

## Proyecto Fin de Carrera en

## Ingeniería de los Materiales (2008-09)

Estudio de cerámicas nanoestructuradas mediante difracción de rayos X y Microscopía Electrónica de Alta Resolución.

**Director:** Felip Sandiumenge Ortiz

**Tutor:** Javier Rodríguez-Viejo

**Autor:** Francisco Javier Belarre Triviño



El abajo firmante, Felip Sandiumenge Ortiz, Científico titular del Departamento de Materiales Magnéticos y Superconductores del Instituto de Ciencia de los Materiales de Barcelona en calidad de director del proyecto de fin de carrera en Ingeniería de los Materiales, y Javier Rodríguez-Viejo, Profesor del Departamento de Física de Materiales de la Universidad Autónoma de Barcelona, en calidad de tutor del proyecto de fin de carrera en Ingeniería de Ciencia de los Materiales.

Certifican, que el presente trabajo llamado:

“Estudio de cerámicas nanoestructuradas mediante difracción de rayos X y Microscopía Electrónica de Alta Resolución . “

Ha sido realizado por Francisco Javier Belarre Triviño en el Instituto de Ciencia de los Materiales de Barcelona y que constituye su proyecto de fin de carrera en Ingeniería de Ciencia de los Materiales.

Para dejar constancia de ello firman el presente certificado en Bellaterra, 6 de Febrero del 2009.

Felip Sandiumenge Ortiz

Javier Rodríguez-Viejo



## Índice

### 0. Objetivos y primeras palabras.

### 1. Introducción.

#### 1.1. Superconductividad.

#### 1.2. Superconductores de alta temperatura crítica.

##### 1.2.1. Anclaje de vórtices de magnéticos en SCAT.

##### 1.2.2. Óxido de Neodimio-Galio (NGO).

##### 1.2.3. Óxido de Cerio dopado con Gadolinio.

###### 1.2.3.1. Preparación del CGO.

###### 1.2.3.2. Deposición del CGO.

###### 1.2.3.3. Tratamiento Térmico del CGO.

#### 1.3. Cerámicas nanoestructuradas.

##### 1.3.1. Crecimiento de capas epitaxiales.

##### 1.3.2. Plantillas con nanopuntos auto-ensambladas de óxidos y superconductividad

#### 1.4. Proceso de auto-ensamblaje en cerámicas.

##### 1.4.1. Técnicas de deposición actuales.

### 2. Análisis mediante difracción de rayos X en 2D (XRD2).

#### 2.1. Introducción a la difracción mediante rayos X.

#### 2.2. Determinación de la relaciones epitaxiales de la muestra.

##### 2.2.1. Densidad polar y Figura polar.

#### 2.3. Procedimiento Experimental: Determinación de la relación epitaxial de una muestra.

#### 2.4. Hallazgo de nuevas nanoestructuras.

#### 2.5. Análisis de Resultados Experimentales: Obtención de la relación epitaxial.

#### 2.6. Conclusión del análisis mediante difracción de rayos X.

### 3. Análisis mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (M.E.T.).

#### 3.1. Introducción al M.E.T.

##### 3.1.1. Funcionamiento básico del MET.

##### 3.1.2. Poder resolutivo real de la Microscopía Electrónica de Transmisión.

##### 3.1.3. Interacción Electrón-Materia.

#### 3.2. Preparación de muestras .

#### 3.3. Imágenes obtenidas mediante MET.

#### 3.4. Relación epitaxial entre Substrato<sub>[001]CGO</sub> y las Nanocapas.

##### 3.4.1. Comparación de Substrato (NGO) y (CGO) nanohilos: A) NGO<sub>SUBSTRATO</sub>.

3.4.2. Comparación de Substrato (NGO) y (CGO) nanohilos: B)  $\text{CGO}_{\text{NANOHILOS}}$ .

3.4.3. Nanopuntos de CGO dirección [001].

3.4.4. Nanopuntos de CGO dirección [111].

3.5. Análisis de los Resultados Experimentales: Comparación de Substrato (NGO) y (CGO) nanohilos: B)  $\text{CGO}_{\text{NANOHILOS}}$ .

3.6. Conclusiones del Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión.

4. Comparación de los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X y Microscopía electrónica de transmisión.

5. Conclusiones.

6. Observaciones personales.

7. Referencias

~ Apéndice ~

Análisis mediante difracción de rayos X en 2D (XRD2):

A.I. Ecuaciones fundamentales para la texturización.

A.III. Recolección de información.

A.III. Tratamiento de información.

A.IV. Obtención del Espectro de Difracción de la muestra.

A.V. Obtención de las Figuras Polares.

A.VI. Reflexiones fantasmas.

A.VII. Picos fantasmas.

A.VIII. Espectro de difracción y Fichas Cristalográficas Ampliadas

Análisis mediante Microscopía Electrónica de Transmisión:

A.IX. Método de Preparación de muestras:

Planar-View.

Cross-Section.

Puesta en Rendija.

Ataque iónico.

## 0. Objetivo y Primeras palabras

Actualmente de la energía que las plantas eléctricas producen se pierde de un 7 a 10% de esta energía en el tendido eléctrico. Por ejemplo, solo en las centrales eléctricas de combustibles fósiles en Estados Unidos esto corresponde a más de 180 millones de toneladas en emisiones de CO<sub>2</sub> anuales.

Buscar una forma barata y adecuada de reducir estas pérdidas, es uno de los mayores retos ecológicos actuales. Existen muchas iniciativas para llevar esto a cabo.

Pero quizás la más realista y con un futuro más prometedor sea la de los superconductores de altas temperaturas críticas. Materiales que son capaces de desarrollar una superconductividad a una temperatura de 135 K, una temperatura crítica muy superior a los 23 K de los materiales superconductores convencionales. Este incremento del límite superior de temperatura en el que tenemos un estado de superconducción abre nuevos campos al desarrollo de una aplicación aplicable a los complejos eléctricos actuales. Sobretodo si tenemos en cuenta que la temperatura del nitrógeno líquido es de 77 K y lo económico que es producirlo.

Los superconductores de alta temperatura (HTS, high-temperature superconductors) fueron descubiertos por Bednrož y Müller en el 1986, y después de dos décadas están empezando a dar frutos de cara a un primer paso en su aplicación tecnológica directa en la vida cotidiana. Dándose cables con 150 veces más capacidad de transporte de densidad eléctrica que no los de cobre. Estos cables podrían ser instalados por debajo del nivel del suelo transportando diez veces más que un cable de alta tensión, con la capacidad de transportar (de ser necesario) la cantidad requerida de energía añadida, que fuera necesario, de darse un embotellamiento energético y una caída del sistema.

Dentro de los superconductores de alta temperatura los óxidos complejos tienen un gran interés debido no ya solo a su faceta como superconductores de alta temperatura sino también como capas de protección para estos superconductores de alta temperatura, o bien como "plantillas" que nos permitan manipular los vórtices electromagnéticos. Está última aplicación es sobre la que se basa este trabajo. Pasemos a explicarla brevemente.

Un superconductor de alta temperatura a temperatura de superconductividad, bajo su temperatura crítica técnicamente tiene una resistencia nula. Pero dentro de un estado mixto de superconductividad y al nuestro superconductor de alta temperatura crítica estar sometido una corriente los vórtices magnéticos existentes en nuestro material se mueven con el tiempo, de forma que al no estar anclados la conductividad del superconductor de alta temperatura decrece perdiendo la superconductividad al pasar a un estado resistivo. Es primordial por tanto anclar estos vórtices magnéticos que atraviesan perpendicularmente nuestra cinta. Se ha observado que pequeños defectos en el superconductor de alta temperatura anclan estos vórtices volviéndolos inofensivos hacia el superconductor de alta temperatura, dado que es el movimiento de estos vórtices y no su existencia lo que producía la pérdida de superconductividad. La cuestión es que estos defectos deben de ser colocados en puntos muy específicos para anclar de una forma muy específica estos vórtices, por lo que se requieren de técnicas muy precisas para alcanzar dicho fin. Los defectos ideales a tal fin son dislocaciones en el plano atómico paralelas a los ejes de los vórtices magnéticos (perpendiculares a la superficie de nuestra cinta). Para realizar estas dislocaciones son válidos cualquier método para realizar dislocaciones, pero recordemos que tienen que ser hechas en lugares muy determinados del superconductor y tener un tamaño equivalente a la distancia de coherencia de dichos vórtices magnéticos. Y que es crítico que no se desplacen.

Una técnica que se está investigando con muy buenos resultados es la de formación de nanoestructuras mediante CSD (Chemical Solution Deposition, deposición química) sobre un sustrato. Para aliviar estas tensiones superficiales que se crean, dada la diferencia de estructura entre la capa y el sustrato, se darán dislocaciones que estarán fuertemente ancladas y que serán perpendiculares al plano donde se da el desfase en el tamaño de celda. De esta forma crearemos una plantilla, la cual al depositar el superconductor encima, anclará los vórtices magnéticos de una manera controlable, fiable y que perdurará en el tiempo. Si conseguimos por tanto un crecimiento de capas controlado, y conocemos como influye esta capa en las dislocaciones creadas en el material podemos dar lugar a un proceso controlado de creación de dislocaciones y por tanto de creación de puntos de anclaje de vórtices magnéticos.

Este proyecto trata sobre la determinación de las relaciones epitaxiales que se dan entre una capa de NGO (Óxido de Neodimio-Galio) y una capa depositada de CGO (Óxido de Cerio dopado con Gadolinio). Con ello buscamos estudiar indirectamente como podemos producir las dislocaciones antes citadas mediante la tensión superficial que se crea al dar lugar un crecimiento heteroepitaxial auto-ensamblado de nanohilos sobre un sustrato. Para utilizar en el futuro esta cerámica nanoestructurada como plantillas de superconductores. Abordaremos este objetivo mediante dos vertientes distintas. Por un lado, mediante el estudio de una muestra mediante difracción de rayos X en dos dimensiones (DRX2). Y paralelamente mediante su visualización usando Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).





## 1. Introducción

Pasamos a exponer unas nociones teóricas con la intención de clarificar los objetivos y metodología de este proyecto.

En este proyecto se presenta un estudio de las tensiones, mejor dicho el desajuste estructural entre la capa y el substrato, debidas al crecimiento de plantillas interfaciales nanoestructuradas a través de la deposición de soluciones químicas (CSD). Proceso el cual mediante la nucleación y crecimiento de soluciones precursoras metalorgánicas altamente diluidas generan nanopuntos o nanohilos ( $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ ) mediante procesos de auto-ensamblaje, dando lugar a defectos. Estos defectos han de actuar como centros de anclaje artificiales de los vórtices magnéticos mejorando el comportamiento de la densidad de corriente crítica en función del campo magnético a altas temperaturas y elevados campos magnéticos.

