | -0.00223 | 11.089 | 11.081 | 0.008 |
| 4 | 0 | -1 | 3.18108 | 3.17950 | 0.00158 | 11.175 | 11.180 | -0.006 |
| 4 | 0 | -1 | 3.17527 | 3.17950 | -0.00422 | 11.195 | 11.180 | 0.015 |
| 2 | 0 | 2 | 3.06039 | 3.05748 | 0.00290 | 11.617 | 11.628 | -0.011 |
| 2 | 2 | 1 | 2.96563 | 2.96766 | -0.00203 | 11.989 | 11.981 | 0.008 |
| 3 | 2 | 0 | 2.89626 | 2.88971 | 0.00655 | 12.278 | 12.306 | -0.028 |
| 2 | 2 | -2 | 2.68923 | 2.68932 | -0.00009 | 13.227 | 13.226 | 0.000 |

Figuras de mérito: $M(20) = 10.0$ $F(20) = 41.8$ (0.0092, 52).

Las características microestructurales de los materiales generan diversas formas de perfil de picos de difracción. La anchura y la forma de los picos son el resultado de la combinación de factores instrumentales y de factores basados en la microestructura de la muestra. El perfil de línea instrumental se origina por la anchura de las rejillas utilizadas en la medición, la penetración del haz de rayos-X y la monocromaticidad del haz, entre otros factores. La contribución de la muestra al ensanchamiento de los picos se debe fundamentalmente al tamaño de los cristalitos, las microtensiones residuales internas y las dislocaciones.

Los máximos de intensidad obtenidos en un difractograma deben ser lo más estrechos posibles ya que un máximo ancho es difícil medir su posición con exactitud y además este puede corresponder al solapamiento de varios. El perfil de líneas de difracción de la muestra Ag_2SnSe_3 obtenido en el presente trabajo de investigación, presenta picos medianamente estrechos lo que hizo posible medir las posiciones de los mismos con mayor precisión, que en el caso de patrones de difracción obtenidos con difracción con radiación convencional y los reportados por [25, 28] los cuales tienen mayor ensanchamiento.

El empleo de radiación sincrónica permitió obtener un patrón de difracción en el cual se registraron reflexiones a bajo ángulo, logrando realizar un estudio con mayor detalle del compuesto Ag_2SnSe_3 que el propuesto por Pirela [28] donde las primeras reflexiones obtenidas se encuentra en una posición $2\theta \sim$

12°. La radiación de fondo presentada en el difractograma obtenido este trabajo es baja en comparación con los trabajos publicados para el material Ag_2SnSe_3 .

El refinamiento Rietveld, presentado por Pirela[28] establece el grupo espacial para el compuesto Ag_2SnSe_3 . Sin embargo, el modelo teórico propuesto no se ajusta al modelo experimental obtenido. Adicionalmente, en el trabajo publicado no se presentan las figuras de mérito obtenidas, que representan la confiabilidad del refinamiento.

www.bdigital.ula.ve

4.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Las muestras utilizadas presentaron forma de láminas delgadas. Las láminas del orden de 500 Å de espesor aproximadamente se obtuvieron al ser exfoliada la muestra en repetidas ocasiones con cinta adhesiva la cual, posteriormente, fue sumergida en acetona, para lograr desprender las láminas y colocarlas en las rejillas de cobre, utilizadas como porta-muestra en las diferentes técnicas que se llevaron a cabo en el microscopio de transmisión.

IMÁGENES DE CAMPO OSCURO ANULAR (ADF)

Se investigó la muestra con precisión atómica utilizando imágenes de Campo Oscuro Anular, en sus siglas en inglés (ADF), estas imágenes se forman mediante la recopilación de electrones dispersados a altos ángulos con un detector de campo oscuro anular. Un microscopio electrónico STEM – Jeol 2010 operando a 200 keV fue utilizado para esta investigación. Las figuras 4.6-8 muestran el contraste de masas dentro de la muestra y se observa la estructura de capas, de diferentes zonas con diferentes espesores. En la figura 4.8 se observa el espesor de una secuencia de capas del orden de Angstroms. Con este análisis estructural del volumen es evidente la cristalinidad del compuesto.

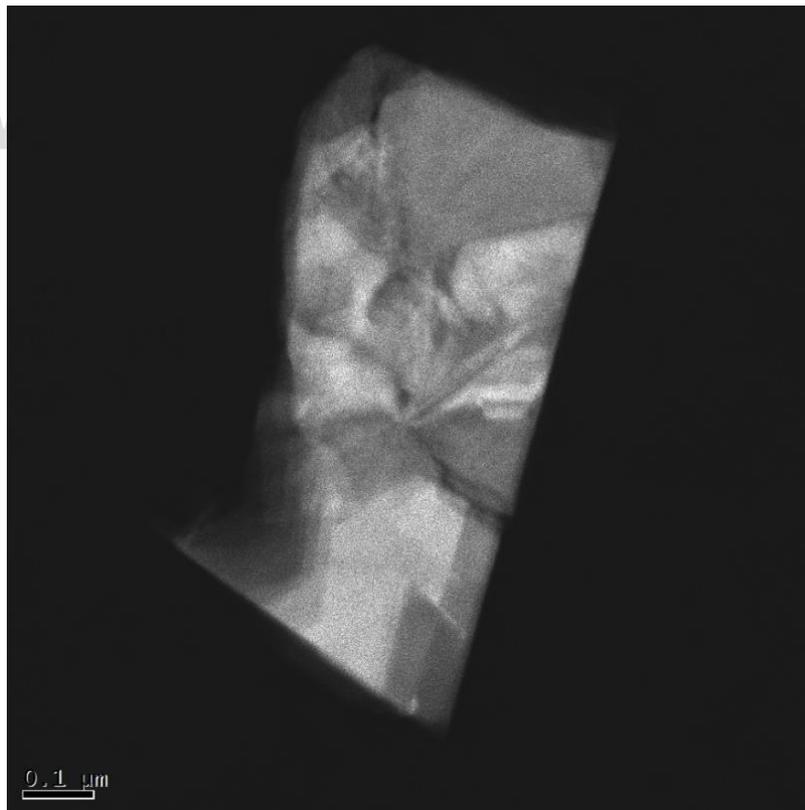


Figura 4.6. Micrografía de campo oscuro anular (ADF) del Ag_2SnSe_3 .

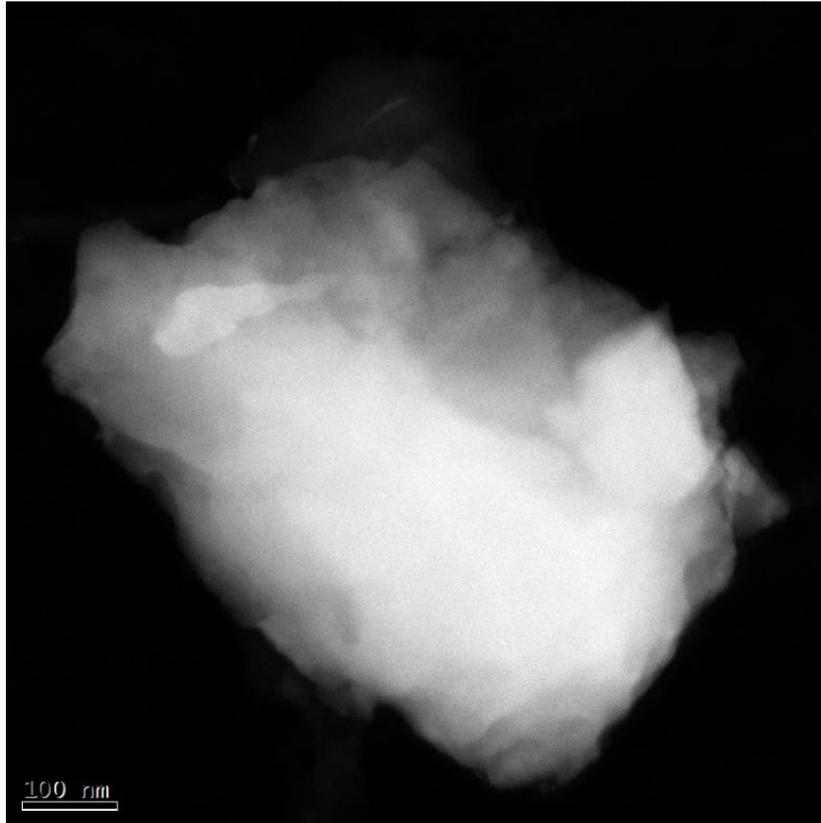


Figura 4.7. Micrografía de campo oscuro anular (ADF) del Ag_2SnSe_3 .

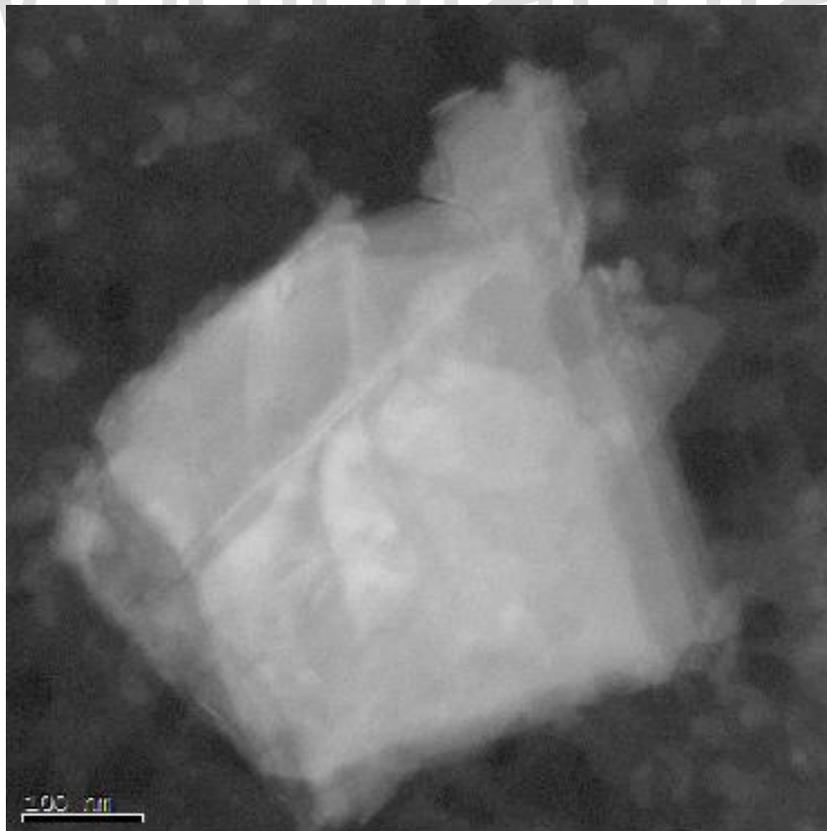


Figura 4.8. Micrografía de campo oscuro anular (ADF) del Ag_2SnSe_3 .

DIFRACIÓN DE ELECTRONES DE ÁREA SELECTA

La red recíproca se estudió por Difracción de Electrones de Área Selecta (SAED), en un microscopio Jeol, FEG 2010 operando a 200 kV, con una longitud de cámara de 30 cm. Los patrones se registraron en una cámara de barrido lento GATAN y se procesaron con el software 3.7.0 (1999) Gatan digital Micrografía, para GMS 1.2., algunas de las micrografías se muestran en las figuras 4.9, 4.10 y 4.11.

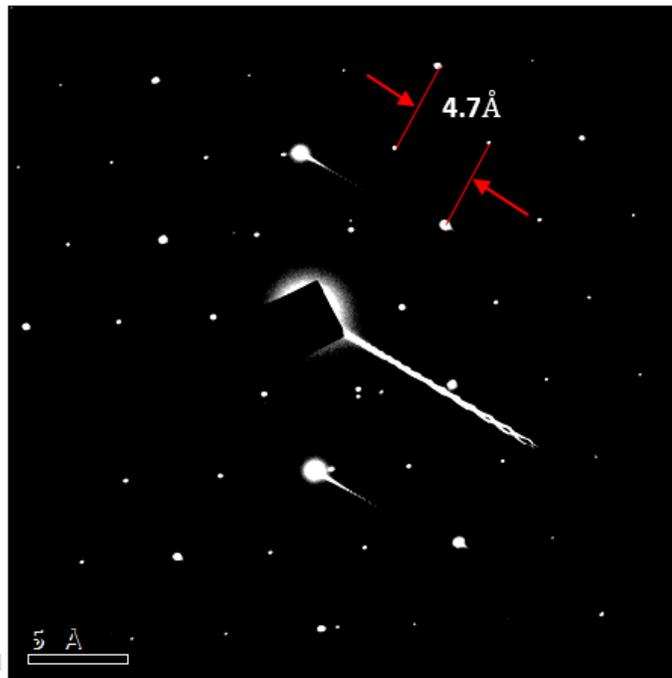


Figura 4.9. Patrón de difracción del Ag₂SnSe₃.



Figura 4.10. Patrón de difracción del Ag₂SnSe₃.

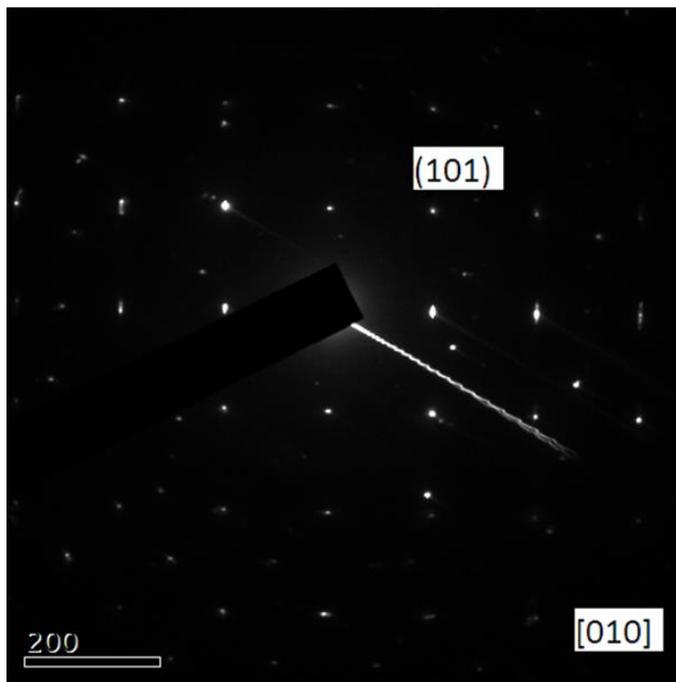


Figura 4.11. Patrón de difracción del Ag_2SnSe_3 .

Las Figuras 4.9, 4.10 y 4.11 se obtuvieron a través de diferentes direcciones cristalográficas, en estas micrografías se observan patrones mostrando que el compuesto semiconductor Ag_2SnSe_3 es un compuesto cristalino, la presencia de dobles reflexiones es debido a la morfología laminar. En la figura 4.9 se indica que la distancia interplanar es de aproximadamente 4.7\AA . En la micrografía de la figura 4.11, muestra un patrón se indexado a lo largo de la dirección $[010]$. La simetría del grupo espacial del compuesto se impone también en el patrón de difracción; es decir, a través de su transformada de Fourier, evidenciándose que el grupo puntual de simetría es $2/m$.

4.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ALTA RESOLUCIÓN

A diferencia del procedimiento seguido para observar imágenes de SAED, para obtener imágenes de alta resolución la apertura objetiva debe permitir el paso de varios haces difractados junto con el haz transmitido. De esta forma, la imagen es formada por la interferencia de un número grande de haces difractados. Mientras mayor es el número de haces difractados usados para formar la imagen final, más confiable será su contraste para conocer las características de la muestra.

Las imágenes de Alta-Resolución fueron obtenidas en un microscopio Jeol, FEG 2010 operando a 200 kV, se registraron en una cámara de barrido lento GATAN y se procesaron con el software 3.7.0 (1999) Gatan digital Micrografía, para GMS 1.2. La Figura 4.12, muestra una micrografía en el modo campo claro (en sus siglas en Inglés BF), en la cual se resalta las zonas (color rojo) delgadas que se utilizaran en el estudio.

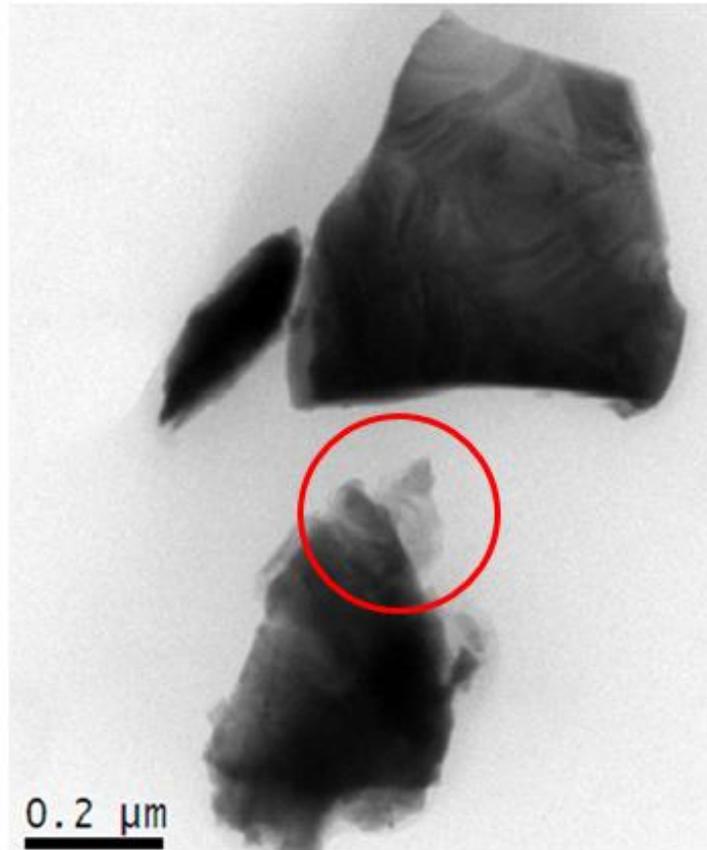


Figura 4.12. Micrografía de campo claro (BF) para Ag_2SnSe_3 , resaltando zonas de menor espesor.

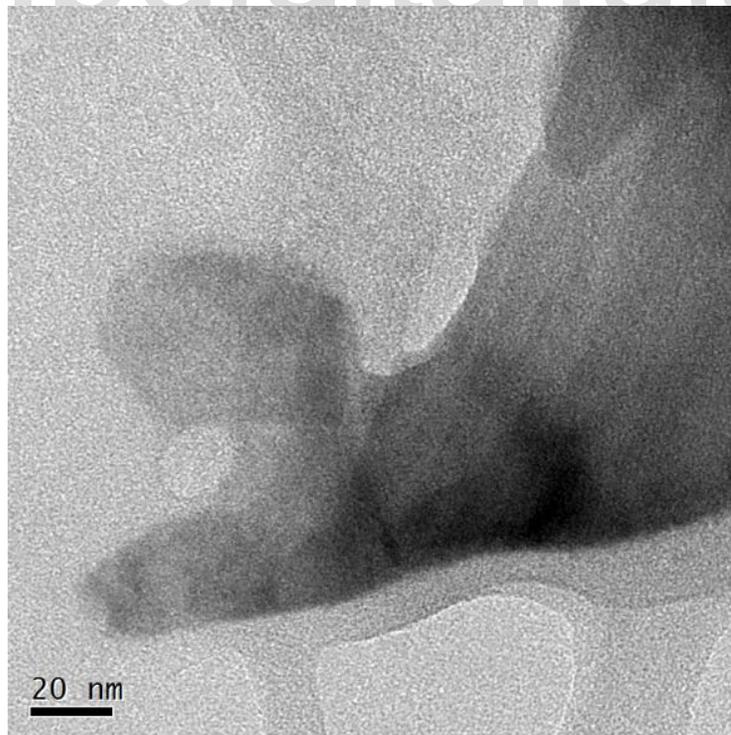


Figura 4.13. Micrografía de campo claro (BF) para Ag_2SnSe_3 mostrando zonas donde se hará alta resolución.

Las Figuras 4.14-18, se muestran micrografías de HRTEM para el compuesto Ag_2SnSe_3 . En la micrografía 4.14 se señala alta resolución de líneas, donde se observan zonas definidas de direcciones cristalinas, con espaciados interplanares regulares.

