

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA
Y ELECTRICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



ANALISIS MICROESTRUCTURAL DE CERAMICOS
UTILIZANDO MICROSCOPIA DE FUERZA ATOMICA

PRESENTA:

ENRIQUE MANUEL LOPEZ CUELLAR

TESIS

EN OPCION AL GRADO DE MAESTRO EN
CIENCIAS DE LA INGENIERIA MECANICA
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

MAYO DE 1998

TM

Z5853

.M2

FIME

1998

L6

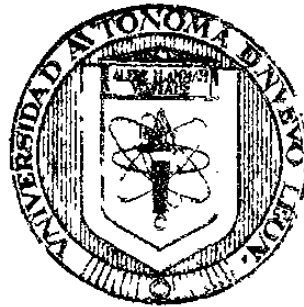


1020123000

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA
Y ELECTRICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



ANALISIS MICROESTRUCTURAL DE CERAMICOS
UTILIZANDO MICROSCOPIA DE FUERZA ATOMICA

PRESENTA:

ENRIQUE MANUEL LOPEZ CUÉLLAR

T E S I S

EN OPCION AL GRADO DE MAESTRO EN
CIENCIAS DE LA INGENIERIA MECANICA
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

MAYO DE 1998

0119-19960

TM
Z5853
.M2
FIME
1998
L6

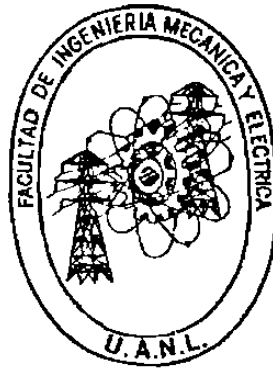


FONDO
TESIS
071096

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



**ANALISIS MICROESTRUCTURAL DE CERAMICOS UTILIZANDO
MICROSCOPIA DE FUERZA ATOMICA**

PRESENTA:

ENRIQUE MANUEL LOPEZ CUELLAR

TESIS

**EN OPCION AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA
MECANICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

CD. UNIVERSITARIA

MAYO DE 1998

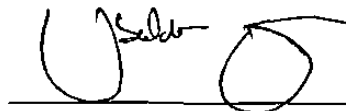


**FONDO
TESIS**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “Análisis Microestructural de Cerámicos Utilizando Microscopía de Fuerza Atómica” realizada por el Ing. Enrique Manuel López Cuéllar sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales.

El comité de tesis



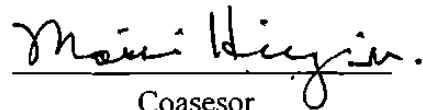
Asesor

Dr. Ubaldo Ortiz Méndez



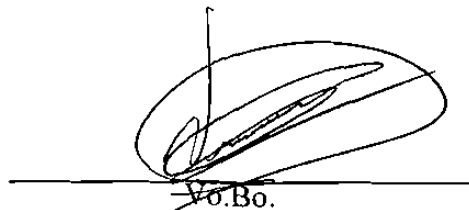
Coasesor

Dr. Carlos A. Guerrero Salazar



Coasesor

Dr. Moisés Hinojosa Rivera



V.B.

M.C. Robero Villarreal Garza
División de Estudios de Postgrado

San Nicolás de los Garza, N.L., Mayo de 1998.

DEDICATORIA

A DIOS

Por guiarme hasta este punto de mi vida y brindare todas estas oportunidades

A MIS PADRES

Idolina y Manuel, por todo su apoyo que me han dado y por deberles todo lo que soy

A MIS HERMANOS

Nelda y Mario, por todos los momentos buenos y malos que hemos pasado

A LIDIA

Quien ha sido mi fuerza e inspiración

A toda mi familia y personas que me han ofrecido su amor y amistad desinteresadamente.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado para la realización de mis estudios.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica y al Doctorado en Ingeniería de Materiales, ya que les debo toda mi formación académica.

Al Dr. Ubaldo Ortiz por aceptar guiarme en esta labor de mi tesis, por sus consejos y apoyo.

Al Dr. Moisés Hinojosa por sus enseñanzas, paciencia y amistad brindada durante mi estancia en el DIMAT.

Al Dr. Carlos Guerreo por sus observaciones y consejos para la elaboración de este trabajo.

Al Dr. Juan Aguilar Garib por haberme brindado sus conocimientos y su apoyo.

Al Dr. Alberto Pérez, Dr. Rafael Colás y la Dra. Patricia Rodríguez por haberme dado su apoyo durante mi etapa de estudiante en programa.

A Zarel, Omar Garza y Edgar, por su participación directa en la elaboración de esta tesis.

Al CIDEMAC de la FCQ por prestarme sus instalaciones para realizar pruebas.

A Park Scientific por la información confidencial brindada.

A mis compañeros de generación Javier, Víctor, Javier (químico), al Yescas, Memo y Chava, por los ratos buenos que pasamos.

A Chuy, Francisco, Toño y todos mis compañeros del DIMAT por su amistad.

INDICE

DEDICATORIA		i
AGRADECIMIENTOS		ii
RESUMEN		1
Capítulo 1	Introducción	3
Capítulo 2	Cristales y defectos superficiales	
	2.1 Definición de cristal	5
	2.2 Superficie y defectos superficiales	7
Capítulo 3	Fluorita	
	3.1 Características generales	9
	3.2 Análisis del plano (001) de la fluorita	12
	3.3 Clivaje y análisis del plano (121) de la fluorita	16
Capítulo 4	Técnicas de experimentación	
	4.1 Historia del Microscopio de Fuerza Atómica	19
	4.2 Principio de la microscopía de fuerza atómica	21
	4.3 Microscopía de fuerza atómica en el modo de contacto	23
	4.4 Microscopía de fuerza atómica en el modo de no-contacto o de cantilevers vibrantes	26
	4.5 Cantilevers y puntas	31
	4.6 Difracción de rayos-x	34
Capítulo 5	Experimentación	
	5.1 Equipo experimental	35
	5.6 Materia prima	37
	5.3 Prueba de ruido	39

Capítulo 6	Resultados y análisis	
6.1	Superficie del plano (001) de CaF_2	42
6.2	Superficie del plano (112) de CaF_2	46
6.3	Caracterización de superficies mediante curvas de fuerza contra distancia	50
Capítulo 7	Conclusiones y recomendaciones	53
	Referencias Bibliográficas	55
	Lista de figuras	57

RESUMEN

El trabajo presentado es la caracterización a escala atómica de la superficie clivada (112) y no clivada (001) de fluorita (CaF_2) mediante imágenes obtenidas por microscopía de fuerza atómica.

En el estudio, primero se presentan las características generales del mineral, el clivaje de los planos del cristal así como los usos prácticos de la fluorita en la industria. Posteriormente se explican los tipos o modos de microscopía de fuerza atómica que existen, el principio de la técnica y sus aplicaciones en la caracterización de la superficie de los materiales. Después se analiza el arreglo geométrico de los iones y las diferencias en la estructura de la superficie de las muestras con respecto a la estructura cristalina del material en su interior. Para lo anterior se utilizaron dos técnicas de caracterización, microscopía de fuerza atómica y difracción de rayos-x. La última fue usada para conocer si el cristal de fluorita utilizado no poseía alguna otra fase, y por lo tanto asegurarnos de que sería la fluorita la que estaríamos caracterizando y no algún otro material en la superficie. Además, a partir de la estructura de la celda unitaria encontrada mediante la difracción, se estima de forma teórica la geometría en la superficie, considerando que la estructura en el interior del material hasta la superficie es la misma. Se usa para representar lo anterior el modelo iónico de esferas con radio constante.

Utilizando microscopía de fuerza atómica se obtienen las curvas de fuerza contra distancia para cada una de las superficies, con el propósito de identificar los planos que se analizan en este trabajo. Finalmente, se analizan las imágenes a escala atómica

obtenidas en aire con el microscopio de fuerza atómica, presentando los perfiles topográficos de las zonas de interés. Los resultados experimentales se comparan con los estimados, además, se presentan las condiciones de barrido a las que es posible obtener imágenes nítidas a diferentes magnificaciones para la fluorita.

Lo anterior prueba, una vez más, el poder del microscopio de fuerza atómica para la caracterización de la topografía de la superficie de los materiales a escalas nanométricas y que existe un amplio campo de estudio para poder entender aún más las propiedades químicas y físicas de los materiales.

Capítulo 1

Introducción

El estudio de superficies ha sido en las últimas dos décadas producto de una gran variedad de publicaciones y el enfoque de revistas especializadas, esto es un buen parámetro para medir el éxito de esta rama de la caracterización de materiales. El uso de equipo de alto vacío y el desarrollo de nuevas técnicas para el estudio de las últimas capas electrónicas de los átomos de los materiales cristalinos han contribuido a entender la fisicoquímica de las superficies. Una gran cantidad de estos trabajos se han desarrollado sobre metales y materiales semiconductores como el silicio y materiales del grupo III-V de la tabla periódica de los elementos. Sin embargo, en este estudio se caracteriza la superficie de la fluorita; mineral abundante en México, y sobre todo en la región norte del país.

La microscopía de fuerza atómica es una técnica para la caracterización de superficies creada en 1986 por G. Binnig, C. Quate y Ch. Gerber ¹. Ésta se basa en la creación de imágenes digitalizadas mediante la medición de las fuerzas repulsivas y atractivas entre los átomos de una punta y los de la superficie. A pesar de que la técnica tiene ya más de 10 años, existen pocos trabajos a nivel mundial referentes a la caracterización de superficies e interpretación de imágenes a escala atómica ²⁻⁷. Desde luego, a nivel nacional existe también muy pocos trabajos científicos referentes al tema.

El objetivo de este trabajo es la obtención e interpretación de imágenes de superficies a escala atómica de un monocristal cerámico, en este caso fluorita, mediante microscopía de fuerza atómica (MFA) en aire. Se pretende también elucidar la metodología que permita establecer el alcance o validez de las magnificaciones obtenidas con el equipo usado en este estudio, así como los límites de la técnica. Con esto se podrá conocer la capacidad de resolución de esta técnica.

Capítulo 2

Cristales y defectos en la superficie

2.1 Definición de cristal

Debido a que las muestras a ser analizadas en este trabajo son cristalinas, se resumen las diferencias entre un cristal y un cuerpo amorfo. Dana ⁸ ha proporcionado una excelente definición de lo que es un cristal desde el punto de vista de la cristalografía morfológica: “Un cristal es la forma regular poliedra, rodeada por superficies lisas, el cual se asume como un compuesto químico, bajo la acción de sus fuerzas interatómicas cuando pasa, bajo condiciones adecuadas, del estado líquido o gaseoso al sólido”; las superficies lisas son llamadas planos o caras. Una consecuencia natural de esta definición es la conclusión de que un cristal es la forma normal de todo elemento sólido y compuesto químico. Antonoff ⁸ dice: “Un cristal es un cuerpo homogéneo, anisotrópico teniendo la forma natural de un poliedro”. Esta segunda definición incluye la variación interna de la estructura con la dirección que resulta en las variaciones observadas de las propiedades del cristal con respecto a la dirección.

Desde tiempos lejanos los cristales han sido siempre de gran interés para el hombre debido a las propiedades que presentan. La difracción de rayos-x revela que los cristales son compuestos de átomos o grupos de átomos arreglados en un patrón regular y repetitivo. Una consecuencia directa de su arreglo interior es que, a una escala macroscópica, los cristales son heterogéneos o anisotrópicos, es decir en general, las

propiedades físicas que dependen del arreglo estructural muestran variaciones con respecto a la dirección, no son iguales en direcciones no paralelas.

Estas son conocidas como propiedades direccionales o vectoriales. Las propiedades son divididas en dos clases: (I) propiedades externas y (II) propiedades internas. Las primeras son: (1) la propiedad que presenta de caras planas durante el crecimiento, (2) la constancia de ángulos interfaciales, (3) simetría, (4) propiedades en disolución. Algunas de las propiedades internas son: (1) propiedades ópticas, (2) expansión térmica y conductividad, (3) elasticidad, (4) dureza, y (5) propiedades magnéticas y eléctricas. No todas las propiedades serán vectoriales en ciertos cristales. Por ejemplo en cristales cúbicos, como el cloruro de sodio, las propiedades ópticas son isotrópicas y la dureza es anisotrópica.

Otras características del estado cristalino son su temperatura específica de fusión y su calor latente. Los metales son siempre policristalinos, excepto cuando se preparan especialmente para que formen monocristales. La mayoría de los minerales se presentan en forma policristalina. Las propiedades de la materia policristalina son un promedio de los valores de las propiedades de los cristales individuales, por lo que el estudio de los fenómenos del cristal comienza con el análisis de un solo cristal o monocristal.

Muy pocos sólidos son amorfos, reservándose este término para las sustancias que presentan naturaleza no cristalina. Los vidrios, algunas resinas y polímeros caen dentro de esta categoría. Por ejemplo, en contraste con los cristales, las sustancias vítreas son isotrópicas (sus propiedades no varían con respecto a la dirección). Cuando se calientan, se funden a una determinada temperatura, sino que gradualmente se suavizan y se vuelven fluidos. No tienen calor latente de fusión.

Aunque parezcan rígidos si se les aplica una presión fluyen. Cuando se quiebran se forman piezas irregulares con superficies curvas. Se forman mediante el enfriamiento de líquidos bajo condiciones en las que el material fundido no logra cristalizar.

2.2 Superficie y defectos superficiales

Empleando la técnica de difracción de rayos-x, se puede conocer la estructura interna del material, siempre y cuando sea cristalino. Pero usualmente ignoramos la posición de los átomos en su superficie. Uno de los objetivos de este trabajo es lograr determinar la posición de los iones de la fluorita en la superficie del cristal mediante microscopía de fuerza atómica, con la finalidad de conocer la variación de la estructura de la superficie con respecto al interior del material. En nuestra aproximación de la estructura en la superficie de las muestras mediante el modelo de enlaces iónicos, la superficie será considerada como una superficie cristalina, en la que el arreglo atómico en el interior del material se mantiene hasta el plano de la superficie. Estos planos o superficies suaves, serán generados mediante un clivaje a través de los planos de clivaje apropiados de la estructura cristalina del material ⁹. Esto es posible para la muestra expuesta a estudio, ya que pueden presentarse en forma de monocristales los cuales tienen la propiedad de clivarse, en los dos siguientes puntos se tratará más a detalle el clivaje de la muestra. Cuando un cristal muestra una facilidad en fracturarse se le llama clivaje, este rompimiento es usualmente paralelo a las direcciones importantes del cristal.

El clivaje es una evidencia de una fuerza interatómica o intermolecular mínima en la dirección perpendicular a el plano de clivaje, en general, es un plano de alta densidad de iones o átomos. Esta débil fuerza de enlace es debido a el hecho de que los planos en los que los iones o átomos están más cerca, se encuentran más alejados del siguiente plano.

Para presentar la estructura esperada en la superficie del material se utilizará el modelo iónico, en el cual las fuerzas más importantes de enlace son las fuerzas que interactúan entre cationes y aniones, que para el caso de la fluorita sería entre (Ca^{2+}) y (F^-), donde los iones son considerados como esferas sólidas de radio constante. El enlace es el resultado de las fuerzas de Coulomb de atracción entre las especies de cargas opuestas.

Ahora bien, los defectos son importantes en este trabajo, ya que en la superficie son más comunes que en cualquier otra parte del interior del material. Esto es debido a que la superficie es una discontinuidad de la red y si el modelo iónico se basa en las fuerzas de atracción y repulsión entre cationes y aniones, justo en la superficie existe una ausencia de estas fuerzas de una de las especies hacia otra. Por lo tanto, esta ausencia de fuerzas debe ser compensada por algún cambio en la superficie que proporcione una zona de estabilidad. A pesar de que la fluorita tienen la propiedad de clivarse, esto no asegura que su superficie vaya a estar libre de defectos.

Capítulo 3

Fluorita

3.1 Características generales.

La fluorita es un mineral con una gran variedad de colores brillantes, el rango de colores va desde el distintivo color púrpura, pasando por el azul, verde, amarillo, transparente, café, rosa y rojizo naranja hasta inclusive colores pasteles que se forman entre los anteriores mencionados. La mayoría de los especímenes de fluorita tienen un solo color, pero existe un determinado porcentaje de especímenes con colores múltiples ordenados en bandas o zonas que corresponden a las formas de los cristales de la fluorita. Un cristal de fluorita puede tener una zona clara exterior que permite ver un cubo púrpura en el interior, más raro sería el ver octaedro coloreado dentro de un cubo transparente¹⁰. La estructura de la fluorita es llamada así por el mismo mineral fluorita, dentro de la cual existen los llamados óxidos de fluorita, tales como ZrO_2 , UO_2 y CeO_2 . La fórmula química es MX_2 , la fig. 3.1 muestra la estructura de la fluorita (CaF_2). Esta se encuentra construida sobre una red de Bravais cúbica centrada en las caras (ccc) con tres iones (un Ca^{2+} y dos F^-) asociados con cada punto de la red. Existen 12 iones por celda unitaria (cuatro Ca^{2+} y ocho F^-)⁽¹¹⁻¹³⁾.

La fluorita aparte de su gran variedad de colores, presenta cristales bien formados y limpios. El cubo es sin duda la forma más reconocida de fluorita seguido del octaedro, el cual puede obtenerse mediante el clivaje sobre el plano (121) del cristal cúbico, lo

anterior significa que puede ser clivada en 4 diferentes direcciones y cuando esto sucede correctamente se pueden producir octaedros de forma perfecta (figura 3.2 (b)). También se presentan el dodecaedro, tetraedro y el hexoctaedro.

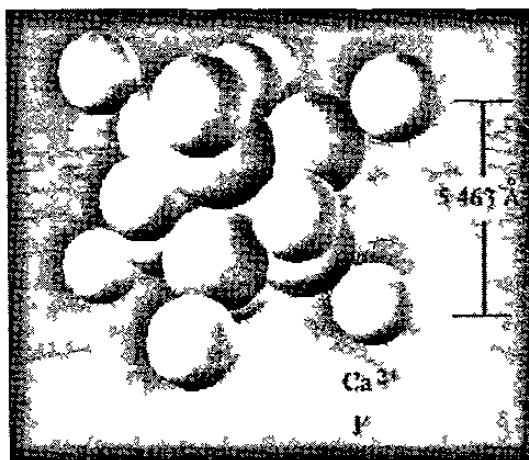


Figura 3.1 Estructura cristalina de la fluorita, llamada así debido al mineral fluorita, mostrando las posiciones de los iones y el parámetro de red.

La fluorita se utiliza como fundente en la fabricación de acero, para la obtención de ácido fluorhídrico, en vidrios opalescentes, en esmaltes cerámicos, para la fabricación de criolita artificial y en la producción de cemento blanco. Es un mejor fundente que cualquier variedad de las rocas de calcita, haciendo la escoria fluida y liberando al acero de fósforo y azufre. Se usan cerca de 2.5 kg. de fluorita por tonelada de acero. El fluorspar usado como fundente, usualmente contiene un mínimo de 85 % de CaF_2 con un máximo de 5 % de SiO_2 . Se requiere un grado más puro de fluorspar para los recubrimientos cerámicos con un 98 y 3 % respectivamente, además de contener un 0.12 de Fe_2O_3 . El ácido spar es el utilizado para la fabricación de ácido fluorhídrico, el cual contiene más del 98 % de CaF_2 , un 1 % máximo de SiO_2 y se produce por flotación. El fluorspar además, es usado para la elaboración de refrigerantes, plásticos y químicos y en la reducción de aluminio. El fluorspar óptico es el de más alto grado de pureza, pero es muy difícil encontrarlo ¹⁴.

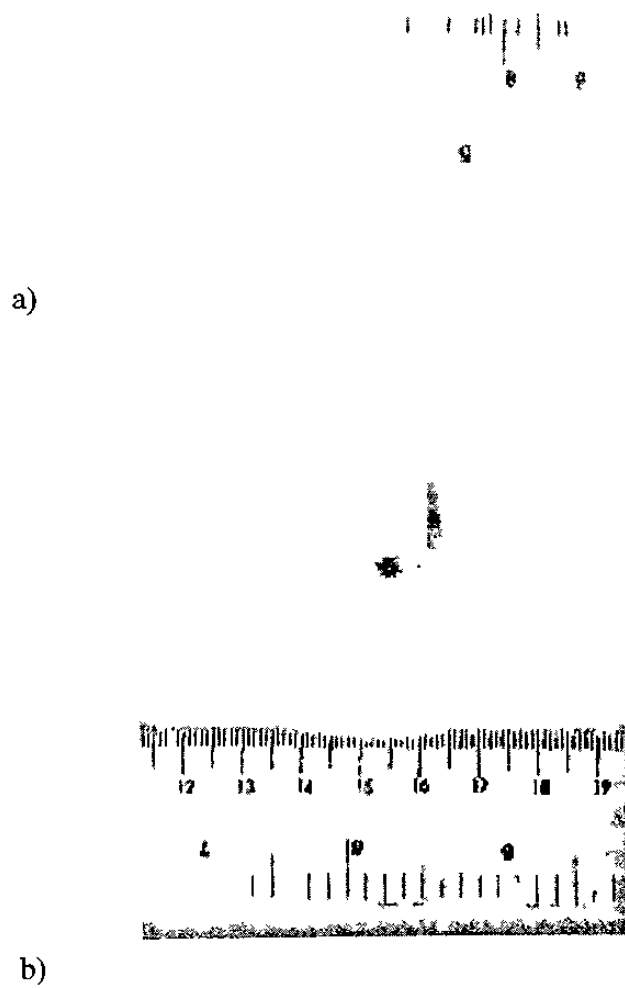


Figura 3.2 a) Espécimen de fluorita sin ninguna preparación, tiene zonas de color verde y otras transparentes. b) espécimen de fluorita clivado en forma de un perfecto octaedro.

La fluorita puede ser utilizada como monocromador. Los cristales monocromadores proveen estrictamente la radiación monocromática requerida en investigaciones especiales, particularmente en estudios de distribución radial de materiales amorfos, en investigaciones de pequeños ángulos de dispersión, ciertos estudios de difracción y en todos los casos en los que sea importante eliminar el fondo de la difracción.

3.2 Análisis del plano (001) de la fluorita.

En este trabajo, la fluorita fue analizada en los planos (001) y (121), que son el plano natural y el plano clivado respectivamente. El plano que se encuentra normalmente en la fluorita es el plano (001), debido a esto, la muestra no tuvo que ser sometida a ningún tipo de preparación para la observación de este plano. Para asegurar que la muestra sometida a observación era fluorita y no se encontraba ninguna otra fase presente en el material, se caracterizó por difracción de rayos-x. De los resultados de la difracción se obtuvo que el material poseía la estructura de fluorita, con un parámetro de red de 5.46 \AA y ninguna otra fase presente (figura 3.3), con lo que se asegura que la muestra a ser analizada es fluorita.

La figura 3.2 (a) muestra el mineral de fluorita como se encuentra en forma natural, en este caso, verde y con algunas zonas pequeñas transparentes. La figura 3.2 (b) es la fotografía de un octaedro perfecto visto desde la parte superior, donde se pueden observar solamente 4 de sus lados. El octaedro es casi transparente, con una tonalidad púrpura.

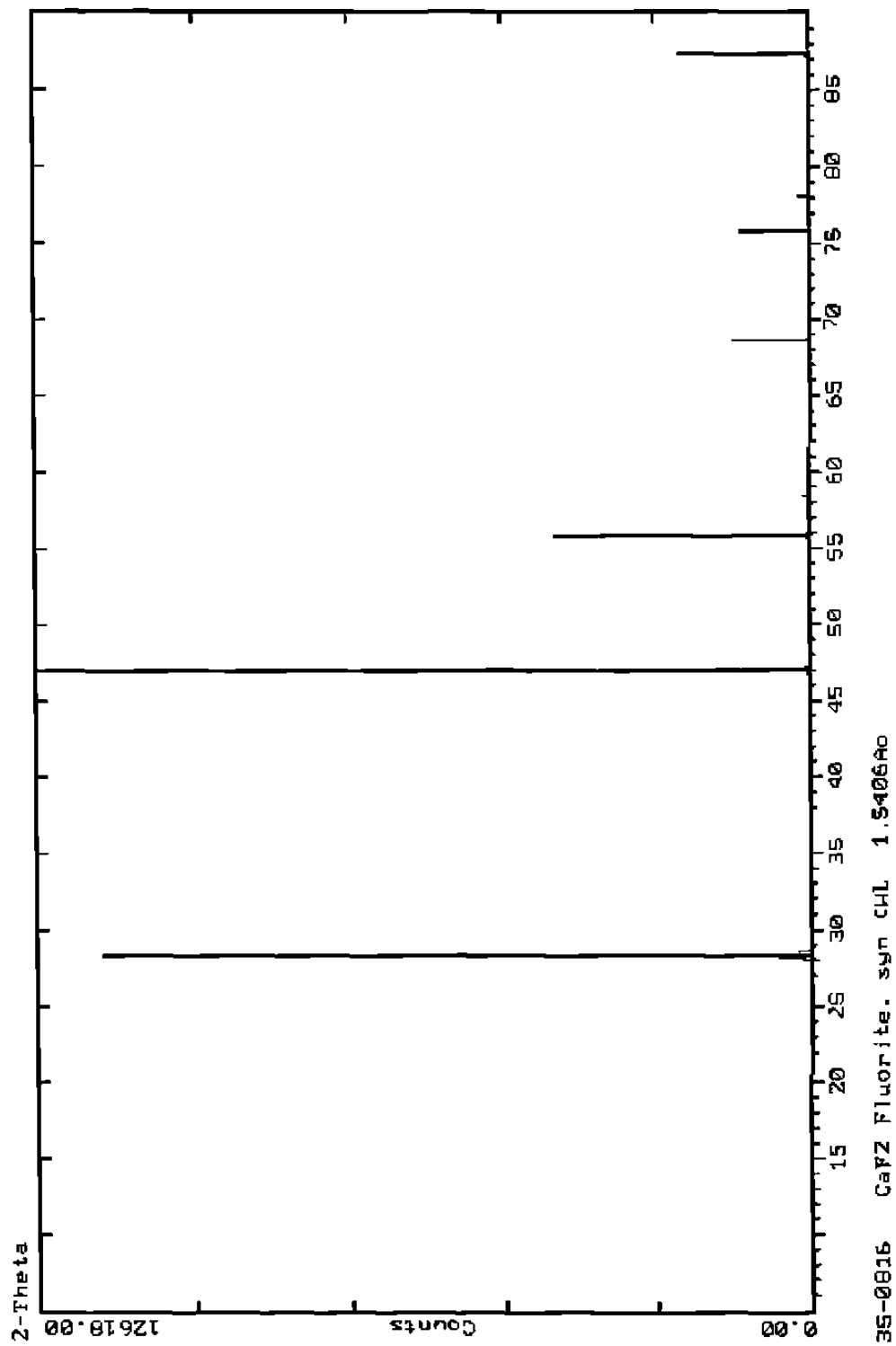
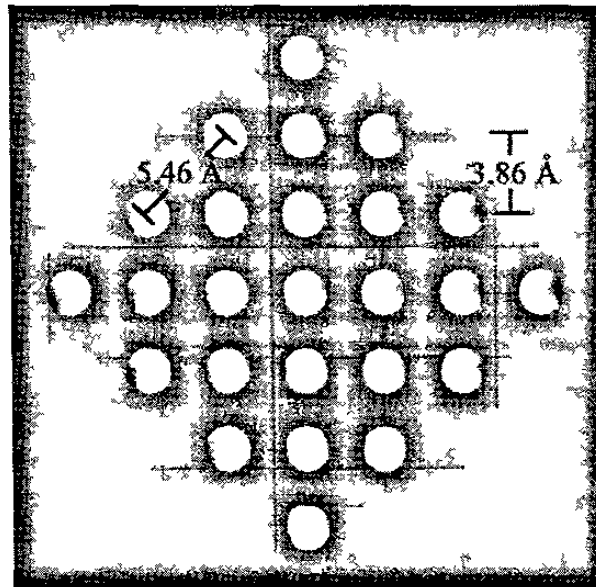


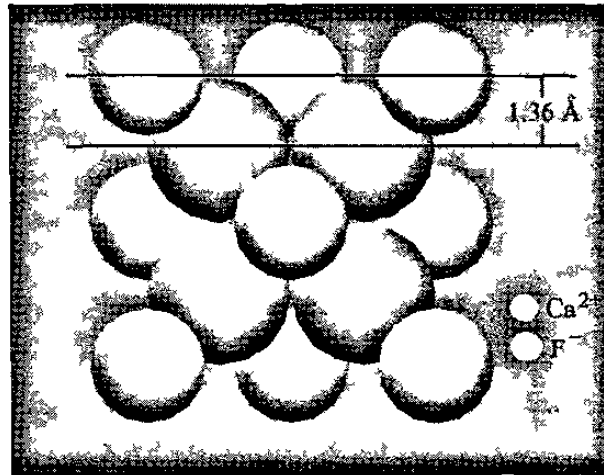
Figura 3.3 Patrón de difracción de la fluorita

Tomando como valor de parámetro de red de 5.46 \AA y observando la figura 3.1 desde la parte superior, obtenemos una geometría como la que se muestra en la figura 3.4 (a), con una distancia de 3.86 \AA entre cada ion o vecino más cercano; que es la distancia que existe entre el ion ubicado en el sitio $[1,1,0]$ y cualquier otro ion en la posición $[0,0,0]$ de la celda unitaria de la fluorita.

El parámetro de red es la distancia entre los segundos vecinos mas cercanos. Si cortamos exactamente en el centro de las esferas localizadas en las posiciones $[0,0,0]$ y observamos la figura 3.1 desde una vista lateral, obtendremos una figura como la que se presenta en 3.4 (b). Esta figura revela que la distancia interplanar entre el plano (001) y cualquier ion F^- ubicado en la posición $[\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}]$ es de 1.36 \AA mientras que el radio iónico del F^- es solamente de 1.33 \AA . Por lo tanto solo esperaríamos ver iones de una sola especie ya que el ion F^- es el más grande de las especies presentes en el mineral.



a)



b)

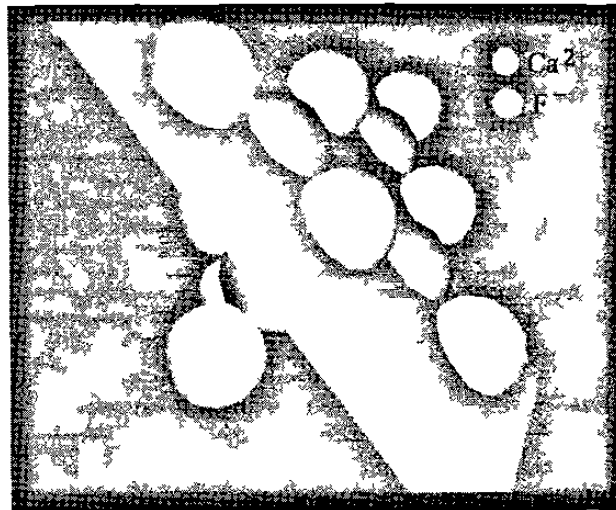
Figura 3.4 Imagen del plano (001) utilizando el modelo iónico (a) vista superior de la estructura de la fluorita representada por varias celdas unitarias, presentando el parámetro de red y la distancia entre vecinos mas cercanos. (b) vista lateral de la celda unitaria mostrando la distancia entre el plano (001) y los iones ubicados en las posiciones $[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}]$.

3.3 Clivaje y análisis del plano (121) de la fluorita (CaF₂).

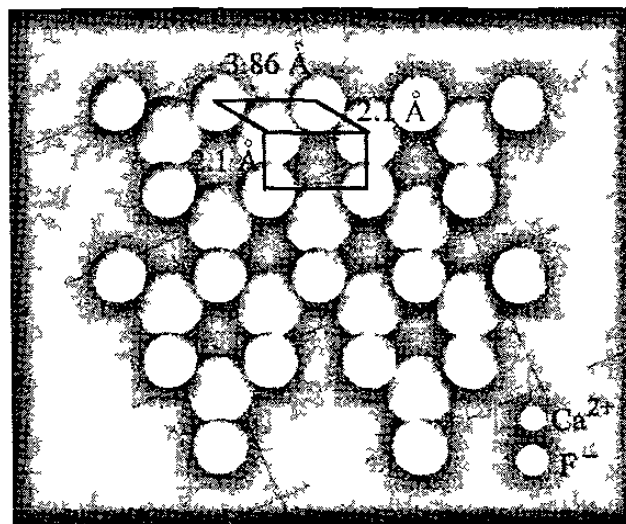
En esta parte del trabajo, la muestra fue clivada para obtener el plano (121). La fluorita cliva en perfectos octaedros, formándose un ángulo interplanar de 54.71° entre el plano (001) y el plano (121) y cuando cortamos un plano en la dirección $\langle -1 -1 0 \rangle$ (o cualquier dirección paralela al plano (112)) de una muestra de fluorita se obtiene un octaedro perfecto.

Para obtener un octaedro como el que se muestra en la figura 3.2 (b), se debe de cortar el mineral en los otros siete planos restantes paralelos al octaedro central de la celda unitaria. Si cortamos la figura 3.1 tal como se menciona anteriormente, siguiendo el modelo iónico, obtendremos la figura 3.4 (a), que es la celda unitaria clivada en una sola dirección. La figura 3.4 (b) es obtenida desde una vista superior de la celda unitaria clivada. En la figura anterior se puede apreciar la formación de un paralelogramo compuesto por los iones de ambas especies, iones de Ca²⁺ y F⁻, con una distancia de 3.86 Å entre vecinos mas cercanos de la misma especie y 2.1 Å entre vecinos mas cercanos de distintas especies. El paralelogramo es seguido de un rectángulo de las mismas dimensiones. Si analizamos la figura 3.4 (a) desde una vista lateral, obtendremos la figura 3.5, ésta figura muestra que si cortamos la figura 3.4 (a) en el centro de los iones de Ca²⁺ ubicados en los sitios [0,0,0] y [0,½,½], una parte de los iones de F⁻ pueden ser vistos en el plano clivado.

Lo anterior se debe a que la distancia entre el plano (112) y la esfera ubicada en la posición [¼,¼,¼] es solamente de 0.62 Å, y el radio iónico del F⁻ es de 1.33 Å, siendo el ion de fluor el más grande de los dos. Con lo anterior, es de esperarse que en el plano clivado (121), los iones de las dos especies sean vistos en la superficie del material. Lo que no sucede en el plano natural (001), donde solo se ven iones de una sola especie.

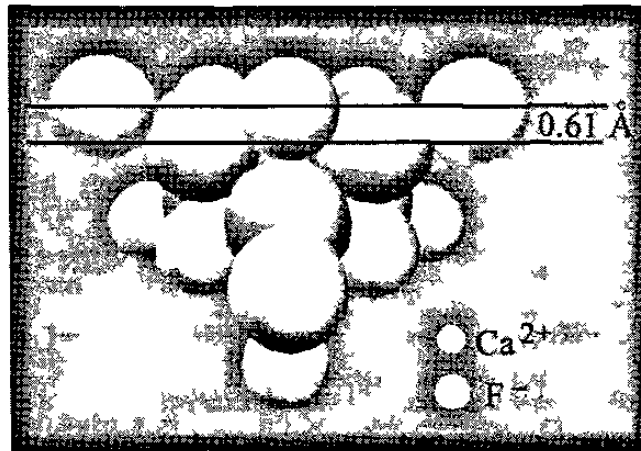


a)



b)

Figura 3.4 Imagen del plano (112) mediante el modelo iónico. (a) muestra el corte realizado a una celda unitaria. (b) perspectiva superior del plano (112) representada con varias celdas unitarias, mostrando la formación de un paralelogramo seguido de un rectángulo con sus respectivas dimensiones



c)

Figura 3.5 perspectiva lateral del corte realizado a la celda unitaria de la figura 1, reportándose la distancia entre el plano (112) y los iones ubicados en los sitios $[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}]$.

Capítulo 4

Técnicas de experimentación

4.1 Historia del Microscopio de Fuerza Atómica

En la microscopía de tunelamiento, desarrollada por Gerd Binnig y Heinrich Rohrer en 1981, una punta conductora con uno o varios átomos se posiciona lo suficientemente cerca de la superficie de un material conductor o semiconductor para que el tunelamiento de los electrones se haga posible entre la muestra y la punta. La corriente de tunelamiento se usa como una función de la posición de la punta a través de la muestra para la obtención de una imagen que refleja la estructura electrónica de las últimas capas atómicas de la superficie del material. La imagen, que puede obtenerse a una resolución atómica, da una medida de la densidad de estados que ocupan los electrones con energías correspondientes al nivel de Fermi. El microscopio de tunelamiento a través de los átomos en el vértice de la punta, ejerce una fuerza sobre la superficie de la muestra la cual es del orden de magnitud de las fuerzas interatómicas¹⁵.

Este efecto permitió el desarrollo de otra técnica creada por Gerd Binnig, Calvin Quate, y Christopher Gerber, esta nueva técnica fue llamada microscopía de fuerza atómica, y en 1986 fueron presentados los resultados del primer microscopio de fuerza atómica (MFA). En este microscopio, en lugar de usar una punta de tunelamiento, cuya dirección es normal a la superficie, se coloca la punta en una dirección casi paralela a la

superficie de tal forma que el borde en forma de punta es colocado justo arriba de la superficie. La punta, actuando como un voladizo o cantilever, ejerce una fuerza sobre la muestra de la misma forma que la punta de tunelamiento, excepto que ahora las flexiones del cantilever son detectadas por un sensor ubicado en su borde.

Presentando la flexión del cantilever como una función de la posición a lo largo de la muestra, que no necesariamente tiene que ser conductora, se obtienen automáticamente imágenes revelando así la topografía de la superficie. Las propiedades mecánicas para que el cantilever proporcione flexiones del orden de 10^{-4} Å son relativamente simples de conseguir. Dado que la masa y la frecuencia de vibración de un átomo en promedio es de $\omega \cong 10^{13}$ rad y la $m = 10^{-25}$ kg.. La constante de elasticidad equivalente es $\kappa = \omega^2 m = 10$ N/m. La constante elástica de un cantilever debe ser por lo tanto menor de 10 N/m para evitar algún daño en la superficie de la muestra. Alambres metálicos pequeños con un diámetro del orden de 10 micrómetros y una longitud de varios cientos de micrómetros satisfacen tales requerimientos. Una mejor opción son los cantilevers microfabricados de Si, SiO₂, y Si₂O₃ con una constante de elasticidad del orden de 1 N/m y una frecuencia de resonancia de varias decenas de kHz, lo suficientemente alta para obtener un barrido rápido.

Aunque el cantilever podría ser fabricado lo suficientemente flexible para evitar algún daño a biomateriales, donde las fuerzas que actúan son aproximadamente de $F \cong 10^{-9}$ N, seguían siendo necesarios mejores métodos mejores, debido a que la punta que monitoreaba la flexión del cantilever ejercía fuerzas grandes del orden de $F \cong 10^{-7}$ N.

Para evaluar el potencial de la microscopía de fuerza atómica se debe comparar con otras técnicas que revelan la topografía del material. La tecnología utilizada antes de la invención de esta técnica para la caracterización de superficies consistía de medidores de topografía de aguja que contaban con una resolución lateral y vertical de 1000 Å y 10

Å respectivamente. El microscopio de fuerza atómica ha demostrado poseer 5000 Å y 2 Å respectivamente ¹⁵.

4.2 Principio de la microscopía de fuerza atómica.

Las fuerzas interatómicas actúan entre dos átomos cualesquiera y pueden ser clasificadas como repulsivas o atractivas, de corto o largo alcance. En el equilibrio, los espacios típicos interatómicos son del orden de 2 a 3 Å, menores a los cuales, las fuerzas interatómicas son siempre repulsivas y de corto alcance. Debido a su cercana aproximación la interacción es específicamente atómica. En contraste, cuando las distancias a escala atómica involucradas son relativamente largas, solamente el promedio de propiedades atómicas puede ser tomado en cuenta. El microscopio de fuerza atómica depende esencialmente de las fuerzas de repulsión o atracción entre una punta, colocada al final del cantilever, y la muestra, debido a esto, el microscopio puede ser operado en dos modos, el modo de contacto y el de no-contacto (Figura 4.1). El modo de no contacto (NC-MFA) es operado en un rango de fuerzas, donde la fuerza total neta sobre el cantilever es atractiva (negativa). A medida que la punta se aproxima a la muestra, las fuerzas de Van der Waals eventualmente se van haciendo repulsivas. Cuando la punta está en contacto con la muestra (en ausencia de capas de líquido sobre la superficie), las fuerzas repulsivas dominan el sistema, ejerciendo una fuerza total neta positiva sobre el cantilever. Es en este rango de fuerzas donde es operado el microscopio en el modo de contacto. En los dos siguientes puntos se describirán mas detalladamente estos dos modos de operación del microscopio de fuerza atómica ¹⁶.

La flexión vertical del cantilever se origina de varias fuentes. Si la distribución de cargas en un átomo fuera rígida, la interacción entre dos átomos sería igual a cero, debido a que el potencial electrostático de una carga electrónica de distribución esférica es cancelado hacia el exterior de un átomo neutro por el potencial eléctrico de la carga

sobre el núcleo. Pero los átomos producen momentos dipolares unos con respecto a otros y estos causan una interacción atractiva entre los átomos. A estas fuerzas de atracción se les conoce como fuerzas atractivas de Van der Waals, conocidas también como interacción de London, las cuales están presentes entre la punta y la muestra y empujan al cantilever hacia la muestra (Ec. 4.1) .

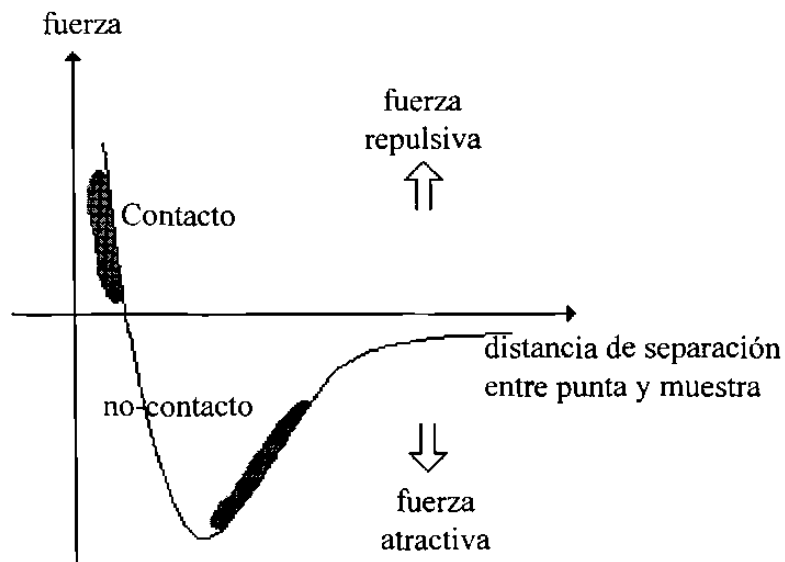


Figura 4.1 Curva de distancia vs. fuerza interatómica

$$\Delta U = -\hbar\omega_0 \cdot \frac{1}{8} \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right)^2 = -\frac{A}{R^6} \quad (4.1)$$

donde:

\hbar = constante de Planck

ω_0 = frecuencia de resonancia

e = carga eléctrica del electrón

$C = m\omega_0^2$

R = distancia entre las cargas

m = masa del electrón

Además por otra parte se encuentran las fuerzas de Van der Waals repulsivas (debidas esencialmente a la repulsión electrostática). Cuando dos átomos son acercados su distribución de cargas gradualmente se superponen, cambiando la energía electrostática del sistema. A distancias suficientemente cercanas la energía es repulsiva, en gran parte debido al principio de exclusión de Pauli. Cuando la distribución de cargas de dos átomos se superponen, hay una tendencia de los electrones del átomo B a ocupar en parte los estados ya ocupados por los electrones del átomo A, y viceversa. El principio de exclusión de Pauli advierte sobre la imposibilidad de ocupación múltiple. La distribución de electrones de los átomos con trayectorias cerradas se pueden superponer solamente si existen electrones que pasan a estados más altos de energía en los átomos. Así, el electrón que se superpone incrementa la energía total del sistema y contribuye a la interacción repulsiva¹⁷. Además de las fuerzas de atracción y repulsión ya descritas, están presentes las fuerzas de capilaridad ejercidas sobre la punta por las capas de líquido (humedad adherida en la superficie) que existen sobre la superficie que también atraen al cantilever hacia la superficie.

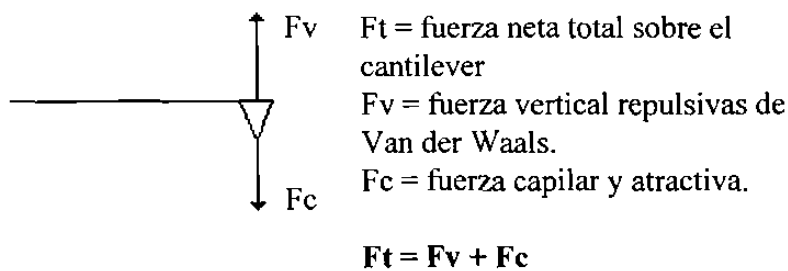
La figura 4.2 (a) muestra las fuerza que actúan sobre el cantilever. El movimiento del cantilever hacia arriba o lejos de la superficie es el resultado de la fuerza neta positiva sobre el cantilever ($F_v > F_c$). El movimiento hacia la superficie es el resultado de una fuerza neta negativa sobre el cantilever ($F_c < F_v$). La Figura 4.2 (b) presenta los efectos de las fuerzas netas negativas y positivas sobre el cantilever.

4.3 Microscopía de fuerza atómica en el modo de contacto.

El principio básico de un microscopio de barrido de fuerza atómica en el modo de contacto es el de medir las fuerzas repulsivas entre los átomos de la punta y los átomos que están en la superficie de la muestra. La punta debe tener propiedades, como

la conductividad y permeabilidad, que determinen la fuerza de interacción. La punta está localizada al final del cantilever flexible. Al responder la punta a los picos y valles de la superficie de la muestra, el cantilever se flexiona. Un sensor de flexión colocado sobre la cabeza portadora del cantilever y equipado con un láser, monitorea la flexión del cantilever. El sensor de flexión trabaja haciendo incidir el haz de láser sobre la parte posterior del cantilever. El haz es reflejado y se alinea hacia un fotodetector sensible de posición.

a)



b)



Figura 4.2 a) muestra la fuerza total sobre el cantilever, donde, F_t es la fuerza total neta sobre el cantilever, F_v es la fuerza vertical repulsiva de Van der Waals y F_c es la fuerza de atracción por capilaridad. b) efectos de las fuerzas netas positivas y negativas sobre el cantilever flexible.

Esta técnica es conocida como detección de “haz reflejado”. La muestra es colocada sobre el scanner, el cual es un componente que desplaza la muestra debajo de la punta durante el barrido.

Dentro del contenedor del scanner está un tubo piezoeléctrico cerámico. El sujetador del porta-muestras está junto a la parte superior del tubo. Al aplicársele voltaje al tubo piezoeléctrico causa que se doble, y el movimiento del doblamiento hacia el frente y hacia atrás mueve la muestra en un patrón de rastreo debajo de la punta. Al flexionarse el voladizo, debido a la topografía de la muestra que está siendo rastreada, la posición del punto del láser en el fotodetector se mueve. El movimiento en la posición del punto sobre el fotodetector indica cuanto se flexiona el cantilever. El scanner, mueve la muestra hacia arriba o hacia abajo con el fin de mantener la flexión constante. Este movimiento del scanner coincide con la topografía de la superficie, la señal se digitaliza y ésta se usa para generar la imagen de la superficie. La imagen es creada con una variedad de tonos de gris, entre más brillante es el tono el sitio a que corresponde es más alto. En la figura 4.3 se muestran los componentes del microscopio de fuerza atómica en el modo de contacto.

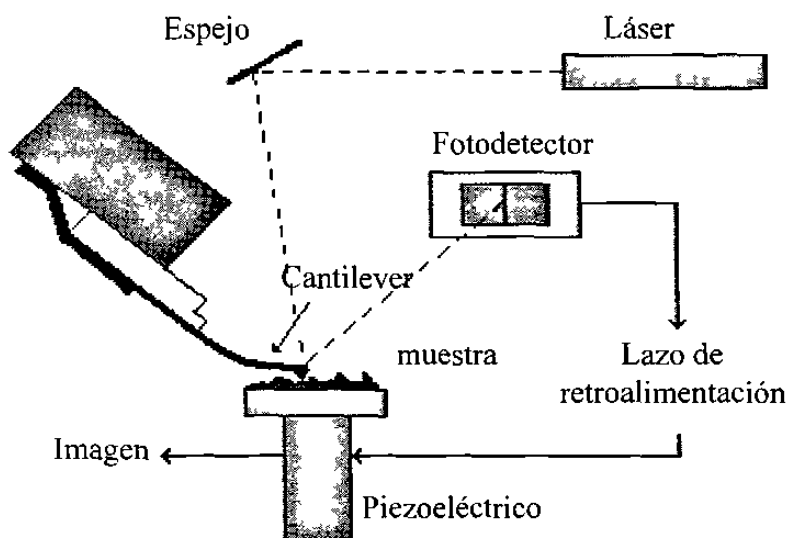


Figura 4.3 Esquema del microscopio de fuerza atómica.

4.4 Microscopía de fuerza atómica en el modo de no-contacto o de cantilevers vibrantes.

El método de no-contacto, también conocido como “modo atractivo” o “cantilever vibrante”, utiliza un cantilever vibrante suspendido a cientos de angstroms por encima de la superficie de la muestra. La punta del cantilever no hace contacto con la superficie de la muestra (en modo de no-contacto y microscopía de fuerza magnética), o entra en contacto solamente en el punto más bajo del ciclo de vibración (modo de contacto intermitente). Debido a lo anterior, estos métodos pueden ser utilizados para analizar muestras blandas, que pueden ser deformadas o incluso dañadas por la punta utilizada en el modo de contacto. La fuerza medida en el modo de no-contacto es muy pequeña, mucho más que la de el modo de contacto (dos ordenes de magnitudes), lo que hace que la medición de las fuerzas sea mucho mas difícil en este modo de operación. Tal como se aprecia en la curva de fuerza contra distancia (Fig. 4.1), la derivada o el gradiente, varían con la separación entre la punta y la muestra. Es decir, cambios en el gradiente de fuerzas reflejan cambios en la separación entre la punta y la muestra, o la topografía del material. Los métodos de cantilevers que se encuentran vibrando son usados porque el cantilever responde a los cambios en el gradiente de fuerza, el cual es mas grande en el modo de no-contacto, y la respuesta aumenta si el cantilever vibra cerca de su frecuencia de resonancia. Así pues, puede obtenerse una señal para la creación de una imagen de topografía del material. La frecuencia de resonancia del cantilever es la raíz cuadrada de la constante de elasticidad, k , dividida entre su masa, m (Ec. 4.2):

$$\omega = \sqrt{\frac{k_{eff}}{m}} \quad (4.2)$$

En este caso, la constante de elasticidad está escrita como k_{eff} , constante de elasticidad efectiva, por lo que la constante de elasticidad del cantilever cambia cuando el cantilever se va colocando cerca de la superficie de la muestra (del orden de unos pocos cientos de angstroms) y las fuerzas interatómicas afectan su comportamiento. Específicamente, la constante de elasticidad cambia cuando la fuerza entre la punta y la muestra tiene un gradiente espacial, como el que tiene en el régimen del modo de no-contacto. Para un gradiente de fuerza f' , la constante elástica efectiva está dada por la siguiente expresión:

$$k_{\text{eff}} = k - f' \quad (4.3)$$

En la ecuación 4.3, k es el valor de la constante de elasticidad del cantilever en un espacio libre, es decir, es el valor cuando el cantilever se encuentra lejos de la superficie. Las ecuaciones 4.1 y 4.2 muestran que si el cantilever se mueve dentro de un rango de separación punta-muestra cuando el gradiente de fuerza es positivo y creciente, la constante efectiva y la frecuencia de resonancia disminuirán. La curva de fuerza vs. distancia muestra que en el rango de no-contacto, el gradiente es positivo, y crece conforme la distancia de separación disminuye. Entonces, cuando el cantilever es acercado hacia superficie, el gradiente de fuerza sobre el cantilever crece, y la frecuencia de resonancia se hace menor. Si la frecuencia de resonancia del cantilever cambia, entonces la amplitud de la vibración del cantilever a una frecuencia dada también cambia. Cerca de su frecuencia de resonancia, este cambio es grande. La figura 4.4 muestra la curva de amplitud de vibración contra frecuencia para un cantilever. Si la curva se desplaza hacia la derecha, la amplitud de la vibración del cantilever decrece a una frecuencia dada (f^*). Esto, asociado con el movimiento en la frecuencia de resonancia, es la base para la técnica de medición usada por el microscopio.

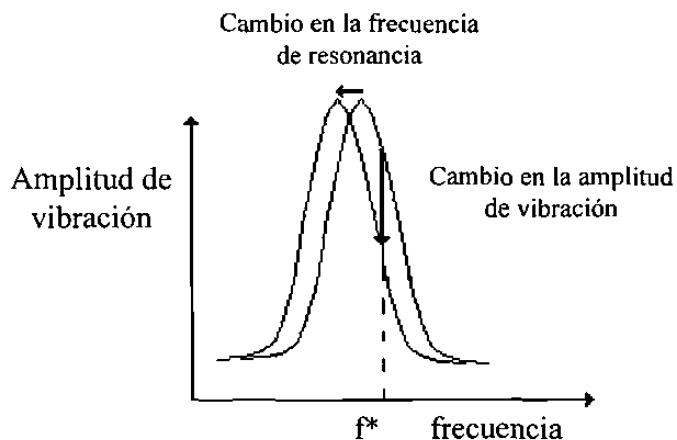


Figura 4.4 Curvas de respuesta de un cantilever, mostrando un decremento en la amplitud de vibración a una $f=f^*$ para un decremento en la frecuencia de resonancia.

Para la medición de la modulación de la amplitud, el cantilever se lleva hasta una frecuencia muy cercana a la de resonancia (figura 4.4) y los cambios en su amplitud de vibración, se detectan. En el modo de no-contacto, el cantilever se lleva hasta una frecuencia un poco mayor que la de resonancia, así que la amplitud de la vibración decrece significativamente cuando el cantilever es acercado hacia la superficie, tal como se aprecia en la figura anterior.

Estos cambios en la amplitud reflejan el cambio en el gradiente de fuerza que actúa sobre el cantilever, lo que a su vez refleja cambios en la distancia de separación entre la punta y la muestra. Un mecanismo de retroalimentación trabaja para mantener constante la amplitud de vibración del cantilever ajustando la separación entre la punta y la muestra durante el barrido. Y tal como en el modo de contacto, la distancia que el scanner se ha movido en la dirección z para mantener la amplitud constante, se usa para generar la imagen.

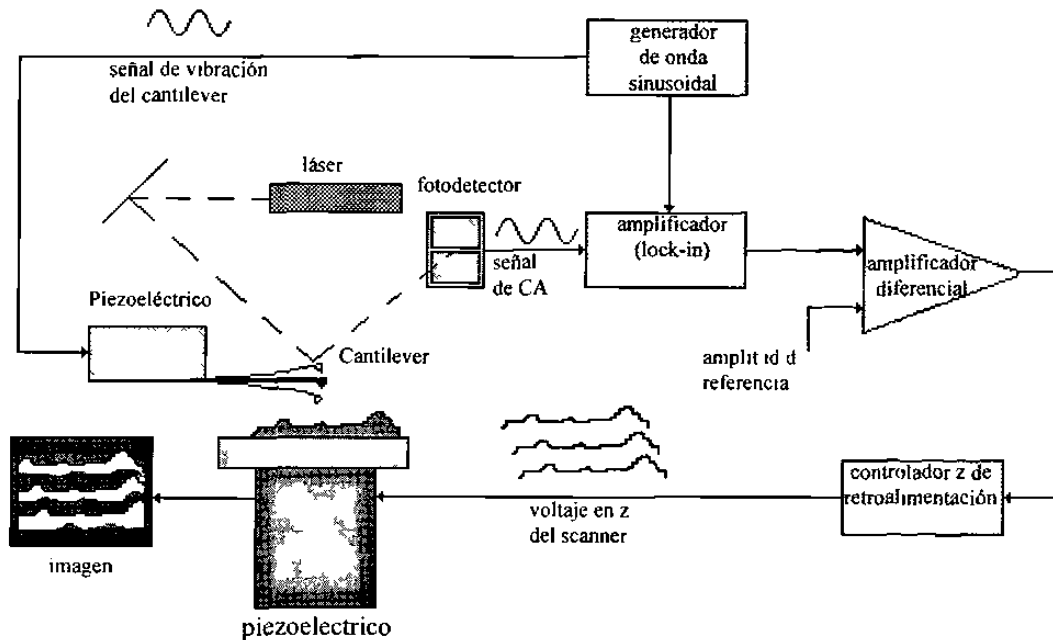


Figura 4.5 diagrama de los componentes y trayectorias de señal del microscopio en el modo de no contacto.

En el microscopio de fuerza atómica utilizado en el modo de no contacto, el cantilever se coloca en un cartucho especial, el cual posee un delgado piezoeléctrico (transductor). Cuando se aplica una señal de voltaje de corriente alterna (CA) sobre el piezoeléctrico, el cantilever oscila a la misma frecuencia que la señal de AC. En la parte inferior del cartucho, existe un cable que entrega la señal de voltaje de CA, el cual hace contacto con la cabeza del microscopio de fuerza atómica en el modo de no contacto o NC-MFA. Cerca de la esquina opuesta del cartucho hay otro contacto, éste, aterriza el cartucho cuando hace contacto adentro de la cabeza. La señal de CA que hace que el cantilever vibre la proporciona un generador de ondas sinusoidales. Este manda la señal de voltaje de CA que hace al cantilever oscilar con una frecuencia constante. La frecuencia puede ser variada, para escoger una que esté cerca de la frecuencia de resonancia del cantilever. La amplitud de la señal puede también ajustarse para maximizar la amplitud de la vibración. Además, la señal de CA se envía del generador

hacia al amplificador. La figura 4.5 muestra los componentes del microscopio de fuerza atómica en el modo de no-contacto.

El sensor de flexión, localizado en la cabeza del NC-MFA, mide los movimientos del cantilever. El sensor de flexión está compuesto por un láser, un espejo que refleja el haz sobre la parte superior del cantilever, y un fotodetector de posición. La frecuencia y la amplitud de vibración del cantilever son monitoreados como cambios en la posición del punto del láser que incide sobre el fotodetector. La señal de CA obtenida del fotodetector se manda al amplificador. El amplificador es un filtro de paso muy fino, usado para detectar una señal de CA a una frecuencia específica y obtener a la salida una señal de CD proporcional a su amplitud. La señal de CD es mandada a un comparador, o amplificador diferencial, éste, compara la señal del amplificador, la cual representa la amplitud de la vibración del cantilever, a una amplitud de referencia alimentada. Una señal de error proporcional a la diferencia entre estas dos señales es mandada a un controlador de retroalimentación en z. El controlador en z de retroalimentación sube o baja la posición en z del piezoeléctrico con el fin de mantener una amplitud de vibración del cantilever constante. Debido a que los cambios en la amplitud son ocasionados por los cambios en el gradiente de fuerza entre la punta y la muestra, el lazo de retroalimentación trata de mantener el gradiente constante durante el barrido. La muestra es montada sobre el scanner, y este se mueve con respecto a la punta. Cuando la superficie y la muestra son acercadas el gradiente de fuerza se incrementa, y cuando se alejan el gradiente decrece.

4.5 Cantilevers y puntas

Los cantilevers y sus puntas son componentes críticos para el sistema del microscopio de fuerza atómica, debido a que determinan la fuerza aplicada hacia la muestra y la resolución lateral definitiva, la figura 4.6 es la foto del cantilever en el SEM. Los cantilevers y puntas son de silicio o nitruro de silicio. Los cantilevers en forma de V son los más populares, éstos poseen una baja resistencia mecánica para una flexión vertical, y una alta resistencia a la torsión lateral.

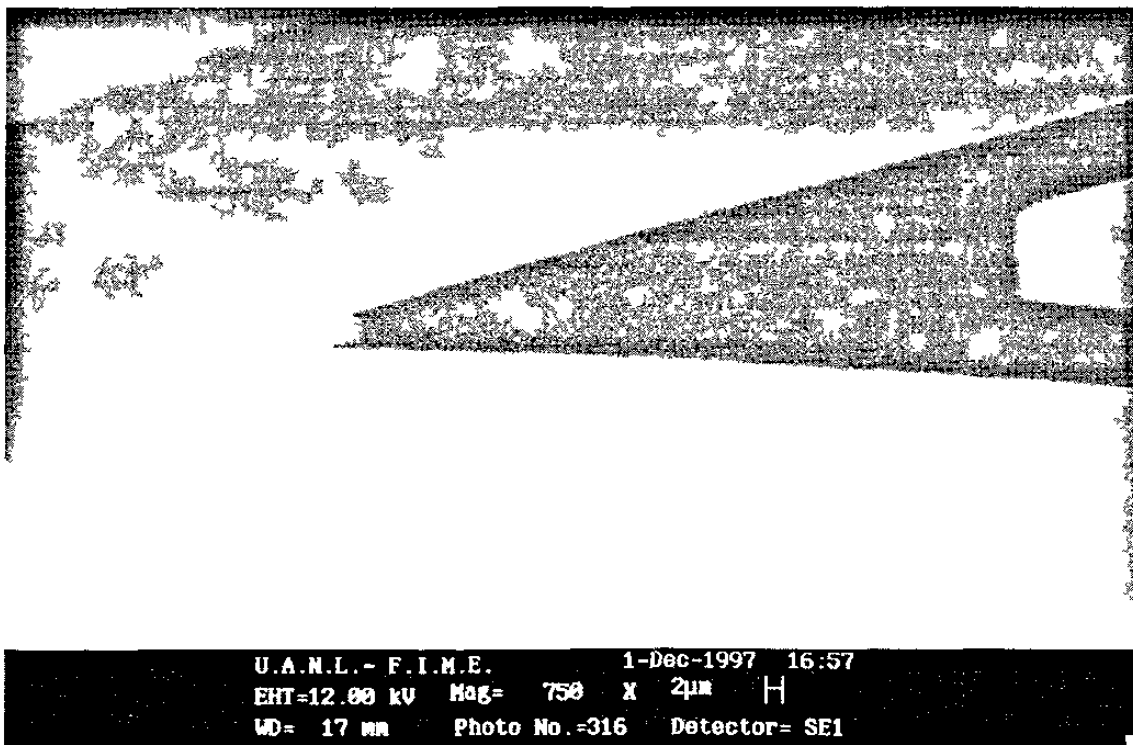


Figura 4.6 Fotografía del cantilever con SEM a 750 aumentos.

Los microscopios de fuerza atómica requieren no solo puntas afiladas, sino también cantilevers con constantes elásticas óptimas más bajas que las constantes elásticas entre los átomos en un sólido, que son del orden de 10 N/m. La constante

elástica del cantilever depende de su forma, su dimensión y del material de que es fabricado. Entre más gruesos y cortos sean los cantilevers tienden a ser mas rígidos y a poseer una frecuencia de resonancia mayor. Los cantilevers comerciales poseen frecuencias de resonancias en un rango de cuatro órdenes de magnitud. El rango de frecuencias es de unos pocos kilohertz hasta cientos de kilohertz proporcionando respuestas a altas velocidades y permitiendo la operación de microscopio de fuerza atómica en el modo de contacto. La selección de un cantilever depende del modo de operación y de la aplicación del microscopio. Por ejemplo, en el modo de contacto los cantilevers suaves son los apropiados ya que se flexionan sin deformar la muestra, y en el modo de no-contacto, los rígidos con una alta frecuencia de resonancia proporcionan resultados óptimos.

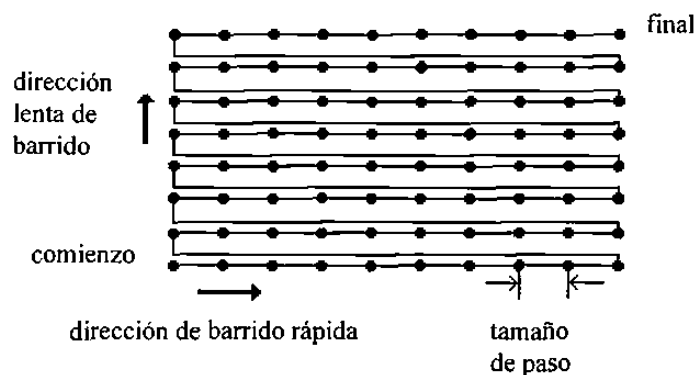


Figura 4.7 Movimiento del scanner durante la adquisición de datos.

La resolución lateral de una imagen de MFA es determinada por dos factores: el tamaño de paso de una imagen y el radio mínimo de la punta. En la figura 4.7 se muestra un patrón de barrido del scanner, el cual se mueve a través de la primera línea del barrido y regresa. Después da un paso en dirección perpendicular a la segunda línea de barrido y así sucesivamente. La dirección del barrido en la cual adquiere información se llamada dirección de barrido rápida y barrido lento a la dirección perpendicular. El tamaño de paso es la distancia entre cada punto donde se colecta información en el barrido. Por ejemplo, si consideramos una imagen tomada con 512 por 512 datos puntuales, un barrido de $1\ \mu\text{m}$ por $1\ \mu\text{m}$ tendrá un tamaño de paso y una resolución

lateral de 20 \AA aproximadamente ($1 \text{ \mu m} \div 512$). Además, las puntas disponibles comercialmente pueden tener un radio de 50 \AA , y entonces el área de interacción entre la punta y la muestra es la de un círculo de éste orden, por lo tanto estas puntas prevén a las imágenes una resolución lateral de 10 a 20 \AA . Por otra parte, se encuentra la sensibilidad del fotodetector, que en este caso puede medir desplazamientos de luz tan pequeños como 10 \AA . La razón de la trayectoria longitudinal entre el cantilever y el detector hacia la longitud del cantilever mismo, produce una amplificación mecánica. Como resultado de esto, el sistema puede detectar movimientos verticales del orden de sub-angstrom en la punta. En el caso anterior la resolución de la imagen está determinada por el tamaño de paso no por el de la punta ¹⁸. En la figura 4.10 se muestra una imagen tomada en SEM de una punta del microscopio de fuerza atómica y sus dimensiones aproximadas.

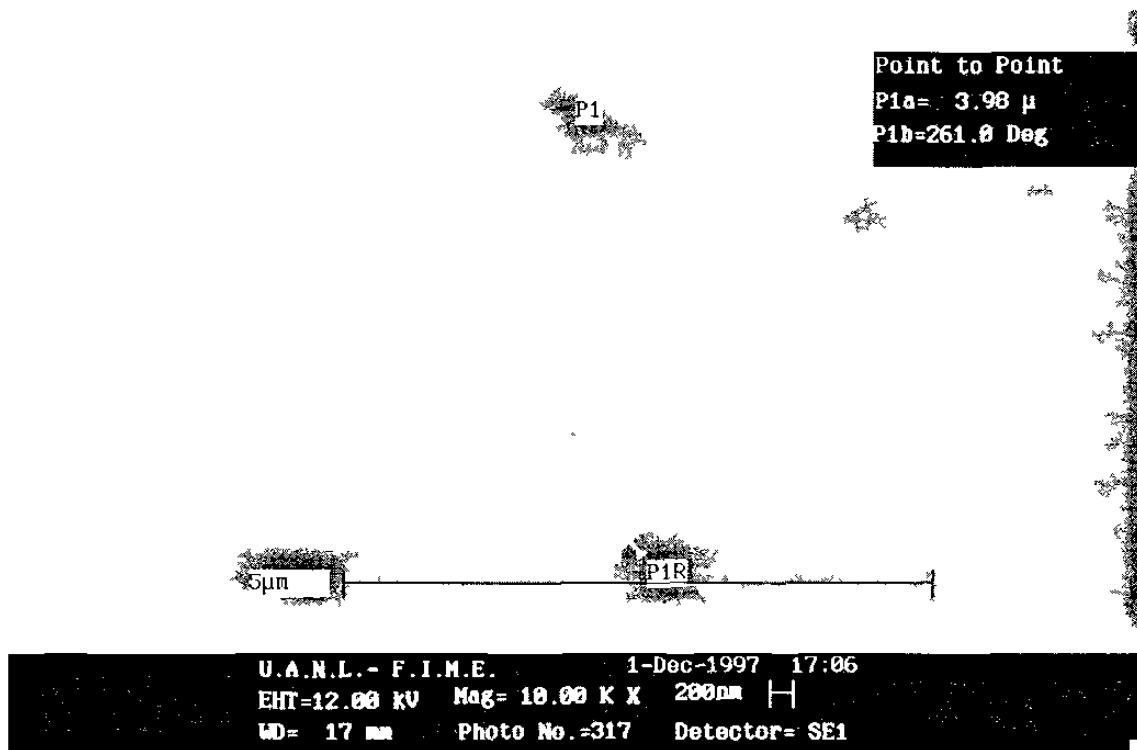


Figura 10 Fotografía de una punta piramidal de fuerza atómica tomada con SEM a 10000 aumentos.

4.6 Difracción de rayos-X.

El fenómeno de la difracción de rayos-X por los cristales resulta de un proceso en el que éstos son dispersados por los electrones de los átomos sin sufrir algún cambio en su longitud de onda (dispersión coherente o de Bragg). Un haz dispersado es producido por una ciertas condiciones geometricas. El resultado de una prueba realizada con esta técnica sobre un cristal, sirve no solo para una identificación rápida del material, sino también para una completa elucidación de su estructura. El análisis del patrón de difracción nos permite conocer el tamaño, forma y orientación de la celda unitaria. Los rayos-X son ondas electromagnéticas, que como tales poseen un campo eléctrico periódico y variable. Cuando un electrón se interpone en la trayectoria de una onda electromagnética es excitado debido al campo eléctrico variable y se convierte a su vez en una fuente de ondas electromagnéticas. Debido a este proceso se dice que el electrón dispersa el haz original. Ahora, un átomo está constituido de un núcleo positivo rodeado por una nube de electrones. Las ondas dispersadas por los electrones de un átomo se mezclan, así que el efecto de dispersión originado en un átomo puede considerarse como una fuente de rayos-X dispersados. La intensidad de la dispersión depende del número de electrones en el átomo.

Capítulo 5

Experimentación.

5.1 Equipo experimental.

Para la realización de este estudio se utilizó un microscopio de fuerza atómica que trabaja en el modo de contacto en aire. Los barridos fueron hechos en bajo voltaje ya que si el microscopio se trabaja en este modo, el MFA adquiere más sensibilidad y lo habilita para trabajar a escala atómica. Se utilizó un scanner de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$, el cual posee resolución atómica en la dirección X-Y y una resolución $< 0.5\ \text{Å}$ en la dirección Z. El equipo del microscopio está integrado por el microscopio AutoProbe CP, computadora (estación de trabajo, controles electrónicos, monitor, teclado y mouse), microscopio óptico del CP y un monitor de televisión. El microscopio AutoProbe CP se controla desde la estación de trabajo mediante los controles electrónicos y las imágenes obtenidas son reveladas en la pantalla del monitor de la computadora, las que pueden ser analizadas mediante un software instalado en la estación de trabajo. Del microscopio óptico, el cual es utilizado para observar la muestra y la ubicación del cantilever, se obtiene una señal y es enviada al monitor de televisión. Lo anterior es de gran utilidad, tanto para enfocar el láser sobre el cantilever y para localizar el punto exacto en el que se quiere hacer el barrido. En la figura 5.1 se muestran los componentes del MFA usado en las pruebas.

Además, el microscopio está colocado sobre una base que lo aísla de las vibraciones con cuatro puntos de suspensión integral neumática que operan a una presión de 40 psi., sin la cual sería imposible estabilizar la señal cuando se trabaja en escalas muy pequeñas (1000 - 50 Å) y no se podrían alcanzar condiciones para imágenes a escala atómica.

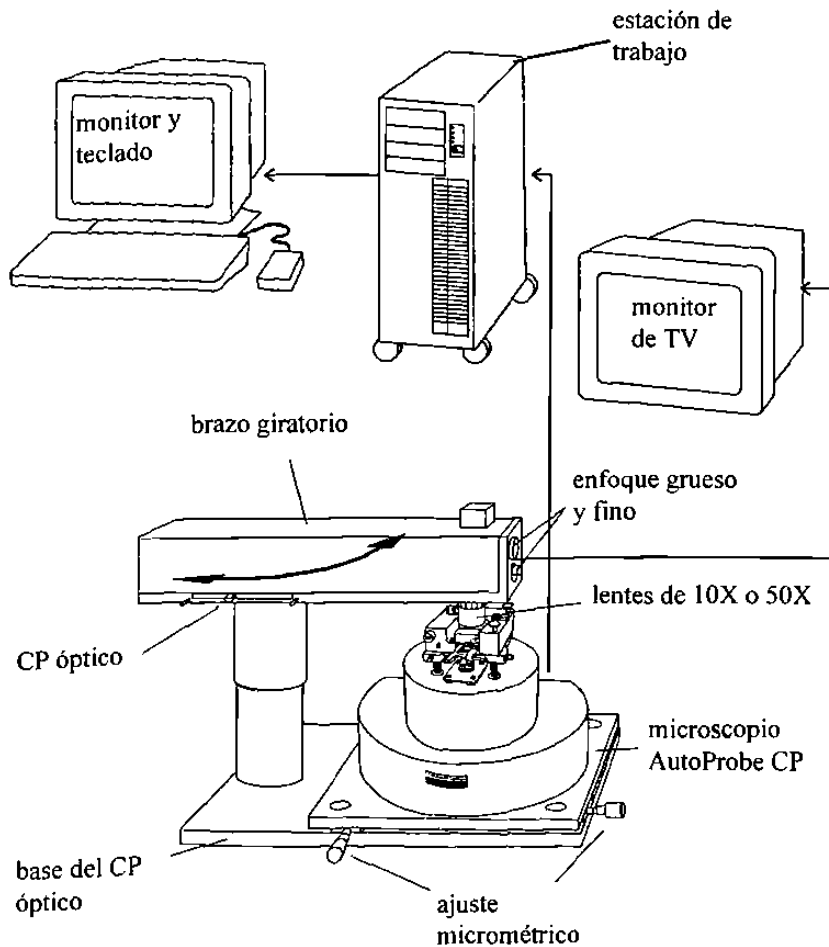


Figura 5.1 Componentes del microscopio de fuerza atómica.

Para la prueba se utilizaron cantilevers del tipo “Ultralevers de resolución máxima o alta razón de alcance” que operan en el modo de contacto para el microscopio de fuerza atómica. El cantilever es de silicio dopado con boro (0.001 Ω -cm) y está recubierto de oro para una alta reflectividad, lo que sensibiliza el sistema láser-

fotodetector. El cantilever posee una constante elástica de 0.26 N m y una frecuencia de resonancia de 40 kHz . La punta que se encuentra ubicada en el vértice del cantilever es “afilada”. Las dimensiones del cantilever y la punta se muestran en la figura 5.2 ¹⁹

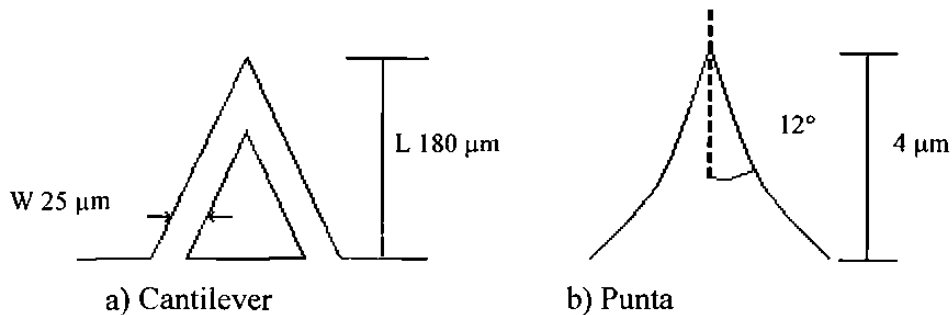


Figura 5.2 a) dimensiones del cantilever, b) dimensiones de la punta.

5.2 Materia prima.

Para la comprobación de que la materia prima utilizada en la experimentación fuera solamente fluorita se utilizó un difractómetro de rayos-x. La muestra se seleccionó de un grupo de piezas de fluorita pertenecientes al laboratorio del Doctorado de Ingeniería de Materiales de la Universidad Autónoma de Nuevo León. El difractómetro utilizado en esta prueba puede detectar fases presentes mayores al 5 % de la composición total de la muestra a analizar. Los resultados de la difracción están presentes en la figura 5.3. Estos muestran que no existe ninguna otra fase ya que todos los picos de intensidad pertenecen al patrón de difracción de la fluorita y no hay picos que denoten la presencia de ningún otro material en la muestra, obviamente considerando el grado de error que el difractómetro posee. Además, el patrón de difracción arrojado por la muestra no tiene ningún desfase comparándolo con el patrón estándar de la fluorita. Por lo obtenido anteriormente, el monocristal utilizado en el estudio es de una alta pureza. Lo anterior es muy importante por el hecho de tener la certeza del que en la superficie no existe ningún otro material como contaminante.

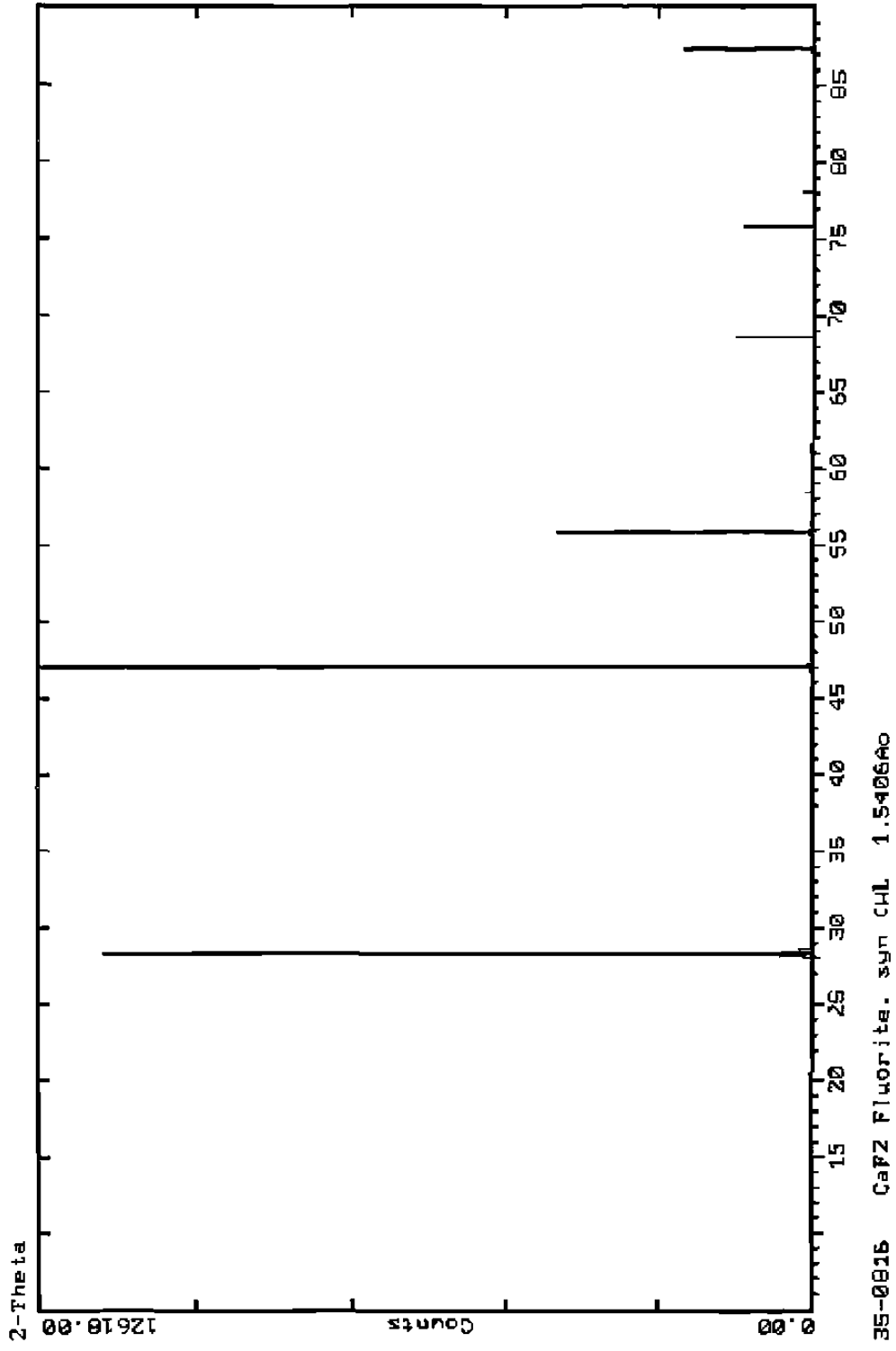


Figura 5.3 Difractometría de la fluorita

En cuanto a la preparación de las muestras ambas fueron limpiadas con acetona, ya que la fluorita es insoluble a esta. Y para la observación del plano (121) naturalmente que tuvo que ser clivada.

5.3 Prueba de ruido

Para saber si las condiciones de ruido permitían obtener imágenes a escala atómica, se realizó una prueba antes de la obtención de las imágenes de ambos planos. Si se tiene una señal de ruido del orden de las dimensiones de la topografía del plano de la muestra, será imposible la obtención de una imagen a este grado de magnificaciones. A continuación se explica el modo de preparación y el método para realizar la prueba de ruido en el MFA.

Las muestras se montaron sobre una placa de acero con una cinta adhesiva de grafito. Las condiciones de ruido se midieron aproximando la punta hasta la muestra con el modo de bajo voltaje (modo sensible de contacto), haciendo un barrido de 0 \AA y a una frecuencia de barrido 2 Hz . El barrido se hace de 0 \AA por la siguiente razón: la punta no debe tener movimiento lateral si el barrido se hace sin la presencia de ruido, es decir, la punta tiene que permanecer estática y el microscopio no debe detectar señal alguna en la imagen obtenida en la prueba.

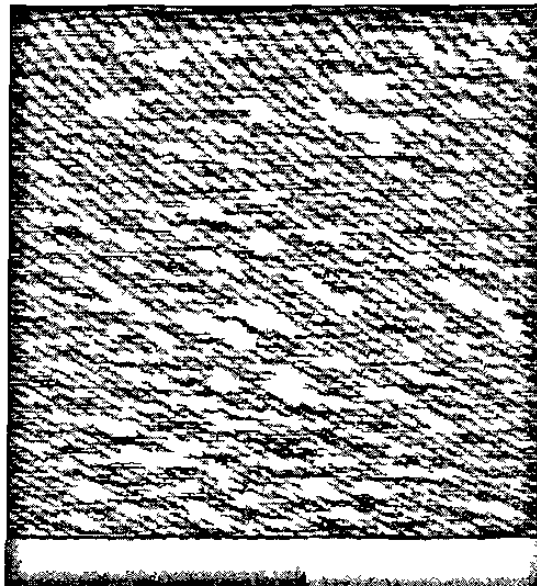
En la realidad esto no sucede, ya que la punta se mueve y el microscopio registra el movimiento, que puede ser ocasionado por vibraciones mecánicas, acústicas o incluso ruido electrónico proveniente del mismo MFA. Pero si se logra mantener durante la prueba de ruido la raíz-media-cuadrada de la rugosidad o rms (5.1) entre 0.5 a 0.3 \AA en la imagen obtenida de la prueba, esto será suficiente para alcanzar imágenes a escala atómica²⁰.

$$Rrms = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (z_n - \bar{z})^2}{N-1}}, \quad (5.1)$$

donde \bar{z} = altura media

$$\bar{z} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N z_n \quad (5.2)$$

donde N es el número de puntos del perfil de altura.



region	median height	mean height	rms rough
■	2.1 Å	2.1 Å	0.30 Å

Figura 5.4 Imagen obtenida del nivel de ruido durante la prueba con un barrido de 0 Å, con el resultado de 0.30 Å de rms.

El resultado obtenido de la raíz-media-cuadrada de la rugosidad en la prueba realizada momentos antes de tomar las imágenes fue de 0.30 \AA , es decir las condiciones de ruido eran las ideales para el seguimiento del estudio. En la fig. 5.4, se muestra la imagen de la prueba de ruido momentos antes de empezar a analizar la superficie no clivada. Para poder alcanzar ese nivel de ruido en el área de trabajo, nos aseguramos de aislar el microscopio de todo tipo de vibraciones mecánicas, precisamente con un aislador neumático, además se eliminaron las posibles corrientes de aire al sacar de operación el sistema de enfriamiento del laboratorio y evitamos cualquier presencia de vibración acústica con el uso de la mesa aislante de vibraciones. Lo anterior para no percibir algún movimiento en la punta ó alguna inestabilidad en la señal ocasionada por cualquiera de los factores antes mencionados. El resultado obtenido de las pruebas de ruido proporciona información muy valiosa para este estudio, debido a que todas las mediciones que se hagan con el MFA van a poseer un factor de error de al menos $\pm 0.3 \text{ \AA}$.

Un punto importante de mencionar es que las pruebas de ruido se realizaron a diversas horas del día, obteniendo resultados adecuados cuando las pruebas se hicieron después de las 20:00 hrs. y con todos los equipos cercanos al MFA fuera de servicio, incluyendo la iluminación. Además, debido a que la prueba de ruido no depende de la muestra a analizar, los resultados obtenidos de la prueba realizada antes de analizar el plano clivado (112) fueron los mismos que los del plano (001).

Capítulo 6

Resultados y análisis

6.1 Superficie del plano (001) de CaF_2

En el capítulo anterior se describió el equipo y la prueba de ruido que se realizó con la intención de asegurarnos que las condiciones a las que se efectuara la prueba fueran las óptimas. Posteriormente, para la obtención de una imagen a escala atómica del plano (001) de la fluorita, se fueron cambiando las condiciones de barrido hasta llegar a las condiciones donde la señal fuera estable, y así poder obtener imágenes confiables y nítidas. La estabilidad de la señal se encontró con buenos resultados en barridos de $70 \times 70 \text{ \AA}$, y a frecuencias de barrido de 62 Hz, la cual es una frecuencia de barrido alta, ya que el límite en el MFA es de 68 Hz, es decir a un 91 % aproximadamente de la frecuencia máxima que alcanza el equipo. La fig. 6.1 muestra una imagen de $70 \times 70 \text{ \AA}$ del plano (001) de la fluorita y la figura 6.2 presenta la topografía de las líneas “A” y “B” que están marcadas en la figura 6.1, donde se observa la distancia que existe entre cada círculo brillante de la imagen (ion) y su altura. El gráfico de topografía es obtenido mediante el analizador de imágenes que posee el MFA, y en él, se aprecia la imagen ondulada de la superficie, que es el promedio de las fuerzas de repulsión y atracción entre los iones de la superficie y los que se encuentran en la punta del cantilever Ultralever. Esto es visto de manera ideal y teórica en el punto 4.5 (Cantilevers).

En la imagen 6.1 se aprecian zonas ordenadas en forma de cuadrados, construidas por círculos brillantes de un diámetro aparentemente constante, cada círculo brillante representa el sitio donde se encuentra un ion en la estructura de la superficie, en este caso se espera estar registrando la señal de una sola especie. En microscopía de fuerza atómica las tonalidades brillantes en las imágenes representan los sitios más altos y los tonos oscuros representan sitios más bajos en la de topografía. Para ilustrar lo anterior mostraremos la figura 6.3, que es la presentación de la imagen del barrido de $70 \times 70 \text{ \AA}$ (figura 6.1), pero visto en tercera dimensión.

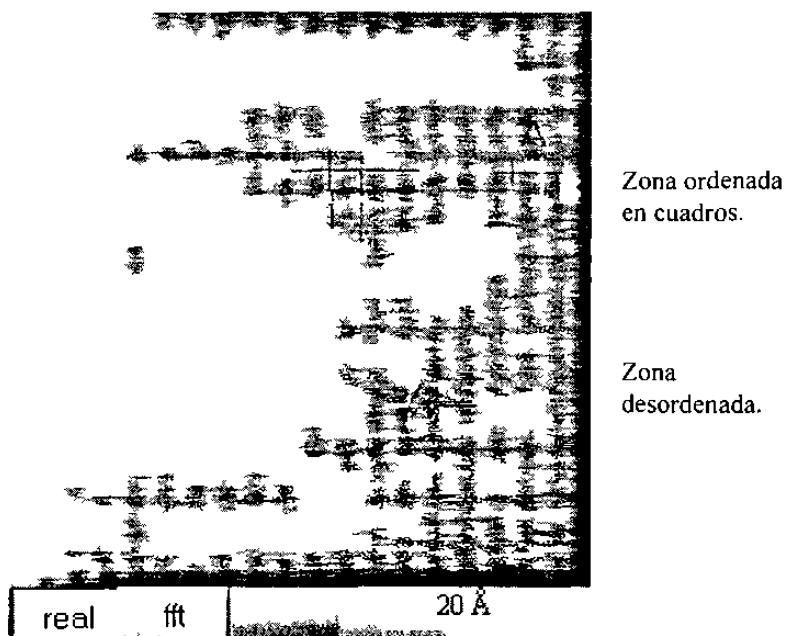


Figura 6.1 Imagen de la superficie no clivada (plano (001)) en dos dimensiones, en la que se aprecian zonas ordenadas en cuadros casi perfectos (cuadro superior en la imagen), zonas desordenadas (cuadro inferior en la imagen).

Dentro de la imagen de la figura 6.1 se aprecian zonas que se ven completamente ordenadas en cuadrados casi perfectos, pero además, existen otras zonas donde este orden se pierde y la estructura en la superficie cambia. La estructura obtenida en la imagen en la zona ordenada, que está representada por un cuadro en la parte superior de

la imagen, guarda la misma geometría que la esperada en la fig. 3.3 (a), y las distancias entre los círculos brillantes (la fuerza promedio de repulsión entre un ion y la punta) en promedio fueron de $3.7 \pm 0.3 \text{ \AA}$, que es muy similar a la distancia entre los vecinos más cercano de 3.86 \AA reportada anteriormente en el punto 3.2.

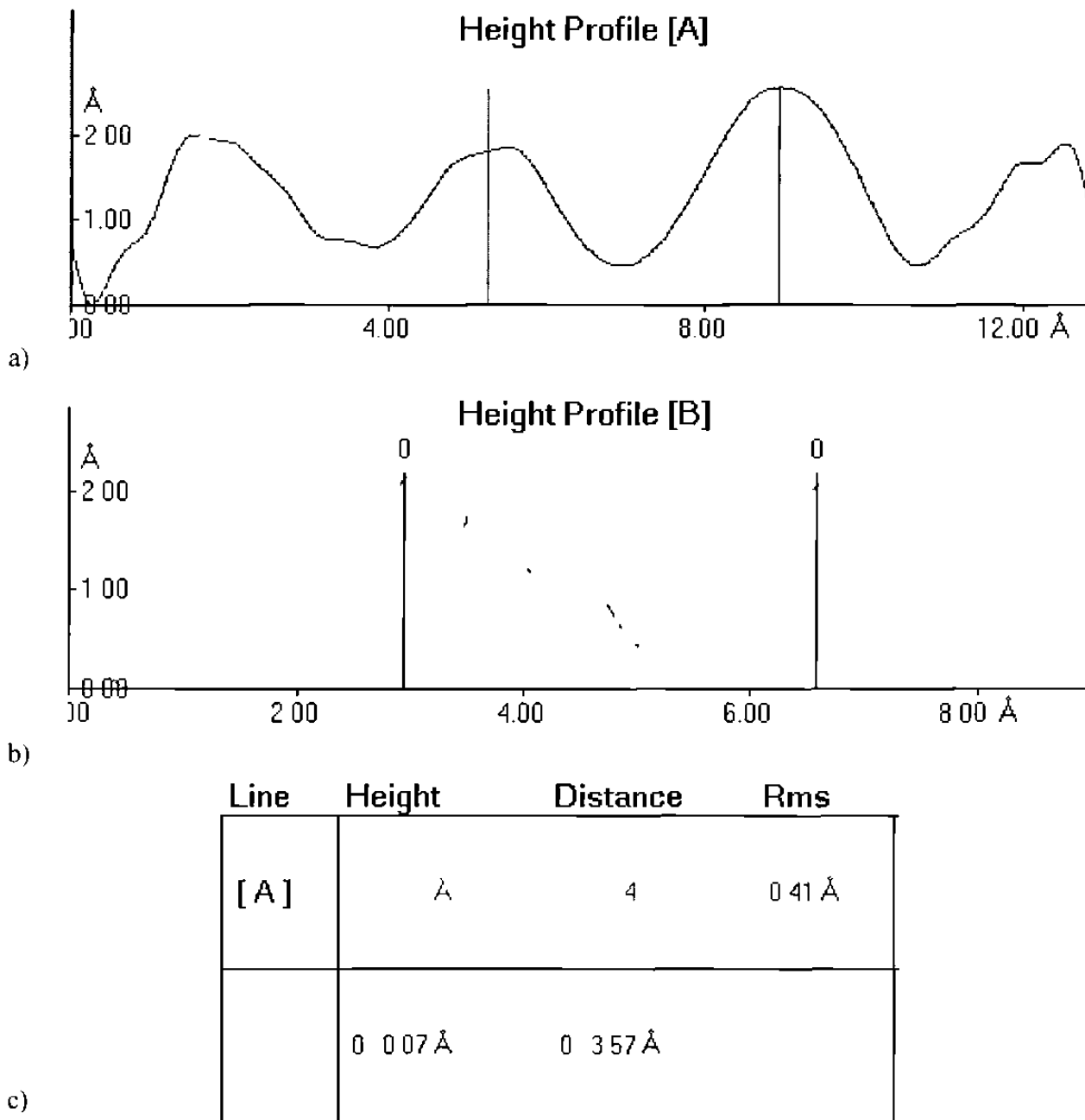


Figura 6.2 a) y b) es la topografía de las líneas marcadas en la figura 6.1 como A y B. c) son las distancias existentes entre los círculos brillantes que intersectan las líneas.

Ahora bien, si se mide la distancia que hay entre dos de los segundos círculos vecinos más cercanos, se medirá el parámetro de red. La distancia promedio del parámetro de red encontrada en la imagen es de $5.2 \pm 0.3 \text{ \AA}$, es decir existe una desviación de 4.2 % con respecto a la distancia encontrada en el análisis de difracción (fig. 5.1) que es de 5.46 \AA . Con lo anterior, no se pretende concluir que la desviación del 4.2 % sea el error del MFA, ya que como se mencionó en el punto 5.2 (Prueba de Ruido), el error del equipo es de $\pm 0.3 \text{ \AA}$ y el porcentaje de error que posee el MFA va a depender de la distancia que se quiera medir y de las condiciones de la punta. Además en la medición de 5.2 \AA el error del equipo ya está incluido. Por lo tanto, podemos atribuir que el 4.2 % de desviación en la medición de las zonas ordenadas se debe a una imperfección en la superficie del cristal, lo que es comprobado que existe, ya que en la misma imagen se ven zonas que presentan un desorden y una diferencia en la estructura con respecto a la del interior del material.

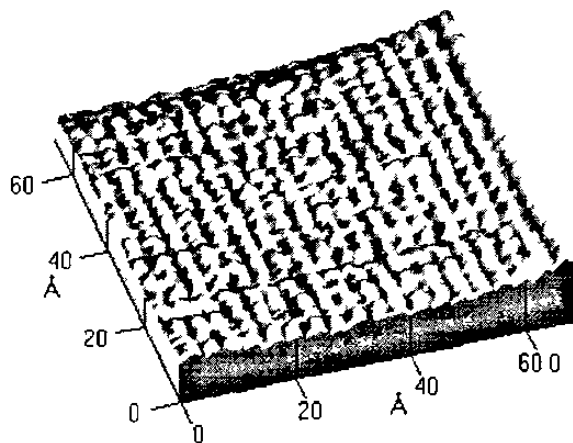


Figura 6.3 Imagen en tres dimensiones de la figura 6.1.

Además, en la imagen se aprecia que existe en otras zonas un desorden en la estructura de la superficie del material. Este desorden es posiblemente ocasionado por la ausencia de iones de una de las especies (vacancias), o por un movimiento de los iones en la superficie, para poder así, obtener una zona estable, donde la ausencia de las cargas del plano que debería estar en la parte superior al plano superficial, sea compensado por este movimiento o cambio en el arreglo de la estructura en la superficie. Las distancias promedio mostradas anteriormente fueron obtenidas de 3 imágenes distintas. De cada imagen se obtuvieron 22 mediciones y no se encontraron diferencias significativas.

6.2 Superficie del plano (112) de CaF_2

Antes de analizar la superficie clivada de la muestra, se realizó otra prueba de ruido, obteniendo 0.3 \AA Rms al igual que en el punto 5.2. Para la observación del plano (112), el montaje de la muestra fue el mismo que para el análisis del plano (001). La prueba se llevó a cabo exactamente a las mismas condiciones de operación, excepto por las condiciones de barrido. Éstas fueron modificadas a un barrido de 50μ , una frecuencia de barrido de 53 Hz. Los cambios fueron necesarios debido a que la señal que se obtenía a las mismas condiciones de barrido que el de la superficie (001) era muy inestable, y las imágenes no podrán obtenerse con una buena claridad y nitidez. Lo anterior es una consecuencia de que la estructura en la superficie es diferente en ambos casos, en este plano como ya se mencionó, se espera ver ambas especies de iones, mientras que en el plano natural, solamente una. Por lo tanto, la señal de topografía debe cambiar y así también las condiciones de barrido al obtener las imágenes de la superficie clivada. plano (112).

A pesar de los cambios en las condiciones de barrido, la señal de topografía obtenida seguía siendo más inestable que para la observación del plano (001). Posiblemente debido a que en esta prueba se estaban observando iones de dos especies

diferentes, con características electrónicas y diámetros iónicos distintos. Lo que hace que exista un cambio en la fuerza promedio detectada por la punta entre un ion de una especie y su vecino distinto en carga eléctrica. No obstante, se lograron obtener imágenes con una cierta nitidez de la superficie clivada, las que se presentan y analizan más adelante.

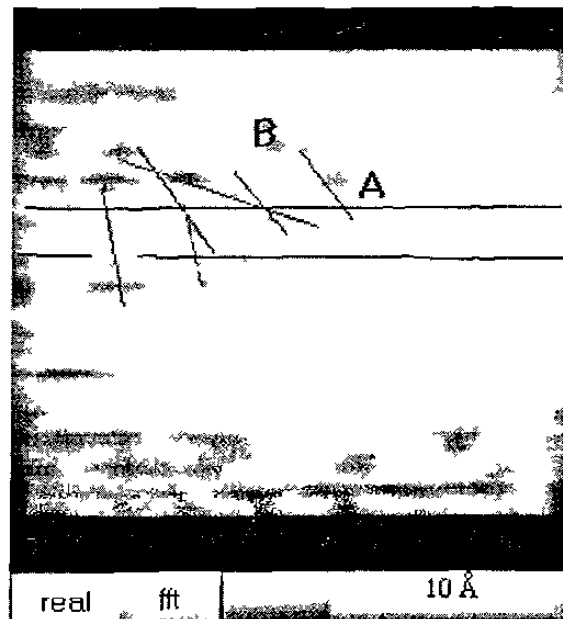


Figura 6.4 Imagen de la superficie clivada (plano (112)) de un acercamiento de $30 \times 30 \text{ \AA}$ a un barrido de un barrido de $50 \times 50 \text{ \AA}$ en dos dimensiones, en ésta se puede observar la formación de paralelogramos seguidos por cuadrados en la parte superior.

Con la finalidad de obtener una mejor perspectiva de los detalles que nos interesan analizar, la imagen presentada en la fig. 6.4 (a) con dimensiones de $30 \times 30 \text{ \AA}$, es una amplificación realizado a una imagen de un barrido de $50 \times 50 \text{ \AA}$, en donde se aprecian dos zonas distintas. En la primera zona existe una similitud con la geometría reportada en la figura 3.4 (b), es decir muestra la presencia de paralelogramos seguidos por rectángulos, éstos tienen una distancia promedio entre vecinos más cercanos de la misma especie de $3.7 \pm 0.3 \text{ \AA}$ (línea B) y una distancia promedio entre vecinos más cercanos de distintas especies de $2.2 \pm 0.3 \text{ \AA}$ (línea A), obteniendo una desviación en la

medición de 4.2 % y 4.5 % respectivamente con respecto a las mediciones reportadas en el punto 3.3. La figura 6.5 muestra los perfiles de altura de los iones ubicados en la línea A y B.

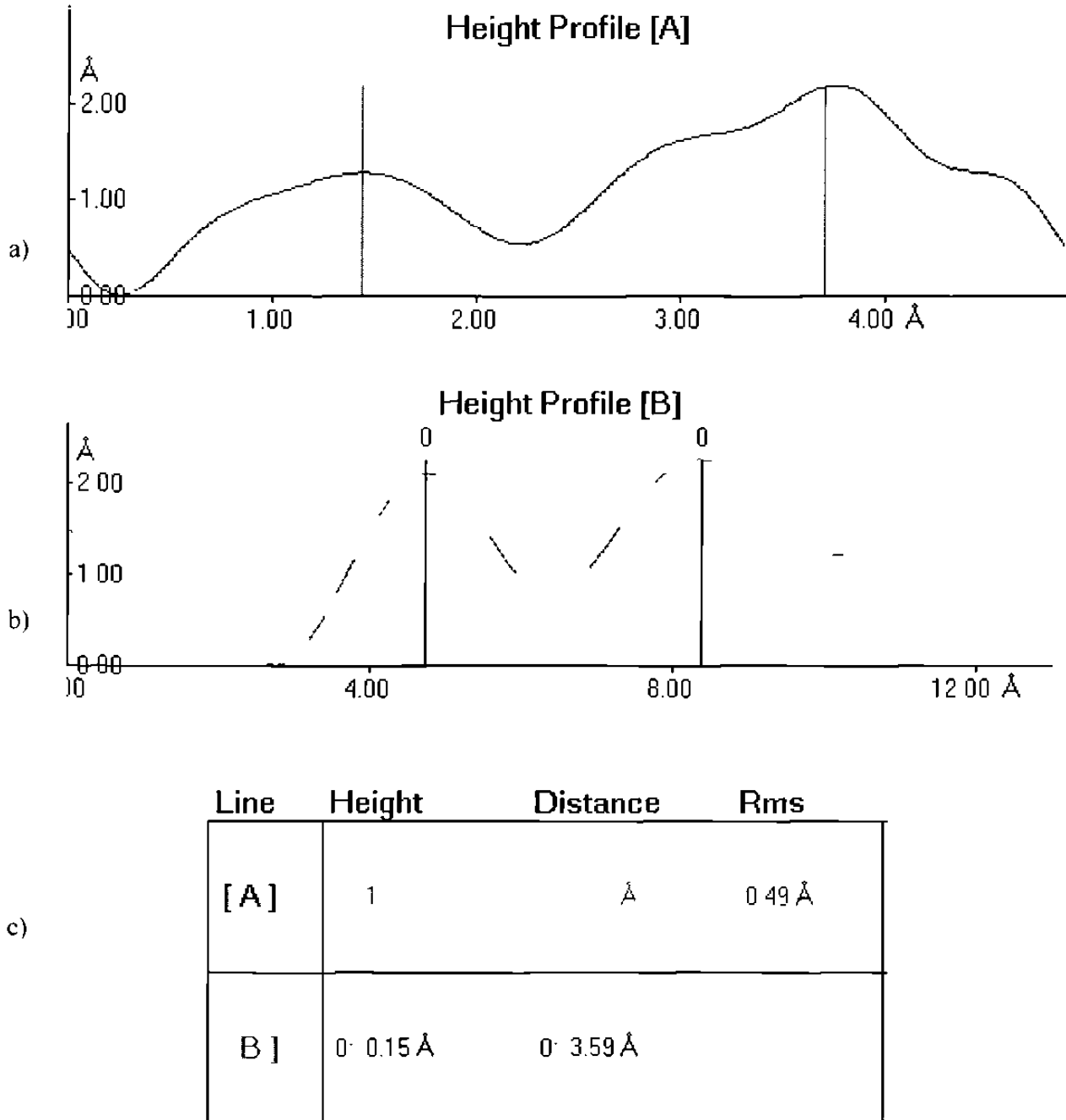


Figura 6.5 a) y b) es la topografía de las líneas marcadas en la figura 6.4 como A y B, c) son las distancias existentes entre los círculos brillantes que intersectan las líneas.

En la zona desordenada de la figura 6.4, abajo de la línea horizontal inferior trazada con el analizador de imágenes, se aprecia una franja oscura lo que da la apariencia de una ausencia de iones, concluyendo que la estructura en la superficie de este cristal clivado presenta cambios y defectos. Debido a esta discontinuidad se forma un paralelogramo de dimensiones similares a las que forma el paralelogramo del plano clivado (112). El cual está constituido por los iones ubicados en los sitios $[0,0,0]$, $[0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}]$ y $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1]$. Obteniendo una distancia promedio de $3.6 \pm 0.3 \text{ \AA}$ entre los iones ubicados en los sitios $[0,0,0]$, $[0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}]$ y $6.6 \pm 0.3 \text{ \AA}$ entre los iones ubicados en los sitios $[0,0,0]$ y $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1]$, con un grado de error de 5.1 % y 0.3 % respectivamente. La figura 6.6 es la imagen en tres dimensiones del mismo barrido. Al igual que para la muestra no clivada se hicieron mediciones en tres imágenes distintas.

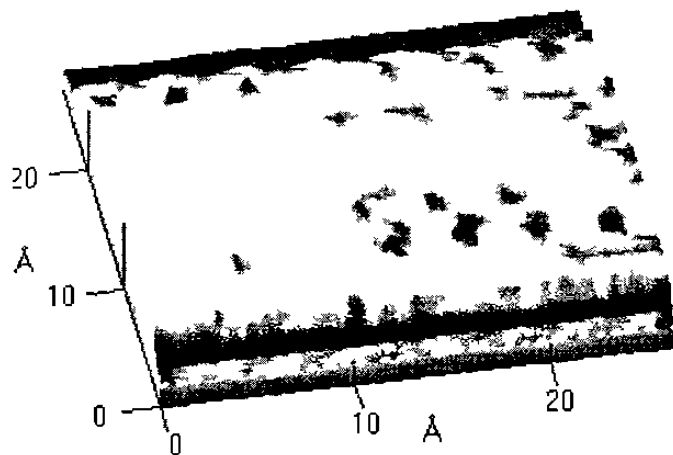


Figura 6.6 Imagen en tres dimensiones de la figura 6.4

Un punto importante de resaltar después de haber caracterizado la estructura en la superficie (001) y (112) de la fluorita, es que los porcentajes de desviación de las mediciones obtenidas mediante MFA crecen conforme la distancia a medir disminuye y

viceversa. Esto se ve en los resultados del punto 6.1 y en éste mismo. Lo cual es de esperarse ya que el error de $\pm 0.3 \text{ \AA}$ que el equipo tiene, comienza a ser de mayor importancia cuando las distancias medidas son más pequeñas.

6.3 Caracterización de superficies mediante curvas de fuerza contra distancia.

El microscopio de fuerza atómica trabaja con la atracción y repulsión de los átomos, cada átomo posee una curva de fuerza contra distancia particular y diferente. Por lo tanto se puede caracterizar un punto específico de la superficie con estas curvas. Para el caso en estudio, se obtiene una curva distinta para cada superficie analizada, ya que aunque se esté analizando el mismo material, en la superficie no clivada solo se espera encontrar átomos de una sola especie, mientras que en la clivada las dos especies están presentes y esto debe traer como consecuencia que las curvas sean distintas.

Como las mediciones son puntuales, y dependen de la superficie a analizar y de la punta del cantilever, las curvas se obtuvieron con una sola punta para ambos casos. Ya que al usar diferentes puntas, se observan cambios en la curva, incluso analizando la misma superficie. Las pruebas del plano no clivado (001) se hicieron después de 15 minutos de haber puesto en contacto el cantilever con el láser del AFM. Posteriormente se quitó de operación el láser durante 1 hora y se volvió a activar dejando pasar otros 15 minutos para la obtención de las curvas de la superficie clivada (112). La razón por la que se hizo la prueba con estos lapsos de tiempo fue para poder estandarizar el calentamiento y la dilatación térmica del cantilever provocado por la incidencia del láser.

En la figura 6.7 se presentan las dos curvas de fuerza contra distancia para cada superficie. Como se puede apreciar ambas son diferentes, el plano (001) presenta una

fuerza de atracción sobre la punta a más largo alcance que la que ejerce el plano (112). También ambas tienen pendientes diferentes de repulsión. Aunque las dos pruebas se corrieron a las mismas condiciones y con la misma punta, existe una variación en la línea base (línea horizontal).

Esto posiblemente se debe al calentamiento que sufre el cantilever y la punta originado por el láser del AFM y a las diferencias de cargas en ambos planos. Se puede ver que las curvas obtenidas de ambas superficies fueron distintas y características. Con estas diferencias en las curvas de fuerza contra distancia, es de esperarse por consiguiente, distintas imágenes de la superficie a escala atómica para cada uno de los casos presentes en este trabajo.

Esto posiblemente se debe al calentamiento que sufre el cantilever y la punta originado por el láser del AFM y a las diferencias de cargas en ambos planos. Se puede ver que las curvas obtenidas de ambas superficies fueron distintas y características. Con estas diferencias en las curvas de fuerza contra distancia, es de esperarse por consiguiente, distintas imágenes de la superficie a escala atómica para cada uno de los casos presentes en este trabajo.

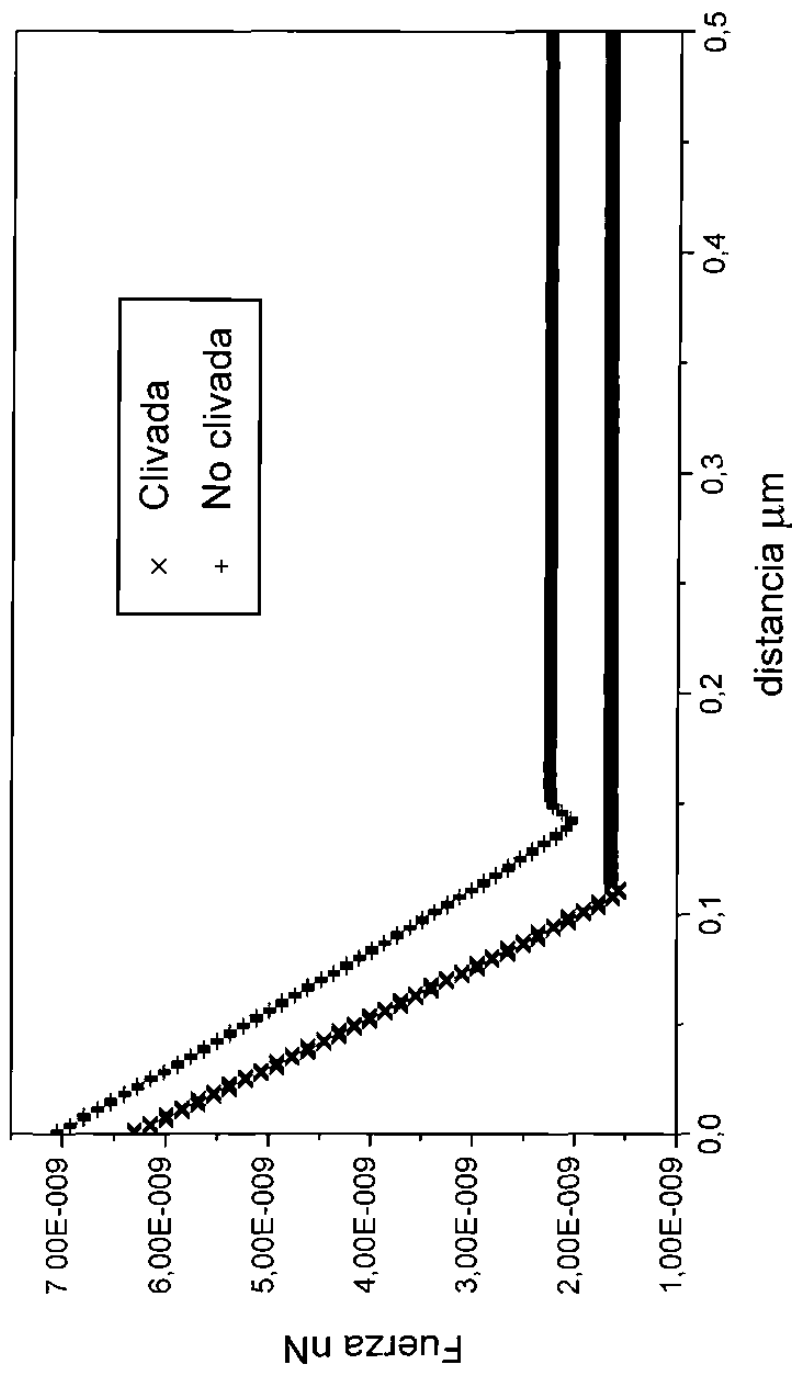


Figura 6.7 Gráfico de fuerza contra distancia de los planos no clivados y clivados.

Capítulo 7

Conclusiones y Recomendaciones

- El objetivo principal de este trabajo se alcanzó al obtener por primera vez en nuestro laboratorio imágenes claras y nítidas a escala atómica de dos planos de la fluorita con el microscopio de fuerza atómica.
- Mediante la prueba de ruido, se conoció el grado de error con el que el microscopio de fuerza atómica trabaja. Se encontró que posee un $\pm 0.3 \text{ \AA}$ de grado de error. Con lo que podemos predecir que imágenes con barridos por encima de $50 \times 50 \text{ \AA}$ no deben de presentar ningún problema para su obtención.
- En este trabajo se puede ver el grado de desorden que existe en la superficie. Ya que como es de esperarse, la superficie es una discontinuidad del medio y por consecuencia debe de presentar algunos cambios en la estructura.
- Las distancias de la estructura en la superficie que proporcionan las imágenes son del orden que se esperaban, y la estructura de la superficie respeta en gran parte la del interior del material.
- En un futuro y al conocer los límites del MFA, se puede trabajar con defectos superficiales de dimensiones mayores, que resultan más fáciles de revelarse tales como fronteras de sub-grano, límites de grano, maclas, fracturas, contaminantes, y otros²¹.

- Además, es importante empezar a analizar no solamente las imágenes de topografía que proporciona el MFA, sino que también se comience a interpretar otras señales que pueden ser obtenidas del equipo para caracterizar las propiedades físicas locales de los materiales ²²⁻²⁴. La fuerza de repulsión y atracción entre los átomos son un ejemplo de las señales que se pueden utilizar para la caracterización de las propiedades físicas locales.
- El equipo no solamente posee el modo de fuerza atómica, ya que también cuenta con el modo de tunelamiento, con el cual se obtienen también imágenes de topografía. Además, se pueden obtener señales para la investigación de propiedades locales de los materiales tales como la corriente de tunelamiento, el voltaje aplicado, imágenes de corriente de dos y tres dimensiones. Tal vez sea una buena opción empezar a utilizar ambas técnicas en conjunto como se pretende en la referencia 21.

Referencias Bibliográficas

1. G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber, Physical Review Letters, Vol.56, Number 9, 930-933, 1986.
2. Lei Xu, Xiao-Wei Yao, Lan-Ping Z., Min-Qian Li and Fu-Jia Yang, Physical review B Vol. 51 Num. 15 1995.
3. F. Ohnesorge and G. Binnig, Science, Vol.260, 1451, 1993.
4. H. Tang, C. Joachim, and J. Devillers, J.Vac.Sci.Technol. B 12(3), May Jun 1994
5. K. Itaya and R. Sugawara, Appl. Phys. Lett. 60 (20), 18 May 1992
6. G. Binnig, Ch. Gerber, E. Stool, T. Albrecht and C.F. Quate, Europhys. Lett., 3 (12), pp 1281-1286, 1987.
7. K. Fukui, H. Onishi and Y. Iwasawa, Physical Review Letters, Vol.79, Number 21, 4202-4205, 1997.
8. H. P. Klug, L. E. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures for polycrystalline and Amorphous Materials, John Wiley & Sons, Inc., 1974.
9. V.E. Henrich and P.A. Cox, The Surface Science of Metal Oxides, University of Cambridge, 1994.
10. Private. Fluorite. "The Most Colorful Mineral in the World", Amethyst Galleries, Inc. 1995, 1996.
11. Chiang, Brinje and Kingery, Physical Ceramics "Principles for Ceramic Science and Engineering", John Wiley & Sons, Inc., 1997.
12. J. F. Shackelford, Introduction to Materials Science for Engineers, Macmillan Publishing Company, 1992.
13. D. R. Askeland, The Science and Engineering of Materials, PWS Publishing Company, 1994.
14. G. Brady & H. Clauser, 12th Edition Materials Handbook, McGraw-Hill Internationals Editions, 1989.

15. Dror Sarid. Scanning Force Microscopy. Oxford University Press, Inc., 1994.
16. User's guided to autoprobe CP and LS, Park Scientific Instruments, 1992-1995.
17. Charle Kittel. Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons, Inc., 1996.
- 18 R. Howland and L. Benatar. A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy, Park Scientific Instruments, 1993-1997.
19. Private comunication, Park Scientific Instruments.
20. Private comunication, Park Scientific Instruments.
21. E. López, C. Guerrero, E. Reyes and U. Ortíz, Grain boundary analysis of an al-cu 4^o alloy by atomic force microscopy, Wire Expo 1998.
22. M. A. Lutz, R. M. Feenstra and J.O. Chu, Surface Science 328, 1995, 215-226.
- 23 D. A. Bonnell, Y. Solomon, G. S. Rehrer and Warner, Acta. metall. mater. Vol. 40, S162-S171 (1992).
- 24.S. Grafstrom, M. Neitzert, J. Ackermann, Nanotechnology 4, 1993, 143-151

LISTA DE FIGURAS

Figura	Descripción	Página
1	Estructura cristalina de la fluorita	10
2	Espécimen de fluorita sin preparación y clivada	11
3	Patrón de difracción la fluorita	13
4	Imagen del plano (001), vista superior y lateral	14-15
5	Imagen del plano (112), muestra del corte a la celda unitaria y vista superior	17
6	Imagen del plano (112), vista lateral de la celda	18
7	Curva de distancia contra fuerza	22
8	Fuerza total sobre el cantilever y efectos de las fuerzas sobre el cantilever	24
9	Esquema del microscopio de fuerza atómica	25
10	Curvas de respuesta de un cantilever	28
11	Diagrama de los componentes y trayectorias de la señal del microscopio en el modo de no contacto	29
12	Fotografía del cantilever con SEM a 750 aumentos	31
13	Movimiento del scanner durante la adquisición de datos	32
14	Fotografía de una punta piramidal de fuerza atómica tomada con SEM a 10000 aumentos	33
15	Componentes del microscopio de fuerza atómica	36
16	Dimensiones del cantilever y la punta	37
17	Difractometría de rayos-x de la fluorita	38
18	Imagen del nivel de ruido	40
19	Imagen de la superficie no clivada	43
20	Topografía y distancias de las líneas A y B	44
21	Imagen en tres dimensiones de la figura 6.1	45
22	Imagen de la superficie clivada	47
23	Topografía de las líneas A y B de la figura 6.4	48
24	Imagen en tres dimensiones de la figura 6.4	49
25	Gráfico de fuerza contra distancia del plano no clivado y clivado	52