### 1.1. Superconductividad

La Real Academia Española define: **superconductor, ra.**

*1. Adj. Electr. Se dice de los materiales que a muy bajas temperaturas pierden su resistencia eléctrica, transformándose en conductores eléctricos perfectos. U. t. c. s. m.*

Por tanto la principal característica que define un superconductor es la capacidad de no presentar resistencia al paso de la corriente eléctrica por debajo de una determinada temperatura crítica  $T_c$ , la cual es característica de cada material. Esta propiedad se debe al apareamiento de electrones formando pares de Cooper, los cuales se mueven coherentemente en el cristal evitando la disipación. La función de onda que describe los pares de Cooper varía en una distancia determinada por la longitud de coherencia  $\xi(T)$ <sup>[1]</sup>.

Otra de las propiedades importantes que presentan los materiales superconductores es la capacidad de expulsar campo magnético de su interior cuando son enfriados por debajo de dicha temperatura crítica. Esta propiedad,  $B=0$  en el interior del superconductor, es posible mediante la inducción de corrientes superficiales de apantallamiento, los cuales circulan y penetran una distancia correspondiente a la longitud de penetración  $\lambda(T)$ . Fenómeno se conoce como *efecto Meissner*.

Consecuentemente, en los materiales superconductores existen dos longitudes características,  $\xi(T)$  y  $\lambda(T)$ , el cociente de las cuales,  $\kappa=\lambda/\xi$ , permite clasificar los superconductores en dos familias:

$$\text{Tipo I: } k \leq \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \text{Tipo II: } k \geq \frac{1}{\sqrt{2}}$$

En la primera (Tipo I) la energía de interfase entre una región en estado normal y una región en estado superconductor es negativa, mientras que en la última (Tipo II) es positiva, favoreciendo en este caso la creación de este tipo de interfaces.

Los superconductores tipo I presentan un campo termodinámico crítico  $H_c$  por debajo de la cual expulsan completamente el campo magnético de su interior. En este estado Meissner el superconductor se comporta como un diamagnético perfecto. Por campos magnéticos superiores a  $H_c$  el superconductor transita al estado normal.

Los superconductores tipo II sólo presentan estado Meissner por campos inferiores a un campo crítico  $H_{c1}$ . Por campos  $H > H_{c1}$ , el flujo penetra en su interior en forma de tubos de flujo magnético cuantificado, fenómeno que garantiza un elevado número de interfaces. Esta región se conoce como *estado mixto* y se extiende hasta campos magnéticos inferiores a un campo crítico  $H_{c2}$ . Cada línea de flujo, llamada vórtice, sostiene un quantum de flujo,  $\Phi_0 = 2,07 \cdot 10^{-7} \text{G} \cdot \text{cm}^2$ . Los vórtices están formados por un corazón en estado normal de radio  $\xi$ . Alrededor del corazón circulan corrientes superconductoras, las cuales se extienden una distancia  $\lambda$  generalmente, del flujo magnético  $\Phi_0$  del vórtice.

En la Fig. 1.1. podemos ver un esquema de la sección transversal de un vórtice.

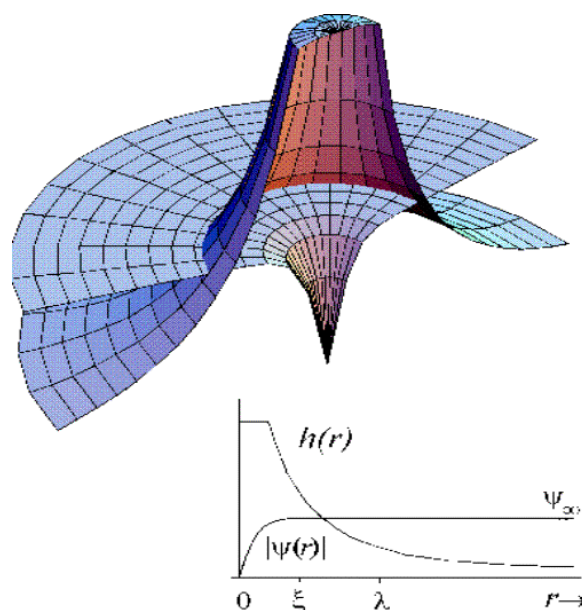


Figura 1.1. Sección transversal de un vórtice de Abrikosov, donde vemos las longitudes características de penetración y coherencia

Debido a la interacción repulsiva vórtice-vórtice, estos se ordenan formando una red hexagonal de parámetro de red  $a_0$ , llamada *red de Abrikosov* (Fig. 1.2.), con el fin de minimizar la energía total del sistema<sup>[2]</sup>. A medida que se incrementa la cantidad de inducción magnética  $B$ , la densidad de vórtices  $n$  en

el superconductor también aumenta de acuerdo con la relación  $B = n\Phi_0$ . Consecuentemente, la distancia entre líneas de flujo se escala como  $a_0 \propto B^{-1/2}$ . Para campos magnéticos  $H > H_{c2}$ , los corazones de los vórtices se superponen y el superconductor transita al estado normal.

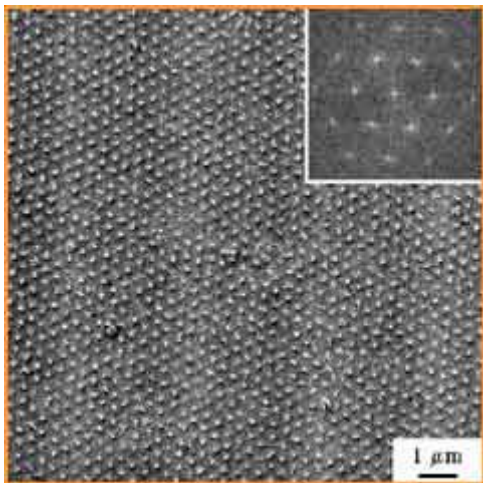


Figura 1.2. Red de Abrikosov de  $MgB_2$

Cuando se hace circular una corriente  $J$  en una muestra superconductora que se encuentra en el estado mixto, actúa una fuerza tipo Lorentz sobre los vórtices  $F = J \times B$ , provocando un movimiento de las líneas de flujo en el superconductor que genera un campo eléctrico  $E = v \times B$ , donde  $v$  es la velocidad local de los vórtices. Por tanto, desde el momento en que los vórtices se comienzan a mover, habrá disipación de energía y se perderá la propiedad de los superconductores de transportar corriente con resistencia nula. A fin de evitar esta disipación, la cual también se activa por la energía térmica, se deben anclar los vórtices. Los centros de anclaje son inhomogeneidades (defectos), los cuales actúan como pozos de potencial favoreciendo el acomodamiento de vórtices, ya que así estos disminuyen su energía libre. Pueden actuar como centros de anclaje defectos cristalinos tipo vacante de oxígeno, precipitados de fases no superconductores, dislocaciones, planos de macla, etc. Los defectos más efectivos son aquellos que presentan una dimensión equivalente al corazón del vórtice,  $\xi(T)$ .

En el momento en que la fuerza tipo Lorentz  $F_L$  iguala la fuerza de anclaje  $F_a$  que los defectos ejercen sobre los vórtices, se consiguen en los superconductores tipo II la densidad de corriente máxima que estos materiales pueden transportar sin disipar. En general, en los superconductores tipo II se asocia la densidad de corriente de desajuste estructural  $J_{da}$  (a  $0\text{ K}^\circ$ ) con la densidad de corriente crítica  $J_c$ .

## 1.2. Superconductores de alta temperatura crítica

Los materiales superconductores se pueden clasificar en *superconductores de baja temperatura crítica* y *superconductores de alta temperatura crítica* (SCAT). En los primeros se puede explicar la formación de pares de Cooper a través de interacciones mediadas por la red cristalina (fotones) y se pueden describir con la teoría microscópica de BCS (Bardeen, Cooper y Schiffer, 1957)<sup>[3]</sup>. En los segundos, el apareamiento de electrones no se puede explicar vía fotones ni mediante la teoría BCS ya que son sistemas de electrones fuertemente correlacionados.

Los SCAT son compuestos cerámicos con base de cobre (basados en  $CuO_2$ ) que tienen temperaturas críticas típicamente entorno de  $100\text{ K}^\circ$  y presentan la particularidad que todos ellos son fuertemente de tipo II, con valores de  $\xi$  muy pequeños y  $\lambda$  muy grandes.

Consecuentemente, su diagrama de fases está básicamente dominado por la presencia de vórtices en una gran variedad de fases, las cuales son el resultado del balance energético entre la energía térmica, la energía de interacción vórtice-vórtice, la energía de anclaje y la de acoplamiento.

Como hemos comentado con anterioridad, en ausencia de defectos y a bajas temperaturas, los vórtices se ordenan formando una red de Abrikosov. Ante la presencia y dominio de defectos puntuales, como es el caso de vacantes de oxígeno o irradiación de electrones, se ha propuesto un estado sólido de vórtices llamado *crystal de vórtice*, en el que tiene lugar un movimiento errático de las líneas de flujo. Cuando el sistema está dominado por defectos lineales o planares (por ejemplo dislocaciones, defectos columnares inducidos por irradiación por iones pesados o planos de macla), las líneas de flujo están básicamente localizadas en los nombrados defectos. Esta fase se denomina *crystal de Bose*<sup>[4]</sup>.

Si bien estas regiones son consecuencia del dominio de las energías de interacción vórtice-vórtice y vórtice-defecto al llegar a altas temperaturas pasa a tomar relevancia la energía térmica, la cual resulta en la fusión del estado sólido de vórtice dando lugar a una fase líquida de vórtices. En cristales ausentes de defectos, esta transición del estado sólido al estado líquido es de primer orden y se denomina línea de fusión. En cristales no tan puros, la respuesta dinámica del sistema muestra una transición de segundo orden que recibe el nombre de *línea de irreversibilidad*. En la fase líquida de vórtices, estos se mueven reversiblemente con facilidad, hecho que impide anclarlos y, por tanto, a pesar que el parámetro de orden del superconductor aún no es nulo, el sistema entra en un estado resistivo. Debido a estos procesos activados térmicamente, en los SCAT aparece disipación incluso antes que se consiga la densidad

de corriente crítica de desajuste estructural  $J_{da}(0\text{ K}^\circ)$ . Así pues, el régimen de aplicabilidad de los SCAT queda confinado por debajo la línea de irreversibilidad (Figura 1.2.1).

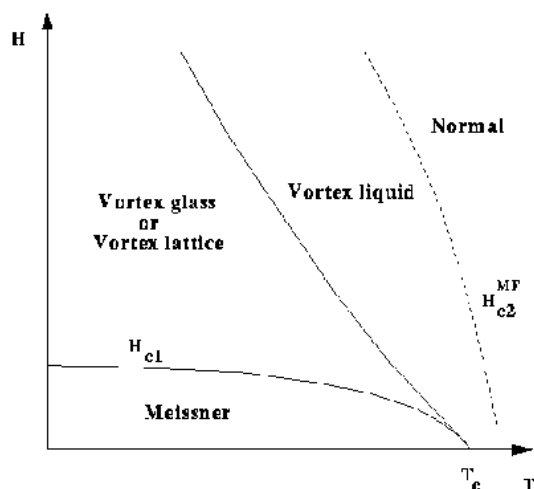


Figura 1.2.1. Diagrama de fases de un superconductor de altas temperaturas respecto a la temperatura

Utilizaremos el ejemplo del YBCO como ejemplo ilustrativo de superconductor y presentamos sus propiedades.

El  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO) es el material que presenta la línea de irreversibilidad más elevada de  $77\text{ K}^{[5]}$ , temperatura de trabajo que permite el uso de nitrógeno líquido como refrigerante, facilitando así las aplicaciones tecnológicas. Este comportamiento explica la elección del YBCO para la fabricación de cintas superconductoras a pesar de no ser el material que presenta una temperatura crítica más elevada.

El  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  es un superconductor de alta temperatura crítica con  $T_c=92\text{ K}^\circ$ . Su celda unidad, esquematizada en la Fig. 1.2.2., está formada por tres bloques de estructura perovskita ( $\text{BaCuO}_3$ ,  $\text{YCuO}_3$ ,  $\text{BaCuO}_3$ ) depositadas verticalmente a lo largo de la dirección cristalográfica del eje  $c$ . Cada celda unidad contiene dos planos  $\text{CuO}_2$  por los cuales fluye la corriente superconductor. Éstas están separadas por bloques de reserva de carga responsables de la regularización de la densidad de carga en los planos  $\text{CuO}_2$ . El compuesto puede existir en dos estructuras cristalinas, tetragonal u ortorrómbica, según la cantidad y distribución de los oxígenos en el último plano  $\text{Cu-O}$ , situado en los bloques de reserva de carga cerrando la celda (plano basal). Por concentraciones bajas de oxígeno ( $\delta \leq 0,5$ ), los átomos de oxígeno están distribuidos al azar en los cuatro emplazamientos posibles alrededor del cobre en los nombrados planos, dando lugar a la estructura tetragonal. Por valores de  $\delta$  próximos a 0, los átomos de oxígeno se ordenan formando cadenas con los átomos de cobre a lo largo de eje  $b$ . Este arreglo corresponde a la

fase ortorrómbica, que es la fase superconductor. La temperatura crítica máxima se consigue por valores entorno  $\delta \sim 0,06$ . Debido a esta estructura laminar, donde la corriente superconductor fluye a lo largo de los planos  $\text{CuO}_2$ , el YBCO presenta, igual que todo SCAT, una elevada anisotropía.

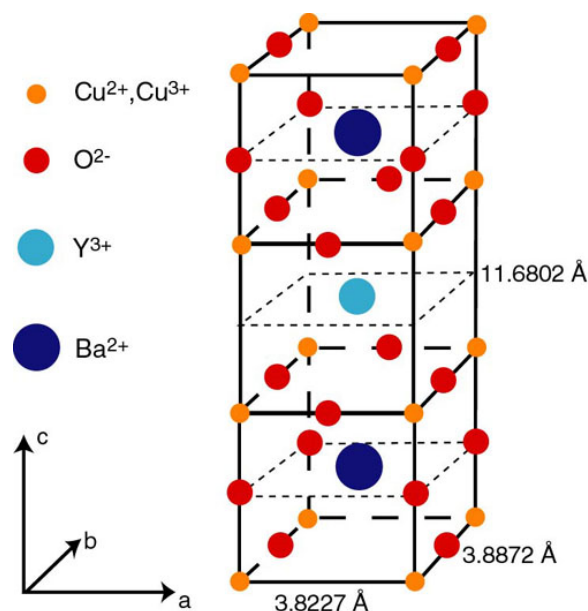


Figura 1.2.2. Estructura atómica YBCO

Consecuentemente, las propiedades de este material son diferentes en la dirección del plano  $a-b$  y en la dirección del eje  $c$ . En particular, la cantidad de corriente que puede circular paralela a los planos de  $\text{CuO}_2$  (planos  $a-b$ ) es muy superior a la que puede travesar a lo largo del eje  $c$ ,  $J_c^{ab} \gg J_c^c$ . Por tanto, es imprescindible que los planos  $\text{CuO}_2$  estén bien alineados para que las cargas móviles puedan fluir con facilidad, resultando en los valores elevados de densidad de corriente crítica. Es decir, a fin de obtener elevadas densidades de corriente crítica hace falta un crecimiento epitaxial de las capas de YBCO ya que es necesaria una buena textura biaxial en el plano  $a-b$ .

El uso de los SCAT es especialmente interesante en aplicaciones de alta potencia. La reducción de pérdidas que comporta la utilización de estos materiales resulta en un aumento de la eficiencia de generación, transporte y distribución de energía eléctrica, así como en una disminución del impacto ambiental. Hoy en día, las cintas superconductoras de YBCO representan el material más prometedor para el desarrollo de aplicaciones de potencia (cables, limitadores de corriente, motores, transformadores...) ya que permiten trabajar a  $77\text{ K}$ , presentan bajas pérdidas y capacidad de transportar corriente elevadas. Actualmente, las metodologías basadas en sistemas de vacío, como por ejemplo el PLD, ya permiten fabricar cintas superconductoras de YBCO de elevada calidad. No



obstante, pensando en aplicaciones de potencia, se requieren vías de fabricación más económicas que permitan la deposición de grandes áreas de material. La deposición por soluciones químicas (CSD), permitiendo la fabricación de cintas superconductoras a través de una ruta totalmente química, ya ha mostrado un enorme potencial tanto por lo que respecta a los objetivos de bajo coste como de prestaciones<sup>[5][6]</sup>.

### 1.2.1. Anclaje de vórtices magnéticos en SCAT

Es sabido que las elevadas densidades de corriente crítica  $J_c$  que pueden transportar las capas epitaxiales de YBCO, típicamente entorno de  $10^7$  A/cm<sup>2</sup> a 5 K y en auto-campo, tienen un valor tres órdenes de magnitud superiores a los que presentan los mono cristales de YBCO de alta calidad, se debe a la presencia de una gran variedad de defectos naturales en las capas (dislocaciones, vacantes de oxígeno, faltas de apilamiento, etc.)<sup>[7]</sup>. No obstante, el valor de  $J_c$  decrece rápidamente con la temperatura de campos magnéticos elevados. Ya se han comentado que la principal razón de este decrecimiento de  $J_c$  es la anisotropía cristalina intrínseca del YBCO, y de los SCAT en general, así como las fluctuaciones térmicas. La falta de centros de anclaje efectivos en estas condiciones de trabajo es otro motivo importante. Por tanto, se ha propuesto la generación de centros de anclaje artificiales para mantener estas elevadas densidades de corriente crítica a altas temperaturas y elevados campos magnéticos. De acuerdo con las características de los vórtices, los defectos más efectivos son aquellos de dimensiones equivalentes al radio del corazón del vórtice,  $\xi(T)$ , hecho que implica que en el YBCO se requieran defectos de medida nanométrica<sup>[5][6]</sup>.

En mono cristales, la irradiación mediante iones pesados es un método ampliamente reconocido para aumentar la densidad de corriente crítica<sup>[8]</sup>, si bien también se han usado anti-puntos o impurezas (magnéticas)<sup>[9]</sup>. En capas finas epitaxiales de YBCO, recientemente se han mostrado dos aproximaciones diferentes, basadas en la técnica de deposición física PLD, para la generación de centros artificiales de anclaje. Por otro lado, se han crecido nanocompuestos de YBCO con nanopartículas epitaxiales de BaZrO<sub>3</sub> (BZO) o BrIrO<sub>3</sub> a través de la preparación de blancos mixtos o mediante la deposición secuencial, obteniendo distribuciones aleatorias de las nombradas nanopartículas o nanoestructuras auto-ensambladas de nanopilares de BZO. Ambos métodos han mostrado un notable aumento de la eficiencia de anclaje de los vórtices como consecuencia de la generación de dislocaciones a la interfase debido al elevado desajuste estructural relativo de distancia interatómicas que presentan estas estructuras oxidas con el YBCO o como consecuencia de las estructuras que forman las propias nanopartículas, hecho

que resulta en la mejora de los mecanismos de anclaje anisotrópicos.

La segunda alternativa consiste en preparar plantillas con nanopuntos óxidos interfaciales, los cuales también pueden inducir defectos extensos a la capa de YBCO depositada posteriormente encima que actuarán como centros fuertes de anclaje. Mediante PLD ya se ha mostrado la eficiencia de nanopuntos óxidos interfaciales de CeO<sub>2</sub> y Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No obstante, debido al elevado potencial de la técnica de deposición química CSD para la preparación de capas de YBCO, sería interesante poder preparar nanoestructuras interfaciales de óxido mediante la misma, hecho que sería compatible con la fabricación de una cinta superconductoras a través de una ruta totalmente química, y consecuentemente, de bajo coste.

### 1.2.2. Óxido de Neodimio-Galio

El óxido de Neodimio-Galio (NdGaO<sub>3</sub>) tiene una estructura ortorrómbica tipo perovskita (subgrupo puntual 33) con unos parámetros de celda  $a=5.43$  Å,  $b=5.50$  Å y  $c=7.77$  Å<sup>[10]</sup>. Este tipo de óxido es comúnmente utilizado como sustrato para superconductores debido a sus interesantes propiedades físicas y su bajo coeficiente de dilatación térmica para bajas temperaturas.

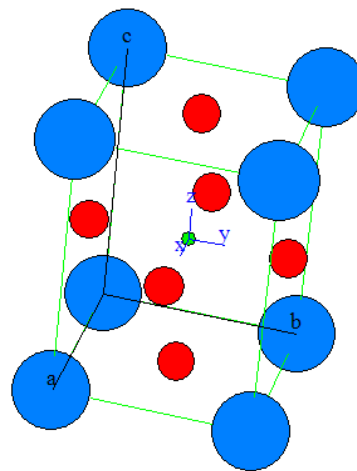


Figura 1.2.2.1.. Estructura atómica de NdGaO<sub>3</sub> Ortorrómbico.

Este sustrato fue comprado y no se intervino en el proceso de preparación.

En este proyecto usaremos preferente el nombre usado comúnmente, NGO, al óxido de Neodimio dopado con Galio (NdGaO<sub>3</sub>). Además para trabajar con dicha celda, haremos una aproximación pseudocúbica de nuestra celda, lo cual nos permitirá trabajar más fácilmente con ella. En la aproximación pseudocúbica (Figura 1.2.2.2. ) tendremos los siguientes parámetros de celda:

$$a_0 = a_c \sqrt{2}, \quad b_0 = b_c \sqrt{2} \quad \text{y} \quad c_0 = 2a_c$$

$$a_{\text{pseudo-cúbica}} = \frac{a_{\text{ortorrómbica}}}{\sqrt{2}} = \frac{5.43}{\sqrt{2}} = 3.84 \text{ \AA}$$

$$b_{\text{pseudo-cúbica}} = \frac{b_{\text{ortorrómbica}}}{\sqrt{2}} = \frac{5.50}{\sqrt{2}} = 3.88 \text{ \AA}$$

$$c_{\text{pseudo-cúbica}} = \frac{c_{\text{ortorrómbica}}}{2} = \frac{7.77}{2} = 3.88 \text{ \AA}$$

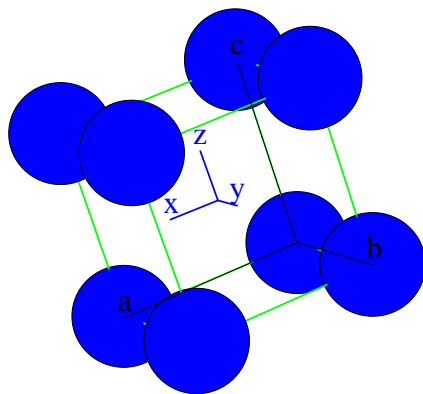


Figura 1.2.2.2. Estructura atómica de  $\text{NdGaO}_3$  aproximación pseudo-cúbica.

A partir de este momento nos referiremos al Óxido de Neodimio-Galio como NGO, y a su estructura como pseudo-cúbica.

### 1.2.3. Óxido de Cerio dopado con Gadolinio

El óxido de Cerio ( $\text{CeO}_2$ )<sup>[12]</sup> (Figura 1.2.3.1.) presenta una estructura cúbica de tipo fluorita (subgrupo puntual 225) con un parámetro de red de 5,41 Å. La celda cúbica es formada por iones  $\text{Ce}^{4+}$  situados en el centro del cubo e iones  $\text{O}_2$  en los vértices. Se trata de un óxido estable, de color amarillento en estado puro debido a la transferencia de carga entre el  $\text{Ce}^{4+}$  y el  $\text{O}_2$ . El Óxido de Cerio tiene aplicaciones diversas desde la superconductividad de alta temperatura como capa tampón, como en dispositivos capacitivos, o en aplicaciones relacionadas con sus propiedades ópticas.

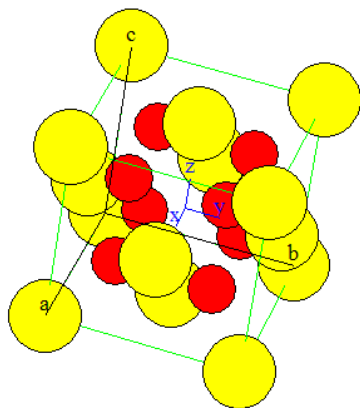


Figura 1.2.3. Estructura atómica de  $\text{CeO}_2$

Así mismo es conocido que al doparlo con Gadolinio ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$ ) aumentamos notablemente la conductividad iónica del sistema, dado que la incorporación de  $\text{Gd}^{3+}$  comporta la creación de un gran número de vacantes de oxígeno en la estructura produciendo un aumento muy importante de la movilidad atómica del sistema, y como consecuencia de esto se ha demostrado que facilita el crecimiento epitaxial de la capa resultante. Concretamente para el crecimiento epitaxial de capas delgadas mediante CSD se ha visto que la conductividad iónica es máxima cuando el dopaje de gadolinio es de un 10% ( $x=0,1$ ). El radio iónico del  $\text{Gd}^{3+}$  (0.97Å) es levemente mayor que el del  $\text{Ce}^{4+}$  (0.90 Å) de manera que el parámetro de celda de la fase  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-y}$  es de 5.510 Å. El dopaje con este material no cambia el tipo de estructura, dado que no presenta alteraciones del sistema, que continua siendo una cúbica tipo fluorita.

En este proyecto usaremos preferente el nombre usado comúnmente, CGO, al óxido de Cerio dopado con Gadolinio ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$ ).

#### 1.2.3.1. Preparación del CGO

Pasamos a explicar los pasos de la preparación del CGO, que aunque el autor de este proyecto no participo en la preparación creemos que es importante incluirlo en la memoria para asegurar la repetibilidad del experimental.

La ruta de preparación usada para la preparación del  $\text{CeO}_2$  dopado con un 10% de Gd esta basada en los propiónicos. Inicialmente se mezcla una cierta cantidad de acetilacetato de gadolinio (III) en isopropanol y ácido propiónico (Aldrich), es agitado y calentado por debajo de 50°C durante aproximadamente media hora. Seguidamente se le añade acetilacetato de Cerio (III) (Alfa Aesar) en la proporción adecuada para conseguir una solución estequiométrica. Lo volvemos a agitar hasta conseguir una solución amarillenta y transparente. La cual es la solución de partida para la preparación de las soluciones altamente diluidas que usamos. Esta solución tiene una alta estabilidad, llegando al mes de vida<sup>[12]</sup>.

#### 1.2.3.2. Deposición del CGO

Una vez que las soluciones precursoras metalorgánicas están preparadas se utiliza una micro pipeta para depositar 14  $\mu\text{l}$  sobre el sustrato de NGO. Seguidamente la muestra se somete a un proceso de rotación de 6000 revoluciones por minuto durante 2 minutos, con una aceleración de 2 segundos mediante el dispositivo de recubrimiento por plato rotatorio. De esta forma se asegura que la solución queda homogéneamente repartida en el sustrato, al mismo tiempo que tenemos una expulsión del exceso de la solución.

### 1.2.3.3. Tratamiento Térmico del CGO

La muestra acabada de depositar se somete a un tratamiento térmico. Inicialmente a temperaturas bajas (aproximadamente 300°C) tiene lugar una descomposición de las especies orgánicas que acaba dando lugar a una capa amorfa. Posteriormente a alta temperatura la capa amorfa cristaliza dando lugar a la fase de óxido deseada. En el caso de la muestra ha sido hecho el tratamiento térmico durante 8 horas a 1000°C en aire estático.

### 1.3. Cerámicas Nanoestructuradas

Las cerámicas nanoestructuradas son un tipo de cerámicas las cuales tienen una estructura a escala nanométrica debido a un crecimiento auto-organizado sobre un sustrato y que se ve influenciado en su crecimiento por las tensiones entre la capa creada y el sustrato.

Este tipo de crecimiento, decimos que es auto-organizado dado que es una agregación espontánea de las moléculas que lo forman en un proceso teóricamente totalmente termodinámico (estable, no cinético) que se ordena en matrices siguiendo patrones ordenados. Por tanto, ninguna influencia externa ha tenido que ser dada para que se de esta estructuración nanométrica.

Existen dos tipos de vertientes en el auto-ensamblaje (o auto-organizado). La primera es conocida como el crecimiento “de arriba, a abajo” en el cual nosotros partimos de una deposición dada y vamos quitando materiales para estructurarlo de la manera que deseamos, como si se tratara de una litografía. En segundo lugar de crecimiento “de abajo hacia arriba” donde la energía del sistema es la fuerza conductora de la auto-organización espontánea de los constituyentes. La auto-organización implica la existencia necesariamente que el sistema tiene que ser disipativo y no lineal.

#### 1.3.1. Crecimiento de Capas Epitaxiales

Es especialmente remarcable el uso de fenómenos de auto-ensamblaje en el crecimiento epitaxial, el cual consiste en el crecimiento orientado de una especie cristalina A sobre un sustrato cristalino B.

Cuando A y B son la misma especie se denomina crecimiento *homoepitaxial*; cuando se trata de especies diferentes, recibe el nombre de crecimiento *heteroepitaxial*. En este último caso, las tensiones elásticas inducidas debido a la diferencia de desajuste estructural entre las distancias interatómicas de la capa A depositada y el sustrato B juegan un papel muy importante en los procesos de auto-ensamblaje. Estos procesos de auto-ensamblaje en sistemas epitaxiales ya han estado ampliamente estudiados y aplicados en el campo de los semiconductores, especialmente por la generación de nanopuntos cuánticos,

donde se ha demostrado que el uso de esta metodología puede llevar a la formación de nanomorfos de dimensiones laterales del orden de distancias atómicas o unos pocos centenares de nanómetros.

Por lo que se refiere a la nomenclatura usada en el campo de las nanoestructuras inducidas por tensiones, generalmente se acepta como convención el llamar procesos de “auto-ensamblaje” a la formación de estructuras con una distribución estrecha de medidas. Sólo en el caso que también estas estructuras presenten una tendencia a ordenarse, se habla de “auto-organización”. Estrictamente, el término auto-organización sólo es aplicable a situaciones de orden espontáneo promovido únicamente por procesos cinéticos. No obstante, en el crecimiento de capas finas a menudo también se usa para referirse a procesos de ordenación dominados por la termodinámica<sup>[13]</sup>.

Así mismo podemos usar el término “nanoestructura” para referirnos, indistintamente y de forma general, a la morfología primaria de la que partimos a partir de la que se desarrollaran estructuras más complejas como los nanopuntos o nanohilos. Aunque las investigaciones bibliográficas consultadas usadas para documentarse se refieran básicamente a los nanopuntos, se ha tomado dicha decisión dado que las consideraciones que se hacen en el crecimiento de capas epitaxiales es análogo para ambas morfologías.

Tal y como se ha comentado, el crecimiento heteroepitaxial se basa en el crecimiento de un material A sobre un material B de naturaleza diferente. En consecuencia, parámetros como la energía superficial o las tensiones elásticas debidas al desajuste estructural de las distancias interatómicas entre dos estructuras juegan un papel muy importante a la hora de determinar el modo de crecimiento. Una primera clasificación, común y sencilla, de los modos de crecimiento heteroepitaxial se basa en razonamientos puramente termodinámicos<sup>[14][15]</sup>.

Tratando el crecimiento de la capa A de forma análoga a las consideraciones de tensiones superficiales realizadas para la deposición de un líquido en un sustrato, se determinan tres modos de crecimiento básicos. Si la suma de la energía libre interfacial de la capa depositada ( $\gamma_A$ ) y de la energía del sustrato ( $\gamma_{A/B}$ ) es menor que la energía libre del sustrato ( $\gamma_B$ ):

$$\gamma_A + \gamma_{A/B} < \gamma_B$$

tiene lugar un crecimiento bidimensional *capa a capa* (2D) –también denominado crecimiento Frank-Van der Merwe (Fig.1.3.1. (c))<sup>[16]</sup>. En este modo la capa depositada moja completamente el sustrato.

Una configuración muy distinta se da cuando

$$\gamma_B + \gamma_{A/B} < \gamma_A$$

En este caso, al sistema le es energicamente más favorable crecer cubriendo sólo una pequeña parte del sustrato. El resultado es el crecimiento de nanoestructuras tridimensionales (3D), modo conocido como crecimiento *Volmer-Weber* (Fig.1.3.1. (a))<sup>[17]</sup>.

Una situación intermedia tiene lugar cuando inicialmente crece una o unas cuantas monocapas de acuerdo con un modo de crecimiento capa a capa y seguidamente, en el momento en que esta configuración deja de ser estable, hay una transición a un crecimiento de nanoestructuras tridimensionales:

$$\text{En } t_0 \quad \gamma_A + \gamma_{A/B} < \gamma_B$$

$$\text{Para } t_f \quad \gamma_B + \gamma_{A/B} < \gamma_A$$

Este modo de crecimiento se denomina *Stranski-Krastanov* (Fig.1.3.1. (b))<sup>[18]</sup>.

La Figura 1.3.1. Esquematiza estos tres modos de crecimientos básicos en sistemas heteroepitaxiales.

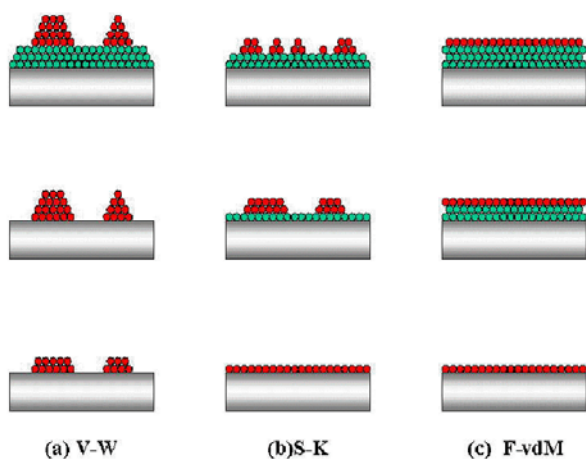


Figura 1.3.1. Modos de Crecimiento heteroepitaxiales

La situación es bastante más complicada cuando también se considera la influencia de la energía elástica en los modos de crecimiento heteroepitaxiales, es decir, cuando se tiene en cuenta el desajuste estructural relativo de distancias interatómicas  $\epsilon$  entre la especie depositada y el sustrato. Desde el punto de vista de la teoría del equilibrio de la formación de dislocaciones, las capas crecen acumulando tensiones hasta que se forman dislocaciones, las cuales actúan como mecanismos de relajación<sup>[19]</sup>. No obstante, a menudo, bajo las condiciones de crecimiento típicas, los átomos tienen suficiente movilidad como para intentar encontrar posiciones que permitan relajar el sistema de formación dinámica durante el crecimiento. El resultado es la existencia de una gran diversidad de morfologías como consecuencia

de los procesos de relajación de sistemas tensionados, la existencia y aparición de las cuales depende básicamente, dado un determinado desajuste estructural relativo de distancias interatómicas, del grosor de la capa depositada.

Se puede estudiar, como primera aproximación, la transición de un sistema de crecimiento bidimensional a un modo de crecimiento tridimensional a partir de las diferencias de energía entre estas dos configuraciones finales. En un crecimiento heteroepitaxial, el desajuste estructural relativo de distancias interatómicas entre materiales implica la acumulación de energía elástica durante el crecimiento 2D, ya que las dimensiones laterales de la capa se han de ajustar a las del sustrato. La formación de nanoestructuras tridimensionales permite una relajación de los planos de la red, facilitando una transición hacia el parámetro de red intrínseco de la especie depositada. Por otro lado, sin embargo, se debe tener en cuenta que la formación de nanoestructuras 3D implica un coste adicional de energía de superficie debido al aumento del área que presentan las nanoestructuras respecto a la capa bidimensional. Por tanto, se puede considerar que la transición entre una configuración 2D y 3D es el resultado de un balance energético entre estas dos contribuciones.

En un modelo sencillo donde se supone que las nanoestructuras son cubos de lado  $x$ <sup>[15]</sup>, el coste adicional de energía superficial que implica la formación de nanoestructuras tridimensionales se puede estimar proporcionalmente al cuadrado de lado del cubo ( $x^2$ ). Vemos pues que la energía de relajación ya está fuertemente relacionada con la morfología de la nanoestructura. Por tanto, dada una morfología, el ahorro de energía elástica debido a la relajación proporcional por la configuración 3D respecto a un crecimiento capa a capa es proporcional al volumen de la nanoestructura ( $x^3$ ). Así pues, en este modelo simplificado, para un mismo volumen de material depositado, la diferencia de energía entre una morfología plana y una morfología de nanoestructuras 3D se puede describir, superficie

$$\Delta E = E_{\text{superficie}} - E_{\text{relajación}} = C\gamma x^2 - C'\epsilon^2 x^3$$

donde C y C' son constante. Las contribuciones de las diferentes energías, así como la suma total, se representan en el gráfico de la Fig. 1.3.2.

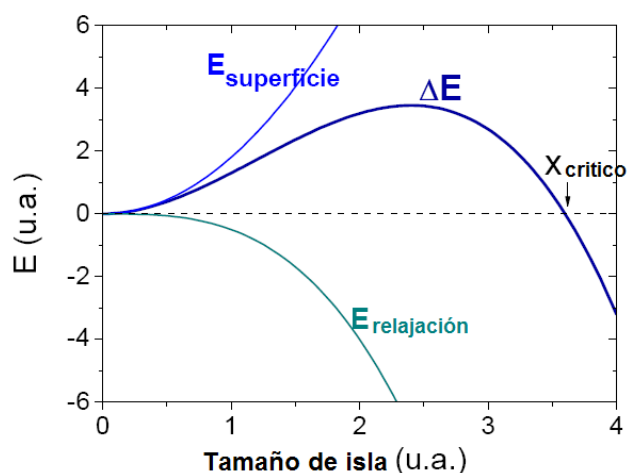


Figura 1.3.2. Aportes energéticos superficiales y volumétricos a la energía elástica del sistema.

Para nanoestructuras tridimensionales pequeñas, la morfología 3D no es favorable hasta el momento en que el coste energético debido a la relajación elástica ( $\sim x^3$ ) compensa el coste adicional de energía superficial ( $\sim x^2$ ). Para nanoestructuras 3D más grandes que una medida crítica  $x_{\text{crítica}}$ , la formación de nanoestructuras es energéticamente más favorable que un crecimiento de tipo bidimensional.

Si bien este modelo muestra las fuerzas conductoras básicas para una transacción de un modo de crecimiento bidimensional a un modo de crecimiento tridimensional, se ha de tener en cuenta que se trata de un modelo muy simplificado. Por ejemplo, simplemente se ha considerado el mecanismo de formación de nanoestructuras tridimensionales como sistema de relajación de tensiones elásticas, si bien pueden existir otros mecanismos como la anteriormente nombrada de formación de dislocaciones. Ambos mecanismos, formación de nanoestructuras 3D y formación de dislocaciones, compiten durante el crecimiento de capas en sistemas heteroepitaxiales. Para un crecimiento de tipo *Stranski-Krastanov* se ha visto que la barrera de formación de nanoestructuras tridimensionales es proporcional a  $\epsilon^{-4}$ , mientras que la barrera para la nucleación de dislocaciones escala como  $\epsilon^{-1}$ [20].

Por tanto, en este modo de crecimiento, por desajuste estructural relativo de distancias interatómicas  $\epsilon$  pequeñas, dominará la formación de dislocaciones, mientras que por  $\epsilon$  grandes lo hará la formación de nanoestructuras tridimensionales. Se ha de tener presente que la formación o no de dislocaciones también está relacionada con el grado de recubrimiento del sustrato (cantidad de materia depositada). Para un determinado desajuste estructural relativo de distancias interatómicas existe un grosor crítico a partir del cual se pueden comenzar a formar nanoestructuras incoherentes (relajadas por dislocaciones). De acuerdo con estas observaciones en el léxico comúnmente usado se describen como *cohe-*

*rentes* las nanoestructuras tensionadas y como *incoherentes* las que se ha relajado completamente a través de dislocaciones. Las que presentan un grado de relajación entremedio se denominan *semi-coherentes*. En la figura 1.3.3. se muestra las morfologías preferentes de un sistema con desajuste estructural relativo de distancias interatómicas  $\epsilon$ , las cuales vienen determinadas por la cantidad de material depositado  $Q$  y por la ratio entre la energía de una interfase dislocada y la energía de superficie,  $\Lambda = E_{\text{interface}}^{\text{dis}} / E_{\text{superficie}}$  [21].

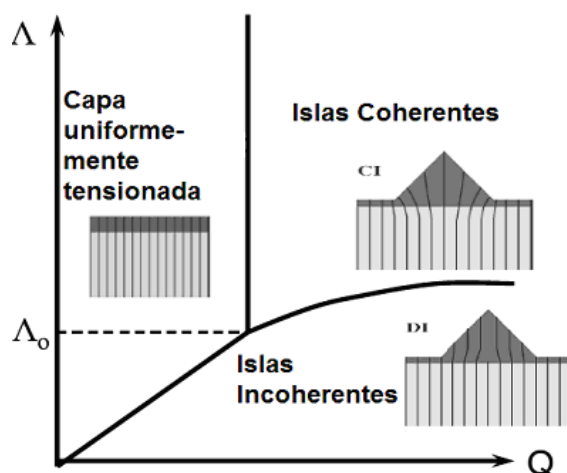


Figura 1.3.3. Diagrama de fases morfológico

Por otro lado, en este modelo simplificado, se ha de asumir que las nanoestructuras tienen forma de cubo, hecho que no corresponde a las morfologías observadas en estudios experimentales. Dado un determinado volumen de nanoestructura, existe una morfología de equilibrio controlada termodinámicamente. La energía libre de una nanoestructura que se encuentra en una matriz de nanoestructuras muy diluida viene dada por la expresión,

$$E = E_{\text{superficie}} + E_{\text{relajación}} + E_{\text{borde}}$$

donde  $E_{\text{superficie}}$  tiene en cuenta la energía superficial de las caras laterales de la nanoestructura,  $E_{\text{relajación}}$  representa la energía de relajación elástica de la nanoestructura y  $E_{\text{borde}}$  refleja el coste de crear los bordes de la nanoestructura donde los átomos presentan una coordinación más reducida, favoreciendo así la formación de nanoestructuras grandes. A parte de la energía de enlace químico, este último término también incluye la interacción elástica de la propia nanoestructura con el sustrato, el cual se deforma en torno a los bordes de las nanoestructuras como consecuencia de las tensiones de la nanoestructura. En el marco de la teoría elástica continua, han sido propuestas expresiones para todos estos términos. Un ejemplo es la expresión presentada a continuación, la cual representa la contribución de la energía elástica de relajación [22].



$$E_{\text{relajación}} = -2\pi R_i \alpha \ln\left(\frac{R_i}{a_0}\right)$$

Donde  $R_i$  es el radio de la nanoestructura  $i$ ;  $\alpha = 4\pi F 2(1-\nu)/\mu$  está relacionada con el monopolio de fuerza  $F$  inducida a los bordes de las nanoestructuras como consecuencia del desajuste estructural relativo de distancias interatómicas y las constantes elásticas  $\nu$  (ratio de Poisson) y  $\mu$  (módulo de Young);  $a_0$  es una longitud de corte de orden del parámetro de red.

Otros autores han analizado el problema desde el punto de vista de la teoría atomística, así han escrito una expresión equivalente para la energía de un átomo de una nanoestructura formada por  $N$  átomos<sup>[23]</sup>,

$$E(N) = -E_s + \frac{c_1}{\sqrt{N}} - \frac{c_2 \ln \sqrt{N}}{\sqrt{N}}$$

Donde el primer término  $E_s$  representa la energía de enlace químico de la superficie, el segundo término corresponde a la energía de enlace del borde de la nanoestructura y el último término describe la energía de relajación elástica debida a una discontinuidad de la tensión superficial los bordes de la nanoestructura;  $c_1$  y  $c_2$  son constantes. La minimización de estas expresiones permite determinar la geometría de equilibrio de nanoestructuras 3D coherentes. Por ejemplo, cabañas o pirámides con facetas  $\{111\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\{001\}$  o  $\{105\}$  son morfologías típicas que presentan las nanoestructuras auto-ensambladas de materiales semiconductores<sup>[24]</sup>.

Para  $T = 0$  K, la distribución de medidas de las nanoestructuras es infinitamente estrecha, con una medida preferida determinada a partir de la minimización de la ecuación anterior, la cual podemos escribirla como

$$N_0 = e^{\frac{c_1}{c_2}}$$

No obstante, a medida que la temperatura aumenta, debido a la contribución de la entropía, la distribución de medidas de las nanoestructuras se amplía. En este caso, dada una temperatura  $T$ , el máximo de la distribución de medidas viene determinada por la expresión,

$$N_{opt}(T) = N_0 - \frac{2\sqrt{N_0}}{c_2} kT \left( \frac{4\pi k T N_{1/2}^0}{c_2 q^2} \right)$$

Siendo  $Q$  el grosor de material depositado. Esta resultante muestra que en el marco del equilibrio termodinámico la medida de las nanoestructuras disminuye al aumentar la temperatura.

Hasta el momento, los razonamientos básicos se han realizado desde un punto de vista totalmente termodinámico, simplemente considerando la energía de los estados finales. Pero no se pueden obviar los fenómenos cinéticos, como por ejemplo los responsables del transporte de la materia durante la transición de un modo 2D a un 3D. Estos procesos cinéticos también conducen al crecimiento de morfologías más o menos alejadas de las descritas por el equilibrio termodinámico anteriores. En los procesos de crecimiento reales de nanoestructuras, y también en el crecimiento cristalino y epitaxial en general, existe casi siempre un gran debate y una cierta controversia sobre cuáles son los mecanismos que determinan la cinética y la termodinámica en los sistemas observados y, sobretodo, cuando denominan los procesos cinéticos y cuando lo hace la termodinámica.

Un ejemplo de esta controversia es entender el mecanismo que evita la existencia de procesos de maduración Ostwald, los cuales surgen en algunos sistemas epitaxiales para reducir el radio de curvatura de las nanoestructuras<sup>[25]</sup>. Una vez se han formado las nanoestructuras coherentes se esperaría que se produjeran los nombrados procesos de maduración Ostwald para disminuir la energía de superficie del sistema, fenómeno que da lugar a una amplia distribución de medidas. En cambio, experimentalmente se ha observado que un gran número de sistemas heteroepitaxiales presentan una estrecha distribución en la medida de las nanoestructuras (concretamente nanopuntos). Desde un punto de vista termodinámico, se ha demostrado que existe una región de parámetros donde el equilibrio de un sistema de nanoestructuras 3D coherentes corresponde a una matriz periódica de nanoestructuras idénticas, y por tanto, no hay procesos de maduración Ostwald. Desde un punto de vista cinético, se ha propuesto que la estrecha distribución de medidas observadas en nanoestructuras heteroepitaxiales coherentes se puede conseguir a partir de mecanismos cinéticos mediados por las tensiones de los sistemas.

A partir de simulaciones cinéticas de Monte Carlo de la formación de puntos cuánticos auto-organizados en sistemas semiconductores tensionados, se ha estudiado el cruce entre un mecanismo inicialmente controlado por la cinética y una situación de equilibrio final limitada por consideraciones termodinámicas. Inicialmente, justo después de la deposición, el crecimiento está totalmente controlado por procesos cinéticos. Para temperaturas bajas se forma una gran cantidad de nanoestructuras pequeñas, mientras que para otras temperaturas, debido a la elevada movilidad de átomos, se forman pocas nanoestructuras y grandes. Posteriormente se da un proceso de transición hacia la distribución de medidas y morfologías más favorables en el equilibrio termodinámico. Estudios recientes de microscopía de barri-

do túnel (STM) han mostrado que, efectivamente, la formación de nanoestructuras semiconductoras está controlada por procesos cinéticos, así como sucede con la distribución de medidas de las mismas. En cambio, la morfología final de la nanoestructura refleja la termodinámica, indicando que, al menos bajo las condiciones de composición y crecimiento estudiadas, el crecimiento no está limitado por la cinética.

Para poder explicar la auto-organización de nanoestructuras se ha propuesto la existencia de una interacción elástica de largo abasto transmitida a través del sustrato como fuerza conductora del mecanismo<sup>[26]</sup>. Cuando se disponen pequeñas, pero suficientes, cantidades de material sobre un sustrato con el cual existe un desajuste estructural relativo de distancias interatómicas  $\epsilon$  se forman nanoestructuras, las cuales interactúan entre ellas a través de un campo de tensiones inducido en el sustrato. Este campo de tensiones elásticas se crea por una discontinuidad en la tensión intrínseca de la superficie debida precisamente al desajuste estructural de distancias atómicas entre estos dos materiales que componen el sistema heteroepitaxial. Consecuentemente, se puede generalizar  $E = E_{\text{superficie}} + E_{\text{relajación}} + E_{\text{borde}}$  para describir la energía de una nanoestructura  $i$  cuando ésta interactúa elásticamente con otras nanoestructuras del sistema de acuerdo con:

$$E_i = E_{\text{superficie}} + E_{\text{relajación}} + E_{\text{borde}} + E_{\text{interacción}}$$

donde el último término  $E_{\text{interacción}}$  representa una contribución de largo abasto que será la responsable de la auto-organización de las nanoestructuras. Concretamente, esta interacción nanoestructura-nanoestructura se puede considerar de tipo dipolo-dipolo cuando la separación entre ellas es mucho más grande que su propia medida y se puede calcular mediante la expresión,

$$\Delta E_i^{\text{int}}(R_i) = (2\pi\beta) \sum_{j \neq i} \frac{R_i^2 R_j^2}{D_{ij}^3}$$

donde  $R_j$  es el radio de la nanoestructura  $j$ ,  $D_{ij}$  es la separación entre la nanoestructura  $i$  y la  $j$ , y  $\beta = F^2(1+\nu^2)/2\mu$ . La ecuación anterior describe la interacción repulsiva entre nanoestructuras que se encuentran en un medio elástico isotrópico. No obstante, en sistemas que presentan una anisotropía elástica notable cabe tener en cuenta la dirección de interacción, hecho que resulta en interacciones atractivas preferentemente a lo largo de las direcciones cristalinas principales [100] o [010], las cuales pueden provocar la ordenación de las nanoestructuras formando cadenas paralelas a estas direcciones. Existen algunos estudios donde se ha determinado las constantes elásticas de un red de nanoestructuras auto-organizadas, por ejemplo, en una capa de Ag/Ru expuesta al azufre, y donde se ha mostrado la posibilidad de cuantificar las fuerzas responsables de la

estabilidad del sistema a partir de medidas de microscopía de barrido túnel (STM) en función del tiempo<sup>[27]</sup>.

Experimentalmente, la existencia de un campo de tensiones en el sustrato ha estado demostrada a partir de imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de nanoestructuras tensionadas<sup>[28]</sup>.

Las anisotropías de tensiones que presentan las superficies de los sustratos en el crecimiento heteroepitaxial también pueden influir en la medida y morfología de las nanoestructuras en el equilibrio, así como en los lugares de nucleación de las nanoestructuras. Mediante el ajuste de las energías de superficie y tensiones elásticas a través de la curvatura de superficie, se puede controlar el potencial químico de superficie local y, consecuentemente, la nucleación y alineamiento de las nanoestructuras auto-ensambladas en sistemas heteroepitaxiales. En particular, se ha observado que las nanoestructuras nuclean y crecen en las regiones de superficie convexa, donde se generan mínimos locales de potencial químico, debido a la contribución de la energía de relajación de las tensiones elásticas y la energía de enlace químico, los cuales pueden actuar como centros de nucleación preferencial. Este fenómeno ya ha estado usado por el control de procesos de auto-ensamblaje de puntos cuánticos de semiconductores en plantillas donde regiones de superficie convexa han estado previamente diseñadas mediante técnicas de litografía<sup>[29]</sup>. La estructura de terrazas con escalones equidistantes, debido a un desalineamiento en el corte respecto una superficie de índice de Miller bajo, que presentan los sustratos vecinos también se puede usar como plantilla para la auto-organización de nanoestructuras, ya que en los escalones también se crean mínimos locales de potencial químico. Se ha visto que la dirección perpendicular a los escalones, el orden de las nanoestructuras se define por el ángulo de desalineamiento en el corte, mientras que a lo largo de las terrazas la densidad y medida de las nanoestructuras se controla por los procesos de crecimiento auto-organizados.

### **1.3.2. Plantillas con nanopuntos auto-ensambladas de óxidos y superconductividad**

Tal y como se ha comentado con anterioridad, el creciente interés en la generación de plantillas con nanoestructuras auto-ensambladas de óxidos se basa en la posibilidad de preparar nuevos dispositivos tecnológicos basadas en estas nanoestructuras. Por ejemplo, en el campo de la ferroelectricidad, se probado que, a partir de la segregación de bismuto en capas finas de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  crecidas por PLD sobre capas epitaxiales de  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ , se pueden obtener celdas de nanoelectrodos auto-ensamblados de 200 nm de medida. Se trata de dimensiones muy

inferiores a las obtenidas usando métodos de preparación de arriba hacia abajo. Resultados que demuestran la posibilidad de fabricar memorias ferroeléctricas de 1 Gbit de densidad.

En el campo de la superconductividad se ha demostrado que la deposición mediante sistemas de vacío de nanopartículas metálicas (Ag) o nanopuntos óxidos ( $\text{CeO}_2$   $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) sobre sustratos mono cristalinos influencia positivamente la dependencia de la densidad de corriente crítica con el campo magnético aplicando de las capas finas epitaxiales de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  crecidas encima, evidenciando una prometedora actuación de las capas superconductoras nanoestructuradas mediante el uso de este tipo de plantillas.

### 1.3. Procesos de auto-ensamblaje en cerámicas

Debido a su potencial, el auto-ensamblaje a partir de tensiones elásticas ha estado ampliamente desarrollado y estudiado en materiales semiconductores (Ge, Si...), permitiendo la generación de nuevos dispositivos basados en fenómenos cuánticos gracias a nuevas estructuras como los nanopuntos o los nanohilos<sup>[30]</sup>. Actualmente hay una gran variedad de nanoestructuras semiconductoras con un elevado control de medidas, morfologías, densidades y grado de orden. Si bien también existen algunos estudios de los procesos de auto-ensamblaje y auto-organización en sistemas metálicos, su aplicación en materiales óxidos ha sido escasa hasta el momento. No obstante, la tendencia observada en algunos óxidos de crecer formando redes regulares de nanoestructuras tridimensionales uniformes, ofreciendo un enorme potencial para la implementación de nuevos dispositivos en campos como el magnetismo, ferroelectricidad, ferromagnetismo o superconductividad.

Por ejemplo, se han evidenciado procesos de auto-ensamblaje en capas finas de  $\text{CeO}_2$  depositadas por PLD sobre sustratos de zafiro como consecuencia de tratamientos térmicos a altas temperaturas<sup>[31]</sup>, las cuales inducen a una reconstrucción superficial. Para gruesos superiores a una grosor crítica  $d_{\text{crítico}}$ , típicamente de 10 nm, la organización superficial a alta temperatura conduce a la formación de superficies atómicamente planas relajadas por dislocaciones. En cambio, para gruesos depositados inferiores a  $d_{\text{crítico}}$ , la reorganización superficial promueve la formación de nanoestructuras 3D coherentes con morfologías definidas por los planos cristalográficos (001) y (111), sugiriendo que los procesos de auto-ensamblaje observados tiene lugar cerca del equilibrio. Consecuentemente, se ha podido calcular el cambio de energía debido a la de formación de una nanoestructura en un sistema diluido de nanoestructuras a partir de los modelos ya analizados en el campo de los semiconductores, donde se ha tenido en cuenta las energías de superficie e interfase, la interacción de

corto abasto de los bordes y el cambio de energía debido a la relajación elástica. A partir de estas expresiones, conociendo las energías superficiales de las diferentes caras de las nanoestructuras de  $\text{CeO}_2$ , se han calculado las dimensiones laterales y verticales de una nanoestructura en equilibrio, las cuales coinciden con los valores determinados experimentalmente a partir de imágenes de microscopía de fuerzas atómicas (AFM) y microscopía electrónica de transmisión (MET). Estos resultados, teóricos y experimentales, ejemplifican que efectivamente los mecanismos y teorías propuestos por el crecimiento heteroepitaxial en semiconductores se pueden utilizar como sistemas modélicos para explicar el crecimiento de nanoestructuras tensionadas de óxidos<sup>[32]</sup>.

También se ha demostrado que bajo las condiciones apropiadas se pueden hacer crecer por polvorización catódica de radiofrecuencia pirámides y cabañas de  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  sobre (001)- $\text{MgAlO}_4$ , con un elevado grado de orden y una morfología muy bien definida. Mediante el control y condiciones de crecimiento se puede ajustar la medida (desde decenas de nanómetros hasta casi una micra) y la densidad de las comentadas nanoestructuras. En particular, se ha visto que para temperaturas de deposición altas la medida de las nanoestructuras es fuertemente reducida y la densidad aumentada notablemente, y que tiempos de deposición largos promueven una distribución bimodal de nanoestructuras. Estas nanoestructuras presentan facetas {111} muy bien definidas y estables, debido a la anisotropía de la energía superficial en espinales, las cuales no experimentan una transición de morfología tal y como se espera en puntos semiconductores. Estos resultados ponen de manifiesto que el crecimiento de óxidos complejos puede promover el desarrollo de morfologías en sistemas auto-organizados de óxidos que no se ajustan exactamente a las esperadas por los sistemas semiconductores.

#### 1.4.1 Técnicas de deposición actuales

Bajo las etiquetas de auto-ensamblaje y auto-organización se engloban un conjunto de procesos de aproximación de "abajo hacia arriba" para la formación de nanoestructuras, basados en la formación espontánea de patrones mediante la ordenación individual de sus constituyentes, los cuales se arreglan a fin de obtener las configuraciones energéticamente más favorables. Consecuentemente, las técnicas de crecimiento usadas para generar nanoestructuras auto-ensambladas pueden ser diversas. Se ha mostrado posible el crecimiento de nanoestructuras auto-ensambladas tanto a través de técnicas de deposición tanto físicas como químicas. En particular, por el crecimiento de nanoestructuras semiconductoras las técnicas más ampliamente empleadas son la deposición por epitaxis de haces moleculares (MBE) y la deposición química en fase vapor (CVD),

si bien también se han usado otras técnicas como por ejemplo la epitaxia de fase líquida (LPE) o el crecimiento epitaxial en fase sólida (SPE). En cambio, por el crecimiento de nanoestructuras auto-ensambladas de óxidos básicamente se han usado de deposición mediante haz láser pulsado (PLD) o la polvorización catódica de radiofrecuencia<sup>[33]</sup>.

El uso de la deposición de soluciones químicas (CSD) para el crecimiento de nanoestructuras auto-ensambladas, si bien ha estado escasamente investigado hasta el momento, se presenta como una prometedora ruta de bajo coste para la nanoestructura de grandes superficies. La técnica ya se ha mostrado exitosa para el crecimiento de capas epitaxiales completas de óxido complejos ferroeléctricos, ferromagnéticos, superconductores, semiconductores, etc. Durante estos estudios, y también en otros realizados por métodos físicos, ya se había observado que las capas finas heteroepitaxiales estaban sometidas a inestabilidades estructurales. Las capas finas por debajo de un grosor crítico se rompen si se someten a un tratamiento térmico de alta temperatura suficiente tiempo como para activar suficientemente la difusión atómica. La fuerza conductora de este fenómeno es el exceso de energía libre total que presenta la capa completa respecto a una capa que sólo cubre el sustrato parcialmente. Esta energía libre se puede minimizar a través de la rotura de las capas existentes mediante la aparición de superficies libres con energía libre más baja<sup>[34]</sup>, o a través de la formación de nanoestructuras, hecho que disminuye la energía de interfase y por tanto, la energía total<sup>[35]</sup>. Estos fenómenos, que hasta recientemente se consideraban efectos no deseados que tenían lugar durante la preparación de capas finas heteroepitaxiales, han comenzado a ser explotados recientemente por la generación de nanoestructuras auto-ensambladas.

En el caso de la deposición por métodos químicos, ambas aproximaciones, inestabilidades de capas finas heteroepitaxiales o la nucleación controlada de nanopuntos después de la deposición de soluciones precursoras altamente diluidas, permiten generar nanoestructuras interfaciales. No obstante, esta última opción se presenta como la estrategia más prometedora para generar plantillas con una elevada densidad de nanopuntos. Ya que se ha observado que la inducción de inestabilidades en capas ultra finas generalmente da lugar a nanoestructuras de medida lateral mayor (~100 nm). Los primeros estudios, aún muy preliminares, de crecimiento de nanoestructuras de óxido mediante CSD ya han mostrado la posibilidad de generar nanoestructuras epitaxiales, la medida lateral y altura de las cuales se puede ajustar a través del control de la solución precursora y de los posteriores tratamientos térmicos<sup>[36]</sup>. En particular, se ha observado que la temperatura de crecimiento influencia notablemente la morfología

final de las nanoestructuras. Mediante esta metodología se ha crecido, por ejemplo, nanoestructuras de  $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$  sobre sustratos mono cristalinos de  $\text{SrTiO}_3$ , con alturas de ~9 nm y medidas laterales entorno 50 nm las cuales han mostrado propiedades hierro-eléctricas, resultados que evidencian la capacidad de la técnica para la preparación de nanoestructuras interfaciales auto-ensambladas de óxidos.

## 2. Análisis mediante difracción de Rayos X en 2 dimensiones

Cuando un haz monocromático de rayos X golpea una muestra, además de la absorción y otros fenómenos asociados a ella, se observa una dispersión de rayos X con la misma longitud de onda que la del haz incidente, esto es a lo que llamamos dispersión coherente. La dispersión coherente de rayos X de una muestra no tiene una distribución homogénea en el espacio dado que esta distribuida es una función de la distribución electrónica de la muestra.

### 2.1. Introducción a la difracción de rayos X

El análisis de rayos X se usa principalmente para identificación de fases, la búsqueda de la textura (orientación cristalina), determinación de la tensión residual, tamaño cristalino, porcentaje de cristalinidad, tamaño de celda, y del refinamiento de estructura de un material cristalino. Todo ello mediante la medida y estudio de la disposición atómica de los materiales.

La disposición atómica de los materiales puede estar ordenada como en los monocristales, o desordenada como el vidrio o en un líquido. Como tal, la intensidad y distribución espacial de la dispersión de rayos X forma un patrón específico de difracción, que es lo que comúnmente se conoce como huella digital de la muestra.

Hay muchas teorías y ecuaciones sobre la relación entre la difracción y el patrón de la estructura material. La ley de Bragg es una forma sencilla de describir la difracción de rayos X en un cristal. En la Figura 2.1.1., el haz incidente de rayos X choca contra los planos del cristal en un ángulo  $\theta$ , y el ángulo de reflexión es también  $\theta$ . El patrón de difracción es una función delta cuando la condición de Bragg se cumple:

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda,  $d$  es la distancia entre cada plano adyacente ( $d_{hkl}$ ) perpendicular, y  $\theta$  es el ángulo de Bragg en el que observamos un pico de difracción.

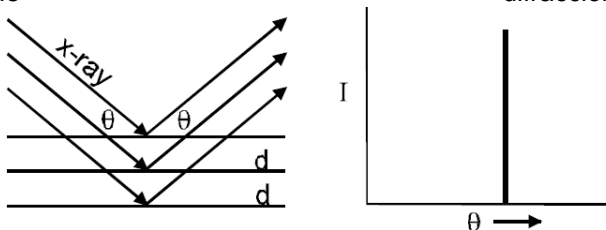


Figura 2.1.1. El haz incidente de rayos X choca contra el cristal y se refleja con un ángulo de incidencia y de reflexión  $\theta$  a la normal de cristal plano.

Figura 2.1.2. Observamos un pico de difracción en el ángulo de Bragg  $\theta$ .

La figura 2.1.1. es un modelo simplificado. Para materiales reales, los patrones de difracción varían del delta teórico con funciones discretas mediante relaciones entre los puntos y las distribuciones continuas con simetría esférica.

La figura 2.1.3. muestra la difracción de un monocristal (a) y la difracción de una muestra policristalina (b). Los haces de difracción de un monocristal en un punto dado tienen direcciones discretas cada una correspondiente a una familia de planos de difracción (puntos o manchas). El patrón de difracción de un cristal policristalino (como por ejemplo el polvo de un cristal) es una serie de conos de difracción debido al gran número de cristales con orientaciones aleatorias que chocan con el haz de rayos X. Cada cono corresponde a la difracción de una misma familia de planos cristalinos de todos los granos cristalinos que chocan con el haz de rayos X.

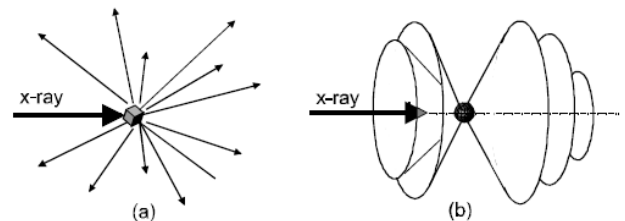


Figura 2.1.3. Los patrones de difracción de los rayos X: (a) de un monocristal y (b) de una muestra policristalina.

Un material policristalino consiste en una gran cantidad de dominios. Pudiéndose dar una difracción debida a un haz incidente sobre dos dominios o hasta más de un millón de dominios cristalinos. En materiales policristalinos monofásicos, todos estos dominios tienen la misma estructura cristalina con múltiples orientaciones.

Los materiales policristalinos también pueden ser "multifase" con materiales de más de un tipo mezclados entre sí. Los materiales policristalinos también pueden ser mezclados con semiconductores, depositando películas delgadas sobre un monocristal.

Los dominios cristalinos podrían ser incorporados en una matriz amorfa o bien darles una tensión residual debido al conformado.

Por lo general, la muestra analizada mediante rayos X tiene una combinación de estos efectos. La difracción de un policristalino lidia con este tipo de dispersiones para determinar las fases constituyentes en un material o el efecto que han tenido las condiciones de procesamiento sobre la estructura y distribución del cristal. De esta forma podemos medir una gran cantidad de propiedades de este material que como

por ejemplo su pureza, la dureza, durabilidad, conductividad eléctrica, el coeficiente dilatación, etc.

Los análisis realizados comúnmente en materiales policristalino con los rayos X son:

- Identificación de la fase
- Análisis de fase cuantitativo
- Textura (orientación)
- Tensiones residuales
- Tamaño del cristal
- Porcentaje de cristalinidad
- Dimensiones de celda
- Perfección de la estructura (Rietveld)

## 2.2. Determinación de las relaciones epitaxiales de la muestra

La textura de una muestra es básicamente el compendio de las direcciones relativas de los planos cristalinos que forman dicha muestra en comparación con el sistema de la muestra. La texturización es la orientación preferencial de los planos. Las propiedades anisotópicas de dicho material dependen de su texturización, así mismo casi todos los procesos físicos influyen en la texturización de una muestra. Por tanto la determinación de la textura de una muestra es de una importancia fundamental para su estudio.

Nuestra metodología de determinación de la textura esta basada fundamentalmente en una relación fundamental entre los ángulos de la figura polar y la distribución de intensidades a lo largo de la difracción en forma de anillo. Utilizamos un sistema de difracción de rayos X (DRX) en dos dimensiones (DRX2). Los ventajas de DRX2 son que podemos hacer mediciones de varias figuras polares simultáneamente y que todos los puntos de datos en un anillo de difracción se utilizan para calcular un mapa (mapping) de la densidad polar unidimensional obteniendo así pues un mejor resultado al medir en un menor tiempo<sup>[37]</sup>.

### 2.2.1. Densidad polar y Figura Polar

En un polvo cristalino los resultados totalmente aleatorios encontrados al hacer una difracción sirven para dar una intensidad relativa a cada pico cristalino que nos sirve de referencia. En cambio, por lo general los materiales cristalinos (tanto policristalinos como monocristalinos) no tienen granos orientados al azar. La desviación de la orientación de la distribución estadística de grano de un material cristalino respecto la distribución estadística idealmente aleatoria del polvo cristalino se mide bajo el nombre de textura u orientación preferencial.

La figura polar de un plano cristalino se utiliza normalmente para representar a la textura de una muestra. Obteniendo de esta forma la orientación de los planos respecto el eje del polo  $H_{hkl}$ , indexándolos fácilmente de esta forma. Si todos los granos o los cristales, tienen el mismo volumen, cada figura polar representa un grano (o un grupo de planos cristalográficos) que satisface la condición Bragg. Vemos un pequeño esquema de la condición de Bragg en la figura 2.2.1.

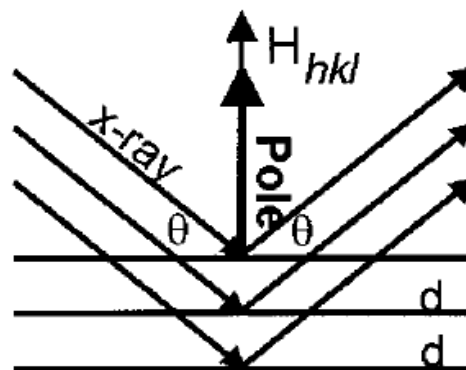


Figura 2.2.1. Orientación del vector de difracción

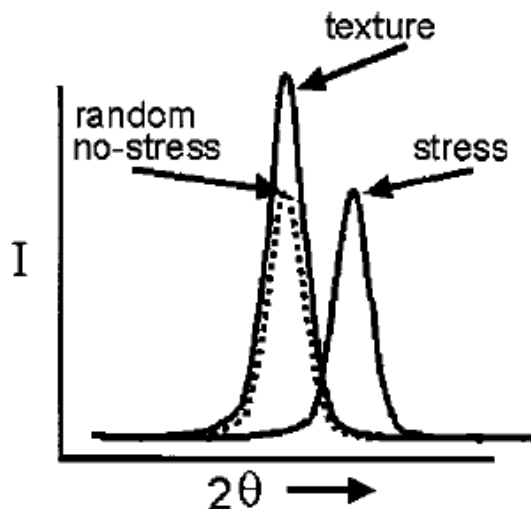


Figura 2.2.2. Comparativa con la difracción del polvo

El polo tiene la misma orientación que el vector de difracción ( $H_{hkl}$ ). Como vemos en la figura 2.2.2. el pico de difracción el cambio en la intensidad del pico de difracción es debido a la texturización, mientras que el desplazamiento lateral del pico se debe al estrés (o tensión residual).

La medición del patrón de difracción 2D contiene dos de los más importantes parámetros en cada ángulo  $\gamma$ , en primer lugar la intensidad  $I$  y el ángulo de Bragg  $2\theta$ . La figura 2.2.3. muestra el cono distorsión en la

difracción debido a la tensión y la variación de la intensidad a lo largo de  $\gamma$  debido a la texturización.

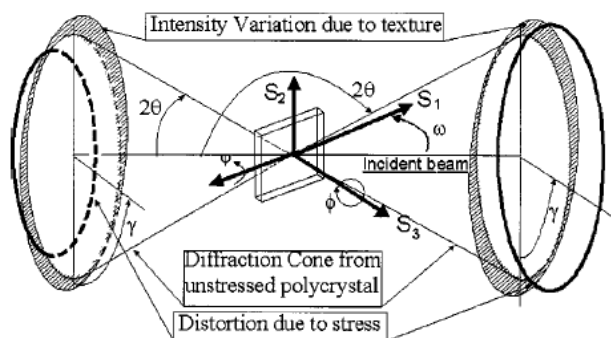


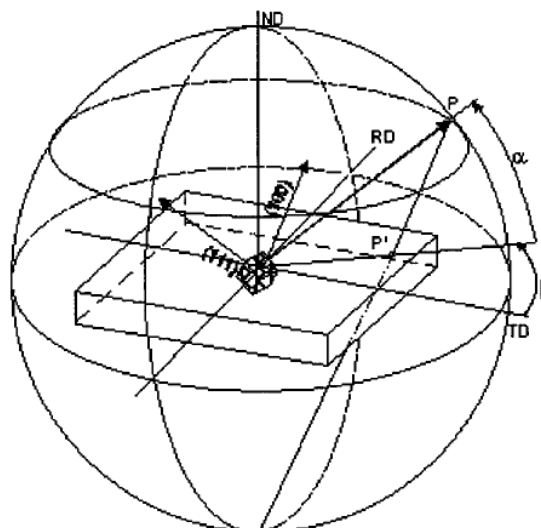
Figura 2.2.3. Variación de la intensidad debido a la texturización y la tensión residual

Para una muestra con tensiones residuales el  $2\theta$  se vuelve función de  $\gamma$  en este caso y de la orientación ( $\omega, \psi, \Phi$ ) obteniendo así pues  $2\theta = 2\theta(\gamma, \omega, \psi, \Phi)$ . Esta función es únicamente determinada por el tensor tensión. Para una muestra texturizada la intensidad es una función  $I = I(\omega, \psi, \Phi)$  estando únicamente determinada por la función distributiva de la orientación<sup>[38]</sup>.

El trazado de la intensidad en cada línea (hkl) con respecto a las coordenadas de la muestra en una proyección estereográfica da una visión cualitativa de la orientación de los cristales con respecto a la dirección de la muestra.

Estas proyecciones estereográficas son llamadas figuras polares o "pole-figures". Como vