

Universidad de Los Andes
Facultad de Ciencias
Postgrado de Física de la Materia Condensada

**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 MICROSCOPIA
ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN**

www.bdigital.ula.ve

M. Cs. Rosario Ávila Godoy

Tutora: Dra. Asiloé Mora Rodríguez

**Tesis de Grado para optar al título de Doctora en
Física de la Materia Condensada**

Mérida-Marzo, 2004

SERBIULA
Tulio Febres Cordero

RESUMEN

En este trabajo se estudian y caracterizan las estructuras cristalinas de las aleaciones cuaternarias $Zn_{1-x}Mn_xIn_2S_4$ ($x = 0.2, 0.3, \text{ y } 0.4$) a través de la técnica de muestras policristalinas utilizando Difracción de rayos-X y Microscopía Electrónica de Transmisión en las modalidades de Difracción de Área Selecta (SAED), Microscopía de Alta Resolución (HRTEM) y Difracción de Electrones de Haz Convergente (CBED).

La síntesis de las diferentes aleaciones se llevó a cabo utilizando cantidades estequiométricas apropiadas de los compuestos binarios ZnS, MnS y In_2S_3 , utilizando materiales de alta pureza (99.9%). El crecimiento se obtuvo a través de la técnica de transporte químico, usando yodo como agente transportador. Todas las muestras crecieron en forma de láminas delgadas, y, mostraron ser frágiles y quebradizas con estructura morfológica laminar.

El análisis del espectro de energía dispersiva de rayos-X de la aleación $Zn_{1-x}Mn_xIn_2S_4$, mostró que el porcentaje atómico real para la aleación $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$, se correspondió con el porcentaje atómico nominal Zn: 0.6; Mn: 0.4; In: 2; S: 4, (0.59%, 0.39%, 2.0% y 4.0%) respectivamente. Para la aleación $Zn_{0.7}Mn_{0.3}In_2S_4$, se encontró que las proporciones de concentración nominal están muy cercanas a la encontrada experimentalmente: Zn:0.7; Mn: 0.3; In: 2; S: 4, (0.75%, 0.35%, 2.04% y 4.0%) respectivamente.

Los datos de difracción de rayos-X convencional para cada espécimen analizado se midieron en un Difractómetro Siemens D5005, con geometría Bragg-Brentano θ/θ . La toma de datos se registró en el rango entre 5 y 100° en 2θ , con incremento de pasos de 0.02° y un tiempo de conteo de 35 segundos por paso. A fin de obtener datos con mayor resolución y evitar un poco la orientación preferencial observada en los patrones de polvo tomados con difracción de rayos-X convencional, la muestra con mayor concentración de Mn se sometió a un experimento de difracción de alta resolución, utilizando el difractómetro de la línea ID-31, en el ESRF, Grenoble-Francia.

El indexado de los patrones de difracción reveló una única fase en todas las muestras. El análisis de las ausencias sistemáticas mostró que las mismas cumplen con la condición de reflexión: $-h + k + l = 00l = 3n$.

Con el propósito de establecer claramente la distribución de los cationes en la red cristalina, se procedió a realizar refinamientos Rietveld para los posibles arreglos atómicos permitidos por la estequiometría de las diferentes aleaciones, utilizando el programa GSAS. El refinamiento de la aleación $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$, utilizando los datos de difracción de alta resolución, convergió a valores de discrepancia de $R_{wp} = 9.9\%$, y $\chi^2 = 11.21$ con parámetros de celda: $a = 3.875(2)$, $c = 37.208(3)$ Å. Mientras que, el refinamiento de la aleación $Zn_{0.7}Mn_{0.3}In_2S_4$ realizado con datos obtenidos con rayos X convencional ($CuK\alpha$, $\lambda = 1.54056$ Å), refinó a $R_{wp} = 16.14\%$, y $\chi^2 = 5.827$ y parámetros de celda: $a = 3.875(1)$, $c = 37.232(2)$ Å.

La estructura se definió como un empaquetamiento cerrado de átomos de S, cuyos sitios catiónicos están ocupados siguiendo la secuencia de capas:



Los estudios realizados a través de la técnica de Difracción de Electrones de Área Selecta mostraron que las diferentes aleaciones $Zn_{1-x}Mn_xIn_2S_4$, presentan una celda romboedral a lo largo de la dirección $[001]$, con dimensiones del parámetro a similar al observado por difracción de rayos X.

Los resultados obtenidos de Microscopía de Alta Resolución, para las tres aleaciones $Zn_{0.8}Mn_{0.2}In_2S_4$, $Zn_{0.7}Mn_{0.3}In_2S_4$, y $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$, ratificaron el empaquetamiento romboedral y permitieron el refinamiento de los parámetros de celda a través de mapas de potencial cristalino, de los cuales se asignó la simetría del grupo puntual, en correspondencia con la estructura romboédrica predicha en los estudios de difracción de área selecta.

El grupo espacial fue asignado de manera definitiva utilizando Difracción de Electrones Haz Convergente. El análisis de los resultados demostró que la simetría puntual $3m$ a lo largo de la dirección $[001]$ está presente para la aleación con mayor concentración de Mn, concluyendo que cristaliza en el grupo espacial no centrosimétrico $R3m$.

Las diferentes micrografías de alta resolución de las aleaciones estudiadas mostraron un alto grado de defectos cristalinos, con la presencia de politipos. Por tanto, el siguiente estudio que se emprenderá es el estudio detallado de estos politipos, y la clasificación de los defectos cristalinos.

www.bdigital.ula.ve

INDICE

RESUMEN	ii
AGRADECIMIENTOS	ix
CAPÍTULO 1	1
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2	18
SIMETRÍA CRISTALINA.....	18
1. Definición de cristal.....	18
2. Celda unidad	18
3. Celda unidad primitiva	18
4. Redes de Bravais.....	19
5. Elementos de simetría puntual.....	21
6. Grupo puntuales bidimensionales.....	22
7. Grupos puntuales tridimensionales	23
8. Grupos espaciales	24
CAPÍTULO 3.....	26
TEORÍA DE DIFRACCIÓN.....	26
1. Dispersión de la radiación por planos de átomos	26
2. Fenómeno de difracción	28
3. Interpretación del fenómeno de difracción por laue	28
4. Interpretación del fenómeno de difracción por Bragg.....	29
5. Proceso de dispersión de la radiación por un cristal.....	30
6. Red recíproca	31
7. Definición del vector g	32
8. Ley de Bragg en el espacio recíproco.....	33
9. Desviación de la condición de Bragg.....	34
10. Potencial cristalino	35
11. Factor de estructura	36

CAPÍTULO 4	38
DIFRACCIÓN DE RAYOS-X POR MUESTRAS POLICRISTALINAS	38
1. Patrón de difracción de polvo.....	38
2. Localización de los máximos de difracción	40
3. Intensidades de los picos de difracción	40
3.1 Orientación preferencial.....	41
3.2 Efectos del tamaño de partícula	42
3.3 Micro esfuerzo	43
3.4 Efectos de polarización.....	43
3.5 Factores de Lorentz y velocidad angular	44
3.6 Absorción.....	44
4. Aberraciones espectrales e instrumentales	45
5. Expresión de la intensidad integrada	46
6. Instrumentación.....	48
6.1 Difractómetro de polvo utilizando rayos-X convencionales	48
6.2 Fuente de radiación de sincrotrón	50
6.3 Difractómetro de haz paralelo.....	54
7. Método Rietveld.....	55
8. Refinamiento Rietveld.....	57
8.1 Toma de datos	57
8.2 Definición de la función para la radiación de fondo	57
8.3 Función de la forma de picos.....	58
8.4 Refinamiento de la estructura	59
CAPÍTULO 5	62
MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	62
1. Microscopio electrónico de transmisión	62
2. Análisis de la formación de imágenes	66
3. Efectos de la óptica electrónica en la formación de la imagen	73
4. Formación de la imagen	77

CAPÍTULO 6	79
DIFRACCIÓN DE ELECTRONES DE ÁREA SELECTA	79
1. Producción de un patrón de difracción de área selecta	79
2. Constante y longitud de cámara.....	80
3. Indexado de patrones SAED.....	82
CAPÍTULO 7	83
DIFRACCIÓN DE ELECTRONES DE HAZ CONVERGENTE	83
1. Terminología de CBED.....	84
1.1 Zona de Laue de orden cero	85
1.2 Zonas de Laue de orden alto (HOLZ)	85
2. Determinación de la celda unidad.....	86
3. Determinación del centrado de la red.....	91
4. Determinación de la simetría.....	91
5. Simetría dentro de los patrones CBED	92
6. Determinación del grupo puntual	93
7. Determinación del grupo espacial.....	96
CAPÍTULO 8	99
MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ALTA RESOLUCIÓN	99
1. Tipos de imágenes.....	100
2. Simulación de imágenes de alta resolución	102
3. Método de multicapas	104
CAPÍTULO 9	106
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	106
1. Crecimiento y morfología de las muestras	106
2. Difracción de rayos x.....	110
2.1 Preparación del espécimen y toma de datos difractométricos:	110
2.2 Determinación de la celda unidad e indexado de las reflexiones.	113
2.3 Refinamiento de las estructuras	120
2.3.1 Refinamiento estructural de la aleación $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$	121
2.3.2 Refinamiento estructural de la aleación $Zn_{0.7}Mn_{0.3}In_2S_4$ en el grupo espacial $R3m$	128

3	Conclusiones del estudio de difracción de rayos X.....	130
4	Microscopía Electrónica de Transmisión.....	133
4.1	Difracción de Electrones de Área Selecta.....	133
4.2	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución.....	134
4.3	Estudio estructural para la aleación $Zn_{0.8}Mn_{0.2}In_2S_4$ utilizando HRTEM	136
4.4	Estudio estructural para la aleación $Zn_{0.7}Mn_{0.3}In_2S_4$ utilizando HRTEM	139
4.5	Estudio estructural para la $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$.utilizando HRTEM.....	141
4.6	Resultados y discusión de los estudios de difracción de electrones de haz convergente	146
5	Conclusiones de los estudios de Microscopía Electrónica de Transmisión .	149
	REFERENCIAS	153

www.bdigital.ula.ve

AGRADECIMIENTOS

A la ilustre Universidad de Los Andes (ULA)

Al Consejo de Estudios de Postgrado de la ULA

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)

Al Grupo de Física Aplicada de la Facultad de Ciencias de la ULA

Al Grupo de Cristalografía de la Facultad de Ciencias de la ULA.

www.bdigital.ula.ve

DEDICATORIA

www.bdigital.ula.ve

A mis hijos...

Daniel Alejandro

Andrea Salomé

Sara Gabriela

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Los compuestos semiconductores con estructura tetraédrica se dividen en dos grandes familias: la familia de semiconductores con estructura tetraédrica normales y la familia de semiconductores con estructura tetraédrica de defecto. Esta última familia se forma a partir de las estructuras binarias fundamentales (II VI) y (III₂ □ VI₃). Uno de los miembros de esta familia es II □ III₂ VI₄. Para los miembros de esta familia se han reportado tres tipos básicos de estructuras cristalinas: una estructura cúbica tipo espinela (grupo espacial $Fd\bar{3}m$), dos estructuras tetragonales derivadas de la esfalerita (con grupos espaciales $I\bar{4}$ ó $I\bar{4}2m$), y una serie de estructuras en forma de capas tipo wurcita en las cuales un gran número de politipos son posibles [1,2].

Los materiales semiconductores $Zn_{1-x}Mn_xIn_2S_4$, los cuales se estudian en este trabajo, son miembros de la familia de semiconductores tetraédricos de defecto, derivados de los sistemas ternarios $ZnIn_2S_4$ y $MnIn_2S_4$. Estos miembros terminales de la aleación cuaternaria tienen diferentes estructuras y presentan diversos grados de desorden.

El compuesto ternario $MnIn_2S_4$, cristaliza en una estructura espinela, y tres estructuras cristalinas han sido reportadas: Una estructura cúbica espinela parcialmente invertida perteneciente al grupo espacial $Fd\bar{3}m$ [3], con parámetro de celda $a = 10.719(5)$ Å, mediante difracción de rayos X en muestras policristalinas. La segunda estructura también es cúbica [4], similar a la primera, con parámetro de celda, $a = 10.720(1)$ Å, estudiada mediante difracción de rayos X con la técnica de cristal único. La tercera estructura es cúbica, perteneciente al grupo espacial $F\bar{4}3m$ [4], con parámetro de celda $a = 10.720(3)$ Å, mediante difracción de rayos X, utilizando la técnica de cristal único.

El otro miembro, $ZnIn_2S_4$, es considerado el prototipo de materiales que cristalizan con estructura laminar, y ha sido ampliamente estudiado debido a la presencia de politipos, la

notable anisotropía de sus propiedades, y por las posibilidades de intercalar entre sus capas a diversos tipos de átomos o incluso a otros compuestos [5].

El politipo ZnIn_2S_4 (IIIa), con parámetros de celda $a = 3.850$, $c = 37.06$ Å, fue reportado inicialmente por Lappe *et al.* [6], en el grupo espacial no-centrosimétrico $R3m$ (N° 160). En este grupo ocurre un ligero ordenamiento en la red catiónica, dado que los átomos de Zn e In se encuentran en posiciones diferentes y el ordenamiento de las capas se puede representar como: [(In)tetS(In)octS(Zn)tetS...S(In)tet], como se observa en la figura 1.1.

Berand y Range en 1994 [7], redeterminan la estructura cristalina del politipo ZnIn_2S_4 (IIIa), mediante estudios de difracción de rayos X en cristal único y en muestras policristalinas. Con estas dos técnicas comprueban la presencia de un centro de inversión, y por tanto sugieren que este compuesto cristaliza en el grupo espacial $R\bar{3}m$. En esta estructura hay cierto desorden catiónico, con la mitad de los átomos de In compartiendo posiciones con los átomos de Zn en los sitios tetraédricos, mientras que, la otra mitad de átomos de In ocupan completamente los sitios octaédricos. La estructura fue descrita como un empaquetamiento cerrado de capas (ABCA|CABC|BCAB) de átomos de S, con los átomos de In en coordinación octaédrica y Zn e In en coordinación tetraédrica, y la secuencias de capas es [...S(Zn,In)tetS(In)octS(Zn,In)tetS...S(Zn,In)tet], como se señala en la figura 1.2.

Posteriormente, López-Rivera y colaboradores [8], usando Difracción de Electrones de Haz Convergente, y difracción de cristal único, investigan la estructura del semiconductor ternario ZnIn_2S_4 (IIIa), para elucidar el grado de orden o desorden catiónico en la estructura. Los resultados obtenidos en este trabajo se ajustan a los encontrados a través de medidas de espectroscopia Raman realizadas por López-Rivera [9]. Estos dos trabajos demuestran que el ordenamiento de los átomos en este compuesto, tiene la secuencia de capas propuesta por Berand y Range, en el grupo centrosimétrico $R\bar{3}m$ (N° 166).

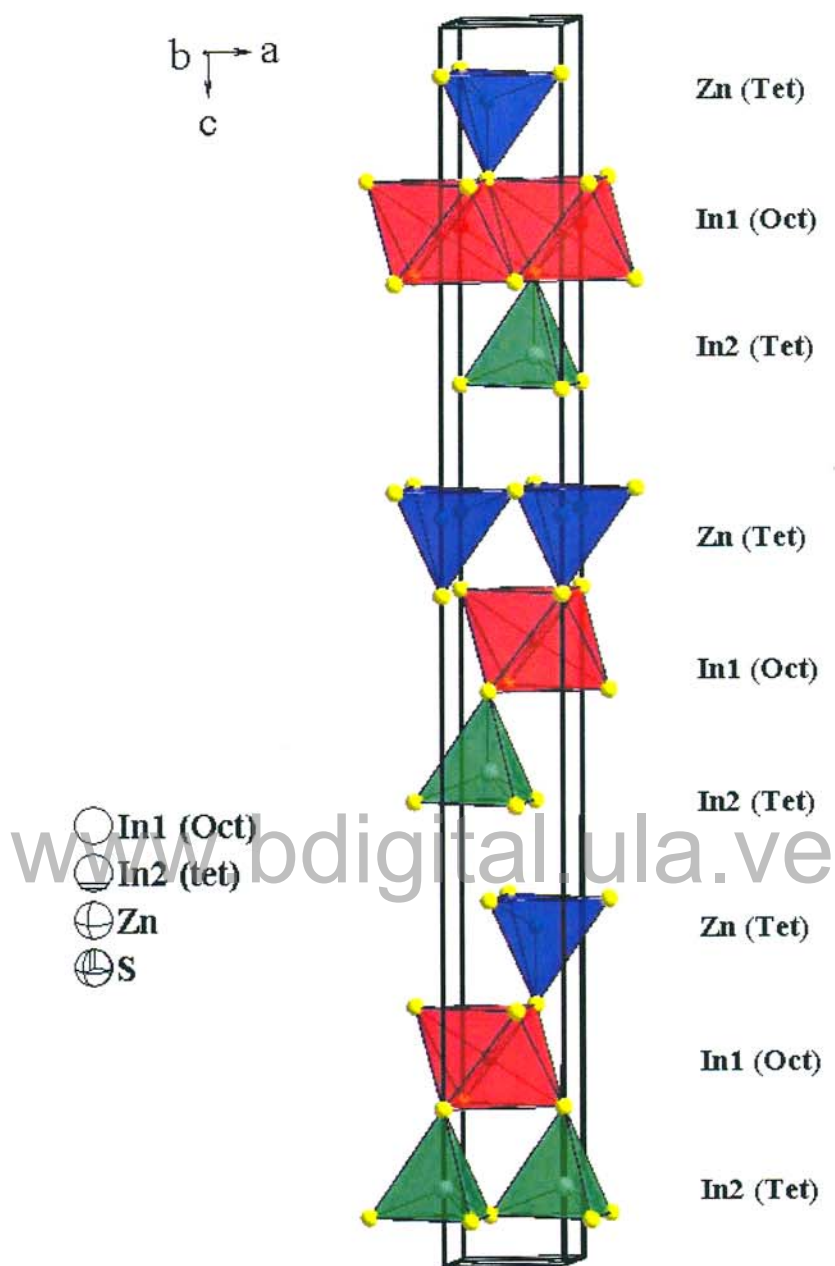


Fig. 1.1: Esquema de la estructura laminar del $\text{ZnIn}_2\text{S}_4(\text{III})_a$, propuesta por Lappe *et al.* [6].

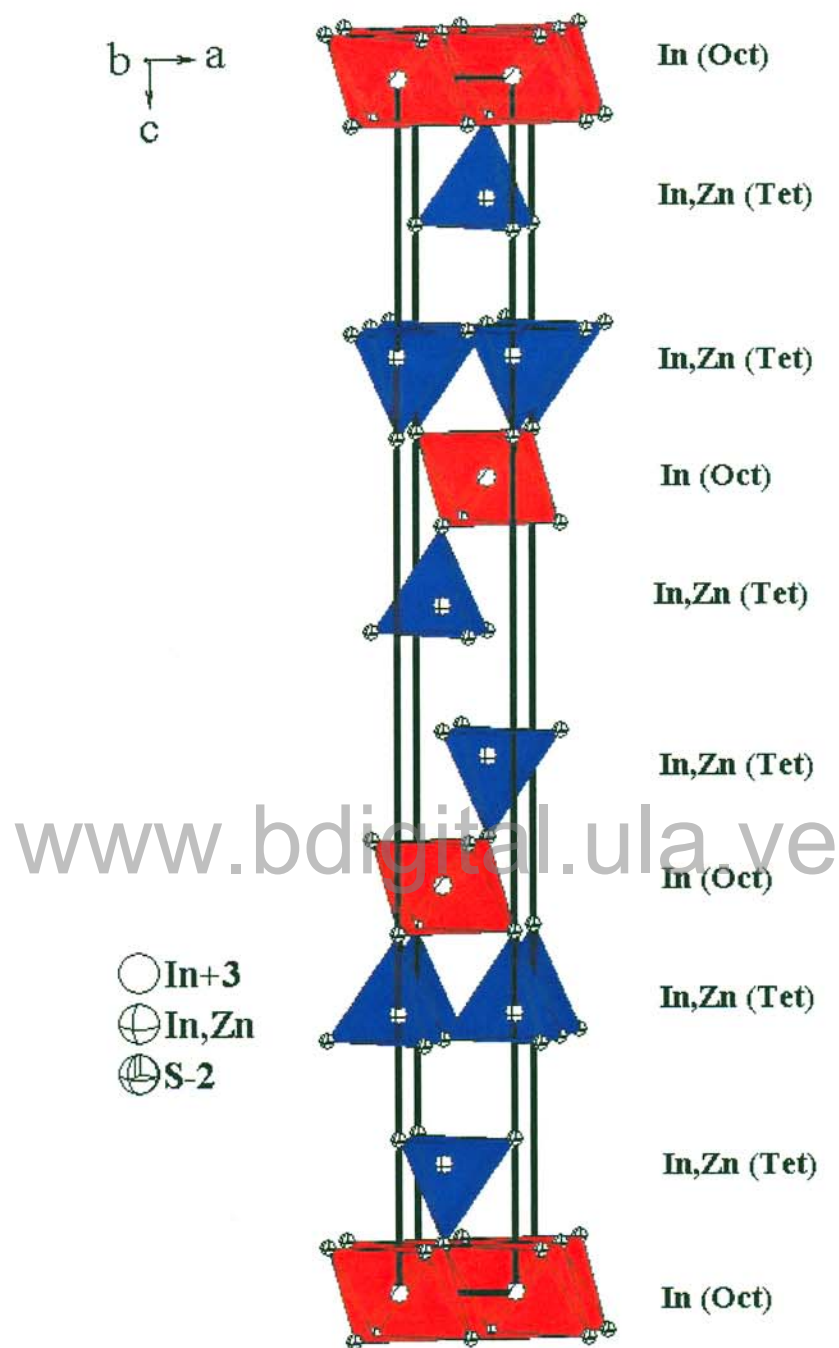


Fig. 1.2: Esquema de la estructura laminar del $\text{ZnIn}_2\text{S}_4(\text{III})_a$, determinada por Berand y Range [7].

La figura 1.3, muestra una micrografía de haz convergente (CBED), la cual resuelve la dificultad que presenta las técnicas de difracción de rayos X para distinguir los grupos espaciales $R32$, $R3m$ y $R\bar{3}m$, y demuestra de manera contundente la existencia de un eje de simetría de orden seis perpendicular al patrón y los planos de espejo indicados en la figura. De esta manera se estableció que la estructura es centro-simétrica y cristaliza en el grupo espacial $R\bar{3}m$.

Además, existen diferentes estudios cristalográficos reportados para el $ZnIn_2S_4$, que coinciden en señalar la existencia de una gran variedad de politipos. Algunos de ellos, han sido estudiados a través de la técnica de cristal único por difracción de rayos X, la cual ha permitido establecer sus estructuras cristalinas. No obstante, se desconoce la estructura de un número grande de estos politipos. En la Tabla 1.1, se señalan los diferentes politipos reportados en la literatura [1], con sus respectivos parámetros de celda, grupo espacial y el número de fórmulas unidad por celda (Z).

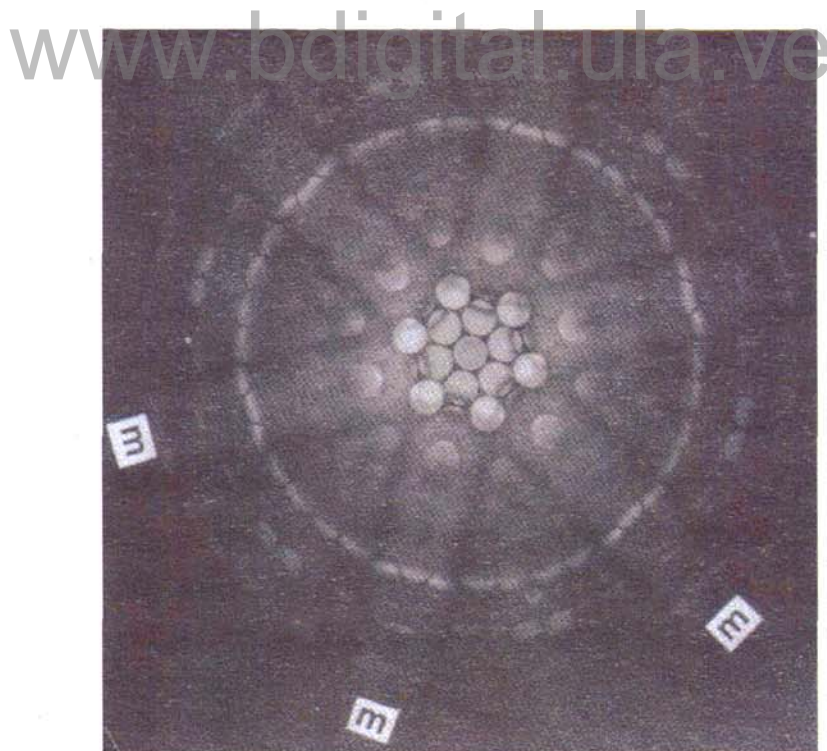


Fig. 1.3: Patrón de CBED a lo largo de la dirección $[001]$, para el semiconductor ternario $ZnIn_2S_4$, mostrando la simetría puntual $6mm$. Imagen obtenida de López-Rivera *et al.* [8].

Tabla 1.1. Diferentes politipos para el ternario ZnIn_2S_4 . Ref. [1]

Politipos	Celda Unidad (Å)	Grupo Espacial	Z
$\text{ZnIn}_2\text{S}_4(\text{I})$	a = 3.85 c = 12.34	$P3m$	1
$\text{ZnIn}_2\text{S}_4(\text{II})_a$	a = 3.85 c = 24.68	$P3m$	2
$\text{ZnIn}_2\text{S}_4(\text{II})_b$	a = 3.85 c = 24.68	...	2
$\text{ZnIn}_2\text{S}_4(\text{III})_a$	a = 3.85 c = 37.02	$R3m$	3
$\text{ZnIn}_2\text{S}_4(\text{III})_b$	a = 3.85 c = 37.02		3
$\text{ZnIn}_2\text{S}_4(\text{III})_c$	a = 3.85 c = 37.02		3
$\text{ZnIn}_2\text{S}_4(\text{IV})$	a = 3.85 c = 49.36	...	4
$\text{ZnIn}_2\text{S}_4(\text{V})$	a = 3.85 c = 61.70	...	5
$\text{ZnIn}_2\text{S}_4(\text{VI})_a$	a = 3.85 c = 74.04	...	6
$\text{ZnIn}_2\text{S}_4(\text{VI})_b$	a = 3.85 c = 74.04	...	6
$\text{ZnIn}_2\text{S}_4(\text{VI})_c$	a = 3.85 c = 74.04	...	6
$\text{ZnIn}_2\text{S}_4(\text{XII})_a$	a = 3.85 c = 148.08	...	12
$\text{ZnIn}_2\text{S}_4(\text{XII})_b$	a = 3.85 c = 148.08	...	12
$\text{ZnIn}_2\text{S}_4(\text{XIV})$	a = 3.85 c = 172.76	...	14
$\text{ZnIn}_2\text{S}_4(\text{XXIV})$	a = 3.85 c = 296.16	...	24

Debido al gran interés en las propiedades físicas y químicas que producen los iones magnéticos cuando son incluidos en la estructura laminar del politipo $\text{ZnIn}_2\text{S}_4(\text{III})_a$, el estudio de estas aleaciones cuaternarias es interesante. En 1983, Fiorani *et al.* [10], investigan por primera vez los efectos de los iones magnéticos sobre las propiedades físicas y químicas del sistema $\text{ZnIn}_2\text{S}_4\text{-CoIn}_2\text{S}_4$, donde el compuesto CoIn_2S_4 , cristaliza en la estructura espinela (grupo espacial $Fd3m$) y ZnIn_2S_4 cristaliza en el grupo espacial $R3m$. En el trabajo reportan, que en la solución sólida $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$, la estructura laminar $R3m$ del ZnIn_2S_4 , es homogénea en el rango de $(0.00 \leq x \leq 0.60)$, y coexiste con la fase espinela para $x = 0.80$, con el ión Co^{+2} ocupando posiciones tetraédricas y octaédricas en la estructura del compuesto pariente. La figura 1.4, muestra la curva de las constantes de celda de la aleación versus la concentración del ión magnético Co^{+2} , reportada por los autores.

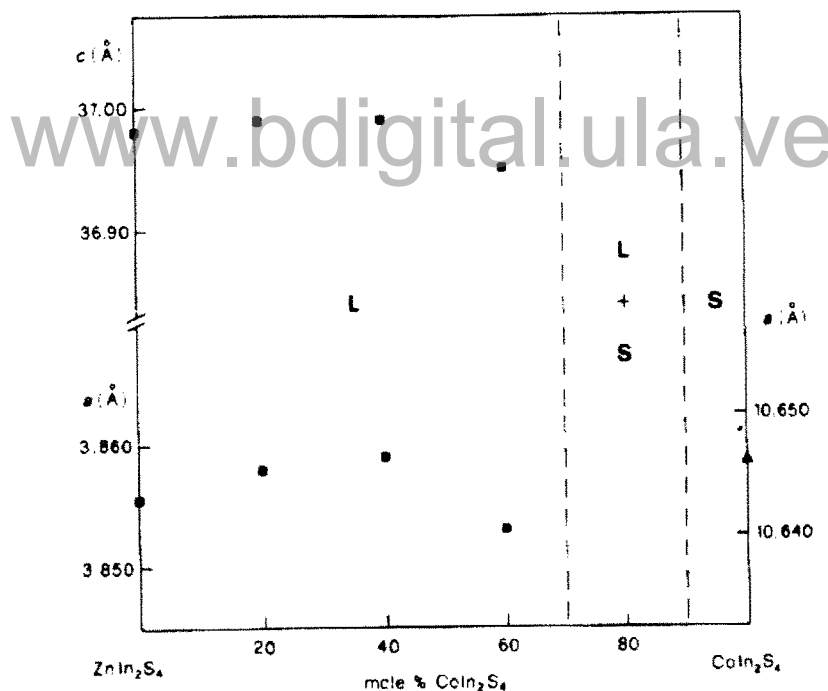


Fig. 1.4: Gráfica de los parámetros de celda versus la composición en el sistema $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$. Gráfica obtenida de Fiorani *et al.* [10].

En 1993, Sagredo *et al.* [11], reportan el crecimiento cristalino, las concentraciones nominales y experimentales de las diferentes concentraciones de Mn, y los estudios

preliminares de la caracterización óptica y magnética para los materiales de las aleaciones $Zn_{1-x}Mn_x In_2S_4$. La Tabla 1.2 resume la información cristalográfica, óptica y magnética reportada por Sagredo y colaboradores para las distintas aleaciones magnéticas.

Los estudios fotográficos por rayos X, a temperatura ambiente, revelaron que la fase romboédrica estaba presente para $x < 0.8$, mientras que para $x \geq 0.8$, la fase es una estructura cúbica tipo espinela.

Tabla 1.2: Valores de los parámetros de celda, brecha de energía y temperatura de Curie como función de la concentración de Mn en la aleación $Zn_{1-x}Mn_x In_2S_4$. Tabla reproducida de Sagredo *et al.* [11].

x_s	x	Cubic Phase		Layered Phase		Energy Gap (eV)		θ (K)
		a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)	RT	LNT	
0.2	0.10	—	—	3.856	36.98	2.85	2.92	-40
0.4	0.25	—	—	3.859	36.99	2.80	2.90	-43
0.6	0.43	—	—	3.861	37.01	2.20	2.30	-50
0.8	—	10.717	—	—	—	1.90	1.97	-52
1.0	0.97	10.724	—	—	—	1.88	1.94	-60

Los estudios de absorción óptica de estos materiales, mostraron que la brecha de energía está entre 2.85–1.88 eV, ubicándolos en el rango de materiales semiconductores. Observan que la brecha de energía incrementa cuando la temperatura disminuye. Este hecho hace inferir que los cambios significativos en la estructura de bandas del $ZnIn_2S_4$, son producidos por la presencia del manganeso. Igualmente, realizaron estudios del inverso de la susceptibilidad magnética, en función de la temperatura ($80 < T < 300$ K), para las concentraciones $x = 0.2, 0.6$ y 0.8 , y encuentran que la temperatura de Curie es negativa para todas las concentración, indicando que los dominios de interacción magnética son antiferromagnéticos entre los iones Mn^{+2} . El carácter antiferromagnético de las interacciones, lo atribuyen a la distribución de Mn en sitios tetraédricos y octaédricos en la red cristalina. Midieron la susceptibilidad magnética a temperaturas por debajo de 40 K para diferentes composiciones, y encontraron que la ocupación del sitio para el ión Mn^{+2}

dentro de la red afecta fuertemente el comportamiento del material a bajas temperaturas. Por lo tanto, existe un rango corto de ordenamiento magnético, dando lugar a un comportamiento antiferromagnético, producto del acoplamiento de los iones Mn^{+2} . A muy bajas temperaturas, la susceptibilidad magnética también es atribuida a las partículas que forman estos cluster. Postulan, que la existencia de estos cluster puede ser debido a la distribución al azar del ión Mn^{+2} , dentro de sitios tetraédricos y octaédricos en las capas de la estructura del $ZnIn_2S_4$.

En 1996, Roque [12], resolvió por difracción de rayos X de cristal único, la estructura cristalina de la aleación cuaternaria $Zn_{0.8}Mn_{0.2}In_2S_4$; la autora reportó que esta aleación cristaliza en el grupo espacial centrosimétrico $R\bar{3}m$ (N° 166), y concluyó que esta estructura es similar a la reportada por Berand y Range [7], para el politipo $ZnIn_2S_4(III)a$.

En 1996, Fontal y colaboradores [13], estudian el espectro de infrarrojo mediano de la familia $Zn_{1-x}Mn_xIn_2S_4$, con $x = 0.0, 0.3$ y 0.4 , en el rango de 800 hasta 400 cm^{-1} . Estos estudios revelan que la estructura de bandas cambia fuertemente con el aumento de la concentración de manganeso. Atribuyen que los cambios observados en el rango de 500 a 400 cm^{-1} , que se muestran en la figura 1.5, son producidos por desorden catiónico en los sitios tetraédricos, los cuales proporcionan una variedad de estados posibles. La sustitución de iones de Mn^{+2} por Zn^{+2} , incrementa el desorden y los efectos se observan en ligeros cambios de frecuencia e intensidad. Asignan estos cambios a vibraciones entre capas del tipo S...S cerca de los sitios tetraédricos, los cuales son afectados directamente por el desorden e indirectamente por los cambios de masa. Estos cambios, sugieren que el Mn^{+2} es reemplazado por el ión Zn^{+2} , en los sitios tetraédricos de las capas catiónicas cercanas a las intercapas de S ... S.

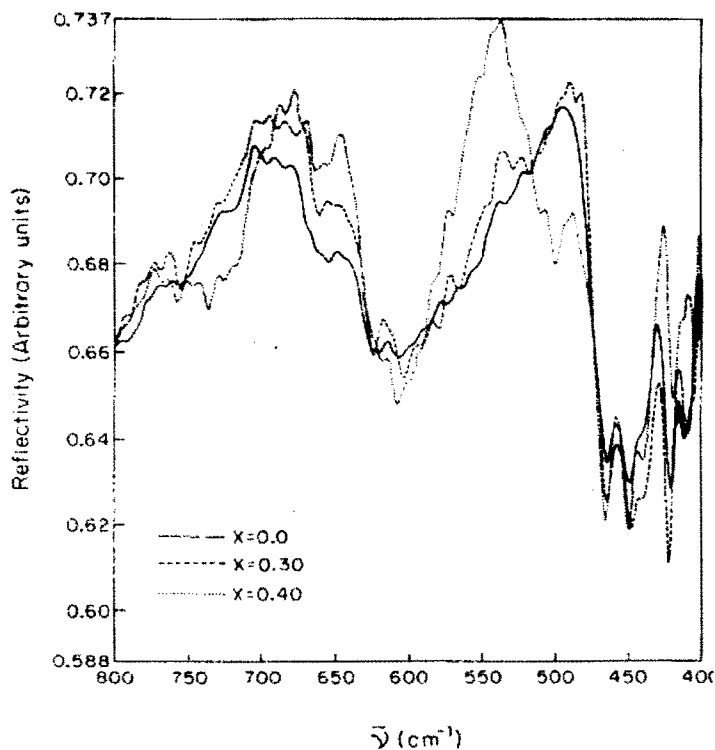


Fig.1.5: Espectro de infrarrojo mediano para la aleación $Zn_{1-x}Mn_xIn_2S_4$ (en el rango de 800 a 400 cm^{-1}). Espectro reportado por Fontal *et al.* [13].

En 1998, C. Pineda y colaboradores [14], caracterizaron las propiedades ópticas del sistema $Zn_{1-x}Mn_xIn_2S_4$, con $x = 0.06, 0.17, 0.36, 0.45$ y 0.47 (concentraciones reales), a temperaturas de 300–25 K. Mediante el análisis de campo cristalino, mostrado en la figura 1.6, determinaron que el ión Mn^{+2} ocupa sitios tetraédricos, y corroboran que la estructura para estas aleaciones son iguales a la estructura del compuesto pariente $ZnIn_2S_4$, reportadas por Berand-Range [7], y López-Rivera *et al.* [8], es decir $R\bar{3}m$.

En 2002, Tatsi *et al.* [15], estudian los efectos de la presión hidrostática sobre la estructura de las aleaciones $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$ y $Zn_{0.7}Mn_{0.3}In_2S_4$, entre otros compuestos. Observan a través de espectroscopia Raman que los modos fonónicos de estas dos aleaciones cuaternarias son iguales a los encontrados por los mismos autores en trabajos anteriores para el ternario $ZnIn_2S_4$ [13,16].

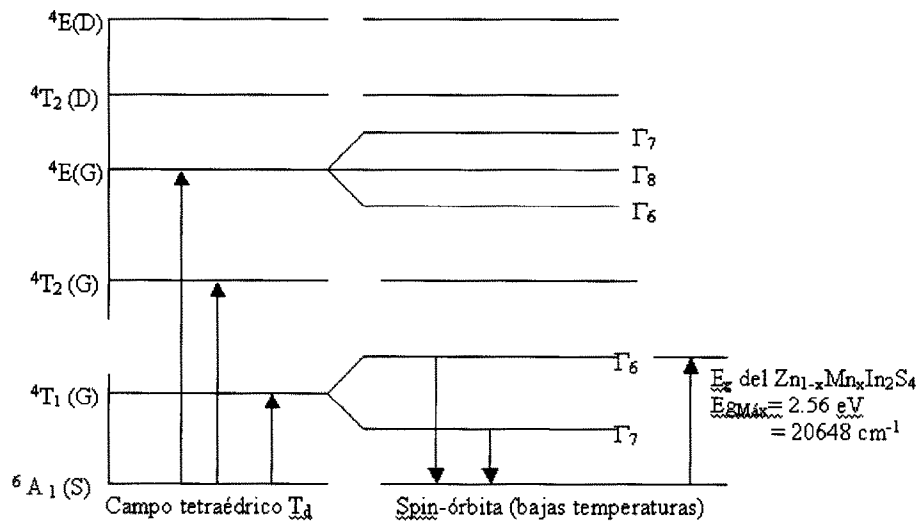


Fig.1.6: Esquema de transiciones ópticas del ión Mn^{+2} en la aleación $Zn_{1-x}Mn_xIn_2S_4$. Se ilustran las transiciones observadas en los espectros de absorción óptica y fotoluminiscencia. Esquema reportado por C. Pineda *et al.* [14].

Tatsi y colaboradores sugieren que los demás modos que aparecen en el espectro de las aleaciones y que no se ajustan al análisis teórico, se deben a fonones activos en la dispersión Raman por desorden o impurezas presentes en la estructura cristalina de las referidas aleaciones. En la Tabla 1.3, se muestran los resultados obtenidos por los autores. Concluyen que el grupo espacial para las aleaciones $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$ y $Zn_{0.7}Mn_{0.3}In_2S_4$, es $R\bar{3}m$.

Ahora bien, teniendo en cuenta estos resultados reportados hasta el momento para las aleaciones cuaternarias $Zn_{1-x}Mn_xIn_2S_4$, se puede puntualizar varios aspectos importantes:

Debido a las diferencias estructurales reportadas para los dos miembros terminales $ZnIn_2S_4$ y $MnIn_2S_4$, que forman la solución sólida $Zn_{1-x}Mn_xIn_2S_4$, el rango de solubilidad permitida debe estar limitado.

Tabla 1.3: Frecuencia de los fonones para las aleaciones $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$ y $Zn_{0.7}Mn_{0.3}In_2S_4$.

Symmetry	$Zn_{0.7}Mn_{0.3}In_2S_4$		$Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$	
	phonon freq. (cm^{-1})	$d\omega/dp$ (cm^{-1}/GPa)	phonon freq. (cm^{-1})	$d\omega/dp$ (cm^{-1}/GPa)
E_g	23	-0.44	-	-
	35	+0.89	35	+0.96
	-	-	45	-0.03
	58	-1.28	51	-0.37
A_{1g}	62	+0.02	58	+1.11
	81	+0.20	78	+1.46
A_{1g}	98	+3.82	100	+3.50
E_g	174	-	173	+3.81
	242	+3.55	239	+3.92
A_{1g}	255	+5.43	254	+5.54
	308	+6.03	306	+6.62
E_g	328	-	325	+6.53
	342	+5.87	342	+6.27
	356	+5.77	355	+5.94

Tabla reproducida de Tatsi *et al.* [15].