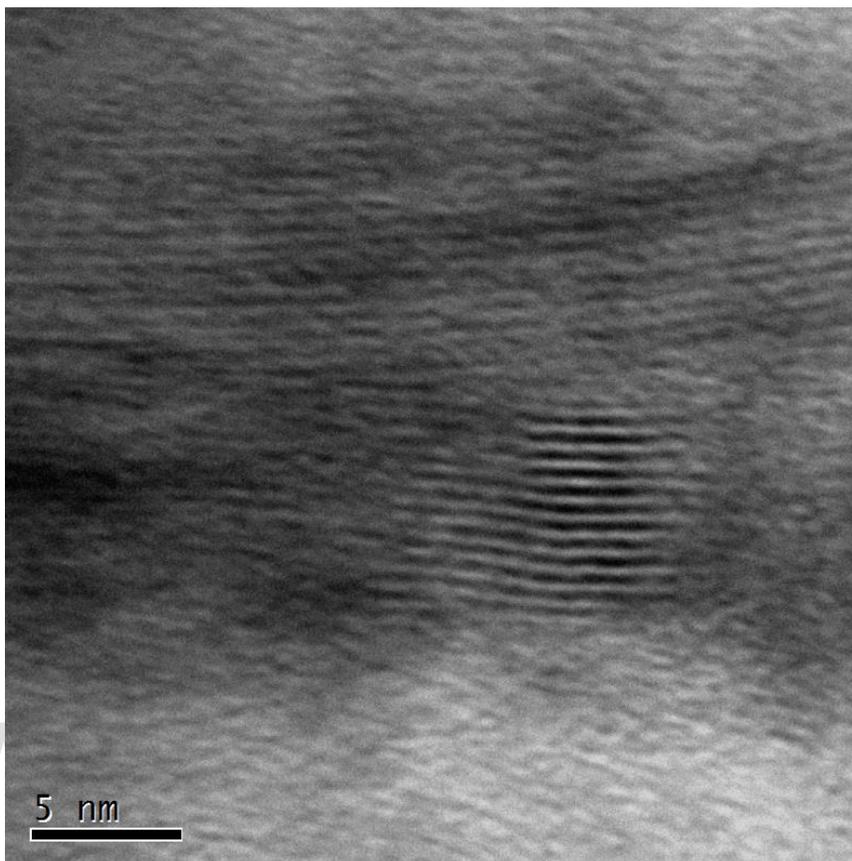


Figura 4.14. Micrografía de HRTEM para el compuesto Ag_2SnSe_3 .

La Figura 4.15, muestra imágenes de alta resolución de punto, donde se observan claramente las columnas atómicas bien definidas. La Figura 4.18 muestra el Transformada de Fourier que da cuenta del enrejado recíproco, análogo al mostrado en el patrón de difracción de área selecta (SAED), señalado con la figura 4.9, cuyo espaciamiento a lo largo de la $[010]$ es del orden 4.6 \AA . La figura 4.18, muestra diferentes zonas y defectos cristalinos (señalado en el recuadro) el cual pudiera tratarse de la frontera de grano de un precipitado.

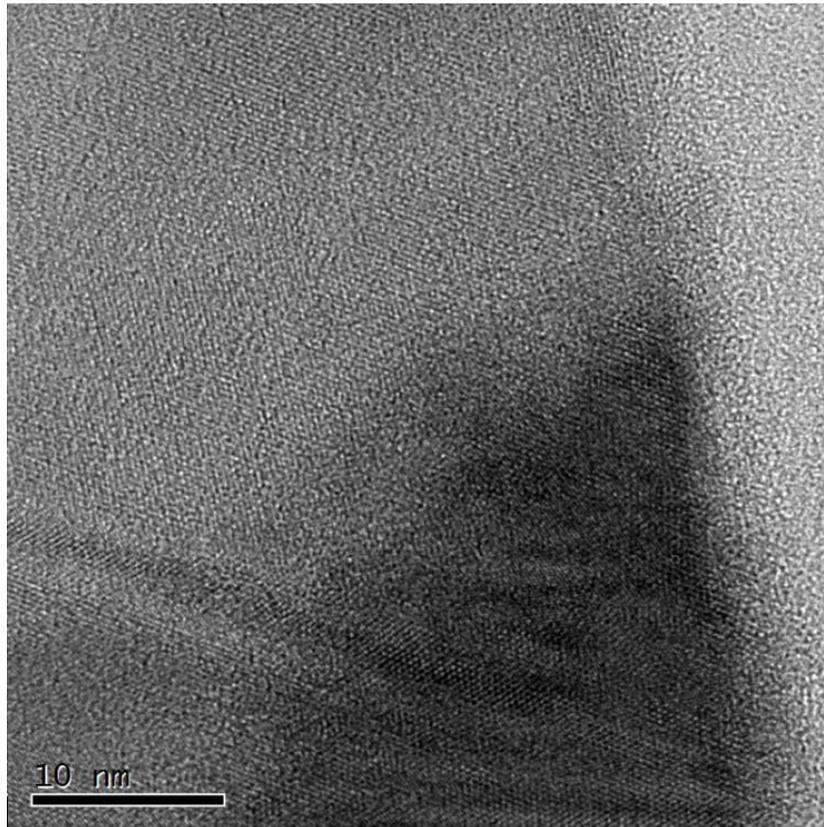


Figura 4.15. Micrografía de HRTEM para el compuesto Ag₂SnSe₃.

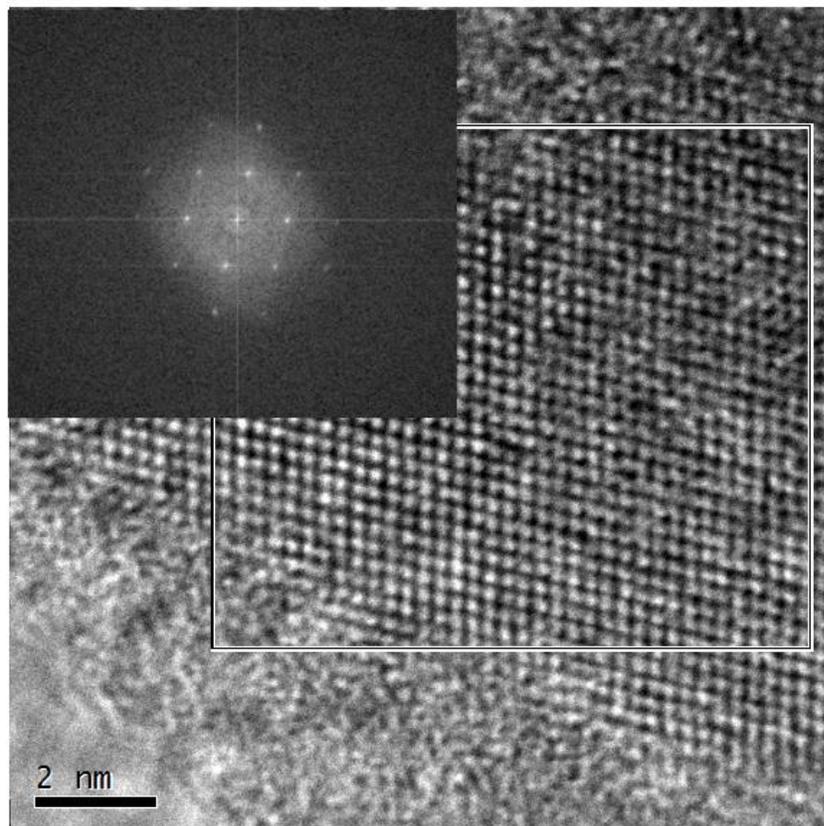


Figura 4.16. Micrografía de HRTEM para el compuesto Ag₂SnSe₃.

