

CONTORNOS DE EXTINCION EN PELICULAS DELGADAS DE TITANIO Y MICA

Juana RIQUELME*

Elisa SILVA*

Arnold VAN DUN*

RESUMEN

Se dan a conocer los mapas de contornos de extinción obtenidos con muestras delgadas ($\sim 1000 \text{ \AA}$) de titanio y de mica separadamente, por observación al microscopio electrónico. Se señalan las semejanzas y diferencias con el método de las líneas de Kikuchi, pues ambos presentan la geometría y simetría del cristal en estudio. Se indican las ventajas y desventajas de cada uno de estos métodos.

INTRODUCCION

Los mapas de *contornos de extinción*¹ constituyen una herramienta de trabajo muy útil para la microscopía electrónica de muestras cristalinas. Permiten una rápida determinación de las simetrías de ciertos cristales, aun diminutos, imperfectos o combinados; lo cual es una ventaja sobre el método de rayos X. Es posible obtener grupos puntuales de cristales de estructura difícil y determinar estructuras en la forma más completa posible². Ha sido muy importante su aplicación en un estudio sobre la cristalografía y defectos en el crecimiento epitaxial de titanio sobre mica, realizado por J. Steeds y J. Eades³, 1973.

Los *contornos de extinción* se observan al microscopio electrónico en películas delgadas monocristalinas cuyos cristales son curvados, ver Hirsch y col.¹; la forma esférica es la ideal para obtener un mapa de contornos que reproduzca exactamente la estructura cristalina y las simetrías del cristal.

*Departamento de Física, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile.

Los *contornos de extinción* o líneas de igual inclinación son aquellas líneas (o áreas) oscuras que aparecen con la imagen de campo claro y que corresponden a algunos planos de la muestra que están cerca de la orientación de Bragg. La formación de las líneas se debe a que en esa región hay una alta intensidad difractada y por lo tanto, llegan menos electrones a la correspondiente imagen de campo claro.

Si la curvatura de la muestra es uniforme, Fig. 1, los contornos toman la forma de líneas paralelas, una línea corresponde a \bar{g}_{hkl} y la otra a su inverso

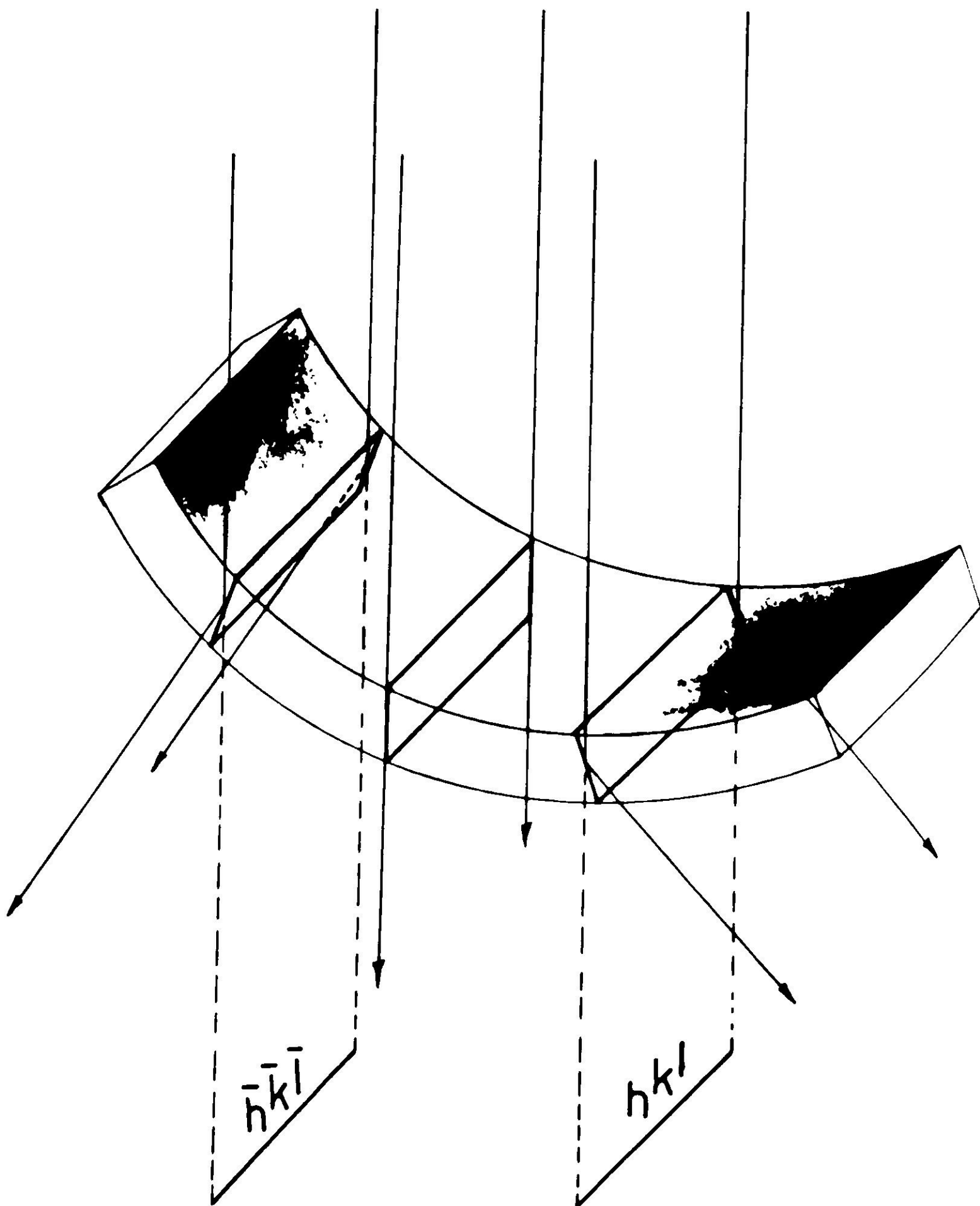


Fig. 1. Esquema que muestra la formación de los contornos de extinción de una muestra curvada.