No obstante, el rango de solubilidad no está establecido en la literatura investigada. Sin embargo, el diagrama de fase del sistema binario ZnS-MnS, construido por C. Sombuthawee *et al.* [17], establece que el sistema ternario del $ZnIn_2S_4$ y $MnIn_2S_4$, proporcionaría las mismas características del sistema binario. El diagrama respectivo se muestra en la figura 1.7. En este diagrama se observa que ocurre un cambio estructural de wurcita a zinc-blenda entre 40 - 50% de MnS.

Los estudios de absorción óptica y fotoluminiscencia para las concentraciones con $x = 0.06, 0.17, 0.36, 0.47$, y a través de análisis de campo cristalino determinan que los átomos de Mn ocupan posiciones tetraédricas en la estructura $R\bar{3}m$.

Las propiedades magnéticas reportadas para las aleaciones en estudio, indican que los iones de Mn^{+2} se ubican desordenadamente en los sitios tetraédricos y octaédricos en la estructura $R\bar{3}m$.

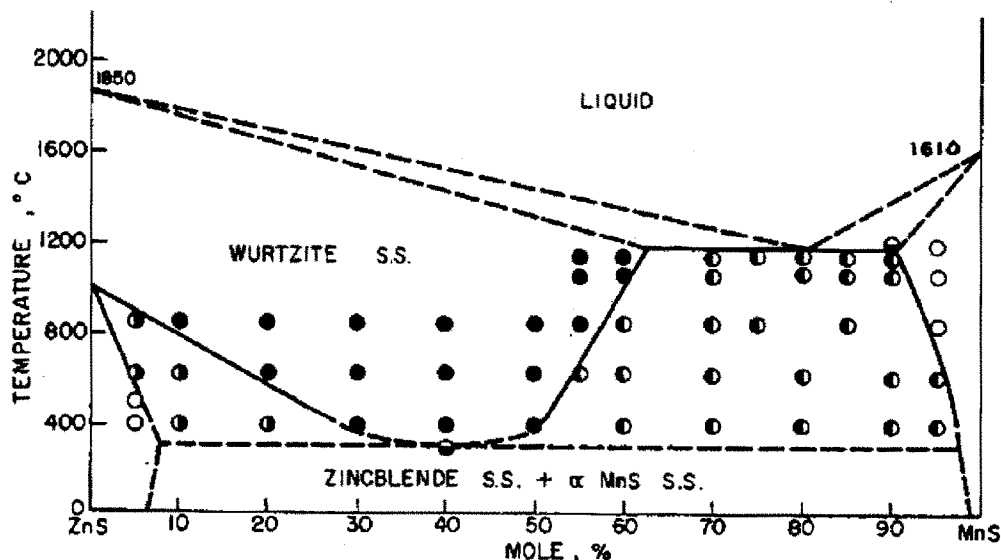


Fig. 1.7: Diagrama de fase para el sistema binario ZnS-MnS.
Diagrama tomado de C. Sombuthawee *et al.* [17].

El análisis de los espectros de infrarrojo mediano, para las concentraciones con $x = 0.30$, y 0.40 , en el rango de $800 - 400 \text{ cm}^{-1}$, sugieren que los iones de Mn^{+2} reemplazan a los iones de Zn^{+2} en los sitios tetraédricos en las capas de los cationes que se encuentran ubicadas muy cercas de la intercapas de los aniones S...S, en la configuración atómica del compuesto pariente ZnIn_2S_4 , que cristaliza en el grupo espacial $R\bar{3}m$.

De igual manera, las investigaciones realizadas de los modos vibracionales en las aleaciones $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{In}_2\text{S}_4$ y $\text{Zn}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{In}_2\text{S}_4$, a condiciones ambientales y presiones hidrostáticas, sugieren que la estructura cristalina es igual a la del ternario ZnIn_2S_4 , es decir $R\bar{3}m$.

Resultados de difracción de rayos X por difracción de cristal único, postulan que la aleación cuaternaria $\text{Zn}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{In}_2\text{S}_4$, cristaliza con parámetros de celda $a = 3.878 (1) \text{ \AA}$ y $c = 37.091 (7) \text{ \AA}$. El refinamiento de la estructura se ajustó con la estructura centro-simétrica $R\bar{3}m$.

Es evidente que no existen estudios concretos donde se describa la estructura cristalina de los semiconductores cuaternarios $Zn_{1-x}Mn_xIn_2S_4$ en el rango de concentración $0 \leq x \leq 0.40$, con la excepción de la aleación $Zn_{0.8}Mn_{0.2}In_2S_4$, reportada como $R\bar{3}m$, en buen acuerdo con lo sugerido en los estudios de caracterización óptica e infrarrojo, pero contradicen los estudios magnéticos. Sin embargo, los estudios espectroscópicos y magnéticos se basan en la presunción de suponer que el rango de miscibilidad es $0 \leq x \leq 0.40$, y que las aleaciones cristalizan en el sistema romboédrico $R3m$ o $R\bar{3}m$. La diferencia entre uno y otro grupo espacial es el grado de orden de los sitios catiónicos.

Por otra parte, se conoce que existe una gran variedad de diferentes politipos para el ternario $ZnIn_2S_4$, producto de los métodos de crecimiento, los cuales, además, generan una cantidad de defectos cristalinos, que limitan el conocimiento preciso del ordenamiento de los átomos en la celda unidad, muy a pesar de utilizar técnicas de determinación estructural capaces de mostrar las posiciones atómicas, usando límites de resolución espacial del orden de magnitudes atómicas, ya que estas técnicas promedian los defectos y el grado de ordenamiento en un gran número de celdas.

Indudablemente, a parte de que este tipo de materiales presentan un alto grado de dificultad en su crecimiento, de los cuales depende en gran medida el conocimiento de su fases cristalinas únicas, y teniendo en cuenta que, al igual que las aleaciones binarias ZnS y MnS , señaladas anteriormente, deben igualmente existir dos fases cristalinas en las aleaciones cuaternarias bajo estudio, es decir; wurtzita y espinela. Se hace necesario un estudio estructural detallado, que dé cuenta del ordenamiento atómico, sobre consideraciones estadísticas de la densidad electrónica de los elementos constituyentes, y, estudios microestructurales, capaces de resolverlos a escalas atómicas.

Por tanto, el objetivo del presente trabajo es determinar la estructura de los materiales $Zn_{1-x}Mn_xIn_2S_4$ ($x = 0.2, 0.3$ y 0.40), y ubicar de manera precisa los sitios de ocupación del ión Mn^{+2} en la red cristalina, con el propósito de establecer el grado del ordenamiento catiónico, a través de técnicas de difracción de muestras policristalinas utilizando radiación de rayos X convencional, radiación de rayos X provenientes de una fuente

sincrotrónica, Microscopía Electrónica de Transmisión: Difracción de Área Selecta, Difracción de Electrones de Haz Convergente y Microscopía de Alta Resolución.

En virtud de lo antes expuesto se plantearon las siguientes hipótesis:

Debido a que al formarse la solución sólida de $Zn_{1-x}Mn_xIn_2S_4$, el material se aleja de la estequiometría del compuesto pariente $ZnIn_2S_4$, es posible que algunos sitios catiónicos pierdan la simetría puntual $\bar{3}m$, debido a que se hace necesario acomodar proporciones distintas de los cationes Zn, In y Mn en estos sitios. Se espera que esto conlleve a un cambio de simetría cristalina de $R\bar{3}m$ a $R3m$.

Tomando en cuenta el tamaño iónico, el estado de oxidación y número de coordinación del Mn^{+2} , es probable que en la estructura de la aleación cuaternaria $Zn_{1-x}Mn_xIn_2S_4$, el ión magnético ocupe sitios tetraédricos de la red cristalina.

El trabajo experimental se desarrolló en diferentes centros de investigación: El crecimiento de las muestras se realizó en el grupo de Física Aplicada de la Universidad de Los Andes. El estudio de difracción de rayos X convencional se realizó en el Laboratorio Nacional de Cristalografía de la Universidad de Los Andes. La toma de datos de difracción en polvo con radiación de sincrotrón fue realizado en el European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, Francia. Los análisis químicos por energía dispersiva de rayos X (EDX), y las micrográficas de patrones de electrones de área selecta y alta resolución, fueron realizados en el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (IFIUNAM), Distrito Federal, México. Las micrografías de difracción de electrones de haz convergente se registraron en la Universidad de Bristol, Inglaterra.

En este trabajo, se muestra el marco teórico-conceptual y experimental, de cada una de las técnicas utilizadas, que son herramientas tecnológicas de punta en el estudio estructural de materiales en los diferentes centros de investigación del mundo.

En el Capítulo 2, se describen algunas definiciones básicas de los elementos de simetría.

El Capítulo 3, muestra el marco conceptual de la teoría de difracción desarrollada para la dispersión de los diferentes tipos de radiación, y las convenciones matemáticas establecidas, cuando un material cristalino dispersa los diferentes tipos de radiación incidente.

El Capítulo 4, resume la teoría de difracción de rayos X para muestras policristalinas; describiendo los diferentes equipos usados. Además, resume los efectos sobre el patrón de difracción asociados a la instrumentación usada, el proceso mismo de difracción, y los provenientes de la morfología y microestructura de las muestras estudiadas. Se analiza el método de Rietveld utilizado para el análisis estructural; igualmente, se definen los pasos a seguir en el ajuste de las estructuras.

En el Capítulo 5, se muestra en detalle el análisis de la formación de imágenes, usando un microscopio electrónico de transmisión. También se analizan los efectos de la óptica geométrica en la formación de dicha imagen. Por último, se desarrollan los conceptos teóricos en la obtención de las diferentes imágenes.

En el Capítulo 6, se describe la difracción de electrones de área selecta, y los pasos a seguir para la obtención de este tipo de imagen. De igual manera, se describe el basamento matemático necesario para su interpretación.

En el Capítulo 7, se hace un análisis detallado de la difracción de electrones de haz convergente, desde la terminología de este tipo de patrones hasta la determinación de los elementos de simetría traslacional, necesarios para describir los diferentes grupos espaciales.

En el Capítulo 8, se describen las diferentes imágenes obtenidas en un microscopio electrónico de alta resolución. De igual manera, se describe el marco conceptual necesario para simular las imágenes obtenidas por esta técnica.

Por último, en el Capítulo 9, se muestran los resultados obtenidos, tanto por difracción de rayos X como por Microscopía electrónica de transmisión, además de la discusión de los mismos.

www.bdigital.ula.ve

CAPÍTULO 2

SIMETRÍA CRISTALINA

El estudio estructural que se realiza en este trabajo hace necesario mencionar algunos tópicos de simetría cristalina, los cuales serán desarrollados de manera puntual en este capítulo.

1. Definición de cristal

El estudio estructural de cualquier material involucra el reconocimiento, descripción, y clasificación de los átomos o moléculas que lo componen. Dependiendo del orden o desorden atómico los materiales se clasifican en cristalinos y amorfos respectivamente. Los materiales que presentan un ordenamiento periódico casi perfecto de los átomos y que se repiten de igual manera llenando completamente el espacio se definen como cristales.

2. Celda unidad

El estudio de las propiedades físicas de los cristales se simplifica teniendo en cuenta las siguientes consideraciones; los átomos o moléculas que constituyen el cristal se representan como objetos puntuales, un conjunto de estos objetos representan un punto de una pequeña región denominada *celda unidad*. Así que, esta celda unidad se define matemáticamente por tres vectores no coplanares \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} , estos vectores pueden ser trasladados en el espacio por un múltiplo entero u , v , y w respectivamente. La figura 2.1 muestra un enrejado cristalino, en la cual se muestran diferentes celdas unitarias en dos dimensiones.

3. Celda unidad primitiva

Una vez que se ha definido el cristal como un enrejado de puntos periódicamente espaciados en dos o tres dimensiones, se define la celda de menor volumen cuyo vector de traslación debe satisfacer los requerimientos de simetría que permita que estos puntos se repitan de manera idéntica por todo el enrejado cristalino.

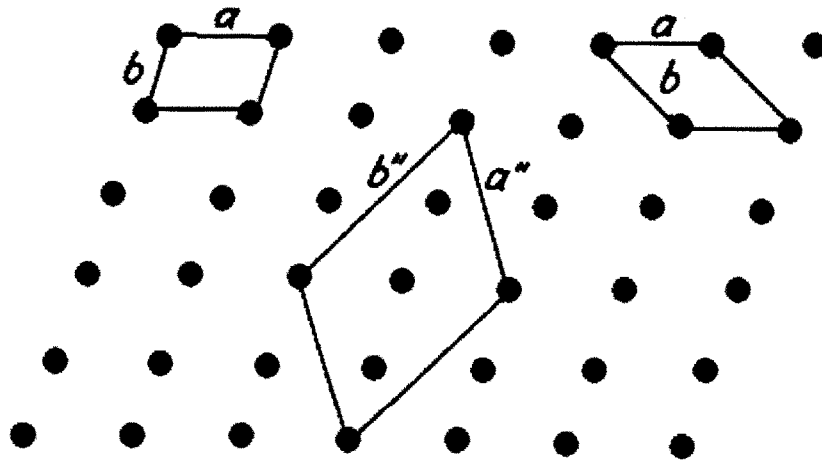


Fig. 2.1: Enrejado cristalino de diferentes celdas unitarias en dos dimensiones.

Esta celda que representa la celda de menor y de mayor simetría se denomina *celda unidad primitiva*.

Cualquier punto de una red cristalina tridimensional se describe por un vector de la forma

$$r = ua + vb + wc \quad (u, v, w; \text{números enteros ó cero})$$

Donde a , b y c son los vectores básicos, que definen el tamaño y forma de la celda unidad, y pueden ser dibujados desde una de las esquinas de la celda tomada como origen, como se observa en la figura 2.2. Cuando estos vectores definen la celda básica primitiva, ellos se denominan ejes cristalográficos. También pueden ser descritos en términos de sus longitudes (a , b , c) y los ángulos entre ellas (α , β , γ). Estas longitudes y ángulos son las constantes o parámetros de la celda unidad.

4. Redes de Bravais

Auguste Bravais, aproximadamente en el año 1848, demostró que existen 14 redes tridimensionales, dependiendo cómo se arreglen tres conjuntos de planos seleccionados del

enrejado cristalino con parámetros de celda específicos y la combinación de elementos de simetría puntual.

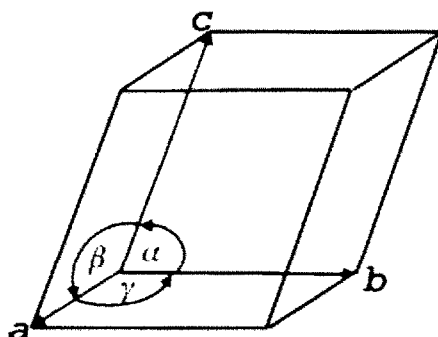


Fig. 2.2: Vectores de la celda unidad primitiva

La Tabla 2.1, señala los siete sistemas cristalinos que se generan, y la figura 2.3 muestra las catorce redes de Bravais.

www.bdigital.ula.ve

Tabla 2.1: Sistemas cristalinos

Sistema Cristalino	Ejes del Sistema	Simetría	Tipo de Red
Cúbico	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$m\bar{3}m$	P, I, F
Tetragonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$4/m\bar{m}m$	P, I
Hexagonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$6/m\bar{m}m$	P
Trigonal/Romboedra	$a = b = c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$3m$	R
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$m\bar{m}m$	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

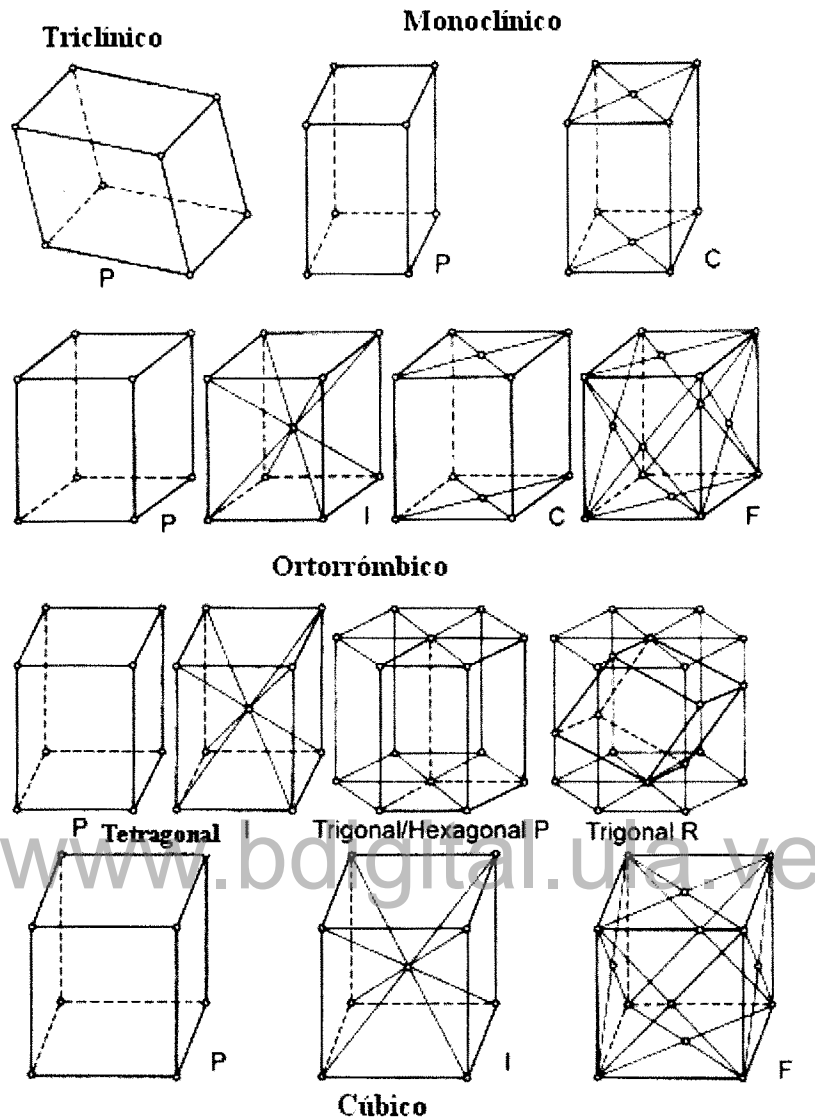


Fig. 2.3: Las 14 redes de Bravais

5. Elementos de simetría puntual

En la naturaleza se encuentra una inmensa cantidad de materiales cristalinos cuyo arreglo atómico se ajusta a la simetría de alguna de las redes señaladas por Bravais, las cuales describen el tipo de celda unidad presente de acuerdo a los elementos de simetría puntual. El conjunto de elementos que generan movimientos sobre un cristal, sin alterar la configuración inicial son denominados *operaciones de simetría*. Cada una de estas

operaciones de simetría está localizada en el conjunto de puntos que representan el arreglo atómico situado tanto en un punto, una línea o un plano. Tales entidades geométricas son llamados *elementos de simetría*. Al conjunto de estos elementos de simetría se le llama *Grupo*. Si el grupo de simetría opera alrededor de un punto del objeto que permanece invariante, es clasificado como Grupo Puntual. Existen cuatro elementos de simetría puntual; rotación, inversión, reflexión, y rotación-inversión:

Eje de Rotación, R : Un objeto tiene una rotación de orden R alrededor de un eje si una rotación de $360^\circ/R$ grados en el sentido contrario a las agujas del reloj, permite que el objeto coincida con el mismo luego de la rotación. En general un eje de rotación R puede ser 1, 2, 3, 4, ó 6.

Centro de Inversión: El objeto tiene un centro de inversión si los puntos que lo constituyen están colocados a distancias iguales del centro de una línea dibujada a través del centro.

Plano de Reflexión, m : Corresponde a una reflexión a través de una línea o de un plano.

Ejes de rotación-inversión, \bar{R} : Finalmente, un objeto puede tener un eje de rotación-inversión, equivalente a una rotación de $360^\circ/R$ grados en el sentido contrario a las agujas del reloj, seguido de una inversión a través del origen.

6. Grupo puntuales bidimensionales

La combinación de los elementos de simetría de rotación y reflexión en dos dimensiones, sólo permiten movimientos en un plano, generándose 10 grupos puntuales bidimensionales; 1 , 2 , 3 , 4 , 6 , m , $2mm$, $3m$, $4mm$ y $6mm$. Estos grupos se distribuyen en los sistemas; oblicuo, rectangular, cuadrado y hexagonal.

8. Grupos espaciales

En adición a los grupos de simetría puntual presentes en un cristal o cualquier objeto en particular, se deben considerar las propiedades de simetría de cada átomo o grupo de átomos ubicados en la celda unidad, generados por el mecanismo de repetición traslacional. De la combinación de los grupos puntuales y la componente traslacional, se generan planos de deslizamiento y ejes helicoidales o de tornillo:

- a) **Planos de deslizamiento:** Esta operación de simetría surge de la combinación de una reflexión a través de un plano (m), seguido de una traslación (τ) paralela al plano de reflexión. Se les denomina a , b ó c cuando la traslación se genera a lo largo de los ejes a , b ó c con magnitud de $a/2$, $b/2$ ó $c/2$ respectivamente. Cuando la traslación se genera a través de una diagonal principal con magnitud $(a+b)/2$, $(a+c)/2$ ó $(b+c)/2$, se representan con la letra n . En la redes centradas F e I, la componente traslacional puede ser $(a+b)/4$, $(b+c)/4$ ó $(a+c)/4$. En estos casos se designan con la letra d .
- b) **Ejes helicoidales ó de tornillo:** Estos ejes resultan de la combinación de una rotación $360^\circ/R$ seguida de una traslación n/R veces la unidad repetitiva a lo largo del eje de rotación. Se representan como R_n , donde R puede tomar los valores 1, 2, 3, 4 ó 6, y n es un número entero, con R siempre mayor que n .

Los efectos de los planos de deslizamiento y ejes de tornillo sobre un objeto se muestran en la figura 2.4.

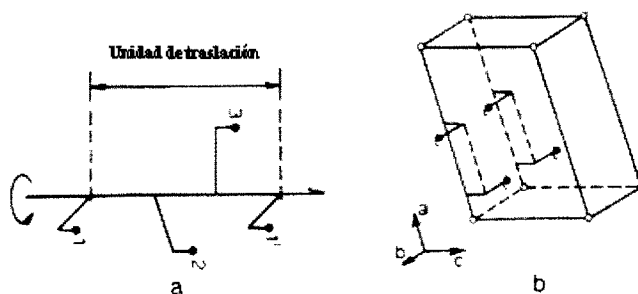


Fig. 2.4: (a) Plano de deslizamiento y (b) eje de tornillo

Para redes bidimensionales, la combinación de los 10 grupos puntuales con los 5 tipos de redes posibles, se originan 17 grupos espaciales bidimensionales ó grupos planos. En redes tridimensionales, la combinación de las 14 redes de Bravais con los 32 grupos puntuales genera 230 grupos espaciales.

Cada uno de estos grupos espaciales representa la simetría completa del enrejado atómico en un determinado cristal. Un grupo espacial se representa en dos partes, un primer símbolo que corresponde al tipo de red de Bravais que presente el enrejado (P, A, B, C, F, I, ó R), el otro símbolo contiene los elementos de simetría paralelos y/o perpendiculares a las tres direcciones más importantes en orden jerárquico del enrejado atómico que exhibe el cristal, como se observa en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3: Orientación de los elementos de simetría con respecto a las direcciones principales de los sistemas.

SISTEMA	1^{er} SÍMBOLO	2^{do} SÍMBOLO	3^{er} SÍMBOLO
Triclínico			
Monoclínico	[010]		
Ortorrómbico	[100]	[010]	[001]
Tetragonal	[001]	[100]	[110]
Hexagonal	[001]	[100]	[210]
Romboédrico	[001]	[100]	[210]
Cúbico	[100]	[111]	[110]

CAPÍTULO 3

TEORÍA DE DIFRACCIÓN

Para poder interpretar tanto los difractogramas de rayos X, como los patrones de difracción y micrografías electrónicas, obtenidas por la difracción de electrones, se hace necesario revisar los fundamentos teóricos del proceso de dispersión. Considerando que el haz de radiación incidente tiene una sola dirección de propagación, y tanto el haz incidente como el difractado tienen la misma longitud de onda, esto es, se considera que sólo existen colisiones elásticas. En este capítulo se estudia por qué se produce la dispersión cuando la radiación incide sobre un enrejado periódico.

1. Dispersión de la radiación por planos de átomos

Si se consideran dos centros dispersores idénticos; B y C, los cuales caen sobre dos planos diferentes, P_1 y P_2 , separados por una distancia d y se les hace incidir radiación. La radiación se considera como frentes de ondas planas, es decir, el frente de onda es plano y $\mathbf{k}(=2\pi/\lambda)$ es el vector de onda normal al frente de onda, como se observa en la figura 3.1. Donde \mathbf{k}_i , \mathbf{k}_D son los vectores \mathbf{k} de las ondas incidentes y difractadas, respectivamente.

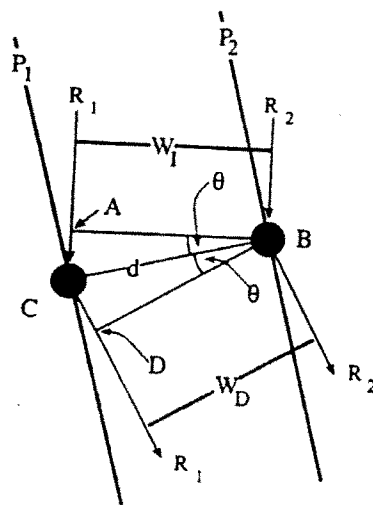


Fig. 3.1: Geometría de dispersión de la radiación

Si el proceso de dispersión es elástico, la energía no cambia durante el proceso de dispersión, y se tiene que:

$$| \mathbf{k}_I | = | \mathbf{k}_D | = 1/\lambda = | \mathbf{k}_D | \quad (3.1)$$

La figura 3.2 (A), (B) y (C), muestra la definición de los vectores de dispersión. En la figura 3.2(A) se señalan los vectores \mathbf{k}_I y \mathbf{k}_D , normales a los frentes de onda W_I y W_D , incidente y dispersado por los átomos colocados en los dos planos. En la figura 3.2 (B) \mathbf{K} es el vector diferencia ($= \mathbf{k}_D - \mathbf{k}_I$), el cual da el cambio del vector \mathbf{k} debido al proceso de difracción. En la figura 3.2 (C) se define $K/2k_I$ como el $\text{sen}\theta$.

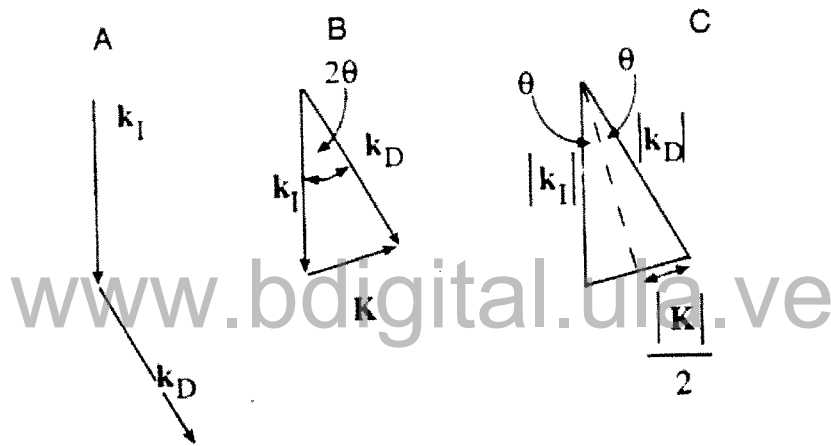


Fig. 3.2: Definición de vectores de dispersión

De este diagrama se obtiene el valor

$$\text{sen}\theta = \frac{|\mathbf{K}|/2}{k_I},$$

ó

$$|\mathbf{K}| = \frac{2\text{sen}\theta}{\lambda}. \quad (3.2)$$

Según la figura 3.1, los planos P_1 y P_2 , se definen normales al vector \mathbf{CB} , el cual tiene longitud d , la distancia viajada por el rayo R_1 es mayor que la distancia viajada por el rayo R_2 por la diferencia de camino $AC + CD$. Por simple inspección geométrica se muestra que:

$$AC + CD = 2d \sin\theta. \quad (3.3)$$

Hasta ahora, se ha introducido la notación vectorial necesaria en el proceso de dispersión dentro de un cristal y la derivación geométrica que conlleva a la interpretación del fenómeno de difracción desarrollado por Max von Laue y William L. Bragg.

2. Fenómeno de difracción

El fenómeno de difracción se produce cuando un frente de onda proveniente de un tipo de radiación específica es dispersado por la presencia de objetos separados entre si una cierta distancia, la dispersión ocurre sólo si la longitud de onda de la radiación tiene el mismo orden de magnitud a la distancia repetitiva entre los objetos.

La difracción es debida esencialmente a ciertas relaciones de fase entre dos o más frentes de ondas. Las condiciones para que los frentes de ondas individuales sigan en fase después de la dispersión son conocidas como las condiciones de Laue.

3. Interpretación del fenómeno de difracción por laue

En 1912 Friedrich y Knipping, asesorados por el físico alemán M. von Laue, demostraron el fenómeno de difracción de rayos-X por cristales. Sus experimentos probaron la naturaleza ondulatoria de los rayos-X y el arreglo periódico de los átomos dentro de un cristal.

El proceso de difracción de los rayos X por átomos colocados de manera periódica en un cristal tridimensional, propuesto por M. von Laue, se resumen en las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} a \cdot (\mathbf{k}_D - \mathbf{k}_I) &= h\lambda \\ b \cdot (\mathbf{k}_D - \mathbf{k}_I) &= k\lambda \\ c \cdot (\mathbf{k}_D - \mathbf{k}_I) &= l\lambda \end{aligned} \quad (3.4)$$

Llamadas *ecuaciones de Laue*, donde $(h, k, l)\lambda$ expresa la diferencia de camino entre los haces difractados por los átomos difractantes entre los vecinos más cercanos en el cristal; la cual debe ser un número entero de longitudes de onda; a , b y c son los parámetros de celda.

4. Interpretación del fenómeno de difracción por Bragg

El proceso de difracción interpretado por M. von Laue, fue simplificado por W. L. Bragg en 1913, considerando que el proceso de difracción de los rayos X en un cristal se produce debido a la reflexión parcial (el ángulo de incidencia y reflexión, θ , son iguales y coplanares con la normal de los planos reflectantes) de la radiación por los planos cristalinos.

Teniendo en cuenta la ecuación (3.3), producto de hacer incidir un haz de rayos X con un ángulo θ sobre un conjunto de planos cristalinos como se indica en la figura 3.1, donde los centros dispersores son átomos que irradian el haz incidente en todas las direcciones. Cuando el haz difractado emerge con ángulo (θ) , como si fuera reflejado por los planos, se obtiene un máximo de intensidad si las ondas representadas por los rayos 1 y 2 están en fase, producto del proceso de interferencia constructiva inherente al proceso de difracción. Se obtiene que la diferencia de camino en la ecuación (3.3) es $n\lambda$, donde n es cualquier entero, y la ecuación es:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.5)$$

Esta ecuación representa la Ley de Bragg.

5. Proceso de dispersión de la radiación por un cristal

En cristales reales los centros dispersores no son átomos-puntos, sino átomos los cuales ocupan cierto volumen, y tienen en primera aproximación, simetría esférica y vibran alrededor de sus posiciones de equilibrio.

Este incremento en complejidad no tiene efecto en las condiciones de difracción establecida por la Ley de Bragg, y por tanto ocurrirá exactamente al mismo ángulo como en un cristal perfecto. Por tanto la ecuación (3.2) se escribe así:

$$|K_B| = \frac{2 \operatorname{sen} \theta_B}{\lambda} \quad (3.6)$$

la ley de Bragg se puede expresar como:

$$2 \operatorname{sen} \theta_B = \lambda |K| \quad (3.7)$$

el vector \mathbf{K} , tiene la magnitud

$$|K_B| = \frac{1}{d} = g \quad (3.8)$$

y

$$\mathbf{K}_B = \mathbf{g} \quad (3.9)$$

Del análisis anterior se observa que el vector \mathbf{g} se refiere al vector de difracción o vector de Bragg en el espacio recíproco, perpendicular al conjunto de planos responsables de los máximos de difracción. Por tanto, se tiene que la difracción de Bragg ocurre cuando \mathbf{K} tiene el valor de \mathbf{g} .

El análisis vectorial que se ha seguido en las secciones precedentes está basado en el espacio \mathbf{K} o espacio de onda. Tanto los vectores \mathbf{K} (\mathbf{k}_i , \mathbf{k}_D) y \mathbf{g} tienen longitudes con unidades \AA^{-1} o nm^{-1} , referidos como vectores de la red recíproca, donde la red recíproca no

es más que una red real en el espacio recíproco, o simplemente una construcción matemática que simplifica el análisis del fenómeno de difracción. Las propiedades de la red recíproca se resumen a continuación.

6. Red recíproca

El concepto de red recíproca lo introdujo P. P. Ewald en 1913, y es aplicable a todos los fenómenos de difracción.

Para cualquier red cristalina, se ha definido cualquier vector de la red, por la ecuación:

$$\mathbf{r}_n = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c} \quad (3.10)$$

\mathbf{a} , \mathbf{b} , y \mathbf{c} son vectores de traslación en el espacio real y n_1 , n_2 y n_3 son todos enteros.

De igual se manera se ha definido cualquier vector de la red recíproca como:

$$\mathbf{r}^* = m_1\mathbf{a}^* + m_2\mathbf{b}^* + m_3\mathbf{c}^* \quad (3.11)$$

donde \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* y \mathbf{c}^* son los vectores de traslación en el espacio recíproco y m_1 , m_2 y m_3 son número enteros.

Por definición se tiene que la correspondiente red recíproca tiene una celda unidad definida por los vectores:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}^* &= \frac{1}{V}(\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \\ \mathbf{b}^* &= \frac{1}{V}(\mathbf{c} \times \mathbf{a}) \\ \mathbf{c}^* &= \frac{1}{V}(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \end{aligned} \quad (3.12)$$

Donde a , b y c son los vectores de la red directa y V es el volumen de la celda unidad del cristal. Las definiciones de los vectores en la ecuaciones (3.12) enfatizan que los vectores recíprocos son ortogonales a los vectores de la red en el espacio real. De tal manera, que cualquier vector en el espacio recíproco puede ser definido como una combinación de los vectores a^* , b^* y c^* .

7. Definición del vector g

La construcción completa de la red se hace por la repetición traslacional de los vectores base a^* , b^* y c^* . Estos producen un arreglo de puntos cada uno de los cuales etiquetados con sus coordenadas en términos de los vectores base. Así que, el punto al final de cada uno de los vectores a^* , b^* y c^* , es un vector definido con un hkl específico. Esta red recíproca extendida tiene las siguientes propiedades:

1.- El vector g , va desde el origen de la red recíproca hasta cualquier punto con coordenadas hkl perpendicular a un plano en la red cristalina cuyos índices de Miller son hkl . El vector g , está definido como:

$$g_{hkl} = ha^* + kb^* + lc^* \quad (3.13)$$

donde, h , k y l , son todos los enteros que definen el plano hkl .

2.- La longitud del vector g_{hkl} es igual al recíproco del espaciamiento de los planos (hkl), o

$$g_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (3.14)$$

De esta manera el arreglo de puntos de la red recíproca describe completamente al cristal, en el sentido que cada punto relaciona un conjunto de planos del cristal y representa la orientación y espaciamiento del conjunto de planos.

8. Ley de Bragg en el espacio recíproco

La Ley de Bragg se expresa como una relación entre los vectores de la red recíproca. La derivación de la geometría vectorial de la reflexión de Bragg en el espacio recíproco se ilustra en la figura 3.3.

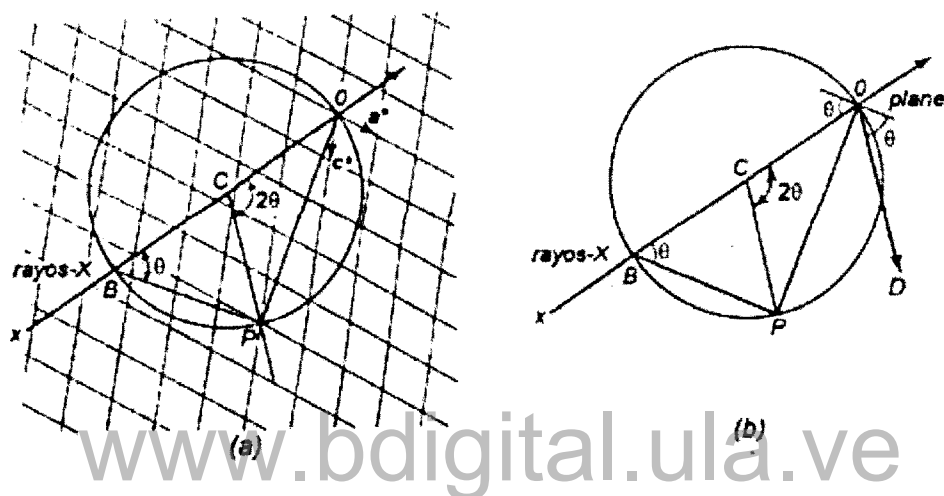


Fig. 3.3: Derivación Ley de Bragg en el espacio recíproco.

En la figura 3.3, se muestra el plano recíproco $\mathbf{a}^* \mathbf{c}^*$ de un cristal, el haz de rayos X incidente con longitud de onda λ se señala con la recta XO y pasa por el origen O de la red recíproca. El círculo alrededor de OB, es la proyección de la *esfera de Ewald*, se define el radio del círculo como $1/\lambda$, centrado en el punto C y que contenga al origen O.

Se supone que la esfera intercepta un punto de la red recíproca en P. Por geometría se observa que el ángulo OPB es de 90° , por tanto

$$\text{sen OBP} = \text{sen } \theta = \text{OP}/\text{B} = (\text{OP}/2)\lambda \quad (3.15)$$

Por definición $\text{OP} = \mathbf{g} = 1/d_{hkl}$, ya que P es un punto de la red recíproca. Por tanto,

$$\text{sen}\theta = \left(\frac{1}{2d_{hkl}} \right) \lambda$$

$$\text{y} \quad 1\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta \quad \text{ó} \quad \lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta_{hkl}. \quad (3.16)$$

Donde se observa que la condición de Bragg se satisface para una dada longitud de onda para cada uno de los puntos que interceptan la superficie de la esfera de radio $1/\lambda$. Dependiendo del valor de la longitud de onda, dependerá la curvatura de la esfera con respecto a los planos difractantes. De acá se tiene que, si la curvatura es grande (λ -pequeñas) se podrá apreciar una mayor porción del espacio recíproco, mientras que si λ es grande, la esfera de reflexión es pequeña.

9. Desviación de la condición de Bragg.

Esta distancia es medida por un vector, s , en el espacio recíproco, tal que

$$K = g + s \quad (3.17)$$

El vector s se define como aquel que va desde el punto g de la red recíproca hasta la esfera de Ewald en la dirección perpendicular a la superficie de la muestra.

Pueden existir dos casos: 1) $s > 0$ y el punto nodal cae dentro de la esfera de Ewald y 2) $s < 0$ y g está afuera de dicha esfera. Una buena aproximación a la desviación del ángulo de Bragg es:

$$\Delta\theta = \frac{s}{g} \quad (3.18)$$

No todos los puntos de la red recíproca están asociados con las reflexiones Bragg. Para ciertos puntos dependiendo de su simetría, el factor de estructura es cero, de aquí que la reflexión de Bragg no ocurre.

10. Potencial cristalino

Para entender el proceso de dispersión de los electrones dentro de un cristal, es necesario introducir el factor de estructura del cristal para los electrones dispersados por el potencial cristalino dentro del cristal.

Si se considera una única celda unidad del cristal conteniendo N-átomos, con vectores básicos a , b y c . El potencial cristalino $\varphi(r)$ es la suma de todos los potenciales φ_j de todos los N átomos.

La contribución de un j-átomo, posicionado en un punto relacionado por $r_j = (x_j, y_j, z_j) = (x_j a + y_j b + z_j c)$ al potencial electrostático total $\varphi(r)$ en una posición $r_j = (x, y, z) = (x a + y b + z c)$, dependerá de la distancia entre r y r_j , y es expresado como:

$$\varphi(\bar{r}) = \sum_{j=1}^N \varphi_j(\bar{r} - \bar{r}_j) \quad (3.19)$$

Los electrones al pasar por un cristal sienten la distribución de este potencial dentro del cristal.

La transformada de Fourier del potencial cristalino en (3.19), es por definición:

$$\Phi(\bar{g}) \equiv F[\varphi(\bar{r})] = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \varphi(\bar{r}) e^{2\pi i(\bar{g} \cdot \bar{r})} dV_r \quad (3.20)$$

Donde, F es denominado como el operador de la transformada de Fourier, $\bar{g} = (hkl) = h\bar{a}^* + k\bar{b}^* + l\bar{c}^*$ es un vector de posición en el espacio recíproco, \bar{a}^* , \bar{b}^* y \bar{c}^* son los vectores base de la celda unidad en el espacio recíproco), $\Omega = a \cdot (b \times c)$ es el

volumen de la celda unidad, $dv_r = dx dy dz$ es la integración sobre todo el volumen de la celda unidad. Reemplazando $\varphi(\bar{r})$ en (3.20) por (3.19), se obtiene:

$$\Phi(\bar{g}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{j=1}^N e^{2\pi i(\bar{g} \cdot \bar{r}_j)} \int_{\Omega} \varphi(\bar{r}') e^{2\pi i(\bar{g} \cdot \bar{r}')} dv_r \quad (3.21)$$

El factor de dispersión atómico para electrones del j-átomo es definido como:

$$f_j(\bar{g}) = \frac{2\pi m e}{h^2} \int_{\Omega} \varphi_j(\bar{r}') e^{2\pi i(\bar{g} \cdot \bar{r}')} dv_r \quad (3.22)$$

Por tanto la transformada de Fourier del potencial cristalino es:

$$\Phi(\bar{g}) = \frac{h^2}{2\pi m e \Omega} \sum_{j=1}^N f_j(\bar{g}) e^{2\pi i(\bar{g} \cdot \bar{r}_j)} \quad (3.23)$$

Donde, $\sigma = \frac{2\pi m e \lambda}{h^2}$ es la constante de interacción, la cual indica la fuerza de interacción de los electrones con la materia. De aquí que la ecuación (3.23) se puede escribir como:

$$\Phi(\bar{g}) = \frac{\lambda}{\sigma \Omega} \sum_{j=1}^N f_j(\bar{g}) e^{2\pi i(\bar{g} \cdot \bar{r}_j)} \quad (3.24)$$

11. Factor de estructura

El factor de estructura de un cristal para electrones es definido como:

$$F(\bar{g}) = \sum_{j=1}^N f_j(\bar{g}) e^{2\pi i(\bar{g} \cdot \bar{r}_j)} \quad (3.25)$$

Donde $F(\bar{g}) = |F(\bar{g})| \exp i\phi(\bar{g})$, $|F(\bar{g})|$ y $\phi(\bar{g})$ son la amplitud y la fase de los factores de estructura, respectivamente. Para es estructuras centro-simétricas, $|F(\bar{g})|$ será un número real, es decir la $\phi(\bar{g})$ puede ser solamente 0° ó 180° teniendo el origen en un centro de simetría.

Entonces la transformada de Fourier del potencial cristalino puede escribirse

$$\Phi(\bar{g}) = \frac{\lambda}{\sigma\Omega} F(\bar{g}) \quad (3.26)$$

El potencial de distribución puede ser calculado por la transformada inversa de Fourier

$$\varphi(\bar{r}) \equiv F^{-1}[\Phi(\bar{g})] = \sum_u \Phi(\bar{g}) e^{-2\pi i(\bar{g} \cdot \bar{r})} \quad (3.27)$$

Reemplazando $\Phi(\bar{g})$ por $F(\bar{g})$ en (3.27) se tiene que:

$$\varphi(\bar{r}) = \frac{\lambda}{\sigma\Omega} \sum_u F(\bar{g}) e^{-2\pi i(\bar{g} \cdot \bar{r})} \quad (3.28)$$

Si los factores de estructura $F(\bar{g})$ para todas la reflexiones \mathbf{g} son conocidos, $\varphi(\bar{r})$ puede ser calculado, y por tanto las posiciones atómicas pueden ser determinadas de las posiciones de los picos en el mapa de potencial.

CAPÍTULO 4

DIFRACCIÓN DE RAYOS-X POR 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 policristalinos*, se ha desarrollado una técnica de difracción alternativa para el estudio estructural detallado de este tipo de materiales. Esta técnica, llamada difracción en muestras policristalinas, se utiliza en muchos campos de la industria para la caracterización de materiales de distinta naturaleza química, tales como los compuestos preparados en la industria farmacéutica, zeolitas, cerámicas, compuestos organometálicos, y polímeros, entre otros. Además, esta técnica se utiliza en el estudio de defectos cristalinos en materiales que se originan desde el proceso de síntesis o inducidos por desgaste mecánico del material.

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.

1. Patrón de difracción de polvo

Cuando se le hace incidir un haz de rayos X a una muestra policristalina, cada cristallito 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 posibles picos de difracción que se puedan generar de las diferentes orientaciones de los cristallitos. Cada una de estas reflexiones se consideran como vectores de difracción (d^*_{hkl}), los cuales forman una esfera de vectores radiando hacia fuera del origen de la red recíproca. Esta esfera será interceptada por un dispositivo capaz de registrar la intensidad de cada uno de

los picos, formándose así el patrón de difracción. La figura 4.1 muestra la intercepción de los vectores (d^*_{hkl}) con la esfera de Ewald y el anillo de Debye de difracción que produce el referido patrón de difracción.

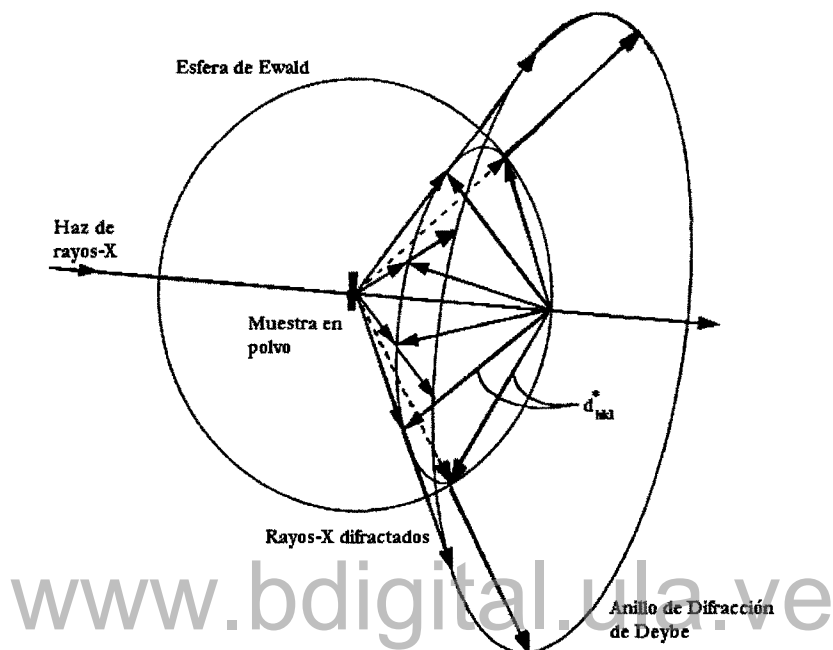


Fig. 4.1: Proceso de difracción para muestra de polvo

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 las 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 una 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 manera *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. Si 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.

2. 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 cristalinos de acuerdo a la relación:

$$d_{hkl}^{*2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^* b^* \cos \gamma^* + 2hla^* c^* \cos \beta^* + 2klb^* c^* \cos \alpha^* \quad (4.1)$$

Los patrones de difracción, se registran a través de métodos fotográficos o con la utilización de difractómetros automatizados de rayos X convencional y radiación de sincrotrón entre otras.

3. Intensidades de los picos de difracción

Como se mencionó en los capítulos anteriores la intensidad de un máximo de difracción es proporcional al cuadrado de sus factores de estructura. Las intensidades constituyen la información completa de la cual el módulo de los factores de estructura puede ser extraído. Antes que esto pueda ser hecho, la intensidades obtenidas deben ser corregidas por los efectos introducidos por el proceso de difracción mismo, la manera de coleccionar los datos y las características propias de la muestra.

La muestra de polvo consiste de una gran cantidad de agregados cristalinos muy pequeños orientados al azar, la cual será colocada de manera homogénea y compacta en el porta muestra. En la práctica, es muy difícil preparar muestras las cuales presenten estas características y varios problemas surgen cuando la muestra se desvía de esta situación ideal. A continuación se mencionan algunos de los problemas más comunes que se presentan.

3.1 Orientación preferencial

La *orientación preferencial* se refiere a cierta manera preferencial en la cual algunos cristalitas del polvo tenderán a orientarse en una dirección específica en la etapa de crecimiento. Ejemplos de estos materiales son los que crecen en forma de agujas o láminas. Por tanto, un factor de corrección debe ser aplicado ya este problema puede limitar drásticamente la exactitud la intensidad y por tanto los factores de estructura derivados. Los efectos de orientación preferencial pueden ser difíciles de eliminar, especialmente en las muestras tipo láminas, y por tanto las medidas de intensidad son severamente afectadas. En efecto de este problema se observa en el difractograma cuando las intensidades muestran una fuerte dependencia hkl (es decir, todas las reflexiones $00l$ son fuertes y todas las $hk0$ son débiles).

Existen dos metodologías muy utilizadas para corregir la orientación preferencial. Estas correcciones empíricas se ajustan muy bien en la geometría Debye-Scherrer y en difractómetros de rayos X con geometría Bragg-Brentano.

1.- La formulación de Dollase y March [18,19], aplicable para muestras con simetría cilíndrica y materiales en forma de agujas y láminas. Una de las expresiones matemáticas de este modelo es:

$$O_p = \frac{1}{M_p} \sum_{j=1}^{M_p} \left(R_0^2 \cos^2 A + \frac{\text{sen}^2 A_j}{R_0} \right)^{-3/2} \quad (4.2)$$

A_j es el ángulo del eje de orientación preferido y el vector de reflexión h_p . La sumatoria es sobre todas las reflexiones equivalentes. El coeficiente a refinar es R_0 , él da la compresión o extensión del eje cilíndrico debido a la orientación preferencial.

2.- El otro modelo utiliza la función de armónicos esféricos, formulada en la ecuación general de ejes, descrita por Bunge [20]. La expresión matemática es la siguiente:

$$O(h, y) = 1 + \sum_{L=2}^{N_L} \frac{4\pi}{2L+1} \sum_{m=-L}^L \sum_{n=-L}^L C_L^{mn} K_L^m(h) K_L^n(y) \quad (4.3)$$

Los armónicos esféricos $K_L^m(h)$ y $K_L^n(y)$ toman los valores de acuerdo a la simetría del cristal.

Experimentalmente, se puede eliminar en cierto grado los efectos de la orientación experimental, montando la muestra en un capilar rotatorio.

3.2 Efectos del tamaño de partícula

El tamaño de los cristalitos que forman el agregado policristalino, tienen un tamaño comúnmente llamado “tamaño de partícula”, un tamaño de partícula ideal para una muestra policristalina es aproximadamente de 5-10 μm . Sucede que:

Cuando los cristalitos son muy grandes ($> 10 \mu\text{m}$), la dispersión de los planos no son aprovechables en todas las direcciones. Esto tiene el efecto de generar conos de difracciones discontinuos los cuales producen picos de Bragg muy pobremente definidos.

Si los cristalitos por el contrario son muy pequeños ($< 1 \mu\text{m}$), el ensanchamiento de las líneas es un problema. Este ensanchamiento depende fuertemente sobre la dimensión y la morfología de los dominios cristalinos, y su dependencia angular fue descrita por Scherrer como:

$$\beta = \frac{\lambda}{\langle D \rangle \cos \theta} \quad (4.4)$$

donde β es el ancho integrado del pico y $\langle D \rangle$ es el tamaño medio del cristalito.

3.3 Microesfuerzo

Los efectos del micro esfuerzo pueden ser encontrados en materiales los cuales están estresados internamente por cambios térmicos bruscos, pulverización excesiva durante la preparación de la muestra o por cualquier otro medio. Esta tensión interna causa variaciones en el espaciamiento de la red la cual produce el efecto de ensanchamiento de magnitud

$$\beta = 4\bar{\varepsilon} \tan \theta \quad (4.5)$$

$$\bar{\varepsilon} \cong \frac{\Delta d}{d} \quad (4.6)$$

$\bar{\varepsilon}$, es un límite superior aproximadamente a la distorsión de la red.

Algunos de los efectos mencionados arriba no son fáciles de cuantificar. Por lo tanto, hay que tener especial cuidado en la preparación de la muestra.

3.4 Efectos de polarización

Este efecto es debido a que haz de rayos X de un tubo convencional no está polarizado. El factor de polarización tiene la forma:

$$P = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta) \quad (4.7)$$

3.5 Factores de Lorentz y velocidad angular

El factor de Lorentz toma en cuenta que la intensidad es proporcional al tiempo requerido para que un punto de la red recíproca pase a través de la superficie de la esfera. Diferentes puntos de la red recíproca requieren diferentes tiempos. El factor de Lorentz se expresa como:

$$L = \frac{2j_H \cdot \cos\theta}{\text{sen}2\theta \cdot \text{sen}2\theta} \quad (4.8)$$

Donde j_H es el factor de multiplicidad para las reflexiones solapadas con simetría equivalente.

3.6 Absorción

Este proceso reduce la intensidad del haz incidente por una cantidad la cual depende del material y la longitud de camino viajado por la radiación. Este factor de corrección, igualmente llamado coeficiente de transmisión, es expresado

$$A = \frac{1}{V} \int e^{-\mu\tau} dv \quad (4.9)$$

Donde V es el volumen de la muestra, μ es el coeficiente de absorción lineal y τ es la suma de los caminos de los haces incidente y transmitido en la muestra.

Los coeficientes de transmisión para otros arreglos experimentales pueden ser encontrados en las Tablas Internacionales de Cristalografía [14, Vol. C; p.521].

Además de estos problemas se debe tener en consideración los problemas introducidos por el instrumento.

4. Aberraciones espectrales e instrumentales

En la ausencia de los otros efectos, un polvo cristalino tiene una forma de pico natural, llamada el perfil Darwin, la cual es determinada por la distribución del tamaño cristalino y el grado de imperfección de los dominios cristalinos. Sin embargo, las aberraciones inherentes a la óptica del instrumento y al rango espectral del haz son introducidas dentro del perfil puro, los cuales causan la asimetría, ensanchamiento y desplazamiento del ángulo teórico 2θ . Algunas de estas aberraciones son:

1.- Efectos asociados con el tamaño de la fuente de rayos-X. El ancho de la fuente proyectada sumada al ensanchamiento asimétrico del perfil que es constante para todos los ángulos, los cuales se incrementan cuando se incrementa el ángulo take-off. El ángulo take-off ψ , el cual es el ángulo formado por el haz de rayos-X de la fuente y la muestra en el centro óptico de la cabeza goniométrica del difractómetro, manteniéndose bajo se incrementa la resolución, pero a costo de perder intensidad.

2.- Divergencia axial debido al tamaño finito de la muestra y a la rejilla del detector [22,23]. La intercepción de un cono de difracción con la rejilla del detector es una elipse, cuya curvatura incrementa como $[2\theta-90^\circ]$ incrementa. Esta curvatura causará un desplazamiento del centro de gravedad del pico, debido a que el cono de difracción interceptará solamente la rejilla del detector sobre el lado angular bajo del pico para $2\theta < 90^\circ$ y sobre el lado angular alto $2\theta > 90^\circ$.

3.- En geometría Bragg-Brentano, se usa una muestra plana en vez de una curva. A fin de tener un enfoque perfecto la muestra tendrá una curvatura que varía en un radio cuando incrementa 2θ . Esto es muy difícil de ejecutar y muchos arreglos experimentales simplemente usan una muestra plana, tangente al círculo de enfoque, el cual causa un ensanchamiento sobre el lado de 2θ bajo del perfil y ligero cambio de los picos a ángulos más bajos.

4.- Si el instrumento usa una rejilla receptora, esto influye grandemente con el ancho del pico, y la razón entre la intensidad y radiación de fondo del pico en el pico final.

5.- Transparencia de la muestra a los rayos-X. La penetración de los rayos-X por debajo de la superficie de una muestra plana con absorción finita, tiene el efecto de hacer que la superficie difracte gradualmente fuera de foco cuando el haz de rayos-X penetra. Este problema es especialmente incómodo para materiales con bajos coeficientes de absorción y produce ensanchamiento asimétrico de los picos y cambia en posición a ángulos bajos.

6.- Desajuste instrumental, es decir, calibración a ángulo cero, desplazamiento de la muestra del eje de rotación y $\theta/2\theta$ mal montado.

7.- Cuando los rayos-X no son completamente monocromáticos, como es el caso para tubos de rayos-X convencionales, los diferentes componentes de la radiación dispersarán cuando 2θ incrementa produciendo un ensanchamiento del perfil el cual dominará el ancho del pico a ángulos altos.

La figura 4.2 [24] ilustra las contribuciones de algunas de las aberraciones al final del perfil del pico. Sus efectos perjudican la forma de los picos, los anchos y posiciones pueden ser minimizados con un diseño cuidadoso y alineación del instrumento, o por la utilización apropiada de funciones analíticas para estimar su contribución al perfil del pico. No obstante, con el uso incrementado de fuentes de radiación de sincrotrón altamente colimadas, y el desarrollo de difractómetros de alta resolución que usan óptica de haz paralelo, algunos de estos problemas se evitan.

Una vez conocidos los problemas que afectarán las intensidades, se obtiene la expresión de la intensidad integrada.

5. Expresión de la intensidad integrada

Para un punto de la red recíproca el cual cruza la esfera de reflexión a una velocidad angular constante, ω , la intensidad integrada tiene la forma

$$I_k = I_0 r_e^2 \frac{\lambda^3}{\omega V^2} (Lp) |F_k|^2 A \delta V \quad (4.10)$$

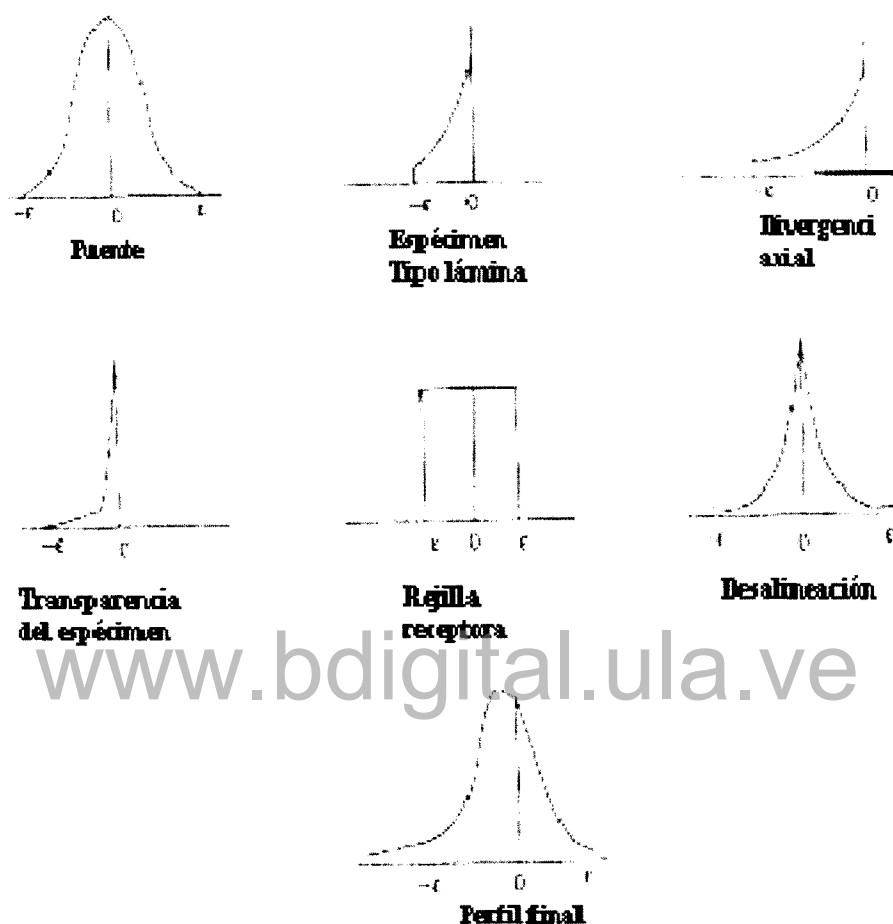


Fig. 4.2: Contribuciones del espectro instrumental y aberraciones instrumentales al perfil final para un difractómetro Bragg-Brentano.

Donde k representa los índices de Miller hkl , I_0 es la intensidad del haz incidente, r_e es el radio del electrón (e^2/mc^2), V es el volumen de la celda, L es el factor de Lorentz, p es el factor de polarización, F_k es el factor de estructura, A es el factor de transmisión y δV es el volumen del mosaico del cristal. La cantidad

$$P_k = \frac{I_k}{I_0} \cdot \omega = r_e^2 \frac{\lambda^3}{V^2} (Lp) |F_k|^2 A \delta V = Q \delta V \quad (4.11)$$

es llamado el patrón de polvo integrado; Q es el patrón de polvo reflejado integrado por unidad de volumen. Expresiones de las intensidades integradas para varias técnicas pueden ser encontradas en las Tablas Internacionales de Cristalografía (14, Vol. C; p.518).

A continuación se señala la instrumentación utilizada en la toma de datos de intensidad de las muestras policristalinas.

6. Instrumentación

6.1 Difractómetro de polvo utilizando rayos-X convencionales

La instrumentación requerida para la toma de datos difractométricos de muestras policristalinas consiste de una fuente de radiación (tubo de rayos-X y generador de alto voltaje), un detector y equipo de conteo, y el difractómetro. Estos sistemas permiten registrar con alta precisión las posiciones e intensidades de máximos de difracción. Básicamente, un difractómetro está diseñado de manera muy parecida a una cámara de Debye-Scherrer, excepto que un contador movable reemplaza la película, colocado en una circunferencia centrada alrededor de la muestra. La figura 4.3 muestra las características esenciales de un difractómetro. La muestra de polvo puede rotar alrededor de su eje perpendicular. Los rayos-X divergentes de la fuente son difractados por la muestra y forman un haz convergente que entra al contador-detector.

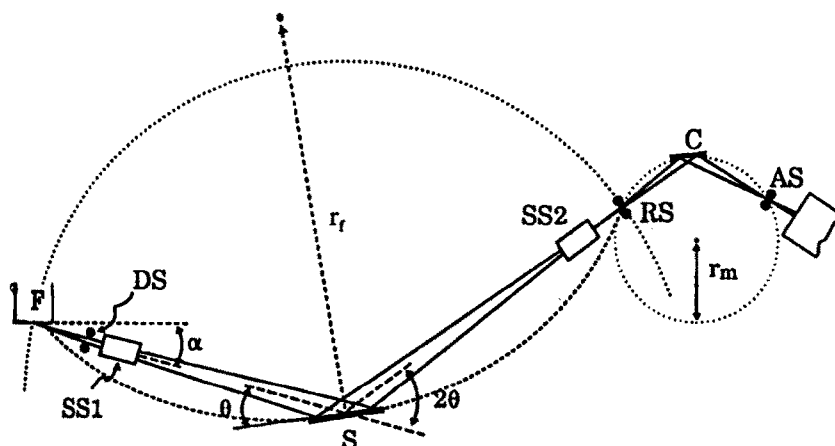


Fig. 4.3: Esquema de un difractor.

Existen varios arreglos geométricos, comúnmente los más usados se basan en la llamada geometría de para-focalización de Bragg-Brentano y el sistema Seemann-Bohlin. En el arreglo Bragg-Brentano, el haz divergente en la línea focal (F) proveniente del tubo de rayos-X pasa a través de una serie de rejillas (DS) y colimadores (SS1) (rejillas Soller) en forma de placas paralelas y chocan contra la muestra (S) a un ángulo θ . Los haces difractados por la muestra a un ángulo 2θ del haz incidente, pasan a un segundo colimador (SS2), a través de una rejilla receptora (RS), hasta el detector. Un monocromador, consistiendo de un cristal (C) y una rejilla detectora (AS), puede ser colocado entre la rejilla receptora y el detector. A fin de establecer la condición de para-focalización, los ejes de la línea de foco del tubo de rayos-X y la rejilla receptora están a igual distancia del eje del goniómetro. Los rayos-X son recolectados por el detector, usualmente un detector de centelleo. En todo momento, la superficie de la muestra permanece tangencial al círculo de focalización.

La geometría Bragg-Brentano soporta las configuraciones horizontal y vertical $\theta:2\theta$ o la vertical $\theta:\theta$, especificadas en la figura 4.4.

Los errores sistemáticos inherentes a la geometría de para-focalización se deben a errores provenientes de; divergencia axial, porta-muestra plano y transparencia de la muestra. El error de la divergencia axial ocurre debido a que los rayos-X divergen fuera del plano del círculo de focalización, se aprecia en el patrón de difracción en el ensanchamiento de los

máximos. Este error se puede limitar usando los colimadores SS1 y SS2. El error debido al porta-muestra plano surge ya que la superficie de la muestra es mucho más plana que la curvatura del círculo de focalización. Este error también produce ensanchamiento asimétrico en el perfil difractado. El error causado por la transparencia de la muestra obedece al hecho que los rayos-X penetran una profundidad significativa dentro de la muestra, mientras que los haces difractados vienen de la superficie de la muestra.

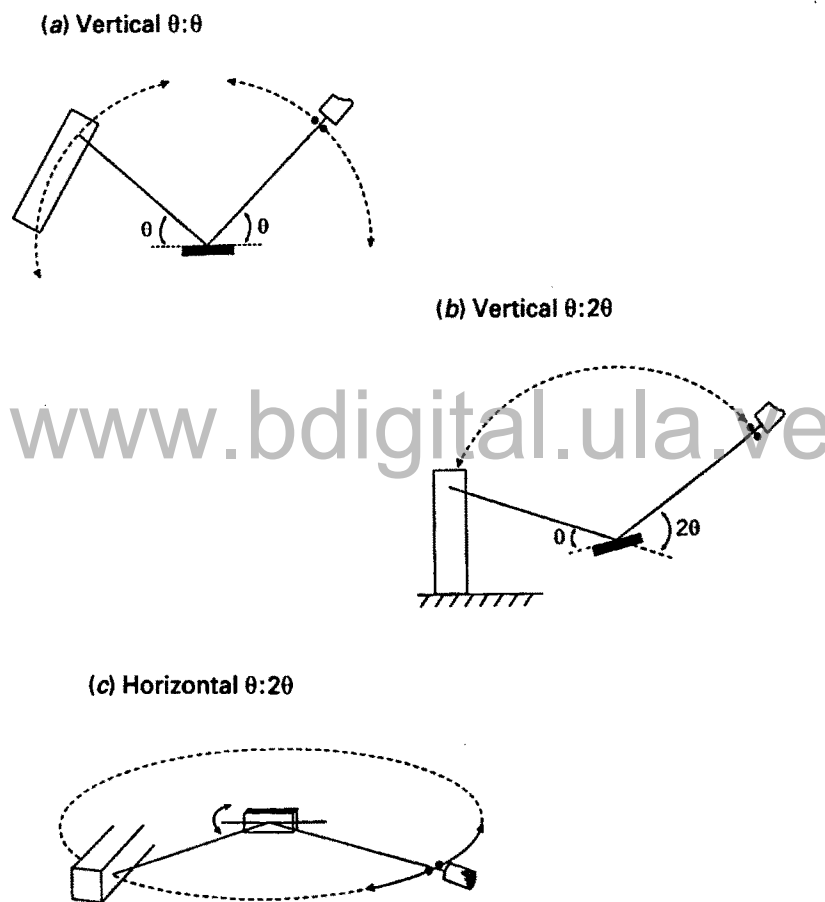


Fig. 4.4: Configuraciones de la geometría de Bragg-Brentano.

6.2 Fuente de radiación de sincrotrón

La radiación de sincrotrón es radiación electromagnética emitida por partículas cargadas (electrones o positrones) moviéndose en órbitas circulares con velocidades relativistas. El

European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) produce rayos-X de electrones que viajan a velocidades altas y son forzados a cambiar de dirección por la acción de un campo magnético, la luz que emiten, es llamada *radiación de sincrotrón*. La figura 4.5 muestra un esquema de una fuente de radiación de sincrotrón de la tercera generación de (ESRF). En esta máquina se producen rayos-X de alto brillo por la aceleración de electrones en un pre-inyector lineal (linac) y un propulsor de sincrotrón.

Los electrones se emiten en un cañón de electrones y son acelerados en un acelerador lineal (linac) usando campos eléctricos pulsados hasta que su energía alcanza 200 millones de voltios (200 MeV). Los electrones se transfieren a un acelerador redondo (sincrotrón) y son acelerados a una energía (6 GeV). Finalmente son inyectados en el anillo de almacenamiento y circulan a una energía constante durante muchas horas a 350 000 revoluciones por segundo. En el anillo de almacenamiento los electrones se agrupan en manojos, de 1 a 992 según el funcionamiento de la máquina. Estos manojos permiten que los rayos-X emitidos puedan ser pulsados a diferentes frecuencias. El tiempo de vida del haz de electrones depende de la calidad del vacío en el anillo (entre 10^{-9} y 10^{-10} mbar) y del modo operacional. Puede ir de 15 h-100 h, por consiguiente la re-inyección normalmente se lleva a cabo dos veces por día.

- 1: Acelerador Lineal (linac)
- 2: Propulsor-sincrotrón (300 m de circunferencia)
- 3: Anillo de almacenamiento (844 m de circunferencia)
- 4: Hall experimental
- 5: Línea de haz

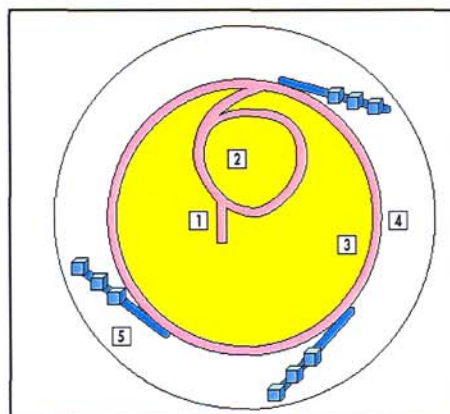


Fig. 4.5: Fuente de radiación de sincrotrón de la tercera generación de (ESRF).

Entre las muchas cualidades de la radiación de sincrotrón está la amplia gama de longitudes de onda y el brillo alto que presenta. El ESRF fue diseñado para producir rayos-X intensos (duros y muy duros). Comparado las fuentes anteriores de sincrotrón, con esta de la tercera generación, el brillo se ha aumentado unas mil veces debido a la optimización de la máquina y el uso de los dispositivos magnéticos especiales (dispositivos de inserción, ver figura 4.6), los cuales permiten generar haces con características específicas. Existen dos tipos de dispositivos de inserción (*wigglers* y *undulators*), colocados en las secciones rectas del anillo de almacenamiento. Los dos están compuestos de una sucesión de imanes pequeños con polaridad alterna. Estos campos magnéticos alternos obligan a los electrones a oscilar alrededor de una trayectoria recta. Los *wigglers* permiten que la luz sea emitida en forma de conos, de tal manera que se dobla y se solapa, aumentando la intensidad; por tanto, la intensidad aumenta proporcionalmente con el número de imanes, y el espectro de energía es continuo. Los *undulators* tienen mayor número de imanes y los conos presentan diferentes curvaturas las cuales se solapan e interfieren entre sí, permitiendo que el espectro de longitud de onda se modifique, llevando la misma intensidad y alcanzando un máximo a ciertas longitudes de onda (10 000 veces mayor que para un imán curvo). Los imanes de los *undulators* están montados en soportes que pueden abrirse cerrarse. De esta manera, las crestas de alta intensidad pueden ajustarse a la longitud de onda requerida.

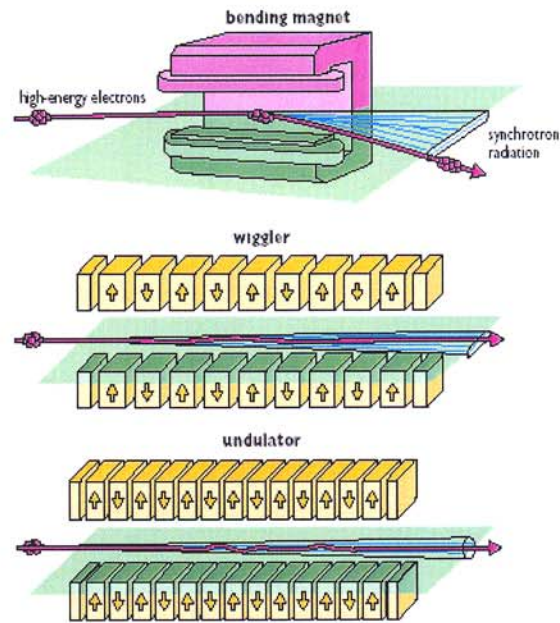


Fig. 4.6: Dispositivos de inserción en fuentes de sincrotrón.

Para que esta radiación sea utilizada en los diferentes modos, la radiación abandona el anillo de almacenamiento de forma tangencial y viaja hacia las líneas de haces, localizadas en el “hall-experimental”. Cada una de las líneas de haces están colocadas en cuartos con paredes recubiertas de manera especial para proteger a los usuarios de la radiación, en estas ventanas los haces son refinados, enfocados y seleccionados de acuerdo a la longitud de onda específica que se desea utilizar. En la figura 4.7 se muestra la distribución de las líneas de haces situadas alrededor de los 844 metros de circunferencia del (ESRF) ubicada en Grenoble-Francia.

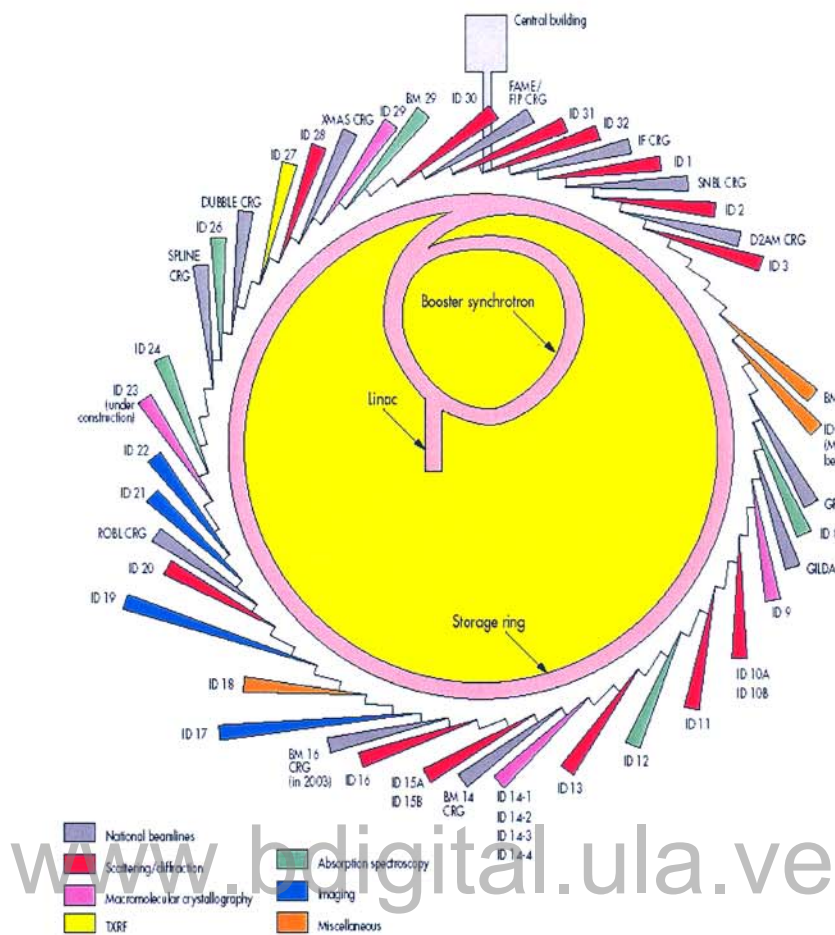


Fig. 4.7: Distribución de las líneas de haces en (ESRF)-Grenoble (Francia).

6.3 Difractómetro de haz paralelo

En este arreglo, el haz virtualmente paralelo (divergencia vertical de 0.1 mrad) utilizado en fuentes de sincrotrón es utilizado para simplificar la óptica del instrumento hasta el punto que los errores sistemáticos surgidos de la desalineación de la muestra con respecto al eje axial del difractómetro y la transparencia de la muestra no afecten los datos. Además, no se requiere acoplamiento entre la muestra y los ángulos de la muestra, y las muestras pueden ser analizadas en cualquier ángulo de incidencia desde $\theta:2\theta$ en la geometría Bragg-Brentano hasta haz de incidencia rasante. La resolución angular de este difractómetro, en términos de FWHM, es de aproximadamente 0.05° en 2θ .

La línea ID-31 permite estudios de difracción en polvo a altos valores de 2θ y excelente resolución energética. El arreglo de ID-31 está mostrado en la figura 4.8.

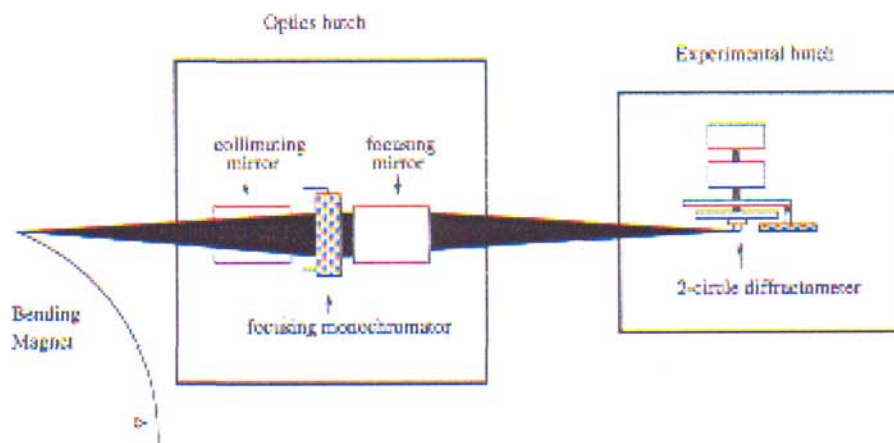


Fig. 4.8: Arreglo de ID-31.

La línea de haz es construida sobre un imán curvo y lleva 4 mrad de la radiación dura del abanico horizontal utilizable. El haz incide sobre un monocromador constituido por un doble cristal y una serie de espejos colimadores verticales. El primer cristal en el monocromador es laminar y es enfriado por agua; el segundo es curvo y es utilizado para enfocar el haz sobre la muestra en el plano horizontal. Como una opción adicional, un segundo espejo puede ser usado para enfocar verticalmente los rayos-X, ganando intensidad a expensa de la resolución angular. El círculo goniométrico está diseñado para acomodar varios detectores, incluyendo un analizador de cristales, colimadores largos para el haz difractado, rejillas de barrido y detectores sensibles a la posición. Las muestras se colocan tanto en capilares como en porta-muestras planos.

7. Método Rietveld

En 1969, H. M. Rietveld [25,26] sugirió un formalismo que fuese capaz de extraer la información estructural tridimensional a partir de los patrones de difracción de muestras policristalinas la cual está comprimida en una sola dimensión. En este método se realiza un ajuste punto a punto del patrón experimental con un patrón calculado. El patrón completo

es incorporado dentro del refinamiento de mínimos cuadrados, minimizando la diferencia entre el patrón observado y el calculado por el modelado instrumental, espectral y las características de la muestra; parámetros de celda. Este método, el cual fue inicialmente desarrollado para difracción de neutrones, fue extendido a rayos-X convencionales [27, 28, 29] y radiación de sincrotrón [30].

En un patrón registrado en difractómetros convencionales los máximos de difracción son registrados en forma digitalizada, es decir, la intensidad tiene valores numéricos. La intensidad es medida (y_i) en cada unos de los cientos de miles de pasos (i), en el patrón completo, es realizada en incrementos tanto de 2θ como de longitud de onda. La intensidad calculada y_c en la posición $2\theta_i$ en el patrón de difracción puede entonces ser expresada así

$$y_c(2\theta_i) = y_b(2\theta_i) + \sum_k I_k \Phi_k(2\theta_i - 2\theta_k) . \quad (4.12)$$

Donde $y_b(2\theta_i)$ es la función de radiación de fondo, I_k es la intensidad integrada de la reflexión k th, $\Phi_k(2\theta_i - 2\theta_k)$ es una función normalizada de la forma del pico, y el término de la sumatoria es sobre todas las reflexiones que contribuyen a la intensidad en $2\theta_i$.

Introduciendo la expresión para la intensidad integrada y permitiendo para todas los factores que afectan el proceso de difracción a ser incluido, la ecuación (4.12) es escrita como:

$$y_c(2\theta_i) = y_b(2\theta_i) + s \sum_k j_k (Lp) A A_s P_k |F_k|^2 \Phi_k(2\theta_i - 2\theta_k) . \quad (4.13)$$

Donde s es un término constante, j_k es el factor de multiplicidad, Lp son los factores de Lorentz y polarización, A es el coeficiente de transmisión, A_s es un factor de corrección por asimetría, P_k es la corrección de orientación preferencial y F_k es el factor de estructura.

El patrón calculado es entonces ajustado al patrón experimental por el procedimiento de mínimos cuadrados, minimizando la función residual

$$M = \sum_{2\theta_i} \omega_{2\theta_i} (y_0(2\theta_i) - y_c(2\theta_i))^2. \quad (4.14)$$

Donde $y_0(2\theta_i)$ es la intensidad observada en la posición $2\theta_i$, $w_{2\theta_i}$, es una función de peso estadístico y la sumatoria es hecha sobre todo el patrón. Debido a que la intensidad medida en cada una de los pasos es considerado un observación estadísticamente independiente, un esquema de pesado de la forma tiene la expresión apropiada.

$$\omega_{2\theta_i} = \frac{1}{y_0'(2\theta_i)}. \quad (4.15)$$

En esta expresión y_0' es la intensidad total medida en la posición $2\theta_i(y_0(2\theta_i) + y_b(2\theta_i))$.

8. Refinamiento Rietveld

www.bdigital.ula.ve

El refinamiento Rietveld se lleva a cabo realizando aproximadamente la siguiente estrategia:

8.1 Toma de datos

La cantidad más importante para el refinamiento Rietveld es la intensidad de los picos de Bragg. La colección de estos datos depende de la geometría del difractómetro, la alineación y calibración del instrumento, la radiación y longitud de onda adecuada, la preparación de la muestra, tamaño de las rejillas y un conteo de tiempo adecuado.