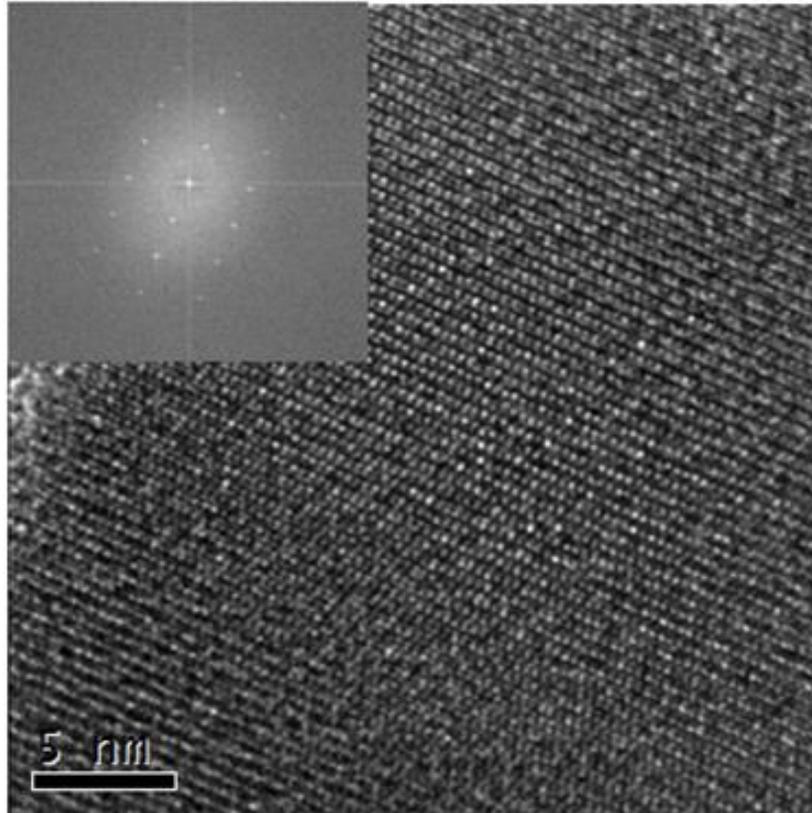


Figura 4.17. Micrografía de HRTEM para el compuesto Ag₂SnSe₃.

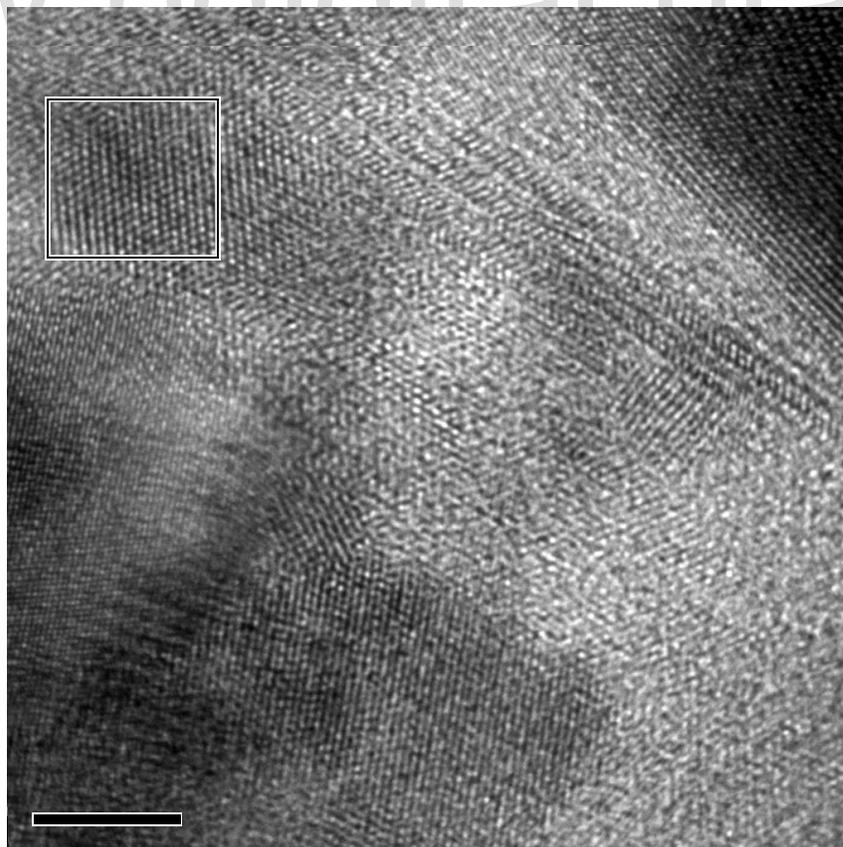


Figura 4.18. Micrografía de HRTEM para el compuesto Ag₂SnSe₃.

El compuesto Ag_2SnSe_3 , es un material que apenas se le conocen pocas características físicas. Kharakkhorin *et al* (1964) reportaron su brecha de energía para $T = 293 \text{ K}$ a través de estudios de fotoconductividad, con un valor de $E_g = 0.81 \text{ eV}$. Berger *et al* (1969), reportaron sus características eléctricas a 300 K , tales como: $\sigma = 146 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, $p = 10^{18}\text{cm}^{-3}$ y $\mu_p = 910 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Hasta el momento son pocos los estudios acerca de su estructura cristalina que se encuentran en la literatura.

www.bdigital.ula.ve

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

- El análisis químico realizado por espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X evidenció que en líneas generales la estequiometría del compuesto laminar Ag_2SnSe_3 , están en buen acuerdo con la composición nominal 2:1:3. El error del análisis está alrededor del 5%.
- Se observó la estructura laminar del material Ag_2SnSe_3 , a partir de las micrografías obtenidas a diferentes aumentos 5.000X, 10.000X, 25.000X por Microscopía Electrónica de Barrido.
- El patrón de difracción obtenido para el semiconductor Ag_2SnSe_3 por difracción de rayos-X de polvo de radiación de sincrotrón, reveló que el compuesto cristaliza en el sistema monoclinico y grupo espacial P2/m con los siguientes parámetros de celda $a = 7.977 \text{ \AA}$, $b = 7.912 \text{ \AA}$, $c = 13.023 \text{ \AA}$, $\beta = 101.734^\circ$, $V = 804.79 \text{ \AA}^3$.
- Se evidenció la estructura laminar del compuesto Ag_2SnSe_3 a través de Microscopía Electrónica de Transmisión (ADF).
- Se observó la presencia de una sola fase en el material Ag_2SnSe_3 a partir de las micrografías obtenidas en la modalidad de campo oscuro anular (ADF).
- El patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED), tomado a lo largo de la dirección [010] indicó que el grupo puntual de simetría del semiconductor laminar Ag_2SnSe_3 es 2/m.
- Las micrografías de alta resolución obtenidas en este trabajo de investigación muestran el grado de cristalinidad y la secuencia de los planos interatómicos en la región observada para el Ag_2SnSe_3
- Se observaron defectos cristalinos en el material Ag_2SnSe_3 por medio de las imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Alta Resolución.

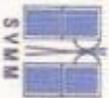
PROYECTOS A FUTURO:

DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA

ESTUDIO DE LOS DEFECTOS CRISTALINOS OBSERVADOS EN EL MATERIAL

LOGROS

www.bdigital.ula.ve



**XIII INTERAMERICAN
MICROSCOPY CONGRESS**

18-23 OCT 2015 VENEZUELA – ISLA DE MARGARITA

Certify that

MARÍA DEL ROSARIO ÁVILA-GODOY

Presented as POSTER CONTRIBUTION the work entitled

CARACTERIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA DEL COMPUESTO LAMINAR Ag_2SnSe_3 POR MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVO DE RADIACIÓN DE SINCROTRÓN

Co-Authors

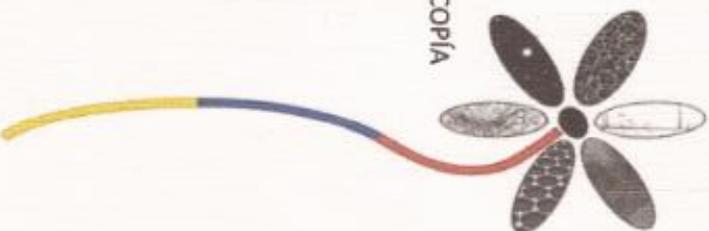
DWIGHT ACOSTA-NAJARRO, GÉNESIS CAMARGO-E, LUIS NIEVES

During the XIII Interamerican Microscopy Congress
18 - 23 october , 2015. Isla de Margarita, Venezuela



Dr. Geina González
President of IASEM

Dr. Caribay Urbina
Chairman of IASEM 2015 Congress



ESTUDIOS DE LA ESTRUCTURA DEL COMPUESTO SEMICONDUCTOR Ag_2SnSe_3 POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVO DE RADIACIÓN DE SINCROTRÓN

Rosario Ávila-Godoy (1), Dwight Acosta-Najarro (2), Génesis Camargo-E.(1), Luis Nieves(3)

(1)Universidad de los Andes, Laquem, Mérida-Venezuela, (2) Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, D.F.04510, México. (3) Universidad de Los Andes, Centro de Semiconductores, Mérida-Venezuela.
Email: rosario@ula.ve

El semiconductor ternario Ag_2SnSe_3 pertenece a la familia $\text{I}_2\text{-IV-VI}_3$ donde I = Ag o Cu, IV = Si, Ge o Sn y VI = S, Se o Te. Es uno de los posibles ternarios derivados del compuesto binario II-VI. Esta familia de materiales presenta potenciales aplicaciones como: memorias eléctricas, dispositivos fotovoltaicos, sensores de infrarrojo, dispositivos acusto-ópticos y termoelectrónicos [1], poseen una brecha de energía entre 0.25 eV y 1.25 eV con un punto de fusión relativamente bajo. Debido a sus propiedades físicas, el Ag_2SnSe_3 ha recibido mucha atención por sus potenciales usos en dispositivos acústico-ópticos que funcionan en la región espectral del infrarrojo, próximo candidato para la generación de celdas fotovoltaicas en películas delgadas; sin embargo el crecimiento y la estructura cristalina del Ag_2SnSe_3 no ha sido estudiada en detalle[2,3]. En este trabajo se estudia y caracteriza la estructura cristalina del semiconductor a través de la técnica de muestras policristalinas utilizando Difracción de rayos-X de radiación de sincrotrón, Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía Electrónica de Transmisión en las modalidades de Difracción de Área Selecta (SAED), Microscopía de Alta Resolución (HRTEM) . El compuesto fue sintetizado por fusión directa de sus elementos de alta pureza (99.9%) y crecido por el método Bridgman-Stockbarger, obteniéndose un lingote cristalino, con estructura morfológica laminar como se observa en la figura (1a,b), las cuales muestran láminas frágiles y quebradizas a 5,000X y 10,000X con energía 10 kV. El análisis por espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (ver figura 2) del compuesto Ag_2SnSe_3 , se correspondió con el porcentaje atómico nominal Ag:Sn:Se 2:1:3, respectivamente. La figura 3 presenta el patrón de difracción de rayos X en polvo con radiación de sincrotrón del semiconductor Ag_2SnSe_3 , el indexado del patrón revela un grupo de simetría monoclinica con parámetros de celda $a = 7.9775 \text{ \AA}$, $b = 7.9118 \text{ \AA}$, $c = 13.0229 \text{ \AA}$, $\beta = 101.734^\circ$, $V = 804.79 \text{ \AA}^3$. En la Tabla 1 se muestra la posición de los picos registrados en el difractograma con sus respectiva figuras de mérito. En la Figura 4 se observa el patrón de difracción de electrones de área seleccionada (SAED), tomada en un microscopio Jeol 4000 kV con longitud de cámara de 30 cm del semiconductor laminar Ag_2SnSe_3 , a lo largo de la dirección [010]. La figura 5 muestra una micrografía de alta resolución (HREM), tomada en un microscopio Jeol, FEG 2010 a 200kV, en la cual se observa el grado de cristalinidad y la secuencia de planos interatómicos en la región observada. El estudio estructural del semiconductor Ag_2SnSe_3 llevado hasta el momento muestra que es un material con alta cristalinidad, se observa en el análisis difracción de rayos X de polvo de radiación de sincrotrón que en el difractograma se registran reflexiones a bajo ángulo, el cual ha permitido un estudio con mayor detalle al propuesto por [2]. Por ahora, se muestra el que el material en cristaliza en el grupo Monoclinico con $a = 7.9775 \text{ \AA}$, $b = 7.9118 \text{ \AA}$, $c = 13.0229 \text{ \AA}$, $\beta = 101.734^\circ$, $V = 804.79 \text{ \AA}^3$. Se observa la reflexión $(40\bar{1})$ consistenten en el patrón de difracción de Área Selecta tomado a lo largo de la dirección [010].

REFERENCIAS

- [1] Guevara R. (2000) “Síntesis y caracterización estructural de materiales semiconductores normales y de defectos del tipo $(AX)_n$ con $n = 2, 3, 4, 5$ y 8 ”. Tesis de Doctorado
- [2] Grimm, H. G. and Sommerfeld, A. (1926) “Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen in Atom mit chemischen Alenzzahlen”. *Z. Physik.* 36, 36-59.
- [3] Goodman, C. H. L. (1958) “The prediction of semiconducting properties in organic compounds”. *J. Phys. Chem. Solids*, 6, 305-314.
- [4] Pamplin, B. R. (1960) “Super-Cell structure of semiconductors”. *Nature* 188, 136- 137.
- [5] Parthé, E. (1964) “Crystal chemistry of tetrahedral structures”. Gordon and Breach. New York,
- [6] L. I. Berger, V. D. Prochukhan, (1969) “Ternary Diamond – like Semiconductors”. Consultants Bureau, New York.
- [7] Álvarez G. S. (2007) “Síntesis mediante métodos solvotérmicos y caracterización estructural de compuestos semiconductores pertenecientes al sistema $I_2 IV VI_3$ ”. Tesis de Magister Scientiae.
- [8] E. Parthé and J. Garín, (1972) *Monatsh. Chem.* 102. 1197
- [9] J. Rivet. (1965) *Ann. Chim. (Paris)* 10, 247-270.
- [10] H. Hahn, W. Klingens, P. Ness and H. Schulze, (1966) *Naturwissenschaften*, 53, 18
- [11] Venkatraman M., Blachnik R., Schaliéper A. (1994) “The phase diagrams of $M_2X \square SiX_2$ (M is Cu, Ag; X is S, Se)” *Thermochim. Acta*, 249, 13.
- [12] Chen X-A., Wada H., Sato A., Nozaki H., (1999) “Synthesis, structure, and electronic properties of Cu_2SiQ_3 (Q = S, Se)” *J. Alloys Compd.*, 290, 91- 96.
- [13] M. Khanafer, J. Rivet and J. Flahaut. (1974). “Etude du ternaire Cu-Sn-S. Diagramme d'équilibre des systemes Cu_2S-SnS , $Cu_2S-Sn_2S_3$ et Cu_2S-SnS_2 . Etude cristallographique des composés Cu_4SnS_4 , Cu_2SnS_3 , $Cu_2Sn_4S_9$ et $Cu_2Sn_3S_8$ ” *Bulletin de la Societe Chimique de France*, 3, 859-862.
- [14] M. de Chalbaud, L. (1997) “Síntesis y caracterización estructural de algunos semiconductores pertenecientes al sistema Cu_2IVS_3 ” Tesis de Magister Scientiae
- [15] N. Wang, (1974) *Neues Jahr Mineral, Monatsch.*, 119, 424-431.
- [16] S. Álvarez, J. Contreras, J. M. Delgado., (2009) “Síntesis solvotérmica y caracterización de nanocristales de Cu_2SnS_3 y Cu_2SnSe_3 ”. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 3, 941-946.

- [17] L. S. Palatnik, V. M. Koshkin, L. P. Galchinetskii, V. I. Kolesnikov, Y. F. Komnik, (1962) *Fiz Tverd. Tela* 4, 1430.
- [18] J. Rivet, J. Flahaut, P. Larvelle. (1963) *Compt. Rend.*, 257, 161.
- [19] B. B. Sharma, R. Ayyar, H. Shing, (1977) “Stability of the Tetrahedral Phase in the $A^I_2B^{IV}C^{VI}_3$ group of compounds” *Phys. Status. Solidi A* 40, 691.
- [20] G. Marcano, L. M. de Chalbaud, C. Rincón, G. Sánchez Pérez. (2002) “Crystal growth and structure of the semiconductor Cu_2SnSe_3 ” *Materials Letters* 53, 151- 154.
- [21] Delgado G., Mora A. J., Marcano G., Rincón C. (2003) “Crystal structure refinement of the semiconducting compound Cu_2SnSe_3 from powder diffraction data” *Mater. Res. Bull.*, 38, 1949 – 1955.
- [22] J. Fan, W. Carrillo- Cabrera, L. Akselrud, I. Antonyshyn, L. Chen and Y. Grin. (2013). “New monoclinic phase at the composition Cu_2SnSe_3 and its thermoelectric properties” *Inorganic Chemistry*, 52, 11067-11074.
- [23] M. A. Villareal, B. J. Fernández, M. Pirela y A. Velásquez- Velásquez. (2003) “Síntesis y caracterización de los compuestos ternarios Cu_2GeSe_3 y Cu_2GeTe_3 ”. *Revista Mexicana de Física*. 49, 198-200.
- [24] G. Delgado, A. Mora, M. Pirela, A. Velásquez- Velásquez, M. Villareal and B. J. Fernández. (2004) “Structural refinement of the ternary chalcogenide compound Cu_2GeTe_3 by X-ray powder diffraction” *Phys. Stat. Sol.* 201.
- [25] A. Velásquez- Velásquez, E. Belandria, B. J. Fernández, R. Ávila Godoy, G. Delgado and G. D. Acosta- Najarro. (2000) “Synthesis and characterization of the ternary compound Ag_2GeSe_3 ”. *Phys. Stat. Sol.* 220.
- [26] E. Belandria, R. Ávila and B. J. Fernández., (2000) “Synthesis and Characterization of the ternary compound Ag_2SnS_3 ”. *Jpn. J. Appl. Phys.* 39, 132- 133.
- [27] L. M. de Chalbaud, B.J. Fernández, R. Dávila, D. B. Bracho, J. M. Delgado, A. E. Mora., (1997) “Synthesis and Characterization of Ag_2SnSe_3 and Ag_2SnTe_3 ”. *Crystal Growth and Characterization* 152.
- [28] M. Pirela, A. Velásquez- Velásquez, M. Villareal, B. J. Fernández, L. Vivas and G. Sánchez Pérez. (2007) “Síntesis y caracterización del material ternario Ag_2SnSe_3 dopado con Galio” *Revista Mexicana de Física*. 53(7), 262 – 264.
- [29] M. Pirela. (2006) “Estudio de las Propiedades Físicas de los materiales Ag_2SnTe_3 y Ag_2SnSe_3 ”. Tesis de magister Scientae.

- [30] Alpaca, M. (2014) “Los siete sistemas cristalinos” Universidad Nacional del Callao. Disponible en: <http://es.slideshare.net/MarcoAntonio235/la-celda-unidad-y-las-redes-de-bravais>
- [31] Instituto Nacional de Tecnologías Educativas y de Formación del Profesorado. “La materia cristalina y sus propiedades”. Proyecto Biosfera. Disponible en: <http://recursos.cnice.mec.es/biosfera/alumno/1bachillerato/cristalizacion/contenido1.htm>
- [32] Hernández, D. (2013) “Ciencia de los materiales” Universidad Manuela Beltrán – Colombia. Disponible en: <http://es.slideshare.net/marisolmenndez2012/estructura-cristalina-26195352>
- [33] Martínez, M. (2014) “Redes de Bravais” Department of Crystallography and Structural Biology. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Disponible en: http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_03_4.html
- [34] The Najera’s House Corporation (2016) “Índices de Miller” Disponible en: http://nhc.mex.tl/36388_Apuntos.html
- [35] Vendrell, M. (2000) “Grupos de simetría puntual” La web de la cristalografía. Textos de libre acceso. Patrimoni Consultors. Disponible en: http://www.fempatrimoni.cat/www-crista/CASTELLA/PDF-crista/4grups-punt_es.pdf
- [36] Martínez, M. (2014) “Clases cristalinas centrosimétricas, o Grupos de Laue” Departamento de Cristalografía y Biología Estructural. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Disponible en: http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_03_3.html
- [37] Marbelis, G. (2013) “Microscopio Electrónico de Barrido” Enciclopedia colaborativa en la red cubana EcuRed. Disponible en: <http://www.ecured.cu/Archivo:Microscopio-barrido.jpg>
- [38] Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) (2010) “Partes de un Microscopio Electrónico” Área de Microscopía. Universidad de Málaga. Disponible en: <http://www.uma.es/sme/nueva/Partes.php#Canon>
- [39] Universidad de Sonora, Biblioteca Digital “Microscopía Electrónica de Transmisión (MET/TEM)” Técnicas de Caracterización. Tesis digitales. México. Disponible en: <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/20717/Capitulo3.pdf>
- [40] Narváez A. Daniel J. (2010) “La Microscopía: Herramienta para estudiar células y tejidos”. Facultad de Medicina. Universidad de los Andes. Disponible en: http://www.medic.ula.ve/histologia/anexos/microscopweb/MONOWEB/capitulo5_2.htm#transmission

[41] Servicios técnicos de investigación (2012) “Técnicas de análisis químico superficies” Universidad de Alicante. Disponible en: <http://ssyf.ua.es/es/formacion/documentos/cursos-programados/2012/especifica/tecnicas-instrumentales-en-el-analisis-de-superficie/26-noviembre-tecnicas-de-analisis-quimico-superficies.pdf>

[42] Canadian Centre for Welding Joining. Microscopy (2012) “Scanning Electron Microscopy (SEM/EDS). University of ALBERTA. Disponible en: <http://www.ualberta.ca/~ccwj/teaching/microscopy/>

[43] Norges Teknisk-naturvitenskapelige universitet - NTNU (2009) “Everhart- Thornley (E- T) Detector” Disponible en: http://folk.ntnu.no/vingday/NilsYD/SEM_lecture_2009/lecture_0331/002.pdf

[44] Imaging & Microscopy (2013) “Quantitative Characterization of Deformed Metals in the Scanning Electron Microscope” Disponible en: <http://www.imaging-git.com/science/electron-and-ion-microscopy/new-insights-electron-channeling>

[45] Boscá, M. (2014) “Espectro característico de rayos-X: ley de Moseley y modelo atómico de Bohr” Rayos-X y radioactividad. Antigua Física Cuántica. Disponible en: http://wdb.ugr.es/~bosca/Old_Fisica-Cuantica/wp-content/uploads/RX-transiciones_la-MC-blogspot-com.png

[46] The Robert Gordon University, ABERDEEN “X-ray Production” X-Ray Analysis Using the Scanning Electron Microscopy. Disponible en: http://www2.rgu.ac.uk/life_semweb/xray.html

[47] Fabre, J. (2014) “Técnicas Espectroscópicas” Foro de Mineralogía Formativa. Disponible en: <http://www.foro-minerales.com/forum/viewtopic.php?t=10156>

[48] Focosi D. (2014) “Transmission electron microscopy (TEM)” Microscopy. Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul. Disponible en: http://www.ufrgs.br/imunovet/molecular_immunology/microscopy.html

[49] Ávila G. Rosario (2004) “Estudio y caracterización estructural de las aleaciones cuaternarias $Zn_{1-x}Mn_xIn_2S_4$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4$) por difracción de rayos-X y Microscopía Electrónica de Transmisión” Tesis de Doctorado.

[50] Transmission Electron Microscopy Laboratory (2004) “Electron Microscopy” Department of Metallurgical and Materials Engineering. Disponible en: <http://labs.mete.metu.edu.tr/tem/TEMtext/TEMtext.html>

[51] Zúñiga R., Blamey X., Mosquera E. Ahumada B. (2013) “Exploratory study of industrial hygiene in work areas where nanoparticles are produced or used” SciELO. vol 14. No.48 http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-24492013000300004

[52] Dahmen T., Baudoin J. P., Lupini A. R., Kuebel C., Slusallek P., de Jonge N. (2014) “Combined tilt- and focal series scanning transmission electron microscopy: TFS 3D STEM” Czechoslovak Microscopy Society. 18th International Microscopy Congress, Prague. Disponible en: <http://www.microscopy.cz/html/1637.html>

[53] Reimer, L. (1997) “Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis”, Springer-Verlag.

[54] Yacamán, M. Reyes, J. (1995) “Microscopía Electrónica” Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. Fondo de Cultura Económica. México

[55] Universität Magdeburg (2014) “Hochauflösende TEM-Aufnahmen zur Charakterisierung von Gitterstruktur und Gitterfehler” TEM-Untersuchungen / Bildergalerie. Institut für Experimentelle Physik Disponible en:

http://www.msz.ovgu.de/Labore/Transmission_Elektronen_Mikroskopie+TEM/Bildergalerie.html

[56] Martínez, M. (2014) “Los rayos-X” Departamento de Cristalografía y Biología Estructural (CBE). Madrid – España. Disponible en: http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_02.html

[57] Marcos, C. (2010) “Rayos-X y difracción por los cristales y minerales” Cristalografía y Mineralogía. Open Course Ware. Universidad de Oviedo. Disponible en: http://ocw.uniovi.es/pluginfile.php/717/mod_resource/content/1/1C_C11812_A/contenidos%20en%20pdf%20para%20descargar/18.pdf

[58] Martínez, M. (2014) “Iluminando los cristales” Laboratorio de Cristalografía. Museo Virtual de la Ciencia del CSIC. Disponible en: <http://museovirtual.csic.es/csic75/laboratorios/lab3/lab3a.html>

[59] Recursos educativos digitales “Condición de Bragg en la red recíproca” Universidad de Antioquia. Facultad de Ingeniería- Programa de educación a distancia. Disponible en: http://www2.udelarroba.co/bancorecursos/sites/default/files/47_idt501_condicion_de_bragg.pdf

[60] García, M. (1999) “Difracción de Polvo de Rayos-X Sincrotrón” Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Málaga. Disponible en: [file:///C:/Users/Genesis/Downloads/Dialnet-DifraccionDePolvoDeRayosXSincrotron-1979975%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/Genesis/Downloads/Dialnet-DifraccionDePolvoDeRayosXSincrotron-1979975%20(1).pdf)

- [61] ALBA light Source (2014) “¿Cómo funciona un Sincrotrón?” Catalunya- España. Disponible en: <https://www.cells.es/es/divulgacion/educacion>
- [62] Morrón L. (2013) “La naturaleza de la luz sincrotrón” A la luz del Alba. Los mundos de brana. Disponible en: <https://losmundosdebrana.wordpress.com/2013/09/12/a-la-luz-del-alba/>
- [63] Fauth, F., Peral I., Popescu, C. & Knapp, M. (2013) “The new Material Science Powder Diffraction beamline at ALBA Synchrotron” *Powder Diffr.* (28): S360–S370. (Longitud de onda)
- [64] Boultif, A. & Louër, D. (1991) “Indexing of powder diffraction for low-symmetry lattices by the successive dichotomy method” *J.Appl. Cryst.*, (24): 987-99. DICVOLD91

www.bdigital.ula.ve