$\bar{g}_{hkl} = \bar{g}_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$. La separación entre las dos líneas que forman el contorno hkl es proporcional al $|\bar{g}_{hkl}|$ del plano correspondiente. La intensidad de los contornos depende: del espesor de la muestra, de la absorción, de la energía de los electrones incidentes y de la estructura cristalina. La intensidad relativa de los contornos aumenta cuando se reduce la distancia de extinción¹, es decir, cuando el factor de estructura F_{hkl} aumenta. Esto implica que, en muchos casos, los contornos de menor separación, correspondientes a bajos valores de $|\bar{g}_{hkl}|$, son los más intensos.

En una muestra que tiene la forma de un casquete esférico, los pares de líneas paralelas que forman los contornos son casi rectas y se pueden observar varios contornos que atraviesan simultáneamente la imagen en diferentes ángulos. La intersección de éstos forma una estrella característica, en cuyo centro la dirección del haz coincide con el correspondiente eje de zona; la estrella tiene la simetría del eje de zona, ya que la simetral de cada contorno es la proyección del plano cristalino correspondiente.

En general, al inclinar la muestra cambia la posición de los contornos, pero si la muestra se inclina alrededor de un eje perpendicular al plano (hkl), (o sea, paralelo al vector \bar{g}_{hkl}) la posición del contorno correspondiente se mantiene fija con respecto a la imagen de la muestra. Es evidente que una capa en forma de casquete esférico produce una imagen cuyos contornos forman una red (mapa), que tiene las mismas propiedades que la proyección estereográfica de los planos cristalinos. Por lo tanto, el mapa de contornos de extinción es una imagen de la geometría (o sea, de la cristalografía) del cristal, en igual forma que los diagramas de líneas de Kikuchi⁴.

MATERIAL Y METODOS

Para obtener los mapas de contornos de extinción se ha dispuesto del microscopio electrónico Philips EM 300, que funciona en el Departamento de Física de esta Facultad. Se ha equipado con platina goniométrica y dos portamuestras: uno rotatorio y otro de doble inclinación; con este equipo ha sido posible observar una misma región de la muestra, inclinándola con respecto al haz incidente.

Mediante giro e inclinación de la muestra se ha obtenido el mapa de contornos de extinción. Debido a que la muestra tiene una curvatura adecuada sólo en pequeñas variaciones de ángulo, el mapa se construye mediante un compuesto de muchas fotografías de la misma región de la muestra, obtenidas en distintas orientaciones.

Las películas monocristalinas de titanio fueron preparadas en una planta de ultra alto vacío (2×10^{-9} torr), por crecimiento epitaxial sobre mica, según el método indicado por Grünbaum y Schwarz⁵, 1969. En estas películas, el titanio, cuya estructura es hexagonal compacta, crece con su eje c perpendicular a la superficie de la mica y con uno de los planos $\{11\bar{2}0\}$ del titanio, paralelo al (020), que es el plano espejo de la mica. (Se puede asignar una celda pseudo hexagonal a

la mica, en tal caso es uno de los planos $\{10\bar{1}0\}$).

Las muestras para la observación al microscopio electrónico fueron preparadas de películas de titanio cuyo espesor era 700 Å aproximadamente, mediante clivaje casi total de la mica, en aire. La observación se efectuó a 100 kV.

Para obtener las micrografías se usó el portamuestras rotatorio, que permite seguir los contornos radialmente desde el polo [0001].

Las láminas delgadas de mica de aproximadamente 1000 Å de espesor, fueron preparadas por clivaje con *scotch tape* en aire. Se cubrieron con una delgada capa de oro, para evitar la carga electrostática en su observación al microscopio electrónico. Las regiones con superficie esférica adecuada a la observación de los contornos de extinción se obtuvieron calentando la muestra con el haz de electrones.

Para obtener el mapa de contornos superpuestos de titanio y mica, se usaron las mismas muestras de titanio mencionadas anteriormente, clivando la mica en tal forma que su espesor fuera superior al del titanio para obtener contornos de intensidad semejante. Se observó mica de 1000 Å y Ti de 700 Å de espesor.

RESULTADOS

Para el titanio se obtuvo el mosaico de Fig. 2 constituido por micrografías que representan unos 3° cada una; abarca una región hasta unos 40° con respecto a la dirección [0001] (que es paralela al haz incidente cuando la superficie de la muestra es perpendicular al haz). El polo [0001], de simetría hexagonal se ve en la parte superior del mosaico. Debido a la simetría, en el mosaico se presenta sólo un sector de 60°, comprendido entre dos planos vecinos de la familia $\{11\bar{2}0\}$. Un plano de la familia $\{10\bar{1}0\}$ aparece como eje de simetría de ese sector. Los ángulos entre contornos que se cortan se pueden medir sobre la micrografía y el ángulo entre polos se determina mediante el goniómetro.