8.2 Definición de la función para la radiación de fondo

La radiación de fondo en un patrón de difracción se origina de la dispersión incoherente, dispersión de aire, dispersión térmica difusa, dispersión de fases amorfas, porta muestra

amorfo, ruido electrónico del detector, se suma a la radiación de las intensidades de Bragg. Esta radiación de fondo es un problema en el análisis sobre todo en la colección de datos para altos valores de θ y por tanto es necesario modelar este tipo de radiación

La radiación de fondo puede ser determinada por la interpolación lineal de los puntos medidos en las regiones del patrón lo cuales son libres de los picos de Bragg, o, alternativamente, representados como un polinomio de la forma:

$$y_b(2\theta_i) = \sum_n b_n [2\theta_i]^n . \quad (4.16)$$

Donde b_n son los parámetros de la radiación de fondo y $2\theta_i$ es expresada en radianes.

La otra manera puede ser por una función empírica, la cual contiene varios parámetros que deberán refinarse, dependiendo del tipo de instrumento que se utilice.

La extracción de la radiación de fondo es un paso importante en el método Rietveld, ya que los parámetros térmicos están fuertemente afectados por el modo de las colas de la radiación de fondo de los picos que son modelados. Esta es una dificultad especialmente a ángulos 2θ altos donde la resolución es baja y el solapamiento de los picos es severo.

8.3 Función de la forma de picos

La forma de los picos observados depende tanto de la muestra (tamaño de grano, esfuerzo, defectos cristalinos) y del instrumento (fuente de radiación, geometría, rejillas), ellos varían en función de 2θ .

Aunque la convolución de todas las contribuciones al perfil del pico tiende hacia una forma Gaussiana, en realidad, la forma del pico diverge de este comportamiento sobre la técnica experimental: dispersión angular o difracción de energía dispersiva usando neutrones, rayos-X convencionales o radiación de sincrotrón. Existe una variedad de funciones que

han sido usadas para describir los picos [31,32]. Los dos casos extremos, con algunas excepciones [33,34] son representados por la Gaussiana (G) y las funciones Lorentzianas (L). La función Gaussiana tiende a abrirse y tener colas largas, mientras la función Lorentziana es aguda y se extiende mucho en los finales. Una función muy útil la cual describe mejor los picos es la función pseudo-Voigt (p - V) [35], ella es la pseudo convolución de las funciones Gaussiana y Lorentziana,

$$\eta L + (1 - \eta)G \quad (p - V) \quad (4.17)$$

$$\frac{2}{H_k} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \cdot \exp \left[\frac{-4 \ln 2 (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right] \quad (G) \quad (4.18)$$

$$\frac{2}{\pi H_k} \cdot \frac{1}{1 + 4(2\theta_i - 2\theta_k)^2 / H_k^2} \quad (L). \quad (4.19)$$

Donde η es el parámetro de mezclado ($0 \leq \eta \leq 1$) de las funciones y H_k es el máximo del ancho de la altura media (FWHM).

La dependencia angular del los anchos de pico puede ser descrita por la relación

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta_k + V \tan \theta_k + W. \quad (4.20)$$

Donde U, V y W son parámetros a refinar.

8.4 Refinamiento de la estructura

Una vez que se tiene la estructura que servirá de modelo, el refinamiento se hace a través del ajuste entre el modelo teórico y el patrón experimental. Los parámetros que pueden ser refinados durante un ciclo de mínimos cuadrados incluye posiciones atómicas, parámetros térmicos y sitios de ocupación, factor de escala, parámetros de celda, corrección cero de 2θ , parámetros de forma de pico (U, V y W), orientación preferencial, corrección de asimetría,

longitud de onda, parámetros de radiación de fondo, etc. El límite en el número de parámetros que pueden ser refinados simultáneamente no está claramente establecido, pero un modo de incrementar la observación sobre la proporción variable es aplicar constricciones y restricciones al modelo. Este procedimiento es particularmente ventajoso cuando intervienen estructuras complejas con parámetros de celda grandes y consecuentemente, un alto grado de solapamiento. Por otra parte, el uso de modelos restringidos en los primeros estados de los refinamientos Rietveld ayuda a estabilizar los refinamientos, para evitar un falso mínimo y acelerar la convergencia.

A fin de tener una cantidad ajustada al arreglo entre el patrón observado y calculado varias figuras de mérito han sido definidas:

$$R_p = \frac{\sum_{2\theta_i} |y_o(2\theta_i) - y_c(2\theta_i)|}{\sum_{2\theta_i} |y_o(2\theta_i)|} \quad (\text{R-patrón}) \quad (4.21)$$

$$R_{wp} = \left(\frac{\sum_{2\theta_i} \omega(2\theta_i) [y_o(2\theta_i) - y_c(2\theta_i)]^2}{\sum_{2\theta_i} \omega(2\theta_i) |y_o(2\theta_i)|^2} \right)^{1/2} \quad (\text{R-patrón pesado}) \quad (4.22)$$

$$R_I = \frac{\sum_k |I_o(k) - I_c(k)|}{\sum_k |I_o(k)|} \quad (\text{R-Bragg}) \quad (4.23)$$

$$R_e = \left(\frac{(N - P + C)}{\sum_{2\theta_i} \omega(2\theta_i) [y_o(2\theta_i)]^2} \right)^{1/2} \quad (\text{R-esperado}) \quad (4.24)$$

$$S = \frac{R_{op}}{R_e} \quad (\text{Bondad del ajuste}). \quad (4.25)$$

Donde N es el número de reflexiones, P es el número de parámetros, y C es el número de constricciones aplicadas al modelo.

Algunas precauciones deben tenerse en cuenta cuando se interpretan las figuras de mérito. El valor R-Bragg está basado sobre las intensidades integradas, no obstante, los I_0 's no son utilizables y pueden ser solamente estimados asumiendo la descomposición de los picos en el patrón que puede ser perfecto de acuerdo a los valores calculados de las intensidades integradas, influyendo a favor del modelo. R_p , R_{wp} , R_e , dependen del número absoluto de cuentas-(funciones de peso $w(2\theta_i)$), el modo de la radiación de fondo y el rango 2θ sobre el cual un pico es asumido a contribuir a la dispersión Bragg, definidos durante los refinamientos. Se pueden obtener índices bajos, artificialmente, en concordancia uno con otro, obtenidos de picos pobres en proporción a la radiación de fondo. Algunos indicadores estadísticos pueden ser usados para determinar las limitaciones del modelo [36, 37].

www.bdigital.ula.ve

CAPÍTULO 5

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Durante las dos últimas décadas, el acelerado entendimiento de los detalles micro-estructurales de los materiales ha sido posible en gran parte por la aplicación de las diferentes técnicas de la Microscopía Electrónica de Transmisión. El estudio de factores tales como, tipos de defectos y densidad; tamaño, distribución y composición de las fases presentes; localización de segregación de impurezas elementales en aleaciones; información química; e información acerca de la geometría del empaquetamiento atómico, ha permitido un avance rápido en la comprensión de muchas de las propiedades de los materiales, las cuales dependen directamente de su micro-estructura.

El campo de investigación a través de la Microscopía Electrónica de Transmisión es amplio, existe una gran variedad de técnicas desarrolladas a partir de la transmisión del haz de electrones generado por el microscopio de transmisión, por tanto, se hace necesario hacer una revisión detallada tanto del instrumento en sí, como del proceso de formación de la imagen.

1. Microscopio electrónico de transmisión

Una vez establecidos los principios de la mecánica cuántica sobre la interacción de un electrón con la materia, se inicia la construcción de microscopios electrónicos capaces de proporcionar resoluciones espaciales del orden de unos pocos nanómetros.

La figura 5.1 muestra el diagrama de un microscopio electrónico de transmisión (TEM), el cual consiste de un cañón de electrones, éste debe proporcionar un haz lo más monocromático posible; para poder tener una imagen libre de aberración cromática, debe ser muy energético; de manera que aumente el poder de resolución, debe ser suficientemente intenso; para poder ofrecer buena visibilidad, y, con una sección transversal pequeña.

La detectabilidad de la señal está gobernada por las características de la fuente de electrones, por tanto, es importante señalar que existen diferentes técnicas para obtener electrones, tales como: foto-emisión, emisión secundaria, emisión de campo y emisión termiónica. De éstas, las más utilizadas son la de emisión de campo y emisión termiónica debido a la excelente homogeneidad en la distribución de velocidades en el haz formado por ellos. El parámetro comúnmente usado para describir el funcionamiento de las fuentes de electrones es el brillo, β , el cual es definido como:

$$\beta = \frac{4i_b}{(\pi d_0 \alpha_0)^2} \quad (5.1)$$

Donde i_b es la corriente del haz en el cañón, d_0 es el diámetro del “*crossover*” (primera imagen del haz formada en el cañón de electrones) en el cañón y α_0 es el semiángulo de divergencia del *crossover*. Las unidades de brillo son Amps/(metros)²/steradian (\equiv densidad de corriente por unidad de ángulo sólido).

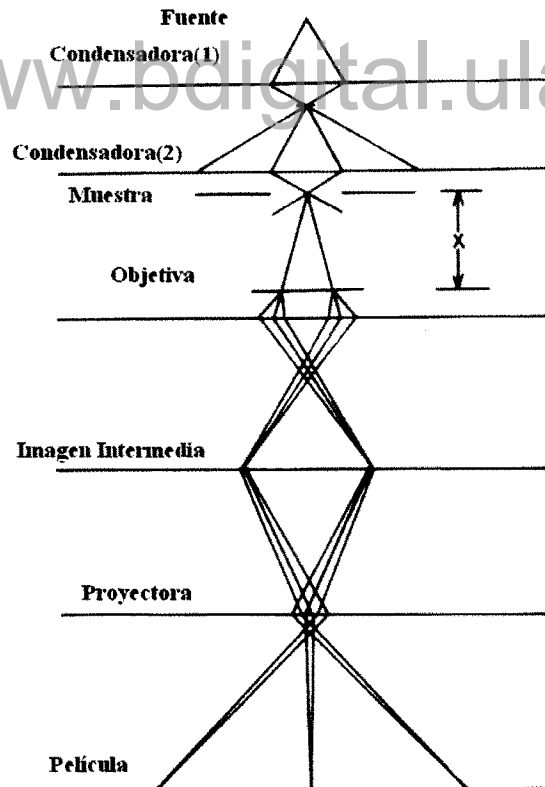


Fig. 5.1. Diagrama esquemático de un TEM.

Los tres tipos de fuentes de electrones más usados son; filamentos de ganchos de tungsteno, hexaboro de lantano (LaB₆) y cañones de emisión de campo (FEGs). En la Tabla 5.1, se muestra un resumen de las características de cada uno de estos tres filamentos, que se han de tener en cuenta dependiendo de la aplicación requerida.

Tabla 5.1.: Características de las tres principales fuentes operando a 100 kV.

Características	Unidades	Tungsteno	LaB ₆	Emisión de Campo
Función trabajo, ϕ	eV	4.5	2.4	4.5
Constante Richardson	A/m ² K ²	6 x 10 ⁵	4 x 10 ⁵	
Temperatura	K	2700	1700	300
Densidad de corriente	A/m ²	5 x 10 ⁴	10 ⁶	10 ¹⁰
Tamaño crossover	μm	50	10	<0.01
Brillo	A/m ² /sr	10 ⁹	5x 10 ¹⁰	10 ¹³
Energía esparcida	eV	3	1.5	0.3
Estabilidad de emisión de corriente	%/hr	<1	<1	5
Vacío	Pa	10 ⁻²	10 ⁻⁴	10 ⁻⁸
Tiempo de vida	hr	100	500	>1000

Una vez obtenido el haz de electrones, es necesario desviarlos de alguna manera para formar el haz monocromático y enfocado que se desea. Sabemos que cuando un electrón con carga q ($= -e$) entra a un campo magnético de fuerza B (Tesla) y un campo eléctrico de fuerza E , él experimenta una fuerza F , conocida como la fuerza de Lorentz, la cual depende de la velocidad del electrón, v . Todos estos factores se resumen en la ecuación:

$$F = q(E + vxB) = e(vxB) \quad (5.2)$$

De tal manera que, en la columna óptica del instrumento, el electrón se mueve con una velocidad v en un campo magnético H , el cual es simétricamente rotacional.

Los electrones fueron enfocados por Busch en 1927, él mostró que es posible enfocar electrones usando campos electrostáticos, esto es, usando lentes electromagnéticas. En la práctica, las lentes magnéticas son superiores en muchos aspectos a las lentes electrónicas, por tanto son las usadas en los TEM, particularmente ellas no son sensibles a los altos voltajes.

Una lente magnética consta de dos partes: Una coraza cilíndrica de material magnético, tal como hierro blando, con un agujero a través de él, esta coraza se denomina pieza polar. La segunda parte consta de una bobina alrededor de la pieza polar. Cuando se hace pasar una corriente eléctrica a través de la bobina, se crea un campo magnético en el agujero. El campo es no-homogéneo a lo largo de la longitud de la lente, pero simétricamente axial. Las líneas de campo en una lente magnética son normales a los caminos de los rayos.

Que el camino del diagrama de rayos generados no sea ideal, se debe a las imperfecciones de las lentes, estas imperfecciones limitan la resolución del microscopio. Entre los defectos más comunes de las lentes magnéticas se tienen la aberración esférica, cromática y el astigmatismo.

El defecto de *aberración esférica* es causado por que el campo no-homogéneo de la lente actúa sobre el eje óptico de los rayos, de tal manera que éste es doblado hacia fuera del eje, dando como resultante que un punto-imagen es visto como un disco de tamaño finito, lo cual limita la magnificación del detalle, debido a que el detalle es degradado por el proceso de formación de la imagen.

El término de *aberración cromática* está asociado al color (es decir, longitud de onda y por ende la energía) de los electrones. Cuando los electrones que forman el haz no tienen igual longitud de onda, al pasar por la lente se refractarán de manera distinta, dando lugar a variaciones en la distancia focal. Si se tienen fuentes de excelente calidad, se sabe que la energía de los electrones varía en cantidades muy pequeñas, tales como una parte en 10^6 , esto es, 0.1 eV para un haz de 100 keV, y por tanto la aberración cromática es despreciable. Sin embargo, también existen variaciones en la energía del haz por las posibles

interacciones inelásticas que ocurrieran en la muestra, especialmente si ésta es gruesa, y esto es inevitable, por lo que los electrones que han perdido energía en la muestra se comportarán en forma distinta en las regiones de las lentes amplificadoras y darán lugar a una reducción en el contraste.

El defecto de *astigmatismo* ocurre si los electrones sienten un campo magnético no-uniforme cuando ellos le dan la vuelta en espiral al eje óptico. Se produce debido a que la pieza polar no es completamente cilíndrica, de tal manera que las in-homogeneidades micro estructurales de la pieza polar causan variaciones locales en la fuerza del campo magnético. Afortunadamente, este defecto se corrige con el uso de estigmatadores; pequeños octopolos que introducen un campo compensatorio y balancean las in-homogeneidades.

Estos son los tres defectos más importantes en las lentes electromagnéticas, los cuales deben ser mínimos en la lente objetiva. La lente objetiva es la lente más importante en el microscopio de transmisión, en ella se forman las imágenes y los patrones de difracción que serán magnificados por las otras lentes.

Igualmente importantes son las aperturas colocadas dentro de las lentes. Ellas limitan el ángulo de colección de las lentes, y permiten controlar la resolución de la imagen formada por las lentes y protegen a la muestra de la radiación en el sistema de iluminación. Usualmente las aperturas son huecos circulares en discos de metal, los cuales son materiales refractarios, hechos de Pt o Mo.

2. Análisis de la formación de imágenes

En este capítulo se desarrolla el tratamiento matemático que es necesario para el análisis e interpretación de las imágenes obtenidas de los materiales estudiados usando un TEM. El análisis comienza describiendo matemáticamente los hechos que ocurren cuando el haz de electrones interactúa con el cristal.

La formación de imágenes en un microscopio electrónico de transmisión puede ser interpretada de un diagrama de rayos ópticos con una lente objetiva, como se muestra en la figura 5.2.

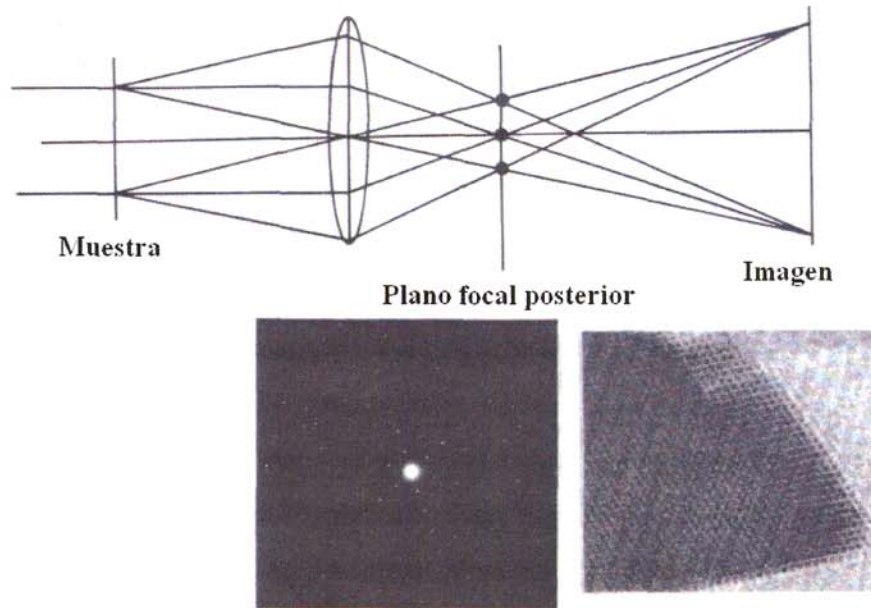


Fig. 5.2: Diagrama del procesamiento de señales en un TEM.

Cuando un cristal de espaciamiento interplanar d es irradiado con electrones con una longitud de onda λ a un ángulo específico 2θ , satisfaciendo la condición de la ley de Bragg, las ondas difractadas de los puntos de difracción caen en el plano focal posterior.

En un microscopio electrónico, el uso de las lentes electrónicas permite el arreglo regular de los puntos difractados sobre la pantalla de proyección y el patrón de difracción puede ser observado. Si el haz transmitido y los haces difractados interfieren sobre el plano imagen, una imagen magnificada puede ser observada.

Ajustando las lentes, es decir cambiando sus longitudes focales, se pueden observar las siguientes imágenes: patrones difracción de área selecta, difracción de electrones de haz convergente; ambos en el espacio recíproco, e imágenes en el espacio real, tales como; imagen de campo claro (BF), y de alta resolución.

Para obtener una imagen que pueda ser interpretada directamente en términos de potencial proyectado, los cristales deben ser suficientemente delgados y por tanto son considerados como *objetos de fase débil*.

Asumiendo que la onda electrónica que entra al cristal es una onda plana normalizada, esto es:

$$\Psi_0(xy) = 1 \quad (5.3)$$

Si un electrón es acelerado en el microscopio, la longitud de onda de la onda del electrón viene expresada por:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2meU}} \quad (5.4)$$

Donde h es la constante de Planck, v la velocidad del electrón, m y e son la masa relativista y la carga. U es el potencial de aceleración dado en voltios. Para $U = 200$ kV, $\lambda = 0.02508$ Å. Cuando el electrón pasa a través de un cristal su longitud de onda varía de acuerdo a:

$$\lambda_c = \frac{h}{\sqrt{2me(U + \varphi(\bar{r}))}} = \frac{\lambda}{\sqrt{1 + \frac{\varphi(\bar{r})}{U}}} \quad (5.6)$$

λ es la longitud de onda en el vacío y λ_c es la longitud de onda en el cristal. Ya que el potencial cristalino es mucho menor que el potencial de aceleración de los electrones, la ecuación anterior se puede escribir así:

$$\frac{1}{\lambda_c} = \frac{1}{\lambda} \left[1 + \frac{\varphi(r)}{U} \right]^{1/2} \approx \frac{1}{\lambda} \left[1 + \frac{\varphi(r)}{2U} \right] \quad (5.7)$$

La diferencia de fase de la onda del electrón viajando a través del cristal es:

$$\Delta\phi(xy) = \int \frac{2\pi}{\lambda_c} d\bar{r} - \int \frac{2\pi}{\lambda} d\bar{r} \quad (5.8)$$

Teniendo en cuenta que la energía de los electrones (eU) es mucho más alta que la de las ondas dispersadas de los electrones que son paralelos al haz incidente, la diferencia de fase se encuentra combinando la ecuación (5.7) y (5.8):

$$\Delta\phi(xy) = 2\pi \int_0^t \left(\frac{1}{\lambda_c} - \frac{1}{\lambda} \right) dz = \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^t \left(\frac{\phi(r)}{2U} \right) dz \quad (5.9)$$

Donde z es la dirección del haz incidente y t el espesor del cristal. Asumiendo que $\phi(xy)$ es el potencial proyectado de un cristal y N_z es el número de periodos a lo largo del haz incidente. El potencial proyectado del cristal es:

$$\int_0^t \phi(r) dz = N_z \phi(xy), \text{ por tanto la ecuación (5.9) es expresada por:}$$

$$\Delta\phi(xy) = \frac{2\pi m e \lambda}{h^2} N_z \phi(xy) = \sigma N_z \phi(xy) \quad (5.10)$$

Si solamente la fase de la onda del electrón es alterada por el potencial cristalino, mientras que la amplitud permanece sin cambiar, la función de onda a la salida de la superficie del cristal puede se escribe como:

$$\psi_{salida}(xy) = e^{[-i\sigma N_z \phi(xy)]} \quad (5.11)$$

Conocida como, *Aproximación de Objeto-Fase*.

La onda del electrón de salida varía en las diferentes posiciones de la superficie de salida, reflejando la distribución de potencial de la proyección del cristal.

Expresando la función de onda de salida en una serie-Taylor:

$$\psi_{sal}(xy) = 1 - i\sigma N_z \varphi(xy) - \frac{\sigma^2 N_z^2}{2} [\varphi(xy)]^2 + i \frac{\sigma^3 N_z^3}{6} [\varphi(xy)]^3 + \dots \quad (5.12)$$

El potencial cristalino $\varphi(xy)$, y la función de onda de salida $\psi_{sal}(xy)$ en la salida de la superficie del cristal son periódicos. $\psi_{sal}(xy)$, puede considerarse como el resultado de la interferencia de una onda plana no dispersada y un número de ondas planas dispersadas propagándose en diferentes direcciones. Cada una de las ondas planas representa una componente de Fourier de la función de onda $\psi_{sal}(xy)$ y dará lugar a un patrón de difracción en el infinito. Los haces de electrones difractados pueden ser registrados. Si la onda plana que se propaga en una dirección \mathbf{g} en ángulo de difracción con respecto a la dirección del haz incidente, la función de onda de cada onda plana es dada por:

$$\Psi(\bar{\mathbf{g}}) \equiv \Psi_{sal}(hk) \equiv F[\psi_{sal}(xy)] \equiv \frac{1}{S} \int_0^a \int_0^b \psi_{sal}(xy) \exp 2\pi i(hx + ky) dx dy \quad (5.13)$$

$S = |\bar{a}x\bar{b}|$ es el área de una celda unidad en proyección.

www.bdigital.ula.ve

Combinando (5.12) y (5.13), se obtiene

$$\Psi_{sal}(\bar{\mathbf{g}}) = \delta(\bar{\mathbf{g}}) - i\sigma N_z F[\varphi(xy)] - \frac{\sigma^2 N_z^2}{2} F[\varphi(xy)]^2 + i \frac{\sigma^3 N_z^3}{6} F[\varphi(xy)]^3 + \dots \quad (5.14)$$

Por tanto, la transformada de Fourier del potencial proyectado $\Phi(\bar{\mathbf{g}})$ (en 2D) es:

$$\Phi(\bar{\mathbf{g}}) \equiv \Phi(hk) \equiv F[\varphi(xy)] = \frac{1}{S} \int_0^a \int_0^b \varphi(xy) \exp 2\pi i(hx + ky) dx dy \quad (5.15)$$

Ahora bien, teniendo en cuenta, que el teorema de multiplicación de la transformada de Fourier establece que un producto de dos funciones es la convolución de sus transformadas de Fourier. Esto es:

$$F[\varphi(xy)]^2 = F[\varphi(xy)] * F[\varphi(xy)] = \Phi(\bar{g}) * \Phi(\bar{g}) \quad (5.16)$$

y

$$F[\varphi(xy)]^3 = F[\varphi(xy)] * F[\varphi(xy)] * F[\varphi(xy)] = \Phi(\bar{g}) * \Phi(\bar{g}) * \Phi(\bar{g}) \quad (5.17)$$

* es el símbolo de convolución el cual está definido por

$$\Phi(\bar{g}) * \Phi(\bar{g}) = \sum_u \Phi(\bar{g}') \Phi(\bar{g} - \bar{g}') \quad (5.18)$$

Así la transformada de Fourier $\Psi_{sal}(\bar{g})$ de $\psi_{sal}(xy)$ en la ecuación (5.14) puede ser expresada como:

$$\Psi_{sal}(\bar{g}) = \delta(\bar{g}) - i\sigma N_z \Phi(\bar{g}) - \frac{\sigma^2 N_z^2}{2} \Phi(\bar{g}) * \Phi(\bar{g}) + i \frac{\sigma^3 N_z^3}{6} \Phi(\bar{g}) * \Phi(\bar{g}) * \Phi(\bar{g}) + \dots \quad (5.19)$$

$\delta(\bar{g})$ es un delta de la función la cual representa la onda no dispersada (es decir, el haz directo). El segundo término $-i\sigma N_z \Phi(\bar{g})$ representa un sólo haz dispersado cinemáticamente, mientras que el tercer término representa dos haces dispersados, y así sucesivamente.

De acuerdo a la ecuación (3.7). $\Phi(u)$ (en 2D) está relacionado al factor de estructura por

$$\Phi(\bar{g}) = \frac{\lambda}{\sigma S} F(\bar{g}) \quad (5.20)$$

El número de periodos N_z a lo largo de la dirección del haz incidente en la ecuación (5.19) puede es calculada por:

$$N_z = \frac{t}{c} = \frac{t}{c} \frac{|\bar{a}x\bar{b}|}{|\bar{a}x\bar{b}|} = \frac{S}{\Omega} t \quad (5.21)$$

Donde t es el espesor del cristal, $S = |\bar{a}x\bar{b}|$ es el área de una celda unidad en proyección y c la periodicidad a lo largo de la dirección del haz incidente. Combinando (5.20) y (5.21) se obtiene:

$$\sigma N_z \Phi(\bar{g}) = \sigma \frac{S}{\Omega} t \cdot \frac{\lambda}{\sigma S} F(\bar{g}) = \frac{\lambda t}{\Omega} F(\bar{g}) \quad (5.22)$$

Reemplazando el término $\sigma N_z \Phi(\bar{g})$ en (5.19), se observa que la función de onda de salida $\Psi_{sal}(\bar{g})$ está relacionada al factor de estructura $F(\bar{g})$ por:

$$\Psi_{sal}(\bar{g}) = \delta(\bar{g}) - i \frac{\lambda t}{\Omega} F(\bar{g}) - \frac{1}{2} \left[\frac{\lambda t}{\Omega} \right]^2 F(\bar{g}) * F(\bar{g}) + \frac{1}{6} \left[\frac{\lambda t}{\Omega} \right]^3 F(\bar{g}) * F(\bar{g}) * F(\bar{g}) + \dots \quad (5.23)$$

La ecuación (5.23) se expresa de la siguiente manera:

$$\Psi_{sal}(\bar{g}) = \delta(\bar{g}) - i F^I(\bar{g}) - \frac{F^{II}(\bar{g})}{2} + i \frac{F^{III}(\bar{g})}{6} + \dots \quad (5.24)$$

La aproximación objeto-fase-débil asume que $\psi_{sal}(xy)$ se escribe como:

$$\psi_{salida}(xy) = 1 - i \sigma N_z \varphi(xy). \quad (5.25)$$

Relacionada linealmente al potencial proyectado del cristal. Acá se consideró solamente la dispersión cinemática, por tanto, se ignoraron los términos de órdenes superiores debido a la dispersión múltiple.

Sobre esta aproximación, la transformada de Fourier de la función de onda de salida $\Psi_{salida}(xy)$ dada en (5.25) es:

$$\Psi_{sal}(\bar{g}) = -i \frac{\lambda t}{\Omega} F(\bar{g}) = \frac{\lambda t}{\Omega} F(\bar{g}) e^{(-i\pi/2)} \quad (5.26)$$

Cuando la aproximación de objeto-fase débil es válida, la amplitud de la función de onda de salida $\Psi_{salida}(u)$ en la superficie del cristal es proporcional a la amplitud del factor de estructura del cristal, mientras la fase de $\Psi_{salida}(u)$ es cambiada por -90° con respecto a la fase del factor de estructura $F(g)$.

3. Efectos de la óptica electrónica en la formación de la imagen

Las ondas dispersadas una única vez, llevan información acerca del potencial proyectado, y sufren un cambio de fase de 90° con respecto a las ondas no-dispersadas. Esto es debido a que existe muy poco contraste cuando el cristal es muy delgado y las lentes están en foco. Introduciendo un cambio de fase adicional de 90° a la onda dispersada, el potencial proyectado será revelado. Este cambio de fase adicional se hace desenfocando las lentes y haciendo uso de la aberración de las lentes. Cuando una lente con una aberración constante de C_s es desenfocada por $\epsilon \text{Å}$ (ϵ es el valor del desenfoque, y sí, $\epsilon < 0$ es el sobrefoco), una onda propagándose a la largo de la dirección u sufre un cambio de fase, dado por:

$$\chi(u) = \pi \epsilon \lambda u^2 + \frac{\pi C_s \lambda^3 u^4}{2}. \quad (5.27)$$

Relacionado a la propagación de la onda a lo largo de la dirección de la onda incidente. El cambio de fase $\chi(u)$ depende del valor del desenfoque, la constante de la aberración esférica C_s , la longitud de onda del electrón y la resolución $|u|$.

En adición a los cambios de fase impuestos por la lente objetiva, las amplitudes de las ondas dispersadas son moduladas por los efectos parciales de coherencia del haz de electrones. Existen dos modos de coherencia parcial: la coherencia parcial temporal debido a la aberración cromática y la coherencia parcial espacial debido a la convergencia del haz de los electrones incidentes.

Las aberraciones cromáticas son causadas por la energía dispersada en el haz de electrones incidente y por inestabilidades de la corriente en la lente objetiva. El efecto de la aberración cromática puede ser modelado desenfocando la lente objetiva. El valor del desenfoque (ϵ) cubre un rango comprendido desde $\epsilon-\Delta$ hasta $\epsilon+\Delta$ (aquí se asume que el desenfoque es una Gaussiana y Δ es la altura media ancha del desenfoque). El efecto es que las ondas de los electrones están sobrepuestas una con otra y los coeficientes de Fourier de alta resolución son atenuados. La función envolvente ($E_\Delta(u)$) debido a la aberración cromática puede ser expresada por:

$$E_\Delta(u) = \exp\left[-\frac{1}{2}\pi^2\Delta^2\lambda^2u^4\right] \quad (5.28)$$

La convergencia del haz depende del poder de la lente condensadora y el tamaño de la apertura usada. Esto hace que las ondas de los electrones pierdan coherencia y disminuya la alta resolución de los componentes de Fourier. El efecto que modela la convergencia del haz puede ser expresado por el cono del semi-ángulo α en la superficie de la muestra. La función envolvente ($E_\alpha(u)$) debido a la convergencia del haz incidente puede ser dada por:

$$E_\alpha(u) = \exp\left[-\pi^2\alpha^2u^2(\epsilon + C_s\lambda^2u^2)^2\right] \quad (5.29)$$

Además, durante el proceso de formación de imagen se introduce una apertura de difracción en el plano focal de la lente objetiva para reducir el número de haces difractados que contribuirán a la imagen. El efecto de la apertura de difracción es expresado como sigue:

$$\begin{aligned} A(u) &= 1 && \text{si } u \text{ cae dentro de la apertura de difracción} \\ A(u) &= 0 && \text{si } u \text{ cae afuera de la apertura de difracción} \end{aligned}$$

En definitiva, todos los efectos de la óptica electrónica sobre la onda de un electrón propagándose a lo largo de la dirección \mathbf{u} es expresada por la función:

$$D(u) \exp[i\chi(u)] = A(u)E_{\Delta}(u)E_{\alpha}(u) \exp[i\chi(u)] \quad (5.30)$$

Donde,

$$T(u) = D(u) \exp[i\chi(u)] \quad (5.31)$$

se denomina Función de Transferencia de Contraste (CTF), $D(u)$ es la función de apertura y $\chi(u)$ es la función de distorsión de la fase. La función de distorsión de la fase tiene la forma de un cambio de fase expresado como $2\pi/\lambda$ veces la diferencia de camino viajado por aquellas ondas afectadas por la aberración esférica (C_s), el desenfoque (ϵ), y el astigmatismo (C_a).

Asumiendo que el astigmatismo es corregido apropiadamente, la función de la distorsión de fase es la suma de dos términos. Si la función de transferencia de contraste es comparada a la función de distorsión de fase, un número de observaciones pueden ser hechas. La función de transferencia de contraste es oscilatoria; existen bandas donde ocurre transmisión separadas por brechas (ceros) donde no ocurre transmisión.

La función de transferencia de contraste muestra máximos (función de transferencia de contraste significativamente máxima) cuando la función de distorsión de fase asume valores impares de $\pm \pi/2$. No habrá contraste para $\chi(u) = \text{múltiplo de } \pm\pi$, como se observa en la figura 5.3, en la cual se asume una aberración esférica de $C_s=1.9 \text{ mm}$ para una fuente de 100 kV. El desenfoque óptimo $\Delta f = -950 \text{ \AA}$ se representa por la línea continua (líneas discontinuas representan otros desenfoques). Los puntos negros representan máximos de difracción hipotéticos.

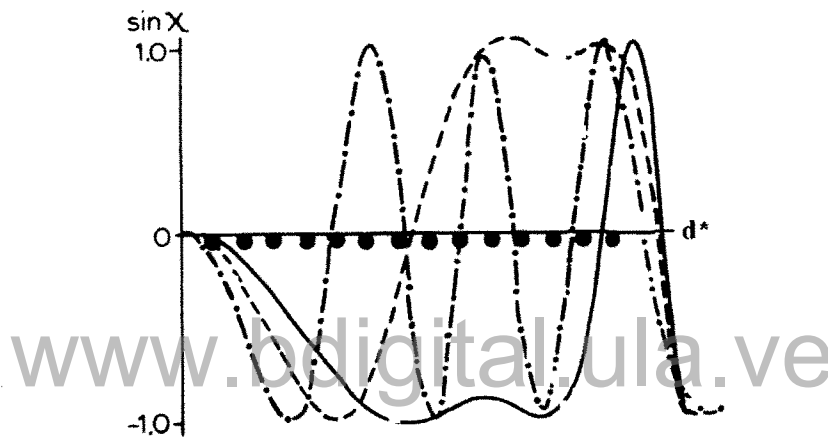


Fig. 5.3: Representación esquemática de la Función de Transferencia de Contraste.

Cuando $T(u)$ es negativo, resulta contraste de fase positivo, lo cual significa que los átomos aparecerán oscuros en contraste con un fondo brillante. Cuando $T(u)$ es positivo, resulta contraste de fase negativo, por lo tanto los átomos aparecerán brillante en un fondo oscuro. Cuando $T(u) = 0$, no existen detalles en la imagen para cualquier valor de u .

La razón de este compartimiento obedece al cambio de fase $-\pi/2$ debido a la difracción. Si la fase del haz difractado es cambiada nuevamente por $-\pi/2$, la función sustrae amplitud del haz retro-dispersado, causando que los átomos aparezcan negros (contraste positivo). Si la fase del mismo haz es cambiada a su vez por $+\pi/2$, la función suma amplitud al haz retro-dispersado (ellos están en fase), produciendo que los átomos aparezcan brillantes (contraste negativo).

A fin de obtener una imagen la cual sea interpretable directamente en términos de la proyección de la estructura, se debe tener un microscopio cuyas lentes proporcionen un cambio de fase de $\chi(u) = n\pi/2$ para todos los u , con lo cual $\text{sen}(\chi) = \pm 1$ y $\text{cos}(\chi) = 0$, eliminando los electrones doblemente dispersados, por tanto la función de transferencia tendría muy pocos ceros, este sería el caso de una lente perfecta. Desafortunadamente, no es posible construir tales lentes. Sin embargo, es posible construir lentes, en las cuales a ciertos valores de desenfoque proporcionan un cambio de fase $\chi(u)$ muy cercanos a $-\pi/2$ sobre un largo rango de u . Este valor de desenfoque ε se llama el desenfoque de Scherzer y puede ser calculado por:

$$\varepsilon(\text{Scherzer}) = \left(\frac{4C_s\lambda}{3} \right)^{1/2} \quad (5.32)$$

El valor del desenfoque está determinado por la constante de aberración esférica C_s de la lente y la longitud de onda, y es diferente en cada microscopio. En el desenfoque de Scherzer los electrones dispersados una sola vez son transferidos óptimamente a la imagen, mientras que los electrones dispersados doblemente no contribuyen prácticamente a ella. Por tanto la imagen está muy cercana a la proyección de la estructura.

De esta manera, la onda del electrón en el plano focal de la lente objetiva puede ser expresada como:

$$\Psi_{\text{imagen}}(u) = D(u) \exp[i\chi(u)] \Psi_{\text{salida}}(u) \quad (5.33)$$

Esta ecuación muestra que las amplitudes de la función de onda de salida $\Psi_{\text{salida}}(u)$ son atenuadas por la función envolvente $D(u)$ y la fase de $\Psi_{\text{salida}}(u)$ son cambiadas por $\chi(u)$ de la lente objetiva.

4. Formación de la imagen

Las ondas de los electrones propagándose a lo largo de diferentes direcciones son conducidas simultáneamente por la lente objetiva a formar una imagen en el plano imagen.

Todas las ondas de los electrones interferirán unas con otras. La función de onda total $\psi_{imagen}(xy)$ sobre el plano de la imagen será la transformada inversa de Fourier de la función de onda $\Psi_{imagen}(u)$ en el plano focal de la lente objetiva:

$$\psi_{imagen}(r) \equiv \psi_{imagen}(xy) = \sum_u \Psi_{imagen}(u) \exp[-2\pi i(u \cdot r)] \quad (5.34)$$

Donde r es un vector de posición en dos dimensiones en el plano imagen; $r = (xy) = xa + yb$, a y b son los vectores básicos de la proyección del cristal en el espacio real. $\psi_{imagen}(r)$ es normalmente complejo, es decir, él contiene tanto una parte de la amplitud como una parte de la fase.

La distribución de la intensidad de una imagen registrada está dada por:

$$I_{imagen}(r) = \psi_{imagen}(r) \cdot \psi_{imagen}^*(r) = |\psi_{imagen}(r)|^2 \quad (5.35)$$

Acá se muestra que puede registrarse solamente la intensidad de la función de onda $\psi_{imagen}(r)$ sobre el plano imagen, la parte de la fase de la función de onda $\psi_{imagen}(r)$ sobre el plano imagen se pierde. No obstante, la pérdida de esta información sobre la fase no significa que la información de la fase de $\Psi_{imagen}(u)$, la cual está relacionada al factor de estructura $F(u)$ en la ecuaciones (5.23) y (5.33), también se pierde. Afortunadamente, como se mostrará más adelante tanto la amplitud como la fase de $\Psi_{imagen}(u)$ son preservadas en la imagen.

CAPÍTULO 6

DIFRACCIÓN DE ELECTRONES DE ÁREA SELECTA

En un microscopio electrónico de transmisión, ajustando las lentes electrónicas; es decir, ajustando la distancia focal, se pueden observar imágenes (información en el espacio real) y patrones de difracción (información en el espacio recíproco). De tal manera que, en un análisis exhaustivo de la micro-estructura de materiales, ambos modos de observación se pueden combinar.

La difracción de electrones proporciona una base para el estudio de estructuras de cristales y la identificación de materiales.

Un patrón de difracción sobre área selecta (SAED) es un patrón de puntos rigurosamente enfocados, provenientes de los electrones que vienen de la región seleccionada de la muestra. En este tipo de patrones se estudian las posiciones de los puntos más no sus intensidades.

Es bien conocido que la dispersión de un haz monocromático o radiación por un cristal general un patrón de difracción; éste consiste de una serie de haces difractados, los cuales abandonan al cristal en dirección bien definida y predecible. La relación entre el cristal, la radiación incidente, y el patrón difractado es dada por la Ley de Bragg, por tanto el método conveniente de interpretación de los patrones de difracción es a través de la Ley de Bragg en la construcción de la red recíproca.

1. Producción de un patrón de difracción de área selecta

Tanto la imagen como el patrón de difracción contienen información acerca de la muestra, presentados de diferentes maneras, ambos siempre están presentes, y son observados dependiendo de la fuerza de las lentes intermedias. Para obtener resultados óptimos la

muestra debe estar iluminada con un haz monocromático, muy bien colimado (es decir; un haz paralelo con una apertura de iluminación muy pequeña) para proporcionar buena coherencia. Sobre estas consideraciones, todos los electrones chocan en un punto dado sobre la muestra, provenientes aproximadamente de la misma dirección.

Los haces difractados son enfocados en el plano focal posterior de la lente objetiva. En el modo de operación de magnificación normal, la imagen intermedia formada por la lente objetiva es el plano objeto de la primera lente intermedia proyectora. Si la fuerza de esta lente proyectora es más débil que el plano objeto, ella coincidirá con el plano focal posterior de la lente objetiva, entonces el patrón de difracción será una imagen para la primera lente proyectora y subsecuentemente será magnificada por las demás lentes proyectoras y posteriormente observada en la pantalla.

El área selecta se selecciona a través de una apertura sobre el área de la imagen en la que se desea estudiar parámetros de celda, simetría y defectos cristalinos, obteniéndose un patrón del enrejado recíproco, de áreas de aproximadamente $0.5 \mu\text{m}$ en diámetro, con un error en este mismo orden.

Dependiendo de la naturaleza de la muestra, un patrón de difracción usualmente consiste de una serie de anillos (típico para muestras que poseen microcristales con muchas orientaciones) o una red discreta de puntos agudos (para muestras con un único dominio cristalino).

El patrón de difracción de puntos o anillos es proporcional a la magnitud del vector de la red recíproca. La constante de proporcionalidad, o constante de cámara, λL , es determinada simplemente considerando un patrón de difracción de anillos.

2. Constante y longitud de cámara

La constante de cámara está definida como λL , donde L es la longitud de cámara (usualmente expresada en mm, típicamente $L = 300 \text{ mm}$) como se muestra en la figura 6.1.

Cuando la constante de cámara es conocida, el espaciamiento d en el cristal puede ser calculado en el cristal cuando R es medido. De la figura se observa que:

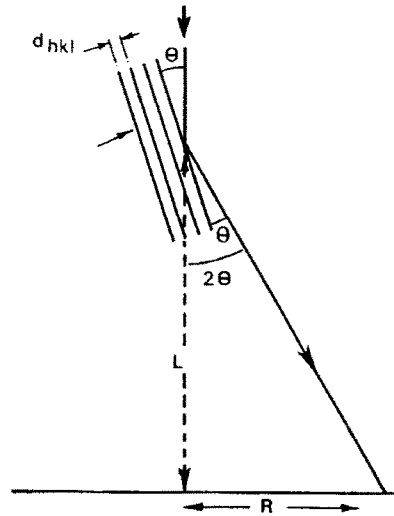


Fig. 6.1: Representación de un patrón de difracción convencional.

www.bdigital.ula.ve

$$\frac{R}{L} = \tan 2\theta . \quad (6.1)$$

Donde R es la distancia desde un punto o anillo en el patrón medido desde el centro, λ es la longitud de onda del electrón y L es la distancia desde la muestra hasta la pantalla o película. Esta es una relación aproximada, basada sobre la suposición de pequeños ángulos de dispersión. L representa una distancia ficticia la cual depende de la magnificación de las lentes. Usualmente λL se refiere a la constante de difracción del microscopio y debe ser determinada para cada uno de los conjuntos de lentes seleccionadas usadas, para cada una de las energías de los electrones utilizados. Debido a que el diámetro D de un anillo de difracción es más fácil medirlo que su radio, por tanto se tiene que:

$$D = \frac{2\lambda L}{d} \quad (6.2)$$

3. Indexado de patrones SAED

Usando los patrones de difracción se puede identificar el cristal y su orientación. Las posiciones de las reflexiones hkl permitidas son características del sistema cristalino. El indexado asocia cada uno de los puntos en el patrón de difracción con un plano hkl en el cristal. Del indexado de los puntos se puede deducir la orientación del cristal en términos del eje de zona $[UVW]$ en el cual el plano indexado cae. Esta dirección es normal al plano del patrón de difracción y perpendicular al haz de electrones.

Conocidos λL y R (mm), donde R es medido sobre la película, se calculan las distancias interplanares. Si se conoce el sistema cristalino, se asignan los índices de Miller, y se chequean los ángulos interplanares. Haciendo el indexado para dos reflexiones, el resto del indexado se hace por adición de vectores.

Si el patrón de difracción corresponde a un agregado policristalino orientado al azar, la red recíproca será una serie de anillos concéntricos con el origen de la red recíproca.

www.bdigital.ula.ve

CAPÍTULO 7

DIFRACCIÓN DE ELECTRONES DE HAZ CONVERGENTE

Los patrones de área selecta son el modo clásico de relacionar la información difracción-contraste en la imagen de un TEM a la orientación de la muestra. Ellos tienen la desventaja de limitar la resolución espacial ($\sim 0.5\mu\text{m}$). Estas dimensiones son muy grandes comparadas con las dimensiones características micro-estructurales (por ejemplo, precipitados, defectos cristalinos) las cuales influyen en las propiedades de los materiales. La técnica de haz convergente permite vencer esta limitación, las regiones de la muestra a ser analizadas pueden ser del orden de ($\sim 0.1\text{ nm}$).

La técnica de difracción de electrones de haz convergente (CBED), fue desarrollada por Kossel y Möllenstedt en (1939) [38]. Para desarrollar esta técnica se requiere de un microscopio electrónico de transmisión moderno, que posea una lente condensadora objetiva fuerte, capaz de formar un haz pequeño, usualmente ($\sim 10\text{-}100\text{ nm}$ en diámetro). La figura 7.1, muestra el esquema necesario para la formación de un patrón CBED.

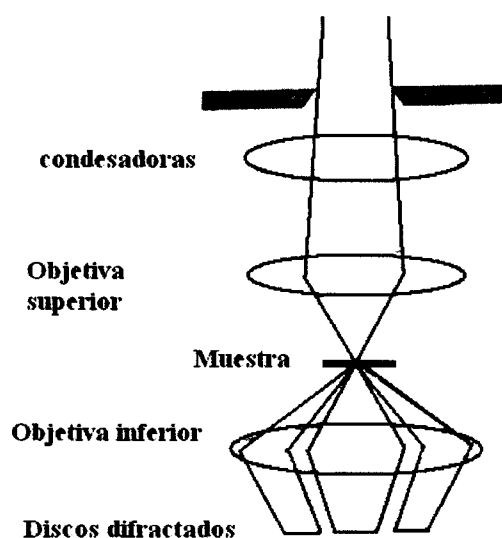


Fig. 7.1 Esquema de un patrón de CBED.

A diferencia del SAED, los patrones de CBED, en vez de mostrar puntos, muestran discos de intensidad correspondientes de la pequeña región estudiada, y pueden contener una gran riqueza de detalles en contraste. Tanto los SAED y los CBED son de mayor utilidad cuando el haz incidente está orientado a lo largo de un eje de zona del cristal, dando lugar a un patrón de difracción de eje de zona, comúnmente llamado ZAP.

Debido a la gran variedad de información presente en un patrón de haz convergente existe un amplio rango de terminología desarrollada para distinguir los diferentes patrones.

1. Terminología de CBED

Cuando los patrones son usados para dar información estructural en 2D en la manera clásica a través de medidas de espaciamientos entre puntos y ángulos, Steeds [39] propuso que los términos genéricos “micro difracción” sean utilizados. El término también se aplica si existe poca o ninguna información de contraste resoluble dentro de los discos de difracción, éste será el caso si el ángulo de convergencia es muy pequeño (o una apertura C2 muy pequeña) con una resolución angular alta, o en el caso donde las condiciones de cinemática prevalecen en la muestra (es decir, una región muy delgada, < 50 nm, o una orientación muy delgada de fuerte difracción de Bragg). Con el aumento del espesor muchos efectos dinámicos son visibles, pero eventuales dispersiones inelásticas y efectos de absorción disimularán toda la información útil de difracción.

En circunstancias donde el contraste dinámico es visible en discos individuales y no solapados, Goodman [40] y Steeds [39] proponen que el término (K-M) sea usado y si la apertura C2 es suficientemente grande para solapar discos ocurren patrones Kossel. La figura 7.2 ilustra cuando se aumenta el tamaño de la apertura C2 o ajustando C2 y la intensidad de la lente objetiva.

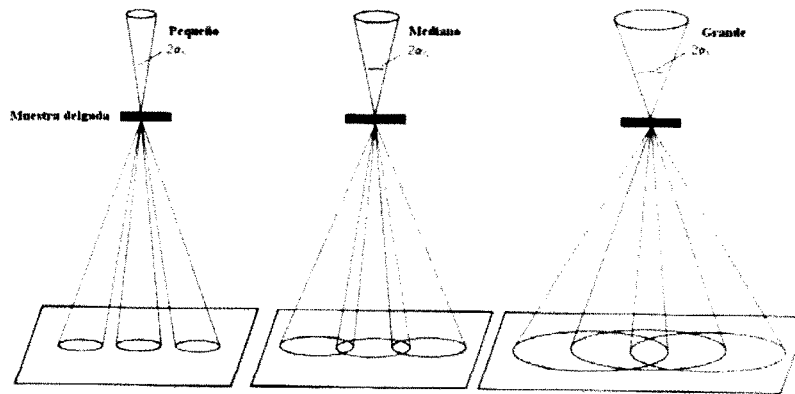


Fig. 7.2: Diagrama del aumento de la apertura C2.

Teniendo en cuenta estas condiciones, en un patrón de difracción de haz convergente se pueden distinguir las siguientes zonas:

1.1 Zona de Laue de orden cero

El patrón consiste de un enrejado en cruz de máximos discretos de difracción, el máximo central es el punto 000, como se observa en la figura 7.3. Este patrón es denominado la zona de Laue de orden cero (ZOLZ) ya que él contiene el origen de la red recíproca de la muestra. De estos patrones en 2D es usual obtener información del espaciamiento interplanar y ángulos. Los requerimientos para obtener estos patrones son:

- 1.- Se requiere que los patrones no se solapen (condición K-M).
- 2.- El ángulo de convergencia debe ser pequeño.
- 3.- C2 debe ser ($\sim 5-50\mu\text{m}$).
- 4.- LC debe ser 800 nm.

1.2 Zonas de Laue de orden alto (HOLZ)

Información cristalográfica en 3D de un eje del cristal paralelo al haz incidente es utilizable si existe significativa dispersión de electrones dentro del máximo difracción en las zonas de Laue de orden alto (HOLZ).

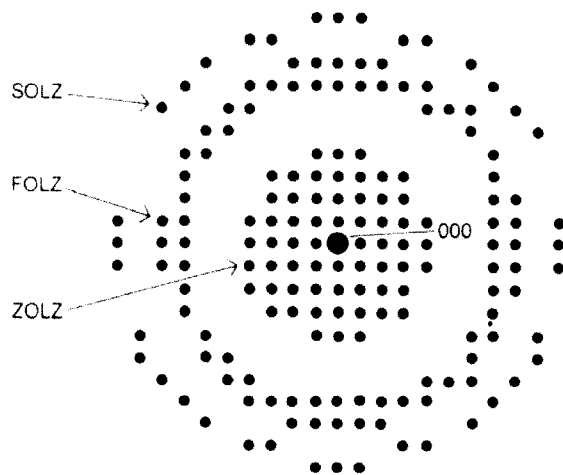


Fig. 7.3: Representación esquemática del patrón de difracción formado por la intersección de la esfera de Ewald con la red recíproca.

Los HOLZ son los planos de la red recíproca por arriba del nivel cero conteniendo el origen, como se observa en la figura 7.3. Donde la esfera de Ewald intercepta estos HOLZ, la intensidad difractada es esperada (tomando en cuenta los usuales efectos del factor de estructura). La dispersión de los electrones dentro de las reflexiones HOLZ es generalmente débil, ya que este ángulo de dispersión es grande y el factor de dispersión atómico $f(\theta)$ decae rápidamente cuando el ángulo Bragg aumenta. Para obtener anillos HOLZ es necesario que se cumplan las siguientes condiciones:

- 1.- Condiciones K-M
- 2.- Longitudes de cámara bajas (< 300 mm) a fin de obtener un ángulo ancho ($\sim \pm 10^\circ$) del plano focal posterior.

2. Determinación de la celda unidad

Una vez obtenidos patrones de difracción conteniendo claramente máximos ZOLZ y HOLZ es posible determinar el espacio de la red recíproca (H) paralela al haz de electrones, esto puede ser hecho midiendo el radio (G) de un anillo HOLZ. Ya que G depende de la intersección de la esfera de Ewald con la red recíproca, ella es una función de la longitud de onda (λ) de los electrones. La información necesaria para calcular H es mostrada esquemáticamente en la figura 7.4.

De tales patrones, se usa el patrón de anillos para medir G y el patrón de discos para indexar reflexiones individuales HOLZ.

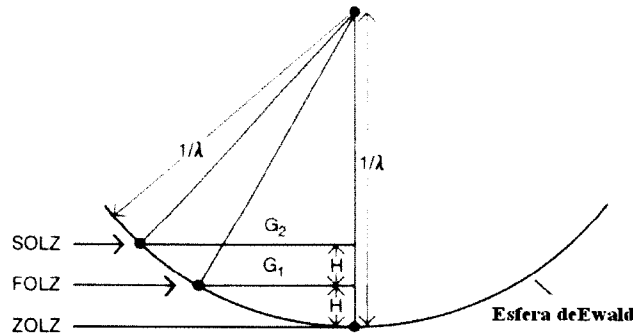


Fig. 7.4: Representación esquemática para determinar el espaciamiento entre los planos de la red recíproca paralelos al haz de electrones.

En la construcción de Ewald dada en la figura 7.4 se muestra que las siguientes relaciones son válidas:

www.bdigital.ula.ve

$$(k - nH)^2 + G_n^2 = k^2 \quad (7.1)$$

Donde $k = \frac{1}{\lambda}$ es el radio de la esfera de Ewald, y n es el número de la zona de Laue.

Entonces

$$G_n^2 = 2nHk - n^2H^2 \quad (7.2)$$

Puesto que $2nH \gg n^2H^2$ se puede despreciar el término cuadrático con lo que finalmente se tiene:

$$G_n = (2nHk)^{1/2} \quad (7.3)$$

La conexión con R_{HOLZ} medido en la pantalla se obtiene de la siguiente manera:

$$tg\theta_{G_n} \approx G_n / k \quad (7.4)$$

Puesto que θ_{G_n} es muy pequeño, se tiene

$$\theta_{G_n} \approx G_n / k \quad (7.5)$$

Así que

$$R_{HOLZ} = Ltg\theta_{G_n} \approx L\theta_{G_n} \approx LG_n / k \approx L\lambda G_n \quad (7.6)$$

$$R_{HOLZ} \approx CG_n \quad (7.7)$$

Donde

$C = L\lambda$ es la constante de difracción del microscopio

$$R_{HOLZ} \approx CG_n \approx C(2nHk)^{1/2} \quad (7.8)$$

$$R_{HOLZ}^2 \approx C^2 G_n^2 \approx C^2(2nHk) \quad (7.9)$$

Así que

$$H \approx R_{HOLZ}^2 / 2nC^2k \quad (7.10)$$

$$P_{[uvw]} = 2nC^2k / R_{HOLZ}^2 \quad (7.11)$$

Finalmente

$$P_{[uvw]} = (2nC^2) / \lambda R_{HOLZ}^2. \quad (7.12)$$

Tanto G y H están dadas en unidades de espacio recíproco (nm^{-1} o \AA^{-1}). Si se rescriben estas ecuaciones en términos del espaciamiento entre zona de Laue (H^{-1}) en unidades del espacio real:

$$\frac{1}{H} = \frac{2}{\lambda G_1^2} \quad (7.13)$$

El valor de H puede ser expresado en unidades en espacio real (nm) midiendo el radio r (mm) y la constante de cámara λL (nm o mm)

$$\frac{1}{H} = \frac{2}{\lambda} \left(\frac{\lambda L}{r} \right)^2 \Rightarrow \frac{1}{H} (nm) \quad (7.14)$$

Midiendo los valores de r, se determina el espacio real (H^{-1}) paralelo al haz. Así que, (H^{-1}) está directamente relacionada a la magnitud de la dirección del vector en el espacio real por:

$$\frac{1}{H} = |[UVW]|. \quad (7.15)$$

Esta magnitud puede ser calculada para una dirección específica del haz $[UVW]$.

Recordemos que los planos difractantes son esencialmente paralelos al haz de electrones, la dirección del haz **B** es así la línea de intersección de los planos. Conociendo que $[UVW]$ es perpendicular a las normales de $(h_1 \ k_1 \ l_1)$ y $(h_2 \ k_2 \ l_2)$, esto es

$$[UVW] \cdot (h_1 \ k_1 \ l_1) = 0$$

$$[UVW] \cdot (h_2 \ k_2 \ l_2) = 0$$

$$A \cdot B = |A||B| \cos \Theta$$

Para un sistema cúbico fcc:

$$\frac{1}{H} = \frac{a_0}{p(U^2 + V^2 + W^2)^{1/2}} \quad (7.16)$$

Donde a_0 es el parámetro de celda, ($p = 1$ ($U + V + W$ impar), $p = 2$ ($U + V + W$ par)). Estas condiciones de p son debidas a los efectos que causa el factor de estructura, el cual es el responsable de las ausencias sistemáticas de algunas reflexiones, o en algunos casos del anillo completo. Si el anillo completo está ausente, el espaciamiento de la capa de la red recíproca calculada H_c^{-1} debe ser un entero múltiplo del espaciamiento H_m^{-1} . Así

$$\frac{1}{H_c} = n \left(\frac{1}{H_m} \right) \quad (7.17)$$

Donde n debe ser un entero, si n no es un entero, el indexado está mal.

www.bdigital.ula.ve

En un sistema cristalino con ejes ortogonales (es decir, ortorrómbico, tetragonal o cúbico, con parámetros de celda a , b , c), si no hay ausencias de capas HOLZ para un eje de zona dado UVW, se tiene que

$$\frac{1}{H} = (a^2 u^2 + b^2 v^2 + c^2 w^2)^{1/2} \quad (7.18)$$

En resumen:

- 1.- Se miden los radios de los anillos HOLZ para dar un valor del espaciamiento recíproco entre los HOLZ y los ZOLZ, H_m^{-1} .
- 2.- Se compara el espaciamiento medido con el espaciamiento calculado asumiendo una celda unidad dada, H_c^{-1} .
- 3.- Las medidas deben estar en buen acuerdo, o ser un múltiplo del valor calculado. Por ejemplo, si se asume un patrón ZOLZ cuadrado, se asumirá un cristal cúbico, por tanto la unidad repetitiva será igual en las tres direcciones, así que los diámetros de los anillos

FOLZ tendrán el mismo valor de H^{-1} como el que fue determinado para los otros dos ejes del patrón cuadrado $[100]$. Si H^{-1} es diferente, entonces el cristal no es cúbico sino de otro sistema, tal como tetragonal.

3. Determinación del centrado de la red

Una vez medido H^{-1} en el patrón Kossel (2α , grandes), se comparan las reflexiones ZOLZ y FOLZ con el patrón K-M obtenidos con apertura C2 pequeñas. La superposición de los FOLZ y ZOLZ dan la información del tipo de red, ya que redes centradas de todos los tipos darán patrones de superposiciones diferentes comparadas con la celda primitiva. En una red primitiva, el FOLZ será superpuesto directamente sobre el ZOLZ, debido a que no existen ausencias sistemáticas. Mientras que la centrada en las caras y centrada en el cuerpo darán lugar a desplazamientos de los patrones FOLZ con respecto a los ZOLZ en ciertas direcciones.

4. Determinación de la simetría

Con los patrones de haz convergente se puede determinar el grupo puntual de un cristal delgado en un TEM, simplemente registrando dos o tres patrones ZAP (Patrones de ejes de zona) de bajo índice.

Este proceso tiene mayor ventaja sobre la técnica clásica de r-X debido a:

La información cristalográfica se obtiene de regiones muy pequeñas.

Se pueden distinguir los 32 grupos puntuales sin ambigüedad, lo cual no es trivial por difracción de r-X, ya que la difracción de rayos X está limitada debido a la Ley de Friedel.

Los cristales que no poseen centro de inversión (no-centrosimétricos), sin embargo, aparecen en un patrón de difracción de r-X como centrosimétricos. Debido a que los efectos de difracción son inherentemente centrosimétricos, ya los puntos de la red recíproca $-h-k-l$ así como hkl , están definidos en términos del conjunto de planos de la red directa hkl . Tanto los puntos hkl y $-h-k-l$ caen sobre la normal al plano a través del origen pero en direcciones opuestas.

Por tanto los r-X sólo pueden determinar 11 grupos puntuales (grupo Laue) de los 32 grupos puntuales que existen. La presencia de un plano especular en un cristal, paralelo a los ejes a y b, hace que la intensidad de todas las reflexiones del tipo hkl sea igual a la correspondiente reflexión -h-k-l. De esta manera vemos, que sobre condiciones de difracción cinemática (el haz incidente no interactúa con el haz difractado), no podemos realmente distinguir un plano especular de un eje de rotación de orden 2 paralelo al plano especular. Esto es equivalente a decir que no podemos distinguir los grupos puntuales m y 2. Similarmente, la presencia de un eje de rotación de orden 4 en un cristal, paralelo al eje c, resulta en $I(hkl) = I(-hkl) = I(-h-kl) = I(h-kl)$. Este patrón no puede distinguirse de uno conteniendo dos planos especulares perpendiculares cuya intercepción es paralela al eje de rotación. Por tanto, la difracción de r-X está severamente limitada para la determinación de grupos puntuales debido a la Ley de Friedel ($I_{hkl} = I_{-h-k-l}$). Mientras que en los patrones de haz convergen, la ley de Friedel se rompe debido a la dispersión dinámica. De esta manera se obtiene información de simetría completa, con la única condición de que el cristal debe ser muy delgado para ver el contraste de difracción dinámica dentro de los discos en un patrón de haz convergente. Si se examina la distribución de intensidad con las reflexiones individuales hkl, se puede distinguir cristales centrosimétricos y no-centrosimétricos. Esto es, los 32 grupos puntuales no son reducidos a los 11 grupos de Laue, como ocurre en la difracción de rayos X.

5. Simetría dentro de los patrones CBED

En la determinación de simetría de un patrón CBED, se usará la misma notación para los grupos puntuales, es decir, un número (1,2,3,4,5,6) para un eje de rotación y m para un plano especular paralelo al eje de rotación, y una segunda m para cualquier plano independiente. Simetría de inversión o un plano normal a la dirección del haz no se puede discernir por tanto los términos de -X o X/m no se usan. Las combinaciones que sólo se pueden dar son las mismas para los 10 grupos puntuales en 2D: 1, 2, m, 2mm, 3, 3m, 4, 4mm, 6 ó 6mm.

Existen dos modos específicos de simetría que se pueden mirar en los patrones CBED.

Simetría de Patrón completo (WP)

Simetría de Campo Claro (BF)

La simetría de patrón completo es la primera y la más importante, debe incluir posiciones relativas de las reflexiones HOLZ y de cualquier línea Kikuchi. Para asegurarse que se obtiene la simetría correcta se debe tomar el patrón con una longitud de cámara pequeña para incluir los anillos HOLZ. La simetría WP en cualquier orientación debe pertenecer a alguno de los 10 grupos bidimensionales.

El segundo modo de simetría es la simetría BF, la cual se refiere a la simetría del disco 000 solamente, cuando las líneas HOLZ están presentes. En este caso, la simetría BF también contiene información 3D. La combinación de simetría tanto WP y BF en tres ZAP es usualmente suficiente para determinar el grupo puntual.

Es importante tener en cuenta las consideraciones de las proyecciones de la simetría de difracción. Este término se refiere a la simetría mostrada por la intensidad del haz directo 000 más los haces difractados hkl en la capa de orden cero. Ella ignora cualquier contribución de las capas HOLZ tales como líneas HOLZ y reflexiones HOLZ, pero incluye cualquier intensidad difusa dentro de los discos ZOLZ. Esto es debido al contraste difuso dentro de estos discos los cuales surgen de las interacciones dinámicas dentro de la capa cero del cristal que da lugar a las franjas K-M, las cuales podemos usar para determinar el espesor. La proyección de simetría de la difracción corresponde a la simetría proyectada en 2D del eje de zona del cristal que se ha seleccionado. La proyección de la simetría de difracción es simplemente la simetría mostrada en los patrones SAED. Ya que esta simetría está solamente en 2D, ella no es útil como la simetría WP y BF.

6. Determinación del grupo puntual

El método más usado para determinar el grupo puntual está basado sobre el trabajo de Steeds [41]. Este método utiliza varios patrones ZAP, para diferentes orientaciones

crystalinas, perpendiculares al haz de electrones. Para cada uno de éstos se determina la simetría WP y BF, y se asegura que ellas sean consistentes con la simetría de proyección. Para hacer esto se debe hacer uso de la información contenida en la Tabla 7.1 diseñada por Buxton *et al.*[42].

En la Tabla 7.1 el término *Grupo de Difracción* describe la simetría completa en 3D de un patrón de difracción, y la simetría completa en 2D está representada en el término *Grupo proyección de difracción*, el cual relaciona los 10 grupo puntuales bidimensionales con la adición del símbolo 1_R y denota la simetría rotacional presente en todos los discos de difracción alrededor del disco central hkl donde la condición de Bragg se satisface. Los 31 grupos de difracción son obtenidos por combinaciones de los 10 grupos puntuales bidimensionales con la simetría rotacional, 1_R , y rotaciones especulares, m_R .

De acuerdo a la simetría exhibida en el ZAP, se determina la simetría WP y BF. La Tabla 7.1 da los 31 grupos de difracción posibles de la simetría observada. Al menos una o dos posibilidades deben existir. Esto es, si las simetrías del WP y BF son $3m$, entonces los posibles grupos de difracción son $3m$ ó 6_Rmm_R . Sin embargo, si la simetría BF es $3m$, pero la simetría WP es solamente 3 , entonces el posible grupo de difracción es $3m_R$. Si los patrones solamente contienen información en 2D, solamente se puede ser capaz de determinar el grupo de simetría proyectado. Sobre estas circunstancias, se debe ir a las condiciones experimentales que da información en 3D, es decir, una muestra muy delgada, con una L muy pequeña para ver cualquier anillo HOLZ, o enfriar la muestra para mejorar los efectos.

La Tabla 7.2, igualmente construida por Buxton *et al.* [42], relaciona los 31 grupos de difracción y 32 grupos puntuales. Los grupos de difracción, consistentes con grupos puntuales particulares, pueden ser deducidos. Para cada una de las orientaciones del cristal y grupo de difracción, uno o más grupos puntuales del cristal diferentes serán posibles.

Tabla 7.1: Simetría de Patrones CBED.

Grupo de Difracción	Campo Claro	Patrón Completo	Proyección del Grupo de Difracción
1	1	1	1 _R
1 _R	2	1	
2	2	2	
2 _R	1	1	21 _R
21 _R	2	2	
m _R	m	1	
m	m	m	
m1 _R	2mm	m	m1 _R
2m _R m _R	2mm	2	
2mm	2mm	2mm	
2 _R mm _R	m	m	
2mm1 _R	2mm	2mm	2mm1 _R
4	4	4	
4 _R	4	2	
41 _R	4	4	41 _R
4m _R m _R	4mm	4	
4mm	4mm	4mm	
4 _R mm _R	4mm	2mm	4mm1 _R
4mm1 _R	4mm	4mm	
3	3	3	
31 _R	6	3	31 _R
3m _R	3m	3	
3m	3m	3m	
3m1 _R	6mm	3m	3m1 _R
6	6	6	
6 _R	3	3	
61 _R	6	6	61 _R
6m _R m _R	6mm	6	
6mm	6mm	6mm	
6 _R mm _R	3m	3m	6mm1 _R
6mm1 _R	6mm	6mm	

la naturaleza dinámica de la difracción de electrones, las reflexiones las cuales son prohibidas en difracción cinemáticamente ocurren en patrones CBED por doble difracción, debido al centrado del cristal o a los elementos de simetría adicional tales como planos de deslizamiento o ejes de tornillo.






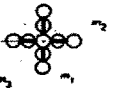
Cuando dos o más difracciones doblemente equivalentes existen viajando en una dirección dada, las reflexiones prohibidas cinemáticamente que ocurren se harán visibles en los patrones CBED como una línea central de intensidad cero pasando a través del disco. Estas ausencias dinámicas así llamadas ocurren en estas reflexiones debido a los haces difractados de los dos caminos equivalentes sufren interferencia destructiva completamente a lo largo de la línea central del disco para los cuales los haces son perpendiculares. Se puede distinguir las líneas ausentes de otro fenómeno de contraste debido a que ello ocurre para todas las muestras muy delgadas, a todos los valores de kV, y ellas serán delgadas cuando aumente el espesor.

La existencia de una ausencia dinámica en reflexiones prohibidas cinemáticamente indica que el haz de electrones está alineado paralelamente a un plano de deslizamiento o perpendicular a un eje de tornillo en el cristal. Steeds y Vicent [43] establecieron tablas basadas sobre trabajos anteriores de Gjønnes y Moodie [44], las cuales describen las relaciones entre las ausencias dinámicas y el número de elementos de simetría que pueden ser responsables para aquellas ausencias. Estas relaciones, mostradas en las Tablas 7.3, son usadas para la interpretación de la presencia de ejes de tornillo y planos de deslizamiento en la determinación del grupo espacial usando efectos de CBED en 3D. Raramente algunas situaciones existen donde ellas tienen resistencia al test del tiempo. Las ausencias dinámicas están referidas como líneas Gjønnes-Moodie o G-M.

Con la ayuda de las Tablas 7.3, se puede hacer un análisis de la orientación de las líneas G-M con respecto a los espejos BF dentro del disco 000, a fin de determinar entre un plano de deslizamiento, eje de tornillo, o ambos si están presentes. Una vez que el plano de deslizamiento y ejes de tornillo en cada una de las orientaciones son conocidos, y si se

conoce el grupo puntual, el grupo espacial puede ser identificado del volumen de las Tablas Internacionales de Cristalografía, en conjunción con las reglas de reflexiones prohibidas.

Tabla 7.3.: Casos de ausencias dinámicas a lo largo de una línea sistemática de reflexión.

WP	BF	Grupo de Difracción	Orientación de los espejos con respecto a líneas de ausencias en los patrones de eje de zona	Número mínimo de elementos de simetría responsable de las ausencias
2	2mm	$2m_R m_R$		Ejes de tornillo ortogonales, ortogonal a la dirección del haz. 2_1 perpendicular a $2_1, 4_1$ ó 4_2
2mm	2mm	2mm or $2mm 1_R$		Dos planos de deslizamiento perpendiculares
m	m	$2_R mm_R$		Eje de tornillo 2_1 perpendicular a un plano de deslizamiento. (N.B. aunque existen ejes de tornillo 4_1 perpendiculares a un plano de deslizamiento en los grupos espaciales cúbicos centrados F e I donde no ocurre ausencias sistemáticas. No existen rutas de difracción múltiple a las reflexiones prohibidas.
4	4mm	$4m_R m_R$		Un par de ejes de tornillo ortogonales normales a un eje cuaternario ($4, 4_1$ ó 4_2) el cual es paralelo a la dirección del haz OR un conjunto ortogonal de tres ejes de tornillo cuaternarios 4_1 ó 4_2 con un eje paralelo al haz.
2mm	4mm	$4_R mm_R$		Un par de ejes de tornillo ambos normales a un eje de inversión cuaternario y a la dirección del haz. Planos de deslizamiento ortogonales, paralelo a un eje de inversión cuaternario
4mm	4mm	4mm or $4mm 1_R$		Planos de deslizamiento, ambos paralelos a ejes cuaternarios (4 ó 4_2) y a la dirección del haz.

CAPÍTULO 8

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ALTA RESOLUCIÓN

Las imágenes de Microscopía de Alta Resolución (HREM) no son interpretables directamente como imágenes de átomos o columnas de átomos porque los electrones son sensibles al potencial del cristal y por consiguiente las imágenes de HREM se relacionan a la distribución del potencial dentro del cristal. Debido a la fuerte dispersión de los electrones con la materia, la amplitud y la fase de las reflexiones dependen del espesor del cristal. La conducta dinámica de las ondas dispersadas se entiende bien para los electrones elásticamente dispersados, y para los sistemas ópticos y la teoría de formación de la imagen bajo la iluminación parcialmente coherente que se ha venido desarrollado en los últimos tiempos por diferentes autores y que está señalada en los capítulos anteriores.

Microscopios electrónicos de alta resolución pueden proporcionar imágenes con una resolución similar a las distancias interatómicas (1.4-2.4 Å). Las imágenes de alta resolución están relacionadas al potencial proyectado (factor de estructura cristalino) del cristal. Si el cristal es lo suficientemente delgado para que la aproximación de objeto-fase débil sea válida y si las imágenes son tomadas en el desenfoque Scherzer, las imágenes de alta resolución representan directamente el potencial proyectado. Así las imágenes HREM pueden ser usadas para determinar la estructura cristalina.

Teniendo presente que una imagen ideal es aquella que cumple con la aproximación de objeto-fase débil, si está perfectamente alineada con respecto al haz de electrones, y si fue tomada en el desenfoque de Scherzer. Sobre estas consideraciones, las amplitudes de los puntos de difracción en la transformada de Fourier de la imagen son proporcionales a todos aquellos de los factores de estructura del cristal, y las fases desde la imagen difieren por 180° de los factores de estructura. Cuando los factores de estructura son conocidos, la simetría del cristal pueden ser determinados directamente de las relaciones de fase y amplitud de los factores de estructura. La posición de los picos en una unidad asimétrica del mapa del potencial proyectado puede ser medida con exactitud.

En la práctica, sin embargo, igualmente para la aproximación objeto-fase débil, las imágenes de HREM son distorsionadas por diferentes factores que hacen difícil la interpretación directa de las imágenes en términos de la estructura cristalina. Estos factores son: ruido al azar, distorsión óptica del microscopio, inclinación del haz, desenfoque, astigmatismo e inclinación del cristal con respecto al haz de electrones. Todos estos factores distorsionan la imagen de HREM y reducen la resolución.

Las imágenes de alta resolución son el contraste de fase formado por la interferencia del haz transmitido y los haces difractados que pasan a través del plano focal posterior, por tanto, 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:

Franjas de red

Imágenes de estructuras unidimensionales

Imágenes de redes bidimensionales (muestran información estructural en la celda unidad a escala)

Imágenes de estructuras bidimensionales (o imágenes de estructura cristalina, mostrando información estructural a escala atómica)

Imágenes especiales.

1. 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.

Este tipo de imagen puede ser observada en un amplio rango de muestras gruesas y valores de desenfoque, por tanto, ellas pueden ser obtenidas muy fácilmente. 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 Bebye-Scherer en los patrones de difracción y las distancias de las franjas de la red.

2.- Las *imágenes de estructura bidimensional* pueden ser obtenidas cuando el cristal es inclinado con respecto al haz incidente paralelo al planos de la red definido 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 estructuras 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. Ellas 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, los valores de desenfoque 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.

2. Simulación de imágenes de alta resolución

Las imágenes de alta resolución son afectadas tanto por las aberraciones de las lentes como por los efectos de la difracción dinámica. Así, a fin de derivar la información estructural de una imagen de alta resolución, es necesario simular la imagen de alta resolución basada sobre un modelo estructural, tomando en cuenta las aberraciones y los efectos de difracción dinámica. Teniendo en cuenta que la imagen es sensible a los siguientes factores:

Alineación precisa del haz incidente con respecto a la superficie de la muestra y el eje tico.

El espesor de la muestra

El desenfoque de las lentes

La aberración cromática

La coherencia del haz

Vibraciones internas en la muestra.

La simulación de imágenes de alta resolución requiere modelar tanto los parámetros de la muestra como del microscopio en el computador. Los programas de simulación requiere

que se listen los parámetros a fin de llevar a cabo el proceso de simulación. Los parámetros a simular son entonces:

Modelo estructural:

Parámetros de celda ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$)

Grupo espacial, o los operadores de simetría

Datos atómicos (coordenadas atómicas (x, y, z) , factor de ocupación, factor Debye-Waller para describir los efectos de temperatura)

Parámetros de la muestra:

Orientación de la muestra (inclinación de un eje de zona con respecto a las coordenadas del centro del círculo de Laue).

Espesor de la muestra, expresado en Å (o nm), o el número de celdas unidad o número de capas.

Parámetros del haz incidente:

Voltaje de aceleración

Desalineación del centro del eje óptico relativo al haz 000

Semi ángulo de convergencia medido desde un patrón de difracción enfocado.

Coherencia del haz

Parámetros de las lentes del microscopio:

Apertura objetiva, tamaño y posición, relativa al haz directo.

Desenfoque de las lentes.

Aberraciones de las lentes, tanto cromática como esférica.

Vibración vertical de la muestra.

Parámetros mostrados:

Contraste y brillo

Magnificación de la imagen.

Existen varios programas de computación en el mercado para modelar el contraste de las imágenes de alta resolución. Acá se hace referencia del *Método de Multicapas* desarrollado por Cowley-Moodie en (1957), para la simulación de imágenes de alta resolución.

3. Método de multicapas

El método de multicapas está basado en la aproximación de la física óptica. En este método se considera que:

- El cristal de espesor z se rebana en muchas rodajas delgadas de espesor Dz .
- El potencial proyectado del cristal de cada una de las rodajas está dirigido normal al haz incidente.
- La onda que entra a la siguiente rodaja es modificada.

La siguiente figura muestra un esquema de este método.

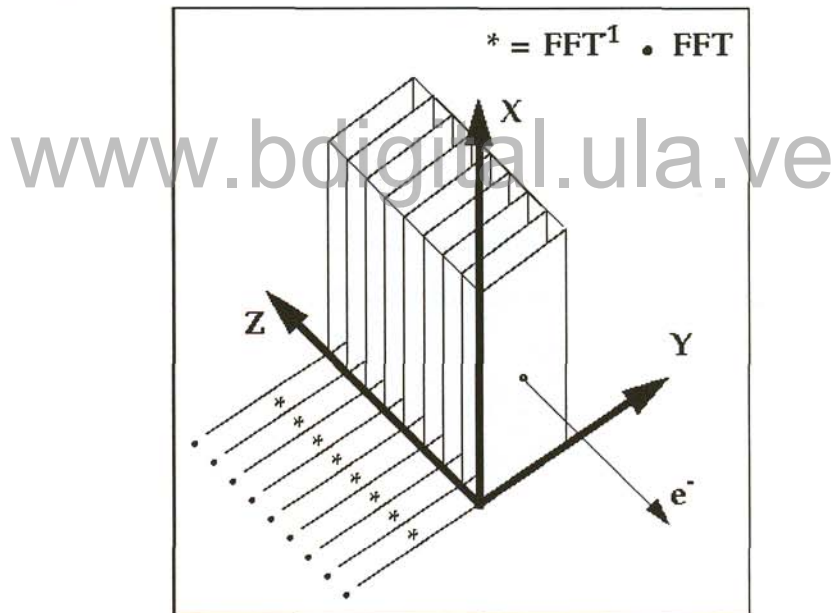


Fig. 8.1: Representación del Método Multicapas.

El proceso iterativo del método multicapas se describe por la ecuación:

$$\Psi_{n+1}(k) = [\Psi_n(k) \cdot q_n(k)] \otimes p_{n \rightarrow n+1}(k).$$

Donde $\Psi_{n+1}(k)$ es la función de onda en el espacio recíproco a la salida de la $n+1$ rodaja y el símbolo \otimes denota una convolución; $p_{n+1}(k)$ es el propagador desde n hasta $n+1$ rodaja; $q_n(k)$ es el enrejado de la fase.

www.bdigital.ula.ve

CAPÍTULO 9 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Crecimiento y morfología de las muestras

Los compuestos binarios parientes fueron inicialmente preparados usando materiales de alta pureza (99.9%) a fin de obtener las aleaciones cuaternarias $Zn_{1-x}Mn_xIn_2S_4$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4$). Cantidades estequiométricas apropiadas de ZnS, MnS y In_2S_3 fueron pulverizados con tamaños de granos pequeños, los cuales se mezclaron y se compactaron en forma de cilindros a presiones de aproximadamente 1300 MPa. Las barras se encapsularon en tubos de cuarzo al vacío y se calentaron a 1100°C por 48 h. Los cristales se obtuvieron a través de la técnica de transporte químico usando yodo como agente transportador, calentando a una temperatura de 1500°C, por arriba del punto de fusión del $ZnIn_2S_4$. Todas las muestras crecieron en forma de láminas muy delgadas, como se muestra en las figuras 9.1-9.3, y presentan una coloración que varía desde el amarillo-claro hasta el rojo-anaranjado a medida que la concentración de Mn aumenta. La síntesis y crecimiento de las muestras fueron realizadas por W. Giriat [45], en el Laboratorio de Física Aplicada de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela.

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 (IFIUNAM). Las figuras 9.1-9.3 muestran las micrografías de las diferentes aleaciones, tomadas a varios aumentos (180, 950 y 1.200 X) y a un mismo potencial de aceleración (20 kV).

Todas las muestras observadas mostraron ser frágiles y quebradizas, con estructura morfológica laminar unidas por fuerzas de van der Waals. Esto permitió la separación de láminas delgadas, con espesores en el orden de 30 a 50 nm. Se necesitan láminas con estos espesores para los estudios de difracción de electrones de área selecta, microscopía de alta resolución y haz convergente.



Fig. 9.1: Micrografía a 20 kV y 180X que muestra el aspecto morfológico laminar de la muestra Zn_{0.6}Mn_{0.4}In₂S₄.



Fig. 9.2: Micrografía a 20 kV y 950X mostrando varias láminas de una muestra de la aleación Zn_{0.7}Mn_{0.3}In₂S₄.



Fig. 9.3: Micrografía a 20 kV y 1.200X en la cual se aprecia la presencia de dos láminas de la aleación $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$.

Con el propósito de realizar el análisis químico por espectroscopia de energía dispersiva; se exploraron diferentes regiones de las muestras utilizando el detector EDX del microscopio electrónico de barrido Jeol-5600, perteneciente al IFUNAM y equipado con un detector Noran. Los porcentajes atómicos nominales y experimentales para las aleaciones $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$, y $Zn_{0.7}Mn_{0.3}In_2S_4$ se muestran en la Tablas 9.1-2.

Tabla 9.1: Composición nominal y experimental para la aleación $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$

Elemento	Composición nominal %	Composición experimental %
Mn	0.4	0.39
Zn	0.6	0.59
In	2	2.0
S	4	4.0

Se hace evidente que el porcentaje atómico experimental para la aleación $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$, se correspondió con el porcentaje atómico nominal 0.6:0.4:2:4, mientras que para la aleación $Zn_{0.7}Mn_{0.3}In_2S_4$, las desviación de las composiciones nominales y experimentales están en el orden de 0.05%.

Tabla 9.2: Composición nominal y experimental para la aleación $Zn_{0.7}Mn_{0.3}In_2S_4$

Elemento	Composición nominal %	Composición experimental %
Mn	0.3	0.35
Zn	0.7	0.75
In	2	2.04
S	4	4.0

En la figura 9.4 se muestra el espectro de EDX para la aleación $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$ tomado a 20.48 kV. A través del análisis de energía dispersiva por rayos-X, se observan solamente las líneas características de los diferentes elementos presentes en la aleación, mostrando la ausencia de trazas de elementos diferentes a los de la composición nominal.

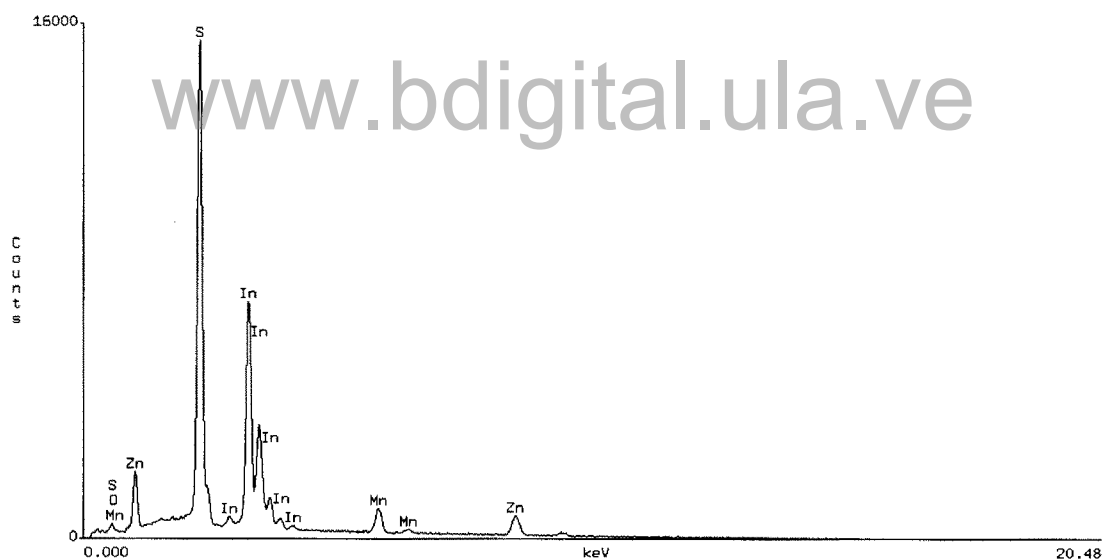


Fig. 9.4: Espectro EDX para la aleación $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$.

2. Difracción de rayos x

2.1 Preparación del espécimen y toma de datos difractométricos:

Las muestras de las aleaciones se pulverizaron finamente utilizando un mortero de ágata, evitando que se aplicaran presiones muy altas sobre el material que destruyeran las finas láminas del mismo. Se utilizó un tamiz de 80μ para separar los microcristales, que fueron depositados en un porta-muestra plano, de radiación de fondo cero, construido con un cristal de silicio cortado por la cara $[511]$, previamente impregnado con una capa fina de jalea de petróleo para asegurar el esparcimiento homogéneo de la muestra en él, y evitar que el material se oriente de manera preferida debido a su morfología laminar.

Los datos de difracción de rayos-X convencional para cada espécimen preparado se tomaron en el Laboratorio de Cristalografía de la Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes en un Difractómetro Siemens D5005, en el modo de reflexión θ/θ , equipado con un monocromador de grafito, y un tubo de rayos-X con radiación (CuK_α $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) manejado a 30 kV y 15 mA. Con apertura fija y una rejilla divergente de 1 mm, una rejilla de 0.1 mm para el monocromador, y una rejilla de 0.6 mm para el detector. Los patrones fueron registrados entre 5 y 100° en 2θ , con incremento de pasos de 0.02° y un tiempo de conteo de 35 segundos por paso. Los difractogramas para las diferentes aleaciones se muestran en las figuras 9.5-9.7.

Los difractogramas muestran que las tres aleaciones aparentan presentar la misma fase cristalina y picos de difracción bien definidos, con $\text{FWHM} = 0.106^\circ$ para el pico más intenso, cuya posición varía desde 20.76 hasta 22° en 2θ dependiendo de la composición de la aleación. Esto revela que el grado de cristalinidad en las muestras es similar y no hubo deformación de los cristalitos en la etapa de preparación de los especímenes.

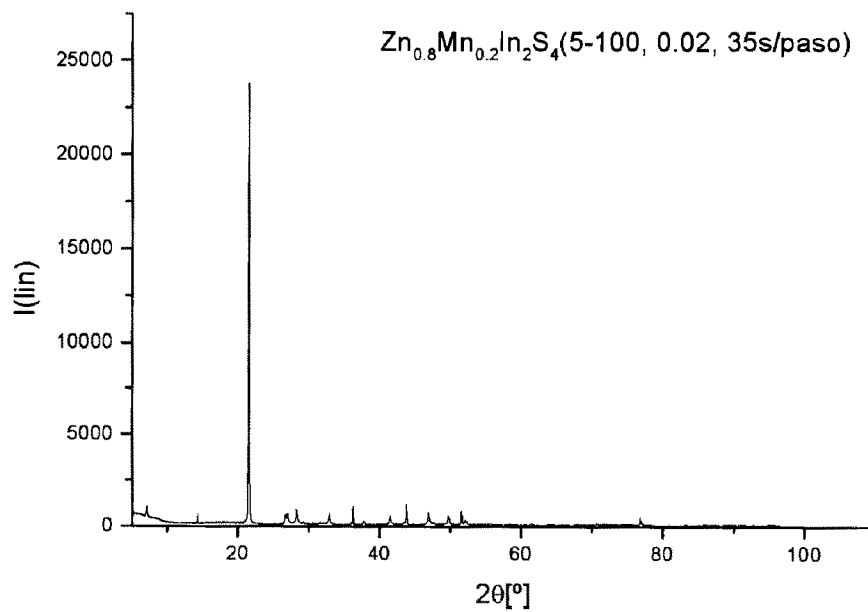


Fig. 9.5: Difractograma ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) correspondiente para la aleación $\text{Zn}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{In}_2\text{S}_4$.

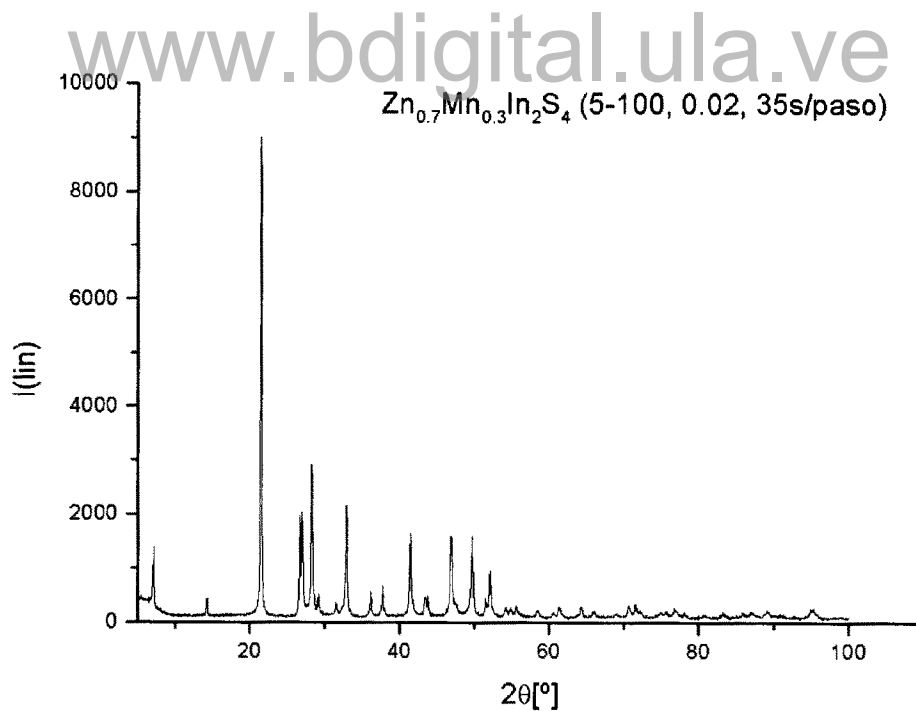


Fig. 9.6: Difractograma ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) correspondiente para la aleación $\text{Zn}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{In}_2\text{S}_4$.

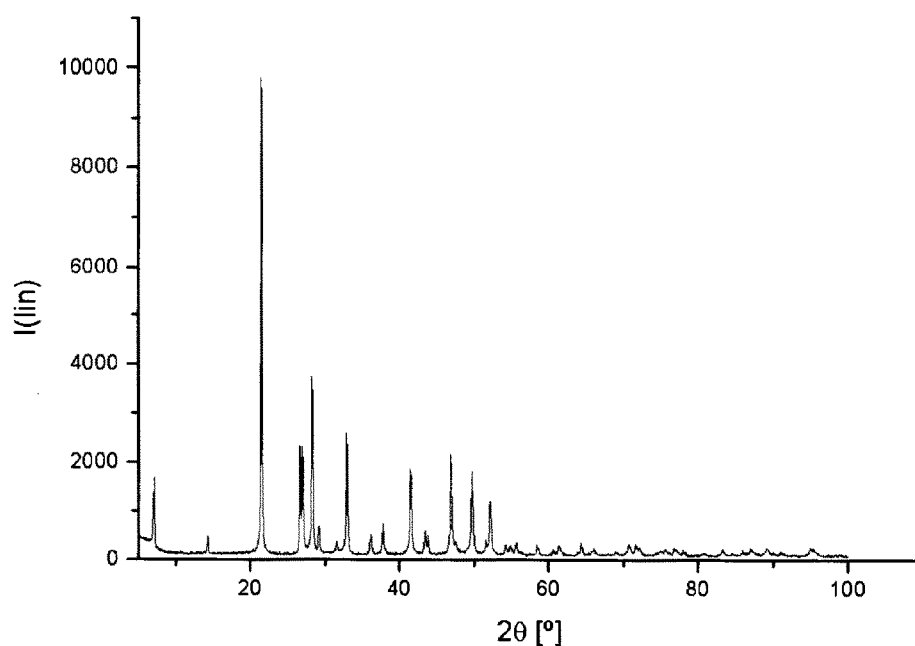
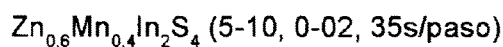


Fig. 9.7: Difractograma ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) correspondiente para la aleación $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{In}_2\text{S}_4$.

Sin embargo, las intensidades del perfil correspondiente a la aleación $\text{Zn}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{In}_2\text{S}_4$, son menores que en los otros dos especímenes debido a que se disponía de poca cantidad de muestra. Se nota que las posiciones 2θ de los picos tienden a desplazarse hacia valores menores dependiendo del incremento de Mn en la solución sólida. A fin de obtener datos con mayor resolución y evitar en la medida de lo posible la orientación preferencial que se observa en los patrones de polvo con difracción de rayos-X convencional en la intensidad de la reflexión 009 , la muestra con mayor concentración de Mn se sometió a un experimento de difracción de alta resolución con radiación sincrotrónica utilizando el Difractómetro de la línea ID-31, con longitud de onda $\lambda = 0.4992290 \text{ \AA}$, en el ESRF, Grenoble, Francia. La disposición espacial del equipo se muestra en la figura 9.8. En este caso, la muestra se pulverizó y se colocó en un capilar de borosilicato, de 0.5 mm de diámetro, y sellado en uno de sus extremos. El capilar se hizo rotar a 100 r.p.m al ser colocado en el centro óptico del difractómetro. La figura 9.9 muestra el montaje

experimental del espécimen. Este arreglo permite promediar de manera más efectiva los dominios cristalinos y atenuar en lo posible el efecto de orientación preferencial, que afecta gravemente a este tipo de materiales laminares.

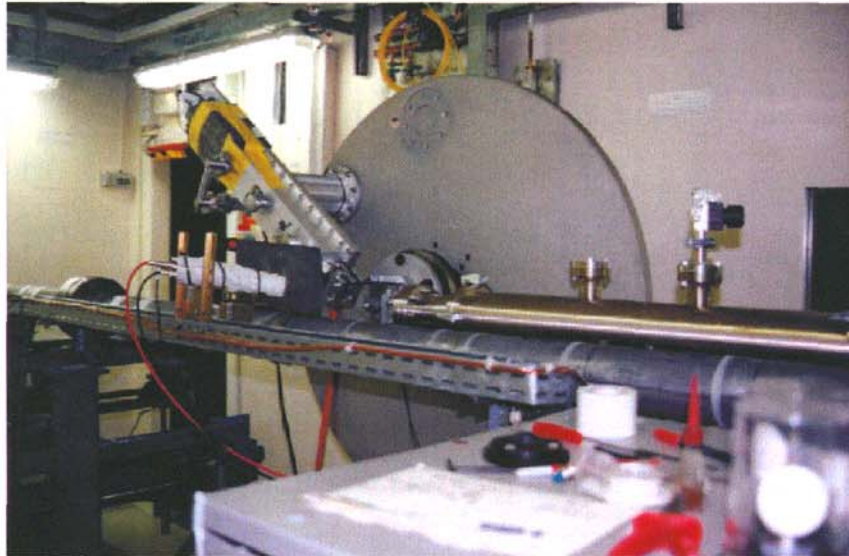


Fig. 9.8: Diseño del Difractómetro de la línea ID-31, ubicado en el ESRF.

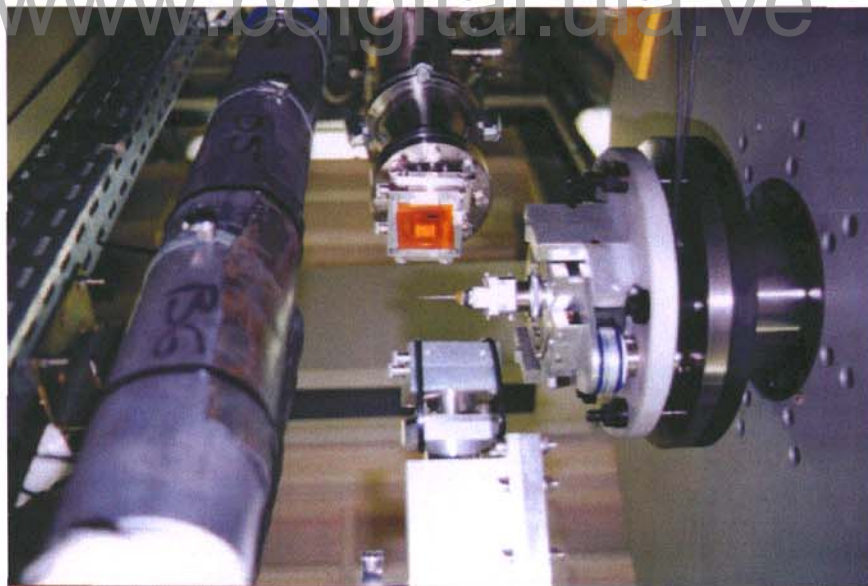


Fig. 9.9: Difractómetro de la línea ID-31, mostrando el capilar rotatorio.

2.2 Determinación de la celda unidad e indexado de las reflexiones.

El indexado de los patrones de difracción de rayos-X para la única fase que se observó en todas las muestras se realizó utilizando el programa DICVOL91[46]. Los parámetros de

celda se resumen en las Tablas 9.3-9.5. El análisis de las ausencias sistemáticas muestra que la condición de reflexión es: $-h + k + l = 00l = 3n$. Esta condición establece que los grupos espaciales posibles son: $R32$, $R3m$ y $R\bar{3}m$, tal y como aparece claramente establecido en López-Rivera *et al.* [8], la distribución atómica en los grupos espaciales $R\bar{3}m$ y $R32$ (N° 155) es similar. En este caso se asigna el de mayor simetría, y por lo tanto el grupo espacial $R32$ queda descartado.

Con el propósito de descartar entre los restantes grupos espaciales, se calculó el patrón de difracción para la aleación $Zn_{0,6}Mn_{0,4}In_2S_4$ en los grupos espaciales $R3m$ (N° 160) y $R\bar{3}m$ (N° 166) utilizando el programa PowderCell [47], y éstos se compararon con el patrón experimental. Los mismos se muestran en la figura 9.10.

Los patrones calculados en los dos grupos espaciales sólo se diferencian en la presencia o ausencia del máximo de difracción a 14.3° en 2θ , asignada a la reflexión 006 . Berand y Range [7] realizaron un estudio detallado de esta reflexión y encontraron que la misma es susceptible al grado de desorden catiónico en la red, lo cual se traduce en pérdida o ganancia del centro de inversión y la conversión del grupo espacial de $R3m$ en $R\bar{3}m$, respectivamente. Ya que el patrón experimental presenta este máximo de intensidad, se infiere que la estructura tiene cierto grado de orden catiónico y cristaliza en el grupo espacial no-centrosimétrico $R3m$. Sin embargo, esta aseveración no es concluyente, ya que se basa en una única reflexión, de baja intensidad, de todo el patrón de difracción. Los parámetros de celda se refinaron en el grupo espacial $R3m$, utilizando el programa de refinamiento por mínimos cuadrados NBS*AIDS [48]. El indexado de las reflexiones para las distintas aleaciones se muestra en las Tablas 9.3-9.5.

Tabla 9.3: Datos observados y calculados del patrón de difracción de rayos X para la aleación $Zn_{0.8}Mn_{0.2}In_2S_4$

Grupo Espacial $R3m$, $Z = 3$, $a = 3.8673(7) \text{ \AA}$, $c = 37.1662(3) \text{ \AA}$, $V = 481.3(2) \text{ \AA}^3$

D CAL	D OBS	INT	h	k	l	2 θ OBS	2 θ CAL	2 θ DIF
12.3874	12.3596	4.5	0	0	3	7.146	7.130	-.016
6.1937	6.1897	2.7	0	0	6	14.297	14.288	-.009
4.1291	4.1261	100.0	0	0	9	21.518	21.502	-.016
3.3357	3.3332	2.9	1	0	1	26.722	26.702	-.020
3.2961	3.2960	3.1	0	1	1	27.029	27.029	.000
3.1507	3.1494	4.3	1	0	4	28.313	28.301	-.012
3.0535	3.0529	1.3	0	1	5	29.227	29.222	-.005
2.8326	2.8290	0.9	1	0	7	31.599	31.557	-.042
2.7167	2.7170	3.1	0	1	8	32.937	32.941	.004
2.4775	2.4764	5.8	0	0	15	36.243	36.227	-.016
2.3785	2.3783	1.2	0	1	11	37.793	37.791	-.002
2.1743	2.2698	0.6	1	0	13	39.674	41.495	1.821
2.1743	2.1736	2.5	1	0	13	41.509	41.495	-.014
2.0803	2.0790	1.0	0	1	14	43.491	43.463	-.028
2.0646	2.0644	5.1	0	0	18	43.815	43.811	-.004
1.9337	1.9345	3.3	1	1	0	46.928	46.494	.021
1.8306	1.8307	2.6	0	1	17	49.762	49.766	.004
1.7696	1.7703	4.3	0	0	21	51.583	51.604	.021
1.7512	1.7524	1.6	1	1	9	52.148	52.189	.041
1.6890	1.6889	0.7	1	0	19	54.266	24.264	-.002
1.6729	1.6721	0.7	0	2	1	54.857	54.830	-.027
1.6480	1.6485	0.7	0	2	4	55.711	55.728	.017
1.5082	1.5088	0.7	1	0	22	61.397	61.421	.024
1.4449	1.4471	0.7	0	2	13	64.317	64.427	.110
1.3764	1.3776	0.8	0	0	27	67.992	68.059	.067
1.3294	1.3308	0.8	2	0	17	70.731	70.818	.087
1.3146	1.3158	0.8	0	1	26	71.662	71.735	.073
1.2387	1.2397	2.4	0	0	30	76.822	76.895	.073
1.2387	1.2370	1.4	0	0	30	77.024	76.895	-.129
1.1575	1.1588	0.6	2	1	13	83.314	83.436	.122
1.1287	1.1297	0.7	1	0	31	85.971	86.070	.099
1.1164	1.1178	0.6	3	0	0	87.117	87.251	.134

$$M(2\theta) = 52.8 \quad F(30) = 11.9 \quad (\Delta 2\theta) = .0371$$

Tabla 9.4: Datos observados y calculados del patrón de difracción de rayos X para la aleación $Zn_{0.7}Mn_{0.3}In_2S_4$

Grupo Espacial $R3m$, $Z = 3$, $a = 3.8709(5) \text{ \AA}$, $c = 37.195(5) \text{ \AA}$, $V = 482.7(1) \text{ \AA}^3$

D CAL	D OBS	INT	h	k	l	2 θ OBS	2 θ CAL	2 θ DIF
12.3984	12.3942	13.7	0	0	3	7.126	7.124	-.002
6.1992	6.1944	4.6	0	0	6	14.286	14.275	-.011
4.1328	4.1312	100.0	0	0	9	21.491	21.483	-.008
3.3388	3.3381	20.7	1	0	1	26.682	26.676	-.006
3.2992	3.2983	21.3	0	1	2	27.010	27.003	-.007
3.1536	3.1521	31.3	1	0	4	28.288	28.274	-.014
3.0563	3.0552	5.8	0	1	5	29.205	29.194	-.011
2.8352	2.8329	4.0	1	0	7	31.554	31.527	-.027
2.7192	2.7198	23.1	0	1	8	32.903	32.910	.007
2.4797	2.4796	6.1	0	0	15	36.195	36.194	-.001
2.3807	2.3803	7.2	0	1	11	37.761	37.755	-.006
2.1763	2.1757	17.4	1	0	13	41.468	41.456	-.012
2.0822	2.0812	5.1	0	1	14	43.443	43.422	-.021
2.0664	2.0659	5.3	0	0	18	43.782	43.771	-.011
1.9355	1.9352	16.9	1	1	0	46.908	46.902	-.006
1.9123	1.9115	4.3	1	1	3	47.525	47.505	-.020
1.8322	1.8322	16.7	0	1	17	49.718	49.718	.000
1.7712	1.7717	5.2	0	0	21	51.539	51.555	.016
1.7528	1.7531	10.0	1	1	9	52.128	52.137	.009
1.6905	1.6903	3.2	1	0	19	54.220	54.211	-.009
1.6745	1.6723	2.7	0	2	1	54.852	54.774	-.078
1.6496	1.6502	3.5	0	2	4	55.649	55.671	.022
1.5768	1.5772	2.6	2	0	8	58.465	58.482	.017
1.5282	1.5274	2.1	0	2	10	60.567	60.535	-.032
1.5096	1.5098	3.2	1	0	22	61.351	61.360	.009
1.4566	1.4638	1.4	0	1	23	63.500	63.851	.351
1.4176	1.4273	2.9	2	0	14	64.318	65.823	.505
1.4126	1.4133	2.3	1	1	18	66.047	66.086	.039
1.3596	1.3594	1.9	0	2	16	69.026	69.017	-.009
1.3306	1.3315	3.3	2	0	17	70.690	70.744	.054
1.3158	1.3166	3.6	0	1	26	71.611	71.661	.050
1.3066	1.3076	2.5	1	1	21	72.179	72.241	.062

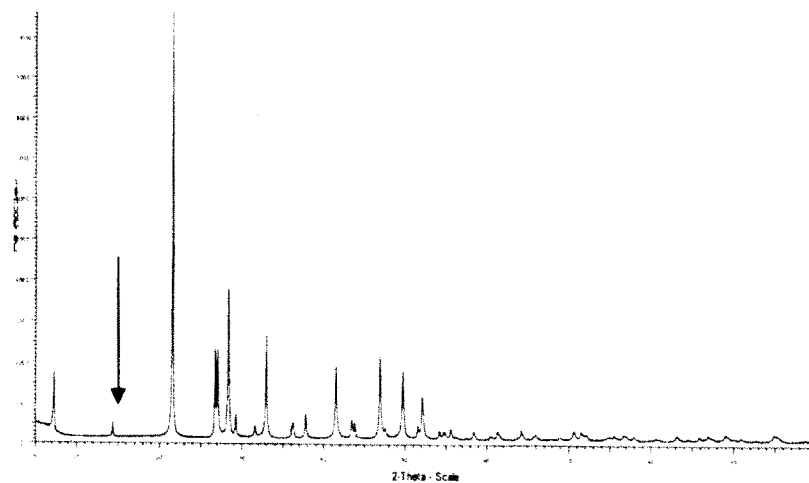
$$M(20) = 81.3 \quad F(30) = 22.6 \quad (\Delta 2\theta (\circ) = .0289)$$

Tabla 9.5: Datos observados y calculados del patrón de difracción de rayos X para la aleación $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$

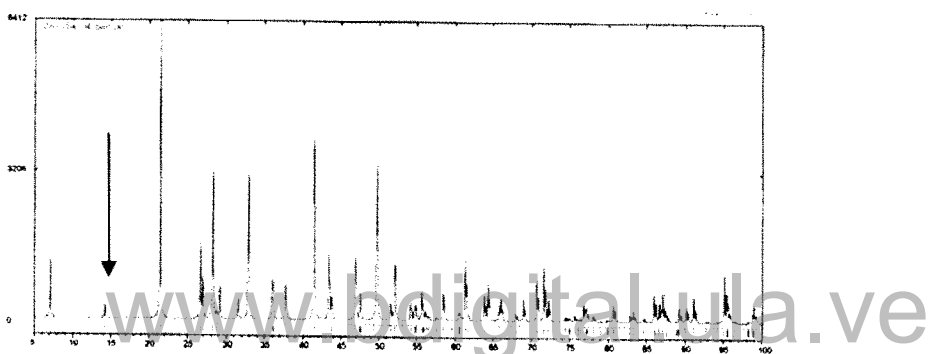
Grupo Espacial $R3m$, $Z = 3$, $a = 3.8731(5) \text{ \AA}$, $c = 37.181(6) \text{ \AA}$, $V = 483.0(1) \text{ \AA}^3$

D CAL	D OBS	INT	h	k	l	2 θ OBS	2 θ CAL	2 θ DIF
12.3938	12.3751	16.9	0	0	3	7.137	7.126	-.011
6.1969	6.1879	4.5	0	0	6	14.301	14.280	-.021
4.1313	4.1293	100.0	0	0	9	21.501	21.491	-.010
3.3406	3.3372	21.7	1	0	1	26.689	26.661	-.028
3.3009	3.2988	21.5	0	1	2	27.006	26.988	-.018
3.1551	3.1524	35.0	1	0	4	28.285	28.261	-.024
3.0575	3.0558	6.4	0	1	5	29.199	29.182	-.017
2.8361	2.8341	4.1	1	0	7	31.540	31.518	-.022
2.7199	2.7191	24.8	0	1	8	32.911	32.902	-.009
2.4788	2.4801	4.8	0	0	15	36.187	36.208	.021
2.3809	2.3802	6.7	0	1	11	37.763	37.751	-.012
2.3809	2.3129	1.3	0	1	11	38.905	37.751	-1.154
2.1763	2.1751	17.7	1	0	13	41.480	41.455	-.025
2.0822	2.0808	5.6	0	1	14	43.453	43.423	-.030
2.0656	2.0649	4.7	0	0	18	43.805	43.788	-.017
1.9365	1.9353	20.0	1	1	0	46.906	46.875	-.031
1.9102	1.9099	3.8	1	0	16	47.569	47.561	-.008
1.8321	1.8318	16.8	0	1	17	49.730	49.723	-.007
1.7705	1.7699	4.3	0	0	21	21.596	51.575	-.021
1.7535	1.7531	11.1	1	1	9	52.127	25.115	-.012
1.6903	1.6892	2.9	1	0	19	54.257	54.219	-.038
1.6703	1.6715	2.7	2	0	2	54.878	54.922	.044
1.6504	1.6502	3.5	0	2	4	55.648	55.639	-.009
1.6360	1.6359	1.7	2	0	5	56.179	56.174	-.005
1.5775	1.5780	2.7	2	0	8	58.434	58.453	.019
1.5260	1.5260	1.9	1	1	15	60.630	60.628	-.002
1.5093	1.5096	3.1	1	0	22	61.360	61.373	.013
1.4467	1.4472	3.3	0	2	13	64.313	64.337	.024
1.4180	1.4177	1.7	2	0	14	65.820	65.801	-.019
1.4128	1.4133	2.3	1	1	18	66.051	66.077	.026
1.3599	1.3599	1.6	0	2	16	68.999	68.998	-.001
1.3309	1.3312	3.0	2	0	17	70.709	70.726	.017
1.3155	1.3160	3.0	0	1	26	71.649	71.680	.031
1.3067	1.3074	2.5	1	1	21	72.196	72.237	.041

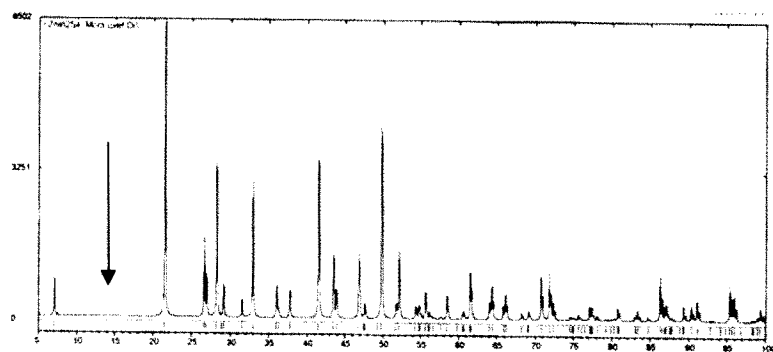
$$M(2\theta) = 44.0 \quad F(3\theta) = 37.7 \quad (\Delta 2\theta \text{ (}^\circ\text{)} = .0181)$$



(a)



(b)



(c)

Fig. 9.10: Patrón (a) experimental (b) calculado en el grupo espacial $R\bar{3}m$ y (c) calculado en grupo espacial $R\bar{3}m$, para $x = 0.4$

Se realizó el análisis de la variación de los parámetros de celda y del volumen con la incorporación de Mn^{+2} en la red catiónica del ternario pariente $ZnIn_2S_4$. Las figuras 9.11 y 9.12 muestran las tendencias observadas para las tres aleaciones estudiadas.

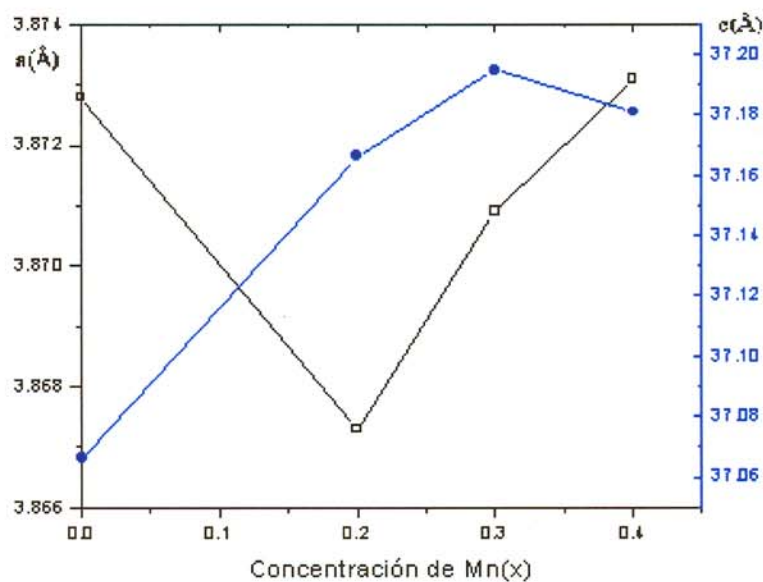


Fig. 9.11: Variación de los parámetros de celda a y c con respecto a la concentración de Mn.

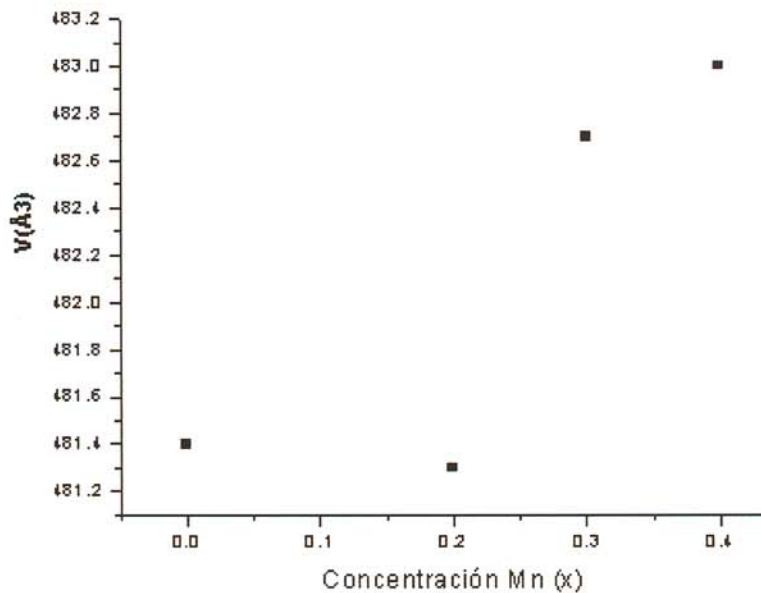


Fig. 9.12: Variación del volumen de la celda con respecto a la concentración de Mn.

La calidad del patrón de difracción para la aleación con $x = 0.2$ es la más pobre de todas, y quizás ésta sea la razón de la drástica caída en la curva del volumen vs composición alrededor de este valor. Sin embargo, se puede observar que los parámetros de celda y el volumen muestran ligeros incrementos a medida que la concentración de Mn aumenta, observándose una pequeña contracción en el parámetro c solamente para la composición $x = 0.4$, probablemente debido a la aproximación al límite de solubilidad de la estructura wurcita del ZnIn_2S_4 , para transitar a la tipo espinela del MnIn_2S_4 . No obstante, se observa que las aleaciones siguen a *grosso modo* el comportamiento predicho por la Ley de Vegard, lo que evidencia la formación de soluciones sólidas, en la que el ión Mn^{+2} pasa a ocupar posiciones catiónicas, diluyéndose en la red cristalina.

2.3 Refinamiento de las estructuras

Con el propósito de establecer claramente la distribución de los cationes en la red cristalina, se procedió a realizar refinamientos Rietveld para los posibles arreglos catiónicos permitidos por la estequiometría de las diferentes aleaciones. Para ello se utilizó el programa GSAS, ampliamente conocido y de acceso libre vía Internet, desarrollado por von Dreele y colaboradores [49]. Este programa permite la manipulación de datos de difracción obtenidos tanto de difractómetros de rayos-X convencionales como de radiación sincrotrónica, entre otros.

El refinamiento de las aleaciones $\text{Zn}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{In}_2\text{S}_4$ y $\text{Zn}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{In}_2\text{S}_4$ indica que estas dos aleaciones cristalizan en el grupo espacial $R3m$. El refinamiento para la aleación $\text{Zn}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{In}_2\text{S}_4$, no se muestra debido a la baja intensidad de los datos colectados.

El ajuste de la aleación $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{In}_2\text{S}_4$ se llevó a cabo utilizando tanto el modelo estructural propuesto por López-Rivera *et al.*[8], como el descrito por Lappe *et al.*[6] para la estructura del compuesto pariente ZnIn_2S_4 (politipo IIIa).

2.3.1 Refinamiento estructural de la aleación $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$

a) **Modelo en el grupo espacial $R\bar{3}m$** : El modelo propuesto por López-Rivera *et al.*, describe la estructura del $ZnIn_2S_4$ en el grupo espacial $R\bar{3}m$, con parámetros de celda; $a = 3.8728 \text{ \AA}$, $c = 37.0664 \text{ \AA}$. La estructura consiste de un empaquetamiento cerrado de átomos de S, con la mitad de los átomos de Zn e In distribuidos desordenadamente en sitios tetraédricos, mientras que la otra mitad de átomos de In están colocados en sitios octaédricos. Las posiciones atómicas, el sitio de ocupación y los factores de temperatura U_{iso} , reportadas por López-Rivera *et al.*, se señalan en la Tabla 9.6.

Tabla 9.6: Posiciones atómicas, sitio de ocupación y factores de temperatura reportadas por López-Rivera *et al.*

Átomo	Ocupación	x/a	y/b	z/c	$U_{iso}(\text{Å}^2)$
In(1)	0.5	0.0000	0.0000	0.7700(1)	0.012(2)
Zn	0.5	0.0000	0.0000	0.7700(1)	0.036(6)
In(2)	1.0	0.0000	0.0000	0.0000(4)	0.0190(5)
S(1)	1.0	0.0000	0.0000	0.1256(1)	0.0190(9)
S(2)	1.0	0.0000	0.0000	0.7038(1)	0.0127(8)

La distribución de cationes para la aleación $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$ en este modelo se muestra en la Fig. 9.13. Los átomos de Mn comparten de manera sustitucional y desordenada las posiciones tetraédricas del Zn e In. Éste es el único modelo permitido en este grupo espacial, en el cual se preserva el carácter centro-simétrico de la estructura, tal y como lo exige el grupo espacial $R\bar{3}m$.

Una vez suministrados los datos de la fase (parámetros de celda, grupo espacial y posiciones atómicas) de la data experimental, y los parámetros instrumentales, tales como: longitud de onda, función de forma de pico, función de radiación de fondo, factor de escala y desplazamiento del cero de la escala 2θ del difractómetro, al programa de cómputo GSAS, se creó un histograma, el cual se utilizó en el refinamiento del ajuste por mínimos cuadrados. El ajuste Rietveld de los parámetros de celda y las posiciones atómicas de la aleación $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$, refinó a los valores mostrados en la Tabla 9.7.

La convergencia se alcanzó con las siguientes figuras de mérito: $wRp = 28.50\%$, y $Rp = 25.34\%$, para 26 variables con $\chi^2 = 92.75$, el número de observaciones fue de 434, con $R(F^2) = 0.4082$.

Tabla 9.7: Parámetros de celda, posiciones atómicas, sitio de ocupación y factores de temperatura U_{iso} , para la aleación $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$ en el modelo $R\bar{3}m$.
Grupo Espacial $R\bar{3}m$ (160), $Z = 3$, ($a = 3.874900$ $c = 37.207722$)

Átomo	Ocupación	x/a	y/b	z/c	$U_{iso}(\text{Å}^2)$
Mn	0.2	0.0000	0.0000	0.768977	0.02500
Zn	0.3	0.0000	0.0000	0.768977	0.02500
In(1)	0.5	0.0000	0.0000	0.768977	0.02500
In(2)	1.0	0.0000	0.0000	0.000000	0.02500
S(1)	1.0	0.0000	0.0000	0.128208	0.02500
S(2)	1.0	0.0000	0.0000	0.703557	0.02500

La Fig. 9.13, muestra el ajuste gráfico del perfil del patrón de difracción. El pobre ajuste del perfil de difracción, particularmente en el ajuste de la reflexión 006 , que tiene intensidad cero en el modelo, y los altos valores de las figuras de mérito, indicó que el modelo centro-simétrico no era el adecuado y se procedió al refinamiento de las diferentes aleaciones con el modelo no-centrosimétrico.

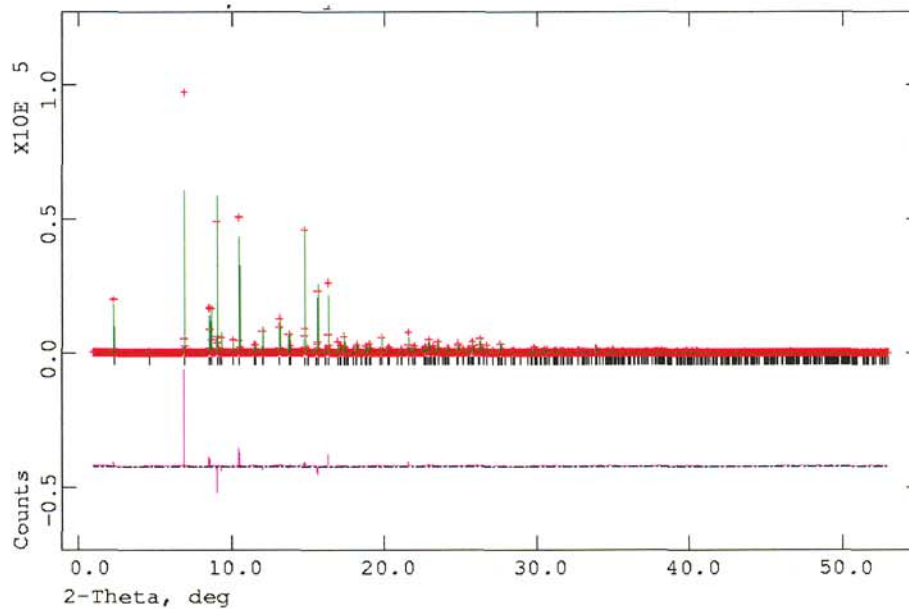


Fig. 9.13: Ajuste gráfico del refinamiento Rietveld para la aleación $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$ en el grupo espacial $R\bar{3}m$.

b) Modelo en el grupo espacial $R\bar{3}m$. Lappe *et al.*, fueron los primeros en determinar la estructura del semiconductor ternario $ZnIn_2S_4$. Ellos describieron la estructura en el grupo espacial no-centrosimétrico $R\bar{3}m$, con parámetros de celda $a = 3.85 \text{ \AA}$ y $c = 37.06 \text{ \AA}$. Todos los átomos ocupan posiciones Wyckoff (3a), $(000, 1/3 \ 2/3 \ 2/3, 2/3 \ 1/3 \ 1/3) + 00z$. Hay varios modelos posibles que se diferencian en la distribución de los cationes en los sitios tetraédricos y octaédricos de la red. Para la aleación $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$, los distintos modelos se muestran en la Tabla 9.7.

En el modelo utilizado hubo la necesidad de refinar las posiciones atómicas utilizando restricción en los cationes, de igual manera se hizo necesario refinar la orientación preferencial a lo largo de la dirección $[001]$. El mejor ajuste correspondió al modelo IV, en el cual los cationes de Mn ocupan solo posiciones tetraédricas compartidas con átomos de Zn e In en sitios diferentes de la red, y en proporciones Mn:Zn:In tales que se pierde el centro de inversión. El ajuste Rietveld final de los parámetros de celda y las posiciones atómicas de la aleación $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$ en el modelo IV, refinó a los valores mostrados en la Tabla 9.9.

El ajuste gráfico final entre el patrón calculado y el experimental se muestra en la Fig. 9.14. Hay una notable mejoría en el ajuste del perfil de difracción, con la excepción de la reflexión 009 , atribuida a orientación preferencial de los microcristales en la dirección $[001]$.

Las capas están formadas por átomos de In ocupando coordinación octaédrica, y dos tipos tetraedros formados por composiciones estequiométricas de átomos de Zn e In ligeramente diferentes. Esta disposición permite el rompimiento del centro de inversión con respecto al ternario pariente $ZnIn_2S_4$.

www.bdigital.ula.ve

Tabla 9.7: Modelos de posiciones catiónicas permitidas para la aleación $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$ en el grupo espacial $R3m$.

Modelo	Tipo de Átomo	Sitio catiónico	F.O.
I	Zn	0,0,0.4 (t)	0.6
	Mn	0,0,0.4 (t)	0.4
	In	0,0,0.17(t)	1.0
	In	0,0,0.93(o)	1.0
II	Zn	0,0,0.4 (t)	0.6
	Mn	0,0,0.4 (t)	0.4
	Mn	0,0,0.17 (t)	0.6
	In	0,0,0.17 (t)	0.4
	In	0,0,0.93(o)	1.0
III	Zn	0,0,0.4 (t)	0.6
	In	0,0,0.4 (t)	0.4
	Mn	0,0,0.17 (t)	0.4
	In	0,0,0.17 (t)	0.6
	Mn	0,0,0.93 (o)	0.4
IV	In	0,0,0.93 (o)	0.6
	Zn	0,0,0.4(t)	0.4
	Mn	0,0,0.4(t)	0.2
	In	0,0,0.4(t)	0.4
	Mn	0,0,0.17(t)	0.2
	Zn	0,0,0.17(t)	0.2
V	In	0,0,0.17(t)	0.6
	In	0,0,0.93(o)	1.0
	Mn	0,0,0.4(t)	0.2
	In	0,0,0.4(t)	0.2
	Zn	0,0,0.4(t)	0.6
	In	0,0,0.93(o)	0.8
VI	In	0,0,0.17 (t)	1.0
	In	0,0,0.17 (t)	0.2
	Mn	0,0,0.4 (t)	0.2
	Zn	0,0,0.4 (t)	0.6
	Mn	0,0,0.93 (o)	0.2
	In	0,0,0.93 (o)	0.8
VII	In	0,0,0.17 (t)	0.6
	Zn	0,0,0.4(t)	0.4
	Mn	0,0,0.4 (t)	0.2
	Zn	0,0,0.4 (t)	0.4
	Mn	0,0,0.93 (o)	0.2
	In	0,0,0.93 (o)	0.2
	In	0,0,0.17 (t)	1.0

Tabla 9.9: Parámetros de celda, posiciones atómicas, sitio de ocupación y factores de temperatura U_{iso} , para la aleación $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$ en el modelo $R3m$.

Grupo Espacial $R3m$ (160), $Z = 3$, ($a = 3.875204$ $c = 37.208366$

$wRp = 9.9\%$ y $Rp = 9.2\%$, $\chi^2 = 11.21$,

36 variables y 430 observaciones con $R(F^2) = 0.1146$

Átomo	Ocupación	x/a	y/b	z/c	$U_{iso}(\text{Å}^2)$
Mn1	0.2	0.0000	0.0000	0.395142	0.01301
Zn1	0.4	0.0000	0.0000	0.395142	0.01301
In(1)	0.4	0.0000	0.0000	0.395142	0.01301
Mn2	0.2	0.0000	0.0000	0.163675	0.01301
Zn21	0.2	0.0000	0.0000	0.163675	0.01301
In2	0.6	0.0000	0.0000	0.163675	0.01301
In3	1.0	0.0000	0.0000	0.932180	0.01301
S(1)	1.0	0.0000	0.0000	0.039012	0.01301
S(2)	1.0	0.0000	0.0000	0.290597	0.01301
S(3)	1.0	0.0000	0.0000	0.460946	0.01301
S(4)	1.0	0.0000	0.0000	0.866423	0.00878

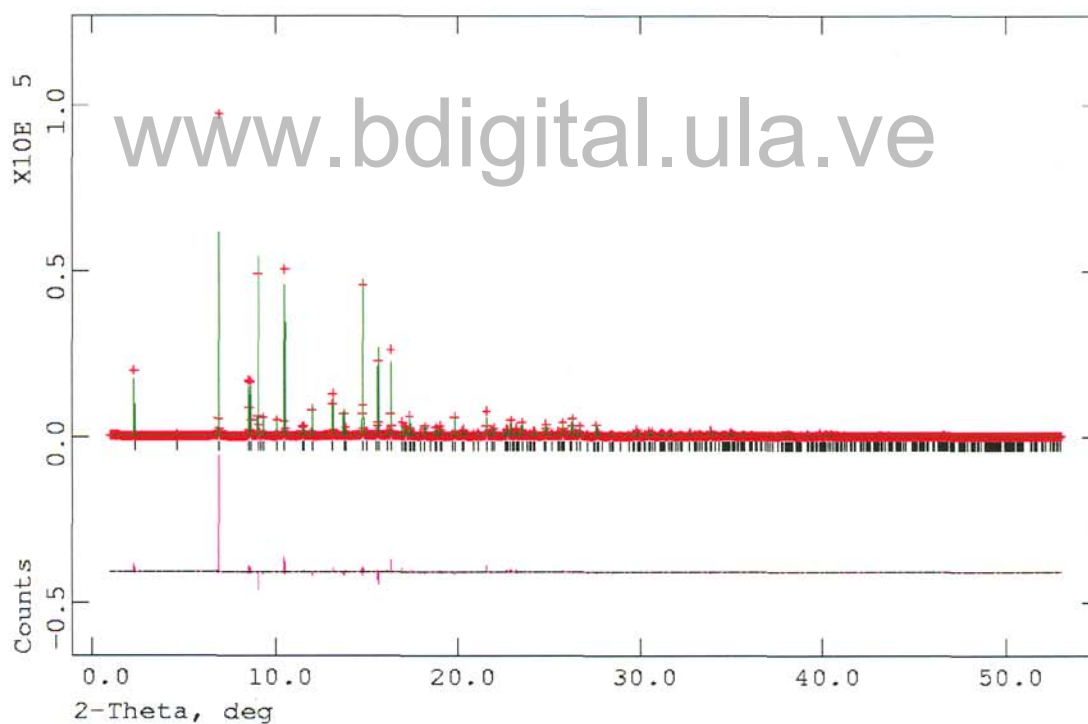


Fig. 9.14(a): Ajuste gráfico Rietveld del modelo IV en el grupo espacial $R3m$ propuesto para la aleación cuaternaria $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$.

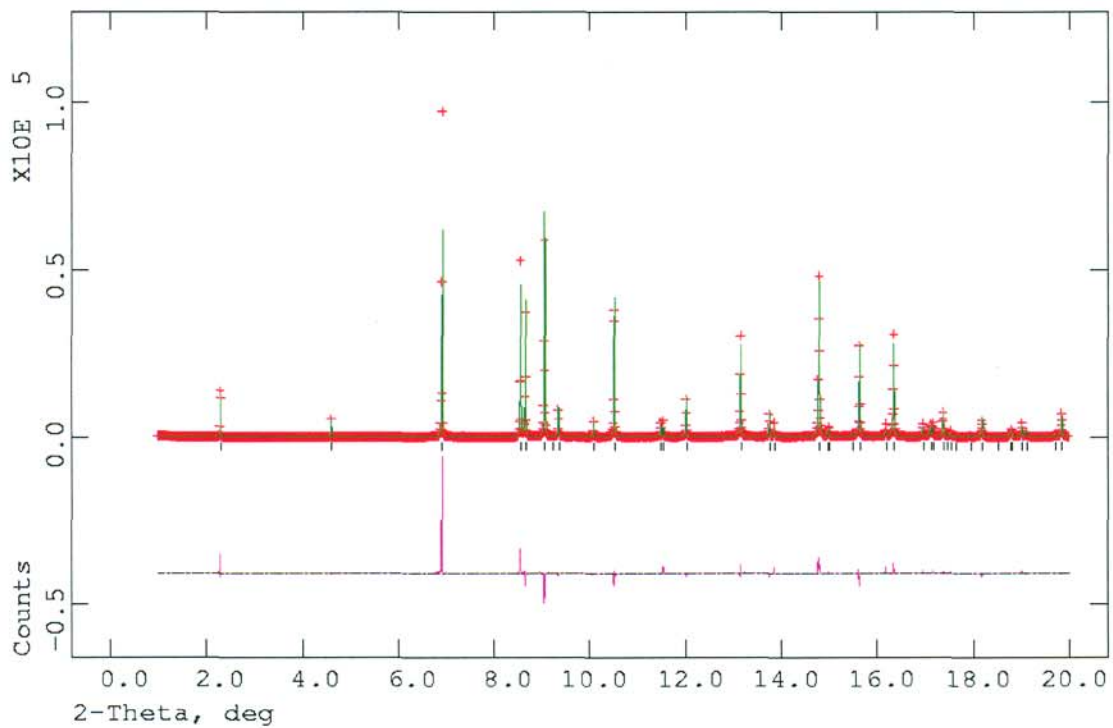


Fig. 9.14 (b): Ajuste gráfico Rietveld del modelo IV en el grupo espacial $R3m$ propuesto para la aleación cuaternaria $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$, en la región de 0 a 20 en 2θ .

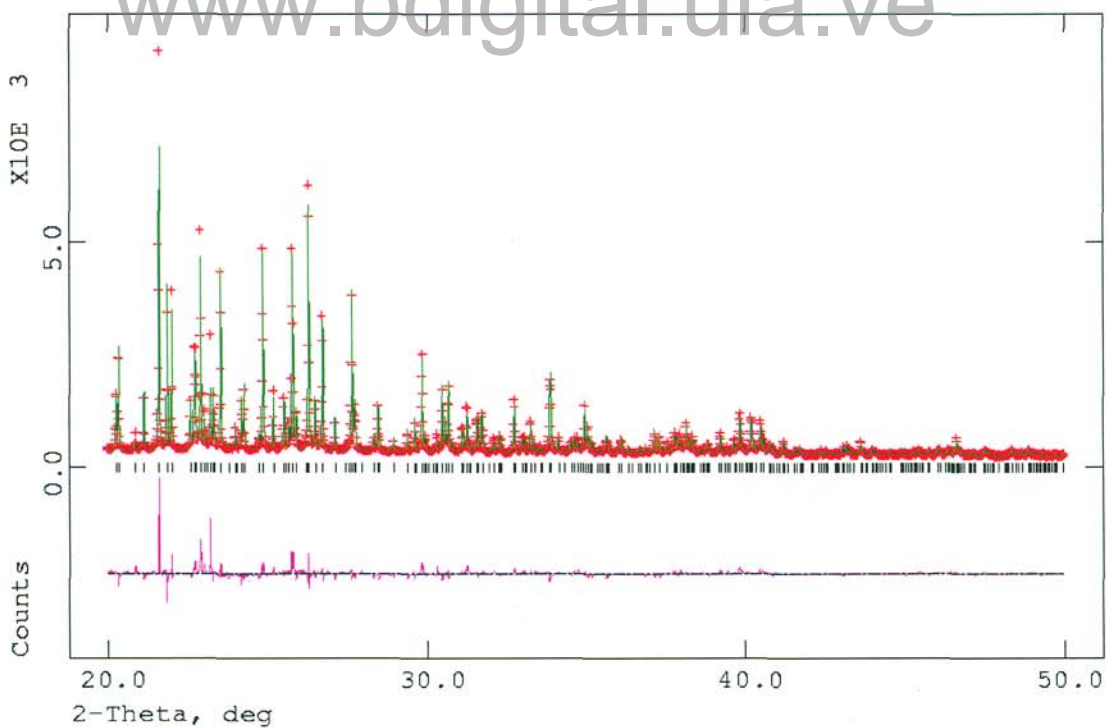


Fig. 9.14(c): Ajuste gráfico Rietveld del modelo IV en el grupo espacial $R3m$ propuesto para la aleación cuaternaria $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$, en la región de 20 a 50 en 2θ .

La figura 9.15, muestra el empaquetamiento atómico de la celda unidad de la aleación $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$. La estructura está compuesta de un empaquetamiento cerrado de átomos de S, cuya secuencia de capas es:



2.3.2 Refinamiento estructural de la aleación $Zn_{0.7}Mn_{0.3}In_2S_4$ en el grupo espacial $R3m$

Se refinó la estructural de la aleación $Zn_{0.7}Mn_{0.3}In_2S_4$ utilizando el modelo IV. La toma de datos para esta aleación se realizó en el Difractómetro Siemens D5005 ($CuK_{\alpha} = 1.54056 \text{ \AA}$). La Tabla 9.10 muestra el refinamiento de los parámetros de celda, posiciones atómicas, sitios de ocupación y factores de temperatura de esta aleación. La aleación $Zn_{0.7}Mn_{0.3}In_2S_4$ presentó igual estructura cristalina a la propuesta para la aleación $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$.

Tabla 9.10: Parámetros de celda, posiciones atómicas, sitio de ocupación y factores de temperatura U_{iso} , para la aleación $Zn_{0.7}Mn_{0.3}In_2S_4$ en el modelo $R3m$.

Grupo Espacial $R3m$ (160), $Z = 3$, $a = 3.875119$, $c = 37.231667$, $wRp = 16.14 \%$ y $Rp = 12.39 \%$, $\chi^2 = 5.827$ para 36 variables y 191 observaciones con $R(F^2) = 0.1379$

Átomo	Ocupación	x/a	y/b	z/c	$U_{iso}(\text{Å}^2)$
Mn1	0.3	0.0000	0.0000	0.398475	0.01927
Zn1	0.1	0.0000	0.0000	0.398475	0.01927
In1	0.6	0.0000	0.0000	0.398457	0.01927
Mn2	0.4	0.0000	0.0000	0.165854	0.01927
Zn2	0.2	0.0000	0.0000	0.165854	0.01927
In2	0.4	0.0000	0.0000	0.165854	0.01927
In3	1.0	0.0000	0.0000	0.937154	0.01927
S(1)	1.0	0.0000	0.0000	0.037920	0.00787
S(2)	1.0	0.0000	0.0000	0.290120	0.00787
S(3)	1.0	0.0000	0.0000	0.470470	0.00787
S(4)	1.0	0.0000	0.0000	0.872201	0.00787

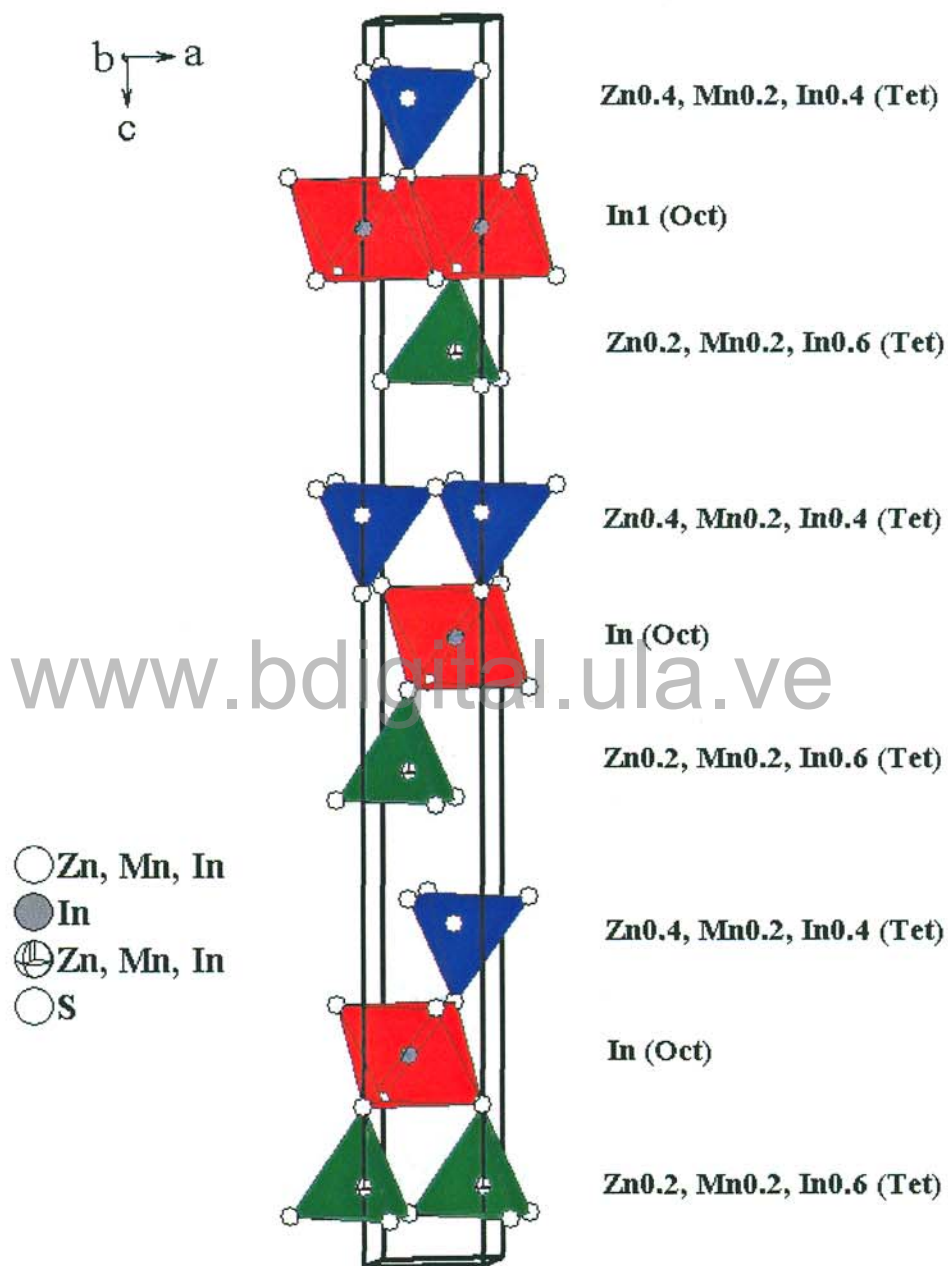


Fig. 9.15: Representación del empaquetamiento atómico de la aleación $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$ utilizando el Modelo IV en el grupo espacial $R3m$.

3 Conclusiones del estudio de difracción de rayos X

- Las muestra de las aleaciones $Zn_{1-x}Mn_xIn_2S_4$ con ($x = 0.2 - 0.4$) mostraron una única fase cristalina romboédrica.
- Las condiciones de reflexión generales ($-h + k + l = 00l = 3n$) para los grupos espaciales $R3m$ (160) y $\bar{R}3m$ (166) se satisfacen en las diferentes aleaciones.
- Los patrones calculados tanto en el grupo espacial $R3m$ como $\bar{R}3m$ sólo se diferencian en la presencia/ausencia del máximo de difracción a 14.3° en 2θ , asignada a la reflexión 006 .
- Los resultados del refinamiento Rietveld para la aleación $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$, se muestra en la Tabla 9.4:

Tabla 9.4: Resultados del refinamiento Rietveld para la aleación $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$

Fórmula molecular	$Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$
$a = b/\text{Å}$	3.875(2)
$c/\text{Å}$	37.208(3)
Grupo Espacial	$R3m(160)$
$V/\text{Å}^3$	483.90(2)
Z	3
T	Ambiente
$\lambda/\text{Å}$	0.4992290
Rwp(%) ^a	9.9
χ^2 ^b	11.21
Número de variables	36
Función de forma de pico	pseudo-Voigt

$$^a Rwp = 100 \left\{ \frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i y_i^2} \right\}^{1/2}$$

$$^b \chi^2 = \left\{ \frac{\sum w_i (y_i - y_{ic})^2}{(N - P + C)} \right\}^2, w_i = 1/y(\text{total}) = 1/y_i + \text{background}$$

N es el número de observaciones contribuyentes

P es el número de parámetros

C es el número de restricciones.

- Los resultados del refinamiento Rietveld para la aleación $Zn_{0.7}Mn_{0.3}In_2S_4$, se muestra en la Tabla 9.5.

- Las diferentes aleaciones cristalizaron en el grupo espacial $R3m$ (160). Se utilizaron diferentes modelos catiónicos, cuyo refinamiento Rietveld convergieron a valores señalados en la Tabla 9.6.
- Las estructuras presentan variaciones locales en su configuración, con la mitad de los átomos de In ocupando sitios con coordinación octaédrica, y el resto de los átomos de In compartiendo posiciones en los sitios tetraédricos junto con los átomos de Mn y Zn en cantidades estequiométricas definidas. La secuencia de capas se define de la siguiente manera:



Tabla 9.5: Resultados del refinamiento Rietveld para la aleación $Zn_{0.7}Mn_{0.3}In_2S_4$

Fórmula molecular	$Zn_{0.7}Mn_{0.3}In_2S_4$
$a = b/\text{Å}$	3.8751(2)
$c/\text{Å}$	37.232(2)
Grupo Espacial	$R3m$ (160)
$V/\text{Å}^3$	484.19(6)
Z	3
T	Ambiente
$\lambda/\text{Å}$	1.54050
Rwp(%) ^a	16.14
χ^2 ^b	5.827
Número de variables	36
Función de forma de pico	pseudo-Voigt

$$^a Rwp = 100 \left\{ \frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i y_i^2} \right\}^{1/2}$$

$$^b \chi^2 = \left\{ \frac{\sum w_i (y_i - y_{ic})^2}{(N - P + C)} \right\}^2, w_i = 1/y(\text{total}) = 1/y_i + \text{background}$$

N es el número de observaciones contribuyentes

P es el número de parámetros

C es el número de restricciones.

- La orientación preferencial debida a la morfología de los cristalitas se observa en los diferentes perfiles.
- Las diferencias observadas en los valores de discrepancia wRp y Rp para las aleaciones $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$ y $Zn_{0.7}Mn_{0.3}In_2S_4$, se deben a la calidad de datos obtenidos entre un Difractómetro de rayos-X convencional y el Difractómetro de

Tabla 9.6: Distribuciones catiónicas para la aleación $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$ en los modelos $R\bar{3}m$ y $R3m$, con sus respectivas figuras de mérito.

Modelo	Átomo	Sitio	x	y	z		Occ.	wR_p (%)	R_p (%)	χ^2					
$R\bar{3}m$															
I	Zn	6c	0	0	0.77	Tetr	0.3	28.5	25.3	92.8					
	Mn						0.2								
	In						0.5								
	In	3a	0	0	0	Oct	1.0								
$R3m$															
I	Zn	3a	0	0	0.40	Tetr	0.6	16.7	14.3	32.0					
	Mn						0.4								
	In						3a				0	0	0.17	Oct	1.0
	In						3a				0	0	0.93	Tetr	1.0
II	Zn	3a	0	0	0.40	Tetr	0.6	11.3	10.1	14.5					
	In						0.4								
	Mn						3a				0	0	0.17	Oct	0.4
	In						3a				0	0	0.93	Tetr	1.0
III	Zn	3a	0	0	0.40	Tetr	0.6	16.5	14.0	31.1					
	In						0.4								
	Mn						3a				0	0	0.17	Oct	0.2
	In						3a				0	0	0.93	Tetr	0.8
IV	Zn	3a	0	0	0.40	Tetr	0.4	9.8	9.1	11.1					
	Mn						0.2								
	In						3a				0	0	0.17	Oct	0.2
	In						3a				0	0	0.93	Tetr	1.0
V	Zn	3a	0	0	0.40	Tetr	0.3	10.9	9.9	13.6					
	Mn						0.2								
	In						3a				0	0	0.17	Oct	0.3
	In						3a				0	0	0.93	Tetr	1.0
VI	Zn	3a	0	0	0.40	Tetr	0.6	14.9	12.4	25.3					
	Mn						0.2								
	In						3a				0	0	0.17	Oct	1.0
	In						3a				0	0	0.93	Tetr	0.2
VII	Zn	3a	0	0	0.40	Tetr	0.4	14.0	12.0	22.3					
	Mn						0.2								
	In						3a				0	0	0.17	Oct	0.6
	In						3a				0	0	0.93	Tetr	0.2

(*) Modelos construidos de Berand & Range 1994 ($R\bar{3}m$) y Lappe *et al.*, 1962 ($R3m$)

alta resolución, utilizando radiación de rayos-X proveniente de una fuente de sincrotrón.

4 Microscopía Electrónica de Transmisión

Las muestras utilizadas presentaron forma de láminas delgadas. Las láminas del orden de 50 nm aproximadamente se obtuvieron separándolas en repetidas oportunidades con cinta adhesiva. Las cintas adhesivas fueron sumergidas en acetona, para logra desprender las láminas y colocarlas en las rejillas de cobre, utilizadas como porta-muestra en el microscopio de transmisión. Las micrografías de difracción de electrones fueron obtenidas en un microscopio electrónico Jeol CX-100. Las imágenes de alta resolución se obtuvieron en un microscopio analítico Jeol-EX4000, en el Instituto de Física de la Universidad Autónoma de México (IFUNAM). Las micrografías de haz convergente fueron tomadas en el microscopio electrónico de transmisión Philips EM 400 de la Universidad de Bristol, Inglaterra.

Todas las micrografías se digitalizaron en una cámara CCD. El estudio cristalográfico se hizo utilizando el programa de cómputo CRISP [50]. La elucidación del arreglo atómico se obtuvo a través del análisis computacional de cálculo para simulación de imágenes de Microscopía de Alta Resolución con el programa de Stadleman [51].

4.1 Difracción de Electrones de Área Selecta

La red recíproca a lo largo de la dirección $[001]$ de las aleaciones $Zn_{0.6}Mn_{0.4}S_4In_2$, $Zn_{0.7}Mn_{0.3}S_4In_2$ y $Zn_{0.8}Mn_{0.2}S_4In_2$ se estudiaron por SAED, y algunas de las micrografías se muestran en las figuras 9.11(a)-(b). La medida de las mismas arrojó para la aleación $Zn_{0.8}Mn_{0.2}S_4In_2$ los parámetro de celda $a = 3.03 \text{ \AA}$ y para la aleación $Zn_{0.6}Mn_{0.4}S_4In_2$, los parámetros de celda $a = 3.06 \text{ \AA}$ y, revelando la configuración romboédrica de la celda unidad. A partir de las micrografías se simularon los patrones de difracción en el grupo espacial R3m, utilizando el programa EMS [51]. El patrón simulado para la composición con Mn ($x = 0.4$) se observa en la figura 9.12.

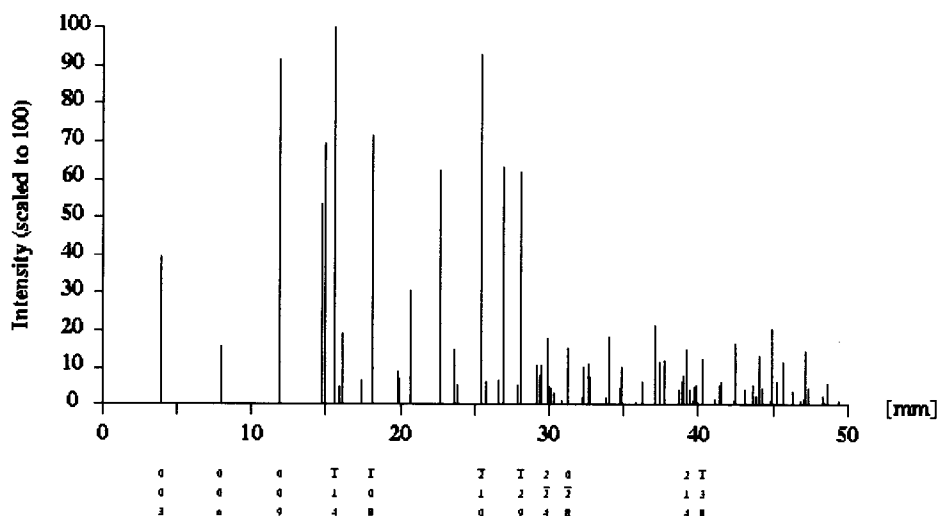


Fig. 9.14: Difractograma simulado a 400 kV, en el grupo espacial $R3m$ para la muestra $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$.

4.3 Estudio estructural para la aleación $Zn_{0.8}Mn_{0.2}In_2S_4$ utilizando HRTEM

En esta sección se presentan los resultados experimentales y la discusión de la estructura cristalina de la aleación $Zn_{0.8}Mn_{0.2}In_2S_4$; la misma no pudo ser estudiada por difracción de rayos X en muestras policristalinas, ya que los datos de difracción fueron insuficientes, debido a la poca cantidad de muestra disponible.

La figura 9.15 muestra una micrografía digitalizada de alta resolución para la aleación $Zn_{0.8}Mn_{0.2}In_2S_4$, tomada a lo largo de la dirección $[001]$, observándose las diferencias en contraste debido a los diferentes espesores (varias láminas) presentes en la muestra seleccionada. El recuadro en la imagen corresponde a la zona uniforme del espécimen donde se aplicó la transformada de Fourier, y se extrajo la información de las fases y amplitudes de los factores de estructura, utilizando el programa computacional CRISP [50].

Una vez que se extrajeron las amplitudes y las fases de los puntos de difracción mostrados en la figura 9.16, se refinó la celda unidad. El programa encontró que todos los picos en la transformada de Fourier, construyen una celda primitiva con $a = 18.5 \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$, para un promedio de seis celdas unidad, como se señala en la figura 9.17.

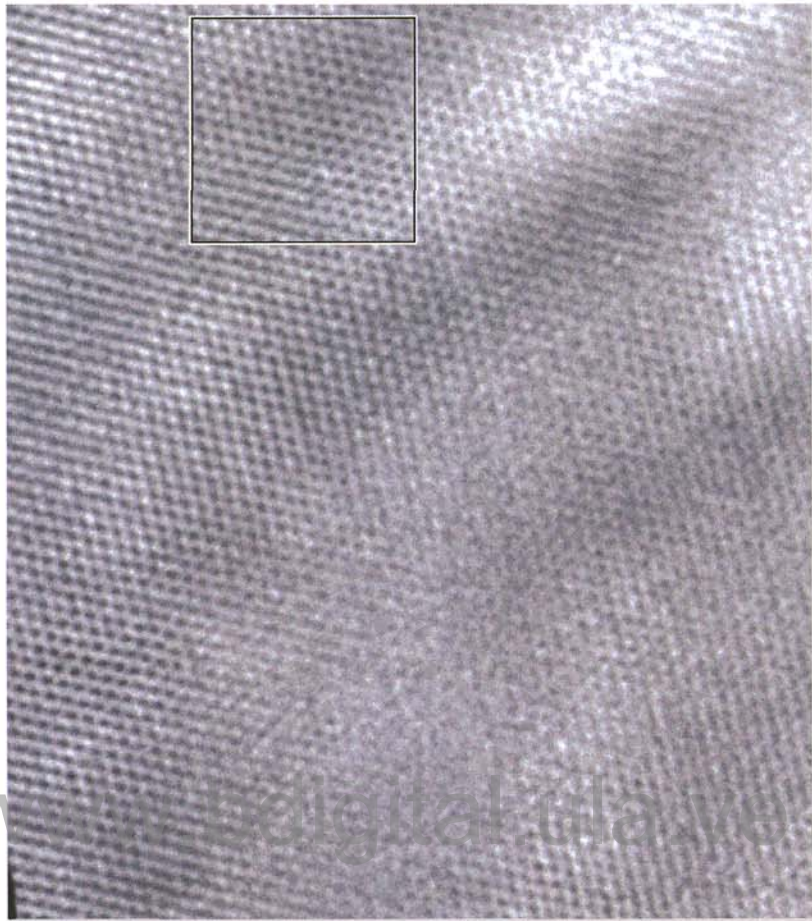


Fig. 9.15: Micrografía de HRTEM para la aleación $Zn_{0.8}Mn_{0.2}In_2S_4$

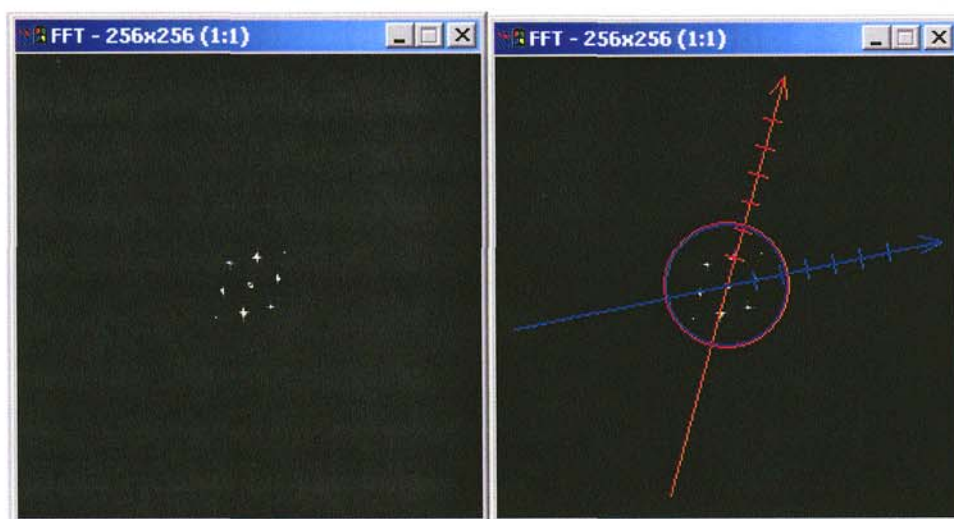


Fig. 9.16: Transformada de Fourier obtenida del HRTEM de la aleación $Zn_{0.8}Mn_{0.2}In_2S_4$ y selección de la celda.

Una vez refinada la celda primitiva, se procedió a refinar el origen cristalográfico de las fases, y determinar la simetría, tal cual se muestra en la figura 9.17.

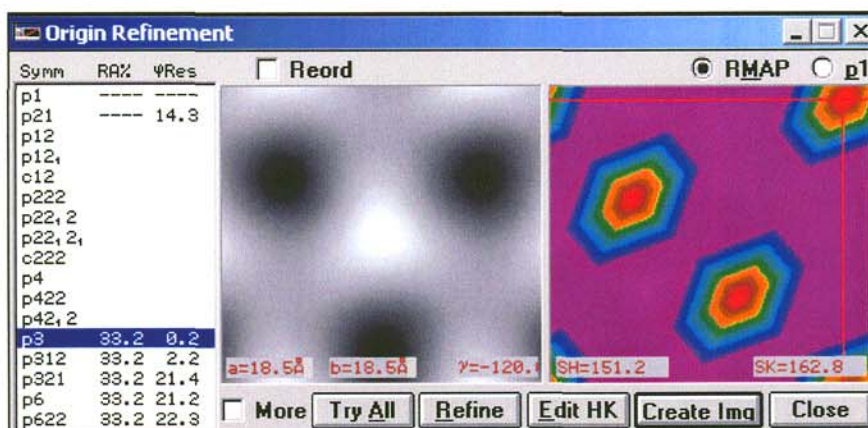


Fig. 9.17: Refinamiento del origen seleccionado para la aleación $Zn_{0.8}Mn_{0.2}In_2S_4$.

En el programa computacional CRISP [50], utilizado para el procesamiento de imágenes de alta resolución, las figuras de méritos correspondiente a la calidad de los datos de las fases utilizadas para determinar la simetría del cristal se calcula a través de la relación:

$$\phi_{res} = \sum_{h,k} \omega(hk0) \phi_{obs}(hk0) - \phi_{sim}(hk0) / \sum_{h,k} \omega(hk0),$$

denominada fase residual, donde la suma es para todos los h, y w(hk0) es el factor pesado. La figura de mérito para las

$$R_{sim} = \sum_{h,k} |F(hk0)| - |F(-hk0)| / \sum_{h,k} |F(hk0)| = RA\%.$$

Para la aleación $Zn_{0.8}Mn_{0.2}In_2S_4$ se encontró que la simetría cristalina se corresponde al grupo plano $p3$, con valores de discrepancia de $R_{simetría} = RA\% = 33.2$. El mapa de potencial residual junto con las coordenadas atómicas se muestra en la figura 9.18.

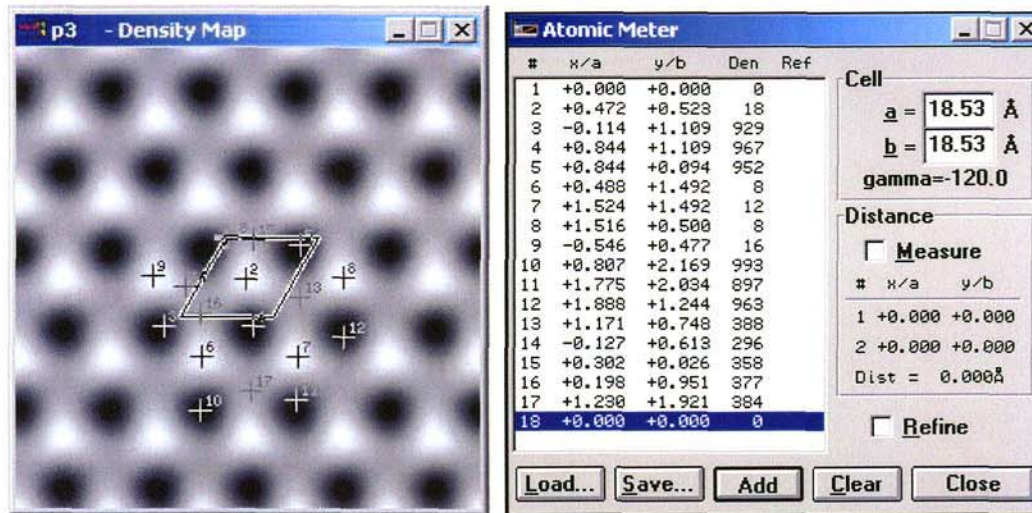


Fig. 9.18: Coordenadas atómicas obtenidas del mapa de potencial para la aleación $Zn_{0.8}Mn_{0.2}In_2S_4$.

4.4 Estudio estructural para la aleación $Zn_{0.7}Mn_{0.3}In_2S_4$ utilizando HRTEM

Para la aleación $Zn_{0.7}Mn_{0.3}In_2S_4$, se analizaron láminas con espesores de 30-60 nm, aproximadamente. La figura 9.19 muestra una micrografía que corresponde a la proyección de la estructura a lo largo de la dirección $[001]$.

www.bdigital.ula.ve



Fig. 9.19: Micrografía HRTEM para la aleación $Zn_{0.7}Mn_{0.3}In_2S_4$, a lo largo c .

De la zona remarcada en la micrografía mostrada en la figura 9.19 se extrajeron las amplitudes y las fases de los puntos de difracción, éstos se muestran en la figura 9.20. Una vez seleccionada la transformada de Fourier se refinó la celda.

El análisis de la simetría puntual en el plano ab , sugiere que el parámetro de celda es $a = b = 12.5 \text{ \AA}$. La selección con excelentes valores de discrepancia $R_{\text{simetría}} = \text{RA}\% = 61.6$, y $\phi_{\text{residual}} = 0.1$.

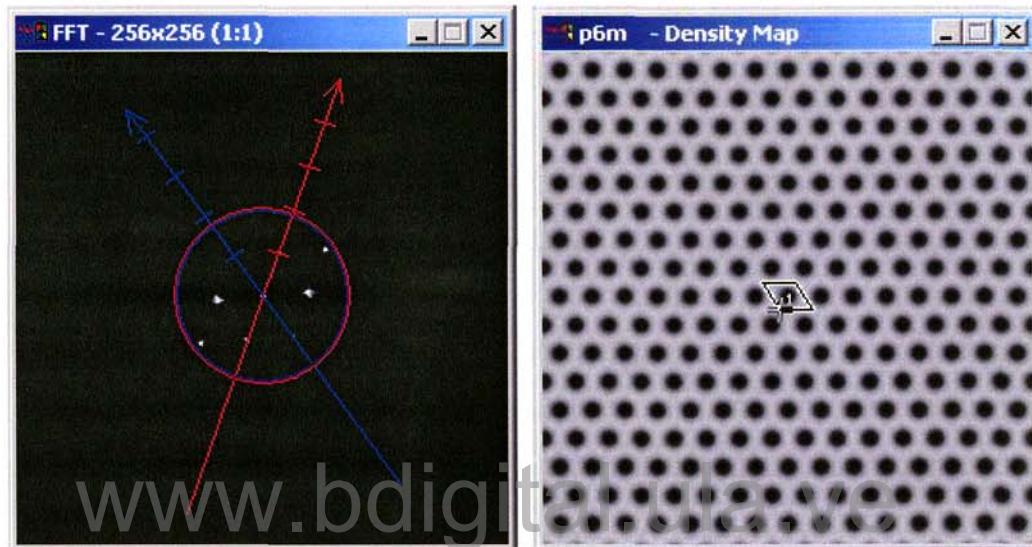


Fig. 9.20: Refinamiento de la celda obtenida de la imagen de HRTEM para la aleación $\text{Zn}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{In}_2\text{S}_4$ y mapa de potencial cristalino.

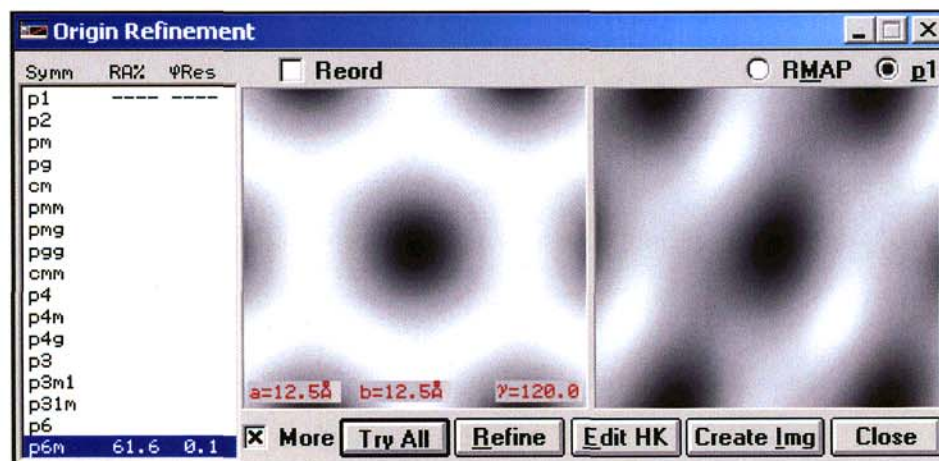


Fig. 9.21: Refinamiento del origen seleccionado para la aleación $\text{Zn}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{In}_2\text{S}_4$.

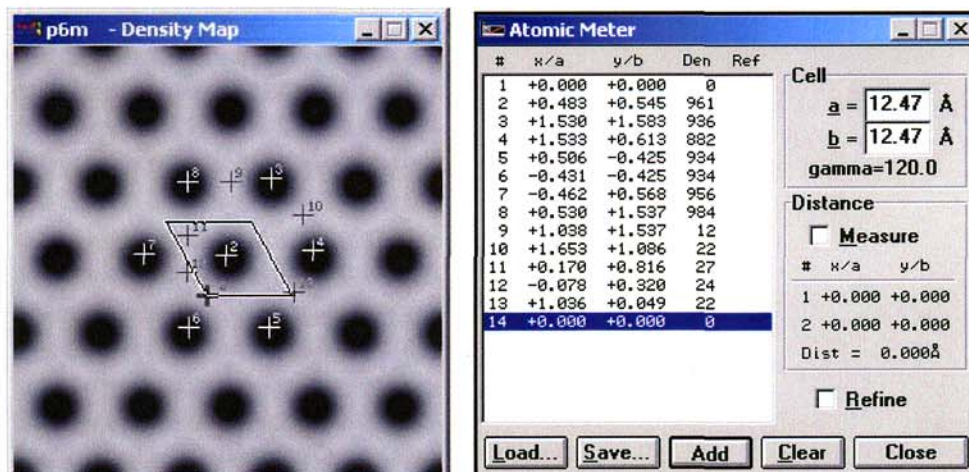


Fig. 9.22: Coordenadas atómicas obtenidas del mapa de potencial para la aleación $Zn_{0.7}Mn_{0.3}In_2S_4$

4.5 Estudio estructural para la $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$ utilizando HRTEM

La imagen digitalizada de una muestra laminar uniforme de la aleación $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$ se muestra en la figura 9.23. La zona marcada por el recuadro se procesó utilizando el programa CRISP [50]. La transformada de Fourier de esta zona se muestra en la figura 9.24.



Fig. 9.23: HRTEM de la aleación $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$. La zona seleccionada para el estudio se muestra en el recuadro.

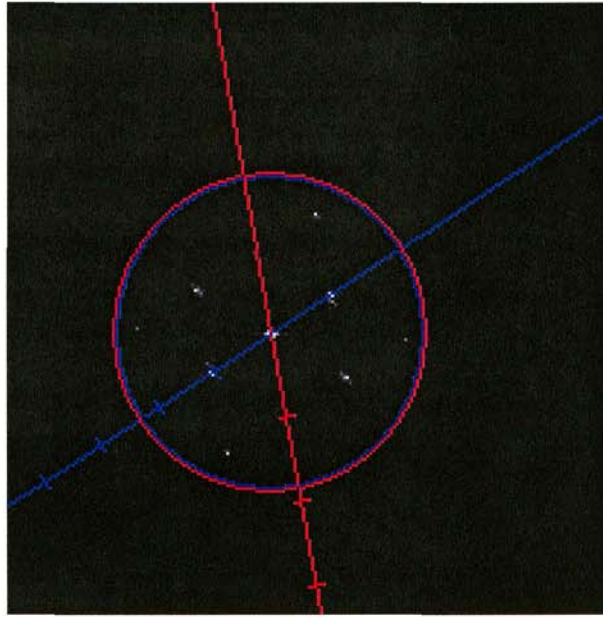


Fig. 9.24: Transformada de Fourier obtenida de la imagen de HRTEM para la aleación $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$ con su respectiva selección de celda.

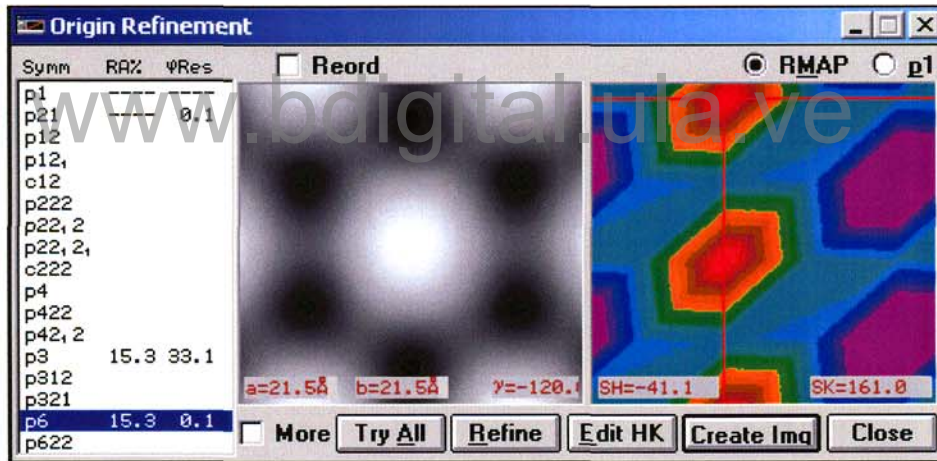


Fig. 9.25: Refinamiento del origen a partir del mapa de densidad electrónica para la aleación $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$

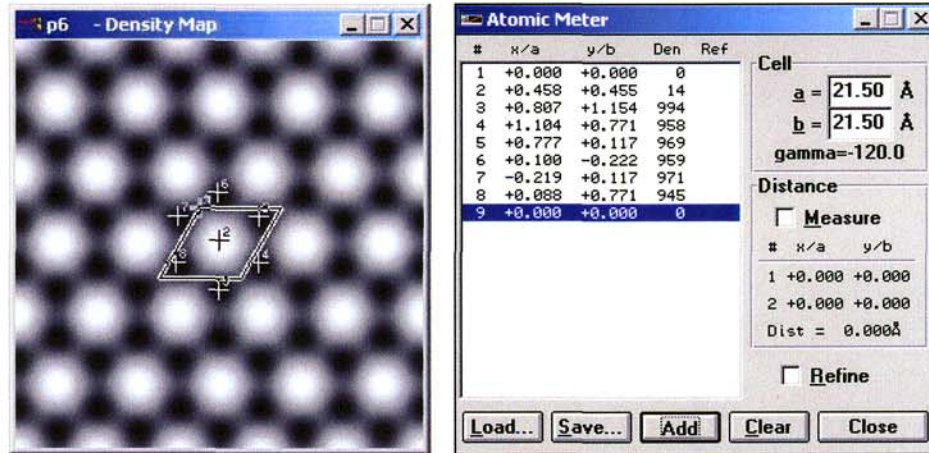


Fig. 9.26: Coordenadas atómicas para la aleación $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{In}_2\text{S}_4$ obtenidas del mapa de potencial cristalino.

Del análisis realizado se resume que la simetría que muestra en el mapa de potencial cristalino se corresponde con el grupo plano $p6$, y parámetros $a = b = 21.5 \text{ \AA}$, y excelentes valores de discrepancia $R_{\text{simetría}} = \text{RA}\% = 15.3$, y $\phi_{\text{residual}} = 0.1$.

Se encontró que las diferentes aleaciones estudiadas para la aleación $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{S}_4$, con ($x = 0.2, 0.3, 0.4$), mostraron configuración romboédrica, con la presencia de ejes ternarios, tanto en las micrografías de alta resolución como en los patrones de difracción de área selecta. La simulación de imágenes de alta resolución se realizó con el programa de cómputo EMS [51], teniendo en cuenta el espesor de la muestra y el desenfoco de la lente objetiva. Las imágenes de alta resolución simuladas se muestran en la figura 9.27.

Las figuras 9.28 y 9.29(a)-(b), muestran el empaquetamiento atómico correspondiente a la aleación $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{In}_2\text{S}_4$, donde las posiciones de los átomos de S se señalan en color azul, las posiciones octaédricas ocupadas por los átomos de In en color rojo y las posiciones tetraédricas ocupadas por In, Mn y Zn se muestran en color amarillo o verde. Estas simulaciones se realizaron utilizando el programa EMS [51].

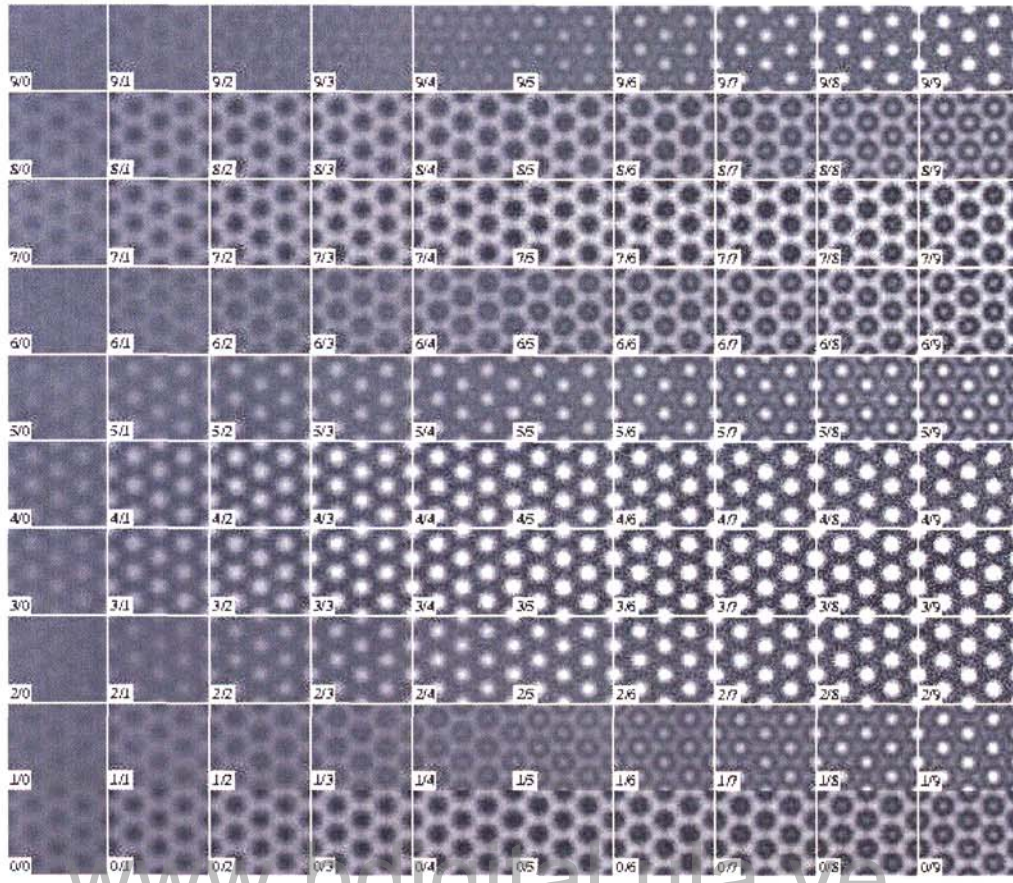


Fig. 9.27: Simulación de imágenes de alta resolución para la aleación $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$, $z/0$ a $z/9 = 0.30$ nm en pasos de 0.40 nm de espesor, $0/*$ a $9/* = 50.0$ nm en pasos de 6.0 nm de desenfoque.

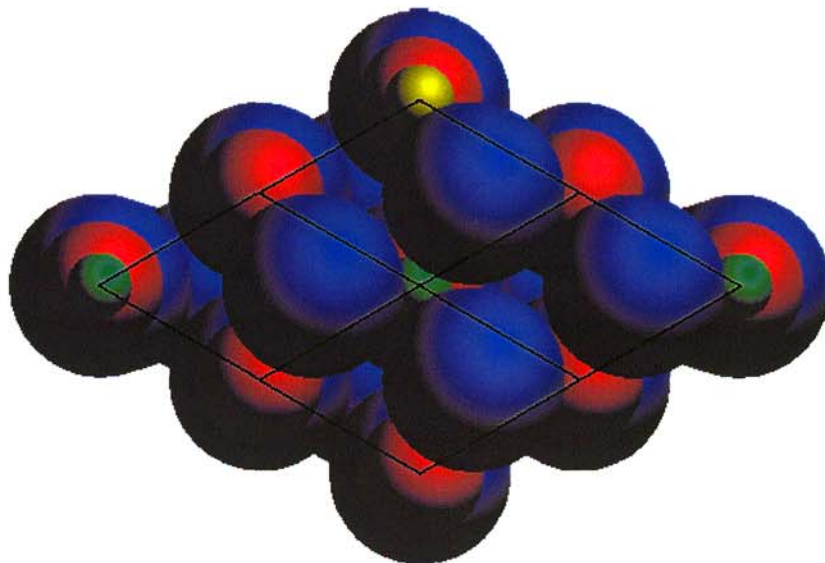


Fig. 9.28: Empaquetamiento atómico de la aleación $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$, (S: azul, In: rojo, InMnZn: verde o amarillo) a lo largo de la dirección $[001]$.

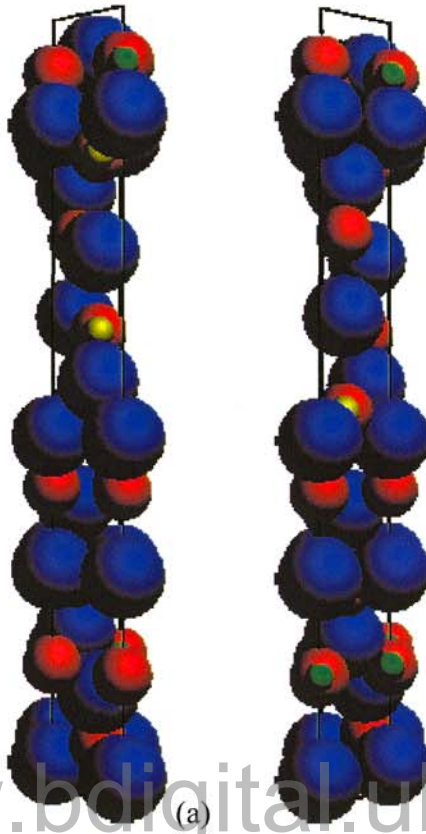


Fig. 9.29(a)-(b): Vista del empaquetamiento atómico a través de la dirección $[010]$ y $[100]$ respectivamente.

La simulación de imágenes de alta resolución para la aleación $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$, mostró el excelente acuerdo entre las imágenes experimentales y las calculadas por los diferentes programas de cómputo utilizados en el análisis estructural de las imágenes obtenidas por Microscopía de Alta Resolución.

Hasta ahora, el estudio estructural realizado por Microscopía Electrónica de Transmisión en los modos de Difracción de Área Selecta y Alta Resolución mostró que el grupo puntual es $3m$, el cual corresponde a un empaquetamiento romboédrico. De igual manera el estudio de difracción de rayos X para muestras policristalinas reveló que el grupo espacial para las aleaciones estudiadas es $R3m$, sin embargo, debido al problema de orientación preferencial de algunas de las reflexiones de bajo ángulo y a los alto valores de discrepancia en la convergencia de los refinamientos por mínimos cuadrados, en todas las muestras

estudiadas, se hizo necesario realizar un estudio donde las regiones analizadas fuesen del orden de unos pocos nanómetros, utilizando la técnica de Difracción de Electrones de Haz Convergente.

4.6 Resultados y discusión de los estudios de difracción de electrones de haz convergente

Las micrografías de CBED se registraron en un microscopio electrónico de doble inclinación, Philips EM 430, con filamento de W sometido a potenciales de aceleración hasta 300 kV. Las figuras 9.30-33 muestran las diferentes micrografías con sus respectivas imágenes simuladas para la aleación $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$ a diferentes potenciales de aceleración (150-250 kV) y ángulos de apertura grande, a lo largo de la dirección $[001]$. El estudio de las reflexiones de la zona de Laue de orden cero (ZOLZ) se muestra en las figuras 9.30-31. La Tabla 9.1 muestra sus posibles simetrías de ejes de zona de las micrografías CBED en la dirección $[001]$, para la aleación $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$. El análisis de las micrografías revela la presencia de simetría de rotación de orden tres y un plano especular m , correspondiente al grupo de difracción $3m$. Esto determina que el grupo puntual es el $3m$.

La simetría $3m$ encontrada se ajusta a los resultados obtenidos por difracción de rayos X, y establece claramente la pérdida del centro de inversión observado en el patrón de difracción de haz convergente para el ternario padre $ZnIn_2S_4$, presentado en el estudio realizado por López-Rivera y colaboradores [8], y examinado en el capítulo 1 de este trabajo.

Tabla 9.1: Simetría de eje de zona para la dirección $[001]$ derivados de los estudios de Buxton *et al.* [42], para los grupos puntuales $\bar{3}m$, $3m$ y 32 .

Grupo Puntual	$[001]$
$\bar{3}m$	$6mm_R$
$3m$	$3m$
32	$3m_R$

Además, en ninguna de las micrografías se observan líneas de extinción dinámicas o líneas de Gjønnes-Moodie (G-M), quedando descartado cualquier elemento de simetría traslacional presente en las muestras estudiadas.

A medida que se aumentó el ángulo de convergencia y el potencial de aceleración en las diferentes micrografías mostradas se obtuvo información de los niveles superiores de la red recíproca, observándose zonas de Laue de órdenes superiores (HOLZ) y líneas de Kikuchi; todas ellas corroboran la presencia del grupo puntual $3m$.

En los discos difractados se aprecia en algunos casos rompimientos parciales de la simetría. Esto se debe a la dispersión dinámica de los electrones en los correspondientes planos cristalinos.

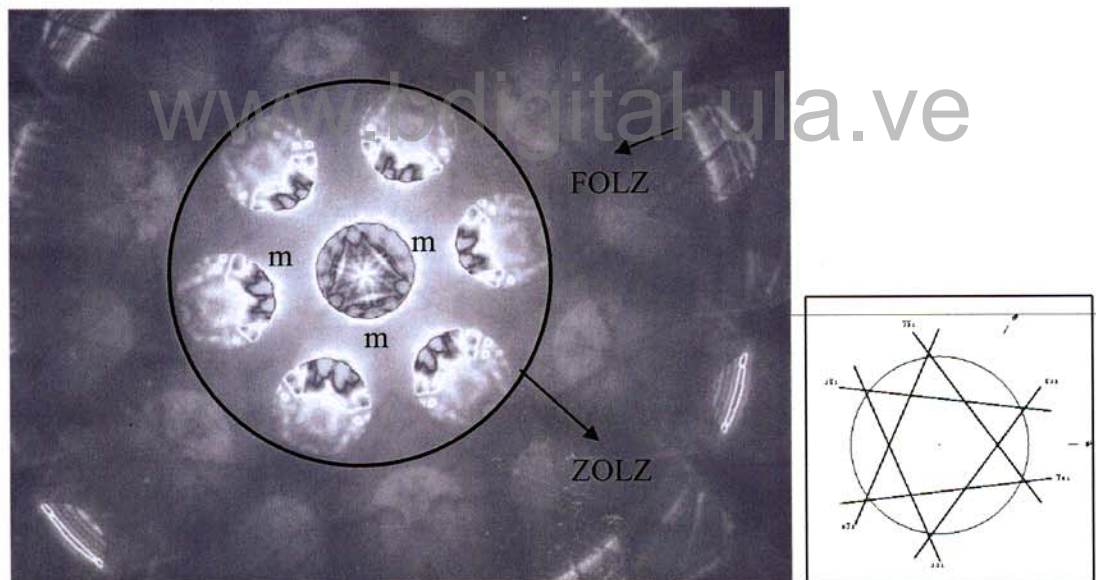


Fig. 9.30: CBED para la aleación $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$ a 150 kV. La simulación de la imagen se muestra en el recuadro a la derecha.

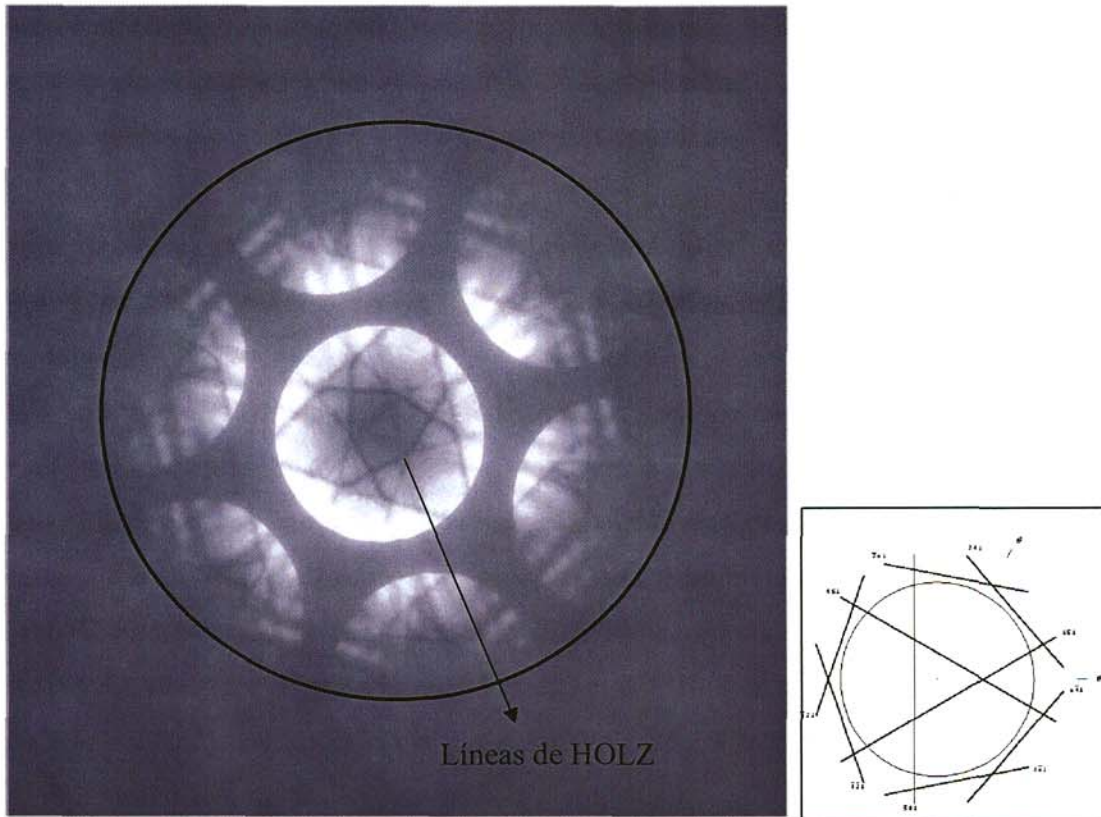


Fig. 9.31: CBED para la aleación $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$ a 200 kV. La simulación de la imagen se muestra en el recuadro a la derecha.

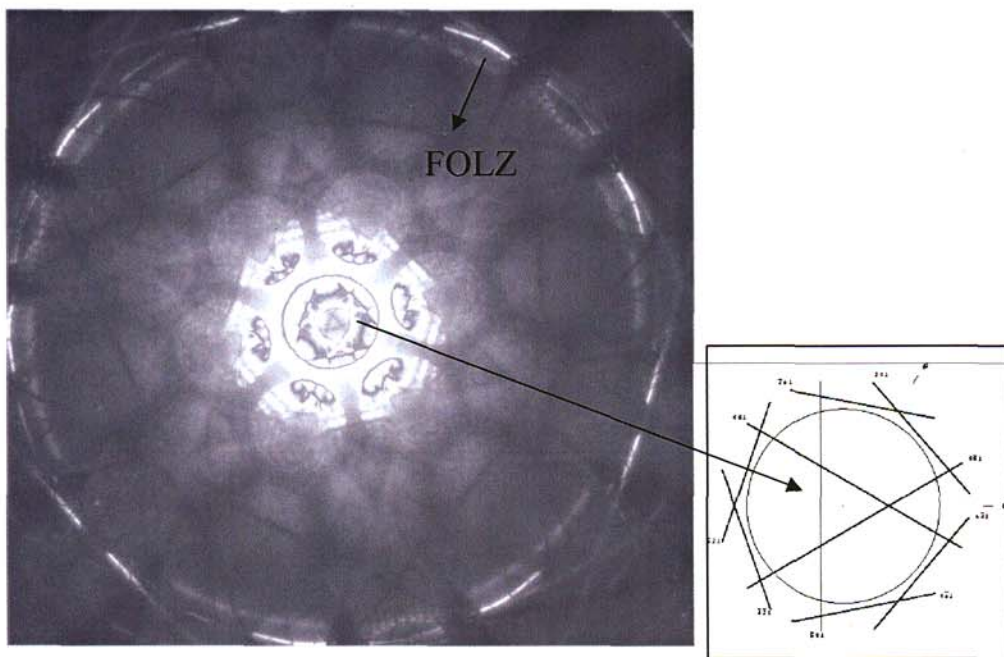


Fig. 9.32: CBED para la aleación $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$ a 200 kV. La simulación de la imagen se muestra en el recuadro a la derecha.

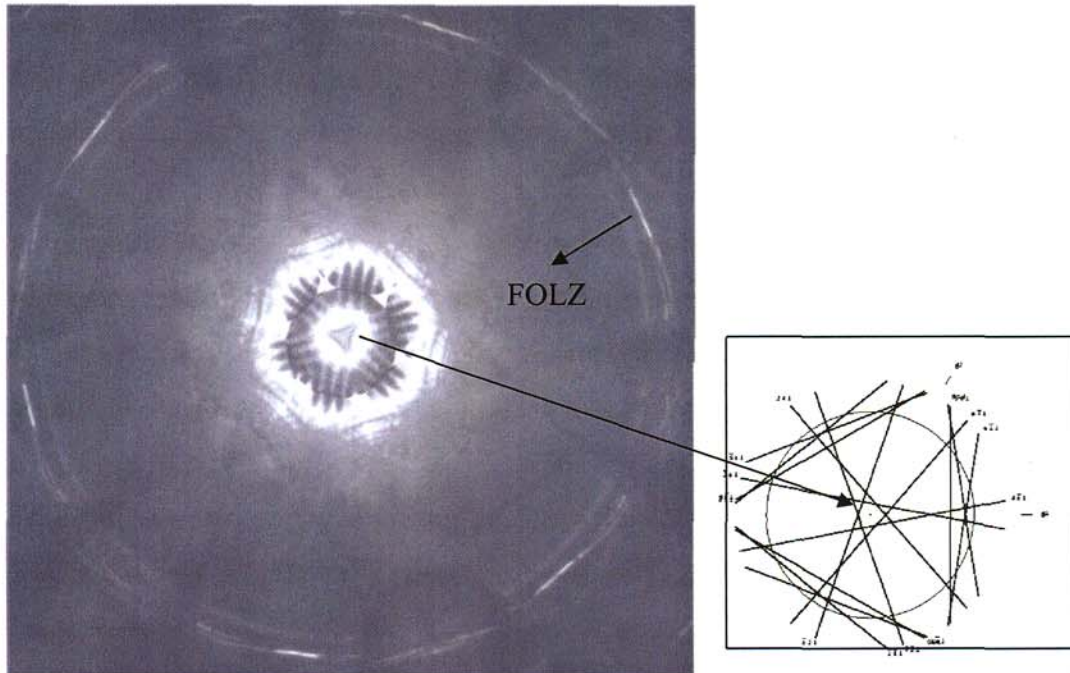


Fig. 9.33: CBED para la aleación $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$ a 250 kV. La simulación de la imagen se muestra en el recuadro a la derecha.

www.bdigital.ula.ve

5 Conclusiones de los estudios de Microscopía Electrónica de Transmisión

- Todas las micrografías analizadas mostraron ser imágenes de alta resolución en el modo de imágenes de estructura. Los resultados obtenidos de Microscopía de alta resolución, para las tres aleaciones $Zn_{0.8}Mn_{0.2}In_2S_4$, $Zn_{0.7}Mn_{0.3}In_2S_4$, y $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$, ratificaron el empaquetamiento romboedral y permitieron el refinamiento de los parámetros de celda a través de mapas de potencial cristalino a lo largo de la dirección $[001]$., con los parámetros de celda $a = b$ variando desde 3.04 hasta 3.07 Å, dependiendo de la cantidad de manganeso presente.
- El grupo espacial se asignó de manera concluyente mediante el uso de Difracción de electrones Haz Convergente. El análisis de las micrografías confirmó la existencia de un eje ternario y un plano especular y simetría $3m$, solo compatible con la simetría espacial $R3m$.

- Los estudios de alta resolución confirmaron que el material es cristalino. Se observó que a medida que la concentración de Mn aumenta el número de defectos cristalinos, tales como fallas de apilamiento, dislocaciones y politipismo, se incrementó de manera proporcional. La figura 9.34, muestra una micrografía para la aleación $Zn_{0.8}Mn_{0.2}In_2S_4$; en el recuadro se observa un alto grado de cristalinidad, y las dislocaciones, localizadas en áreas más reducidas, se señalan con una flecha.



Fig. 9.34: Micrografía de HRTEM para la aleación $Zn_{0.8}Mn_{0.2}In_2S_4$, mostrado en el recuadro alto grado de cristalinidad y la aparición de dislocaciones señaladas con una flecha.

- La figura 9.35, muestra una micrografía para la aleación $Zn_{0.7}Mn_{0.3}In_2S_4$, en la cual se observan dislocaciones señaladas con una flecha, que bien pudieran ser del tipo

señalado en el esquema insertado para apilamientos del tipo abca. Este tipo de defecto implica la inserción de un nuevo plano de átomos que modifica las secuencias de apilamiento abca.



Fig. 9.35: Micrografía de HRTEM para la aleación $Zn_{0.7}Mn_{0.3}In_2S_4$, la presencia de dislocaciones señaladas con una flecha, de acuerdo al tipo señalado en el recuadro de la izquierda, y que posiblemente corresponda a fallas de apilamiento abca.

- De igual manera se observó el efecto de politipismo en todas las aleaciones cuaternarias estudiadas. Se evidenció la existencia de politipos, tanto en imágenes de HRTEM como en patrones de difracción.
- La figura 9.36, muestra una micrografía para la aleación $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$, en la cual se observa un marcado grado de fallas de apilamiento. Igualmente se señala el patrón de difracción (transformada de Fourier) típicos de este tipo de defectos cristalinos para estos de materiales, y el diagrama de los bordes de dislocación

presentes en un número significativo en esta porción de la muestra. En el recuadro superior izquierdo se muestra el patrón de difracción obtenido a través de la transformada de Fourier, señalando el espaciamiento interplanar propio de este tipo de defectos cristalinos. Esta transformada de Fourier contrasta con la mostrada en la figura 9.24 correspondiente a una zona ordenada, en presencia de línea casi continua de reflexiones a lo largo de la diagonal principal del hexágono.

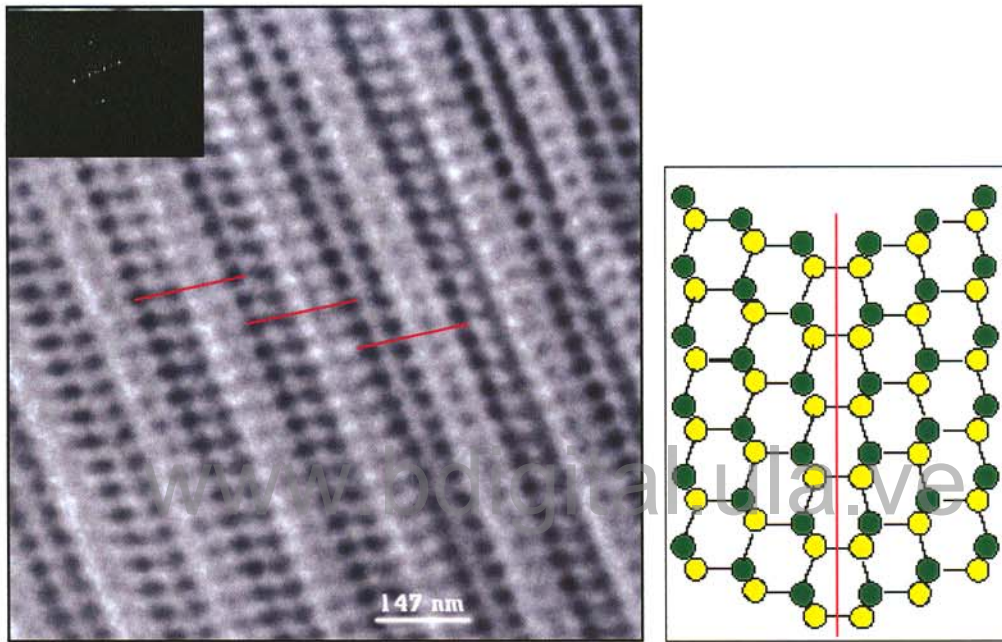


Fig. 9.36: Micrografía de HRTEM para la aleación $Zn_{0.6}Mn_{0.4}In_2S_4$, mostrando en el recuadro izquierdo el patrón de difracción, y en el lado derecho un diagrama de la posible presencia de bordes de dislocaciones.

Finalmente, se recomienda el estudio detallado de estos defectos cristalinos en un trabajo a futuro que incluya el análisis de otras direcciones cristalográficas, que permitan la clasificación y cuantificación de los mismos.

REFERENCIAS

1. S. I. Radautsan, F. G. Donika, G. A. Kyosse & I. G. Mustya (1970). *Phys. Stat. Sol.*, **37**, K123.
2. J. A. Kolomiros, A. N. Anagnostopoulos & J. Spyridelis (1987). *J. Mater. Res. Bull.*, **22**, 1307.
3. M. Wakaki & A. Ogawt (1983). *Nuovo Cimento D*, **2**, 1809.
4. H. D. Lutz & M Jun (1989). *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **579**, 57.
5. J. L. Atwood, J. E. Davies, & D. D. Macnicold (1984), Inclusion Compounds, I, II, III, Academic Press, New York.
6. F. Lappe, A. Niggli, R. Nitsche & J. G. White (1962). *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **117**, 146.
7. N. Berand, & K. J. Range (1994). *J. Alloys Comp.*, **205**, 295.
8. S.A. López, A.J. Mora, D. Acosta-Najarro, A.V. Rivera, & R. Ávila-Godoy (2001), *Semicond. Sci. Technol.*, **16**, 367. F. Lappe, A. Ingle, R. Nitsche, and J.G. White (1962). *Z. Kristallogr.*, **117**, 146.
9. S. A. López-Rivera, L. Martínez, W. Giriat & Fernando Medina (1995). *Smicon. Sci, Technol.*, **10**, 645.
10. D. Fiorani, L. Gastaldi & S. Viticoli (1983). *Solid State Communications*, **48**, 10, 865.
11. V. Sagredo, L. Betancourt, M. Chourio, G. Attolini & C. Pelosi (1993). *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 32-3, 391
12. E. M. Roque-Infante (1996). *Tesis de Grado*, Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela.
13. B. Fontal, S.A. López-Rivera, L. Martínez, & W. Giriat (1996). *Semicond. Sci. Technol.*, **11**, 1056.
14. C. Pineda, J. M. Martín, & S.A. López-Rivera (1998). *Rev. Mex. Fis.*, **44**, 3, 224.
15. A. Tatsi, D. Lampakis, E. Liarokapis, S. A. López & L. Martínez (2002). *High Pressure Research*, **22**, 89.

16. S. A. López-Rivera, L. Martínez, B. Fontal, W. Giriat & F. Medina (1995). *Semicond.. Sci. Technol.*, **10**, 645.
17. C. Sombuthawee, S. B. Bonsall & F. A. Hummel (1978). *Journal of Solid State Chemistry*, **25**, 391.
18. Dollase, W. A. (1986). *J. Appl. Cryst.*, **19**, 267-272
19. March, A. (1932). *Z. Kristallogr.*, **81**, 285-297
20. Bunge. *Texture Analysis in Materials Science*. (1982)
21. T. T. Sabine, R. B. Von Dreele & J.E. Jorgensen (1988). *Acta Cryst.*, **A44**, 374.
22. L. W. Finger, D. E. Cox & A.P. Jephcoat (1994). *J. Appl. Crystallogr.*, **27**, 892.
23. B. van Laar & W. B. Yelon (1984). *J. Appl. Crystallogr.*, **17**, 47.
24. H. P. Klug & L. E. Alexander (1974). *X-ray diffraction procedure for polycrystalline and amorphous material*, 2nd. Ed. New York: Jhon Wiley.
25. G. Will, W. Parrish & T. C. Haung (1983). *J. Appl. Crystallogr.*, **16**, 611.
26. H. M. Rietveld (1967). *Acta Cryst.*, **22**, 151.
27. R. A. Young, R. E. MacKie & R. B. von Dreele (1977). *J. Appl. Crystallogr.*, **10**, 262.
28. A. Albinati & B. T. Willis (1982). *J. Appl. Crystallogr.*, **15**, 361.
29. P. Thompson, D. E. Cox & J. B. Hastings (1984). *J. Appl. Crystallogr.*, **20**, 79.
30. J. B. Hastings, W. Thomlinson & D.E. Cox (1984). *J. Appl. Crystallogr.*, **17**, 85.
31. W. C. Hamilton (1957). *Acta Cryst.*, **10**, 629.
32. R. A. Young & D. B. Wiles (1982). *J. Appl. Crystallogr.*, **15**, 430.
33. G. S. Smith, Q. C. Jhonson, D.E. Cox, R.L. Synder, D.K.Smith & A. Zalkin (1987). *Adv. X-ray Anal.*, **30**, 383.
34. S. Ikeda & J. M Carpenter (1985). *Nucl. Instrum. Methods*, **A239**, 536.
35. G. K. Wertheim, M. A. Butler, K.W. Wert & D.N.E. Buchanan (1974). *Rev. Scient. Instrum.*, **45**, 1369.
36. R. J. Hill & H. D. Flack (1987). *J. Appl. Crystallogr.*, **20**, 356.
37. Yu. G. Andreev (1994). *J. Appl. Crystallogr.*, **27**, 288.
38. W. Kossel, & G. Möllenstedt (1939). *Ann. der Phys.* **36**, 113.
39. J. W. Steeds (1981). *Quantitative Microanalysis with High Spatial Resolution* (eds. G. W. Lorimer, M.H. Jacobs, & P. Doig), p.210. The Metals Society, London.

40. P. Goodman (1975). *Acta Cryst.* A31, 804.
41. J. W. Steeds (1979) Introduction to Analytical Electron Microscopy, 387, ed. J.J. Hren, J. I. Goldstein and D.C. Joy, Pub. Plenum Press, New York.
42. B.F. Buxton, J.A. Eades, J.W.Steeds & G.M.Rackham (1976). *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **281**, 181.
43. J.W. Steeds, J.R. Baker & R.Vicent (1982). Proc. 10th International Congress on Electron Microscopy **1**, 623, Pub. Deutsche Gesellschaft für Electronmickroskopie.
44. J. Gjønnes & A. F. Moodie (1965). *Acta Cryst.* **A24**, 339.
45. W. Giriat (1985). *Phys. Status Solidi b* **132**, K131.
46. D. Louer & A. Boultif (1992). DICVOL91-version PC. Laboratoire de Cristalochimie Universite de Rennes I. France.
47. W. Krans & G. Nolze (1999). PowderCell for Windows, version 2.3, Federal Institute of Materials Research and Testing, Germany.
48. A. D. Michell, C. R. Hubbard, & J. K. Stalick (1981). NBS*AIDS80: A Fortran Program for Cristallographic Data Evaluation, National Bureau of Standars (USA), Tech. Note 1141.
49. R. B. Von Dreele & A. C. Larson, 2001; General Structure Analysis System (GSAS): A Program for the Refinement of the Crystal Structures from X-ray powder diffraction for Rietveld Methods.
50. S. Hovmöller (1992). *Ultramicroscopy*, **41**, 121.
51. P. Stadelmann: EMS on line: <http://cimesg1.epfl.ch/CIOL/ems.html>