En el mosaico que aquí presentamos, se observan contornos de diferentes aspectos: diferencias en intensidad y en ancho; algunos contornos de muy baja intensidad, apenas visibles: son, por ejemplo, los correspondientes a la familia de planos $\{4\bar{1}\bar{3}1\}$. Por motivos experimentales el mapa de contornos sólo se puede observar hasta 48° de inclinación de la muestra con respecto a la dirección [0001]; el último polo que se puede observar aparece en el extremo inferior del mosaico, Fig. 2, y corresponde al $[01\bar{1}1]$.

El diagrama de contornos presentado en Fig. 3 se trazó basándose en los datos experimentales y los teóricos calculados. Se construyó la proyección estereográfica del titanio como base para la confección del mapa de contornos, (calculado), que se trazó por comparación con el mapa experimental.

La proyección estereográfica se obtuvo mediante los ángulos de los vectores $\bar{g}(hkl)$ con una dirección fija: la del vector $\bar{g}(10\bar{1}0)$.

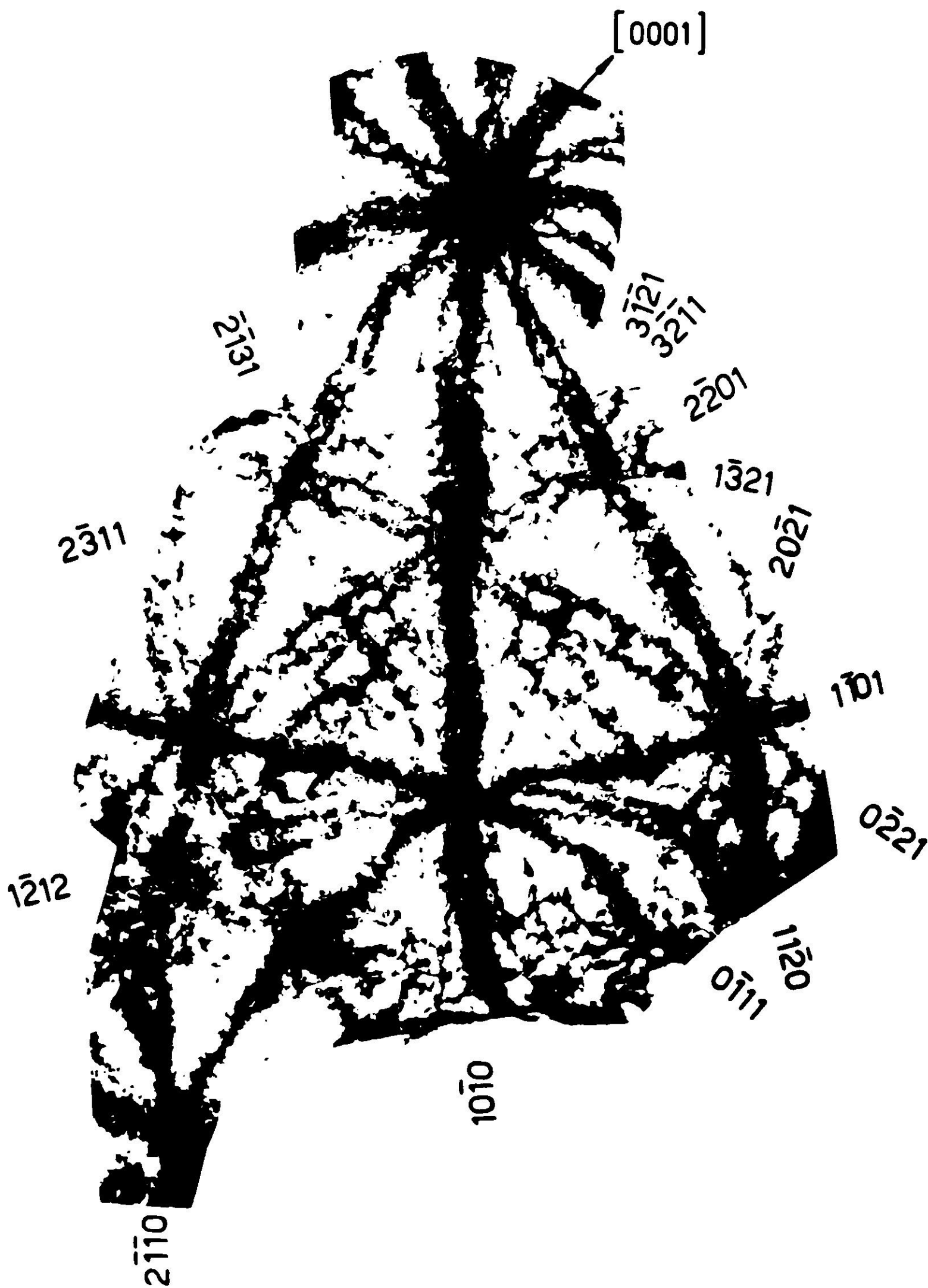


Fig. 2. Mosaico de micrografías que representa un sector de 60° , hasta unos 40° desde el polo $[0001]$, correspondiente al mapa de contornos de extinción obtenido para las películas de titanio de 700 \AA de espesor.

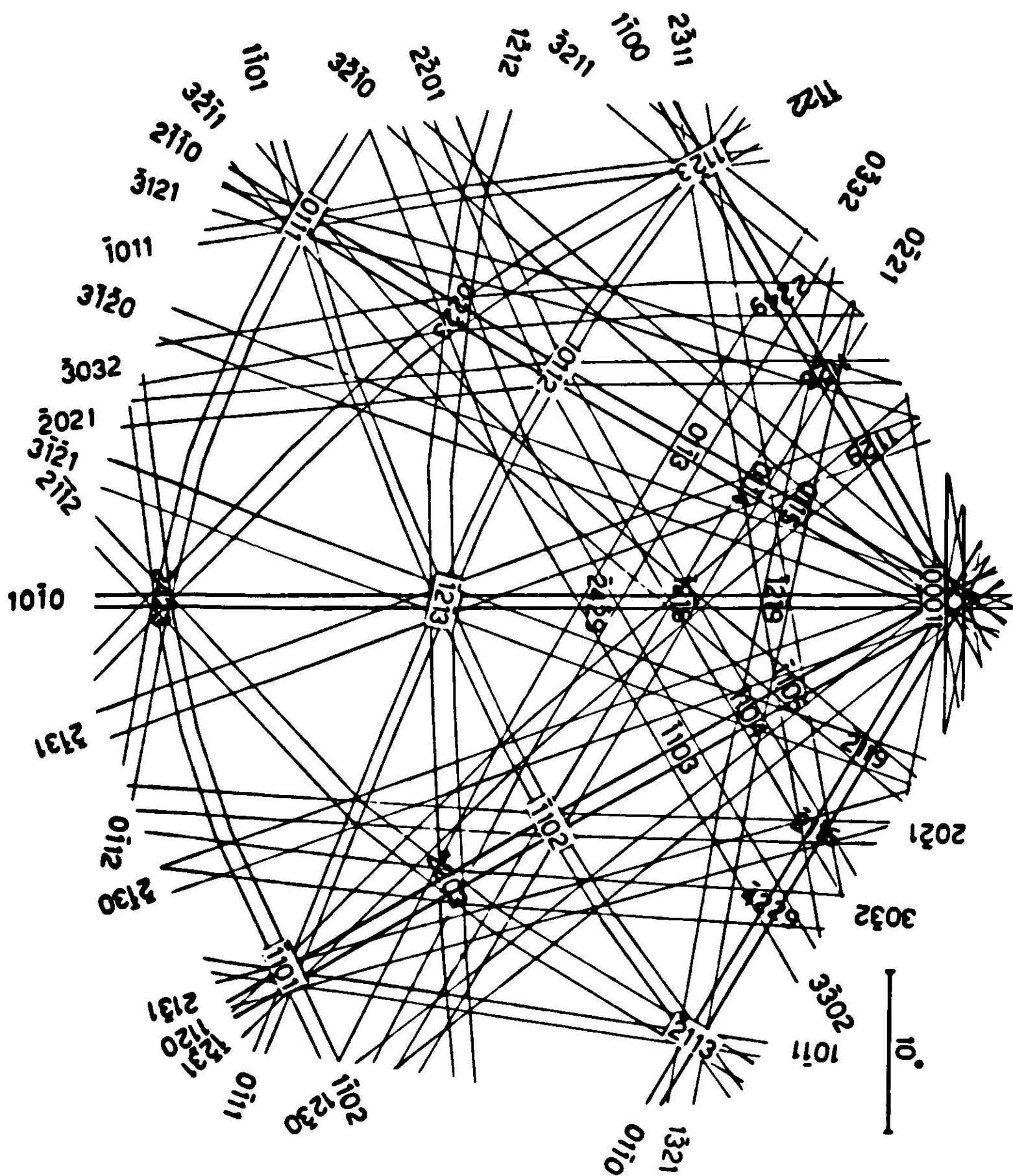


Fig. 3. Diagrama que presenta los contornos de extinción y polos correspondientes al mapa de titanio de la fig. 2. (Este diagrama ha sido dibujado en base a la proyección estereográfica del titanio).

Para los cálculos se aplicaron las expresiones dadas por Okamoto y Thomas⁶, aplicadas a la estructura del titanio. Los valores de las constantes: $a = 2.95 \text{ \AA}$ y $c = 4.686 \text{ \AA}$ fueron tomadas de las Tablas ASTM⁷.

Para indexar los contornos y los polos se utilizó el sistema de 4 índices de Miller-Bravais, Okamoto y Thomas⁶. Los anchos de los contornos se dibujaron a escala de acuerdo con los valores calculados de los $\bar{g}(hkil)$ y considerando los

datos experimentales. En el diagrama no figuran los contornos de la familia de planos $\{4\bar{1}\bar{3}1\}$.

El mosaico de Fig. 4 muestra la zona central del mapa de contornos de la mica. Las micrografías fueron obtenidas a 100 kV y mediante el portamuestra de doble inclinación que, en el caso de la mica, resultó adecuado para seguir los contornos. Cuando el haz de electrones incide perpendicularmente a la muestra, es casi paralelo a la dirección $[103]$; el eje de zona $[001]$ está desplazado $5^{\circ}11'$ de la

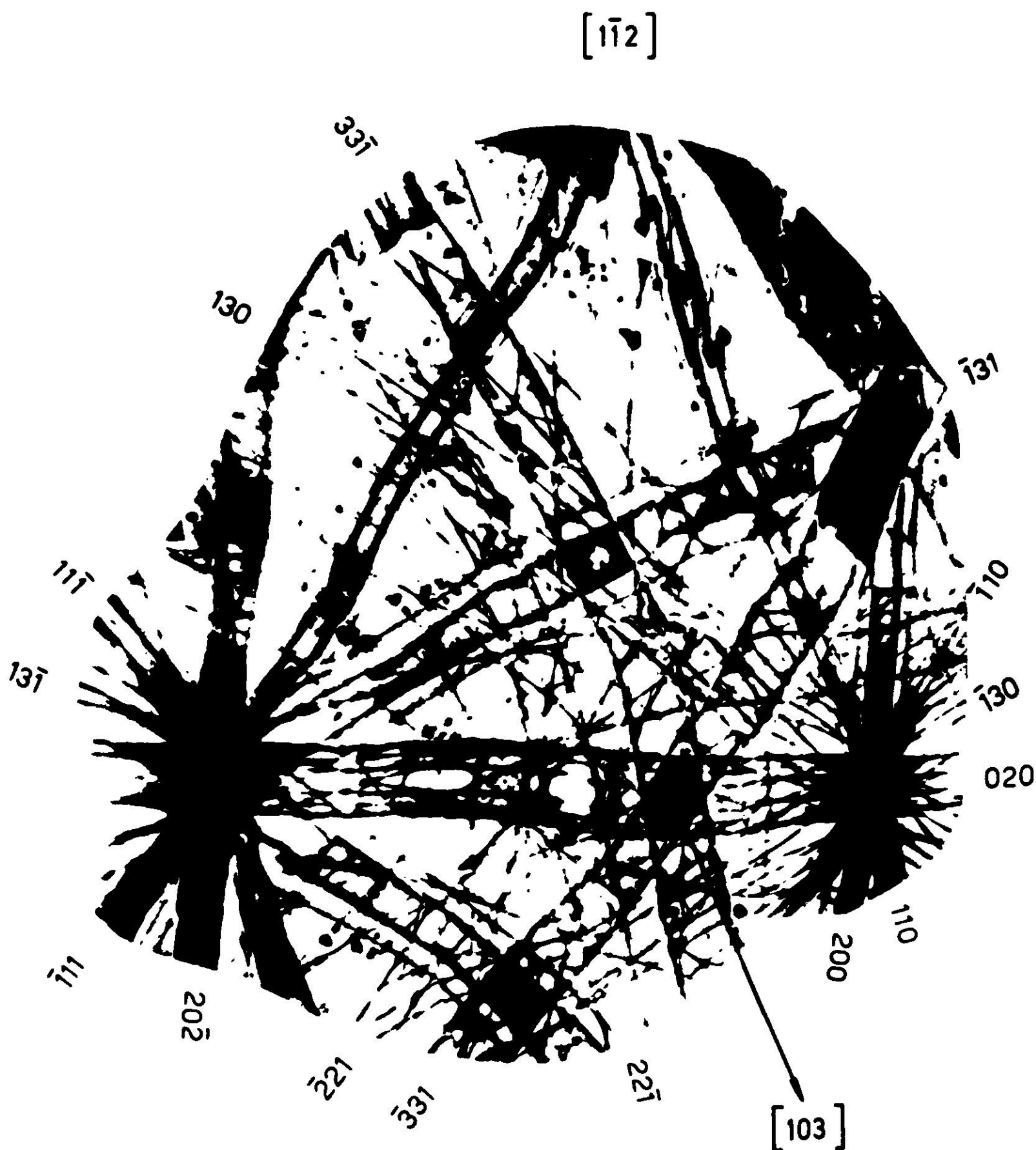


Fig. 4. Mosaico de micrografías que presenta una parte del mapa de contornos de extinción obtenido con películas de mica de aproximadamente 1000 \AA de espesor, centrado en el eje de zona $[103]$ hasta 12° del plano espejo.

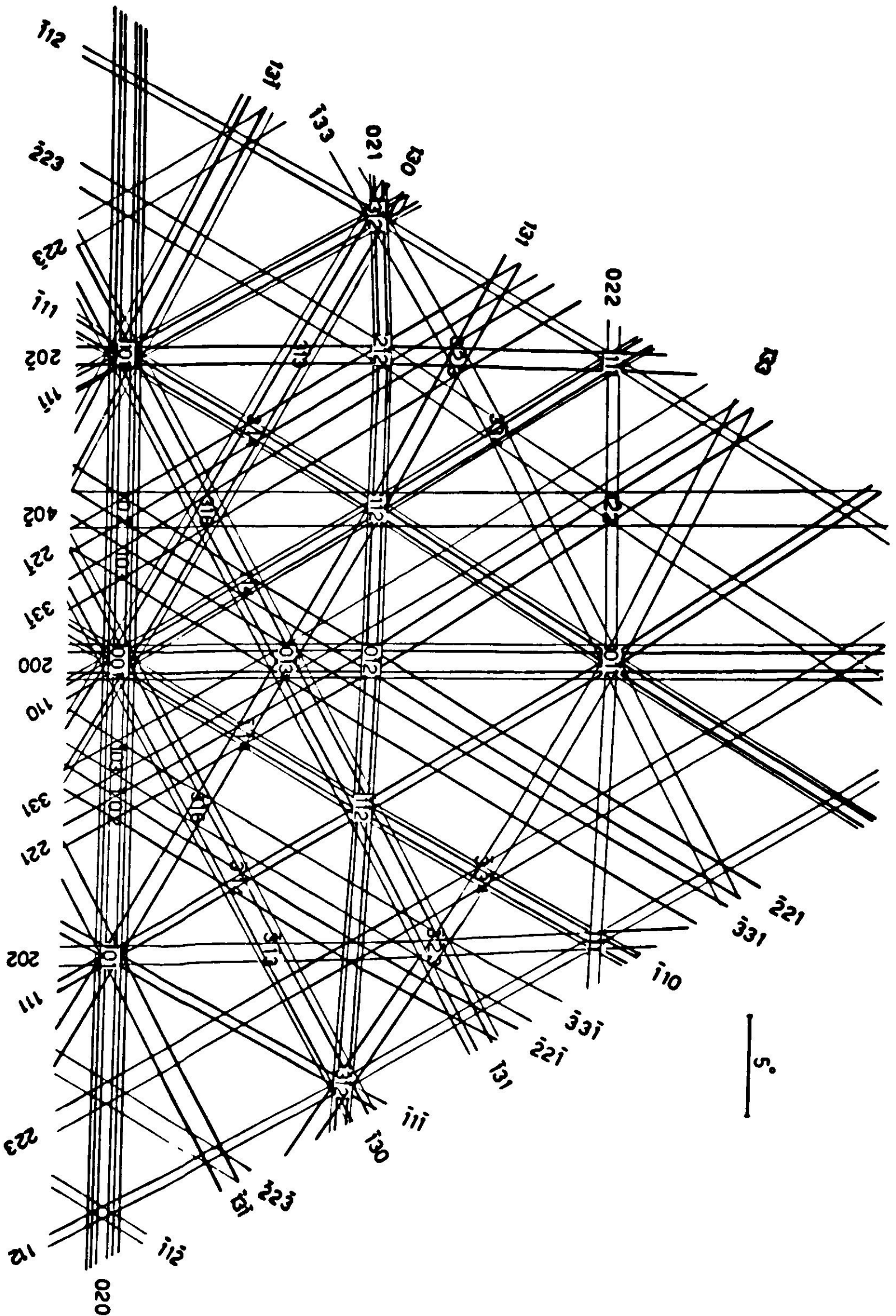


Fig. 5. Diagrama que presenta los polos y contornos de extinción de la mica, correspondiente al mapa de la fig. 4.

normal en la estructura monoclinica de la muscovita, cuyo grupo espacial es $C2/m$ y tiene su eje de doble simetría paralelo a la superficie con un plano espejo perpendicular, que es el plano (020).

En la región que muestra el mosaico se observa claramente el plano espejo (020) y la simetría con respecto a éste, y sobre él aparecen de derecha a izquierda los ejes de zona [001], [103], [102], [101]. La región que se observa en este mapa abarca hasta aproximadamente 12° en la dirección perpendicular al plano espejo y alcanza las proximidades del eje de zona $[1\bar{1}2]$.

En el mapa se observan algunas líneas de 2° y 3^er orden, cuyas separaciones corresponden al doble y triple del espaciado de las de primer orden.

El diagrama de Fig. 5, fue trazado en igual forma que el anterior. Se construyó la proyección estereográfica de la mica con la dirección [103] aproximadamente en el centro.

Los valores de las constantes fueron tomados de Radoslovich⁸ y Bragg y Claringbull⁹: $a = 5.19 \text{ \AA}$, $b = 8.995 \text{ \AA}$, $c = 20.097 \text{ \AA}$ y $\beta = 95^\circ 11'$.

El mapa experimental de contornos de extinción de la mica presenta numerosas líneas, pero en el diagrama se han dibujado sólo las principales. Con otra serie de micrografías, que aquí no se muestran, se ha deducido un mapa que presenta numerosos contornos de débil intensidad. El diagrama construido con estos datos, y considerando los cálculos teóricos, presenta una simetría casi hexagonal, tomando como centro el polo [001].

La zona central del mapa de contornos superpuestos de titanio y mica, fue utilizada por J. Steeds y J. Eades³, para estudiar las franjas de moiré que sólo son visibles en determinadas orientaciones de los cristales, tales como las reflexiones $11\bar{2}0$ del titanio que coinciden con las 060 , $\bar{3}31$ y $33\bar{1}$ de la mica¹⁰. Estas orientaciones se pueden ubicar fácilmente a partir del mapa de contornos superpuestos. La región central muestra claramente la superposición del polo [0001] del titanio y el eje de zona [103] de la mica; el plano espejo de la mica (060) coincide con el $(11\bar{2}0)$ del titanio, así como también los otros planos $\{11\bar{2}0\}$ del titanio, aparecen desplazados ligeramente de los planos $(\bar{3}31)$ y $(33\bar{1})$ de la mica. Se distinguen también las estrellas o ejes de zona [101] y [001] de la mica, en los que se observan los contornos más característicos, (ver Fig. 3a y 3b de referencia 3). En Fig. 6 se reproduce una de las micrografías utilizadas en la construcción de este mapa. Los contornos del titanio presentan un aspecto granuloso, debido a desorientación de los cristales en torno a un eje en el plano de la superficie.

El diagrama de Fig. 7 representa la región central del mapa de contornos superpuestos, construido según las micrografías, los valores de los ángulos, los \bar{g}_{hkil} y \bar{g}_{hkl} , considerando la celda hexagonal para el titanio y monoclinica para la mica.

El eje de zona [103] está ligeramente desplazado del [0001] del titanio (con línea de puntos, en Fig. 7) en $13.6'$ sobre el plano espejo y los contornos $33\bar{1}$ y $\bar{3}31$ de la mica, desplazados en $11.9'$ con respecto a los $11\bar{2}0$ del titanio.



Fig. 6. Micrografía de una muestra compuesta de titanio y mica, que representa el eje de zona $[0\bar{1}3]$ de la mica y en la cual se observa la superposición de los contornos $\bar{1}\bar{2}10$ (contornos granulosos) del Ti y $3\bar{3}1$ de la mica (desplazados en $11.9'$).

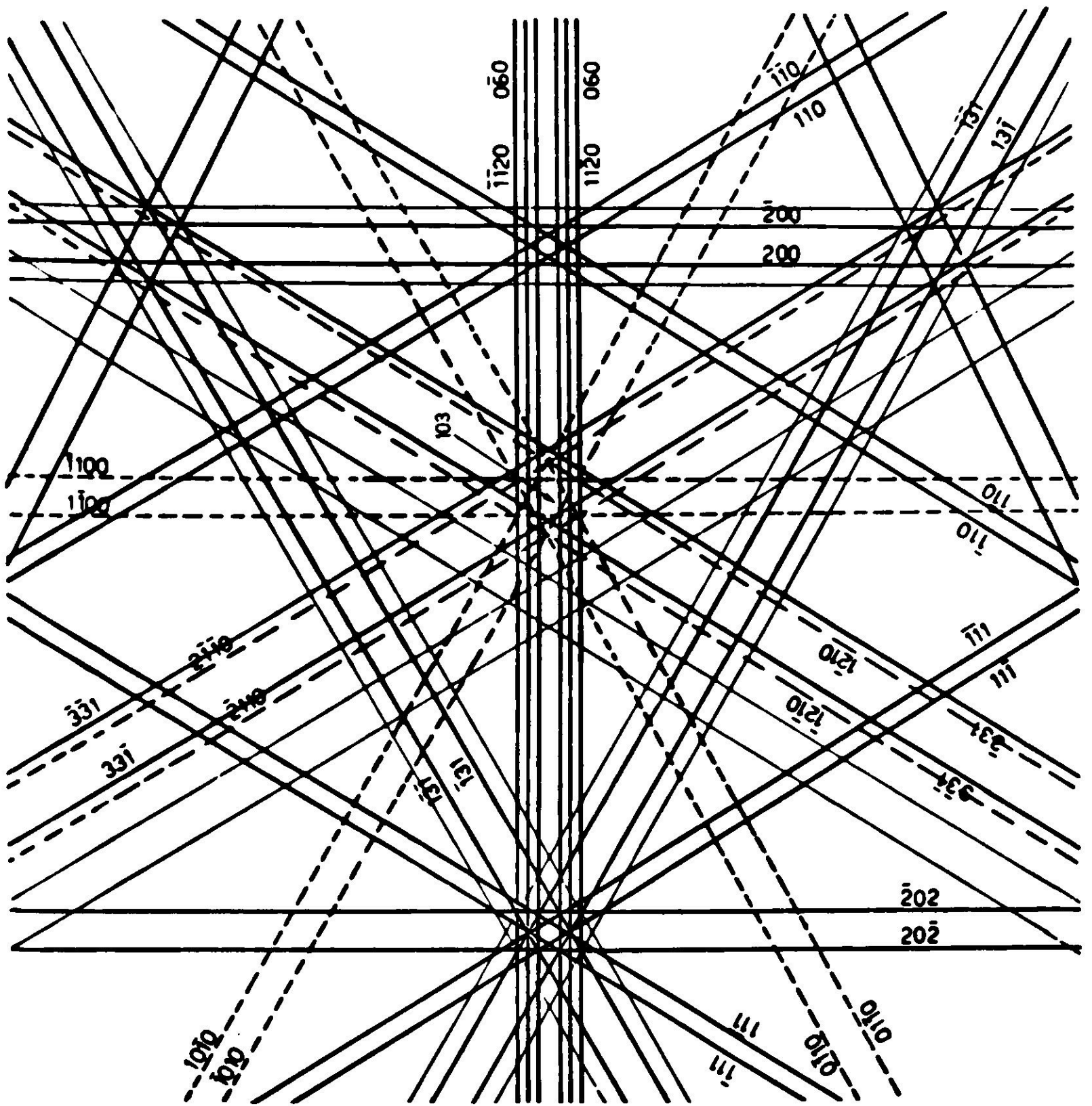


Fig. 7. Diagrama correspondiente al mapa de contornos de extinción del titanio sobre mica. El polo [0001] del titanio está desplazado $13,6'$ del eje de zona [103] de la mica sobre su plano espejo (las líneas enteras corresponden al diagrama de contornos de la mica, y las líneas de puntos corresponden a los contornos del titanio).

DISCUSION

Hemos dicho que el mapa de contornos de extinción presenta la misma geometría y simetría del mapa de líneas de Kikuchi⁴, ambos representan la cristalografía de la muestra, y en ambos casos la identificación del diagrama de una región localizada de la muestra, con una parte del mapa, indica la orientación de dicha región.

Hay ciertas diferencias, que anotamos a continuación:

a) Las intensidades relativas de los contornos no varían al cambiar la orientación de la muestra, en tanto que en las líneas de Kikuchi, varían en función de los valores de \bar{s}_g (parámetro de desviación).

b) Las líneas de Kikuchi se observan en el plano del diagrama de difracción, y los contornos se observan directamente en el plano de la imagen.

c) Las líneas de Kikuchi se ven sólo en muestras gruesas y bastante perfectas, en cambio, los contornos de extinción se pueden observar en muestras de cualquier espesor, siempre que sean transparentes; y se observan hasta en las más delgadas, pero sólo pueden ser observados si la muestra es algo curvada.

d) La separación o distancia entre las líneas que forman un par de líneas de Kikuchi se mantiene constante a lo largo de ellas y tiene una magnitud proporcional a $|\bar{g}|$, y la razón entre las separaciones de dos pares de líneas se mantiene también constante, como la razón entre los $|\bar{g}|$ respectivos, independientemente de la forma de la muestra. En cambio en los contornos de extinción, si la muestra no es perfectamente esférica, la distancia entre el par de líneas que forman el contorno varía con la curvatura de la muestra, igualmente sucede con las razones entre anchos de diferentes contornos.

Las ventajas y desventajas del empleo de ambas técnicas son las que se exponen en seguida.

a) Se puede usar los contornos de extinción para cualquier muestra curvada, aunque no sea perfectamente esférica, en cambio, los diagramas de Kikuchi sólo se observan nítidamente en muestras planas y relativamente perfectas. Los contornos son de especial utilidad en muestras delgadas, que por lo general tienen su superficie curvada, y con las cuales no se pueden obtener líneas de Kikuchi.

b) Ya que los contornos se observan en el plano de la imagen, es muy fácil mantener la misma región de la muestra al inclinarla, mientras que utilizando las líneas de Kikuchi (para mantener visible la misma región de la muestra al cambiar su orientación) hay que alternar entre la imagen y el diagrama de difracción, lo cual es incómodo y difícil.

c) Una desventaja del método de contornos reside en la dificultad de encontrar regiones de la muestra suficientemente esféricas, ya que, si la muestra no presenta esta forma, resulta difícil la confección de los mapas; pero si se dispone de un mapa conocido, el método permite la determinación de orientaciones aun en aquellos casos en que la muestra no es esférica¹¹.

d) La forma invariable de los detalles de los contornos con la orientación ha permitido a J.W. Steeds¹², determinar potenciales atómicos, al comparar los detalles de los contornos con imágenes computadas. Esto no se puede hacer con las líneas de Kikuchi.

e) La separación constante de las líneas de Kikuchi permite determinar la longitud de onda, o sea la tensión de aceleración (dada la estructura cristalina), o determinar el parámetro de red (dada la tensión)⁴.

En resumen, los mapas de contornos de extinción tienen las mismas utilidades generales de los mapas de líneas de Kikuchi, señalados por G. Thomas⁴.

El mapa de contornos se puede emplear con éxito en los casos en que debido a las características de la muestra no se puede obtener diagramas de Kikuchi.

El mapa de contornos de extinción al igual que el de las líneas de Kikuchi, permite determinar la orientación de una muestra o inclinarla hasta una orientación deseada (por ejemplo para determinación de vectores de Burger, para trabajos en haz débil, etc.). Aparentemente el método de contornos de extinción es especialmente fácil y útil en el caso de muestras complejas y de más de una fase, tales como las de titanio y mica estudiadas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a los doctores J. Eades y J. Steeds por la proposición del tema y sus valiosos consejos. Al Dr. J. Eades por su constante guía, apoyo y preocupación. Agradecemos a G. Gould, G. Kremer y L. Moraga, del Grupo de Difracción de Electrones quienes prepararon las muestras y nos ayudaron a realizar los cálculos con un minicomputador PDP8. Agradecemos al Profesor G. Thomas por sus valiosas discusiones.

REFERENCIAS

1. HIRSCH, P.B. y COL. *Electron microscopy of thin crystals*. Butterworths, London, 1965.
2. STEEDS, W.; TATLOCK, G.J., y HAMPSON, J. Real space crystallography. *Nature*: 241, 435, 1973.
3. STEEDS, J.W. y EADES, J.A. Crystallography and defects in the epitaxial growth of titanium on mica. *Surface Science* 38; 187, 1973.
4. THOMAS, G. Kikuchi electron diffraction and applications. *Modern Diffraction and Imaging Techniques in Material Science*. North-Holland Publ. Co. London, 1970, pp. 159-185.
5. GRUNBAUM, E. y SCHWARZ, R. Epitaxial growth of titanium films on mica. *J. Appl. Phys.* 40, 3364, 1969.
6. OKAMOTO, P.R. y THOMAS, G. Four-axis hexagonal reciprocal lattice. *Phys. Stat. Sol.* 25; 31, 1968.
7. POWDER DIFFRACTION FILE. *ASTM Publications*, USA, 1970. (Tarjeta N° 5-682).
8. RADOSLOVICH, E.W. The structure of muscovite. *Acta Cryst.* 13; 919, 1960.
9. BRAGG, L. y CLARINGBULL, G.F. *Crystal structures of minerals*. G. Bell and Sons Ltd. London, 1965, pp. 254-259.
10. EADES, J. Defect structures in epitaxial titanium films on mica. *Septième Congrès International de Microscopie Electronique*. Grénoble, vol. II, 1970, p. 421.
11. EADES, J.A.; RIQUELME, J.; SILVA, E., y VAN DUN, A. Extinction contours and Kikuchi lines in electron microscopy. *Phil. Mag.*, vol. 30, N° 4, 1974, p. 945.
12. RICHARDS, C.J. y STEEDS J.W. *Proc. 25th Anniv. Meeting EMAG*, I.O.P., 1971, p. 128.

EXTINCTION CONTOURS IN THIN TITANIUM AND MICA FILMS**SUMMARY:**

Extinction contour maps are presented, which were obtained in the electron microscope, with thin ($\sim 1000 \text{ \AA}$) titanium and mica films. Comparisons with the use of Kikuchi lines are given. Both methods represent the crystal geometry and symmetry. The advantages and disadvantages of each are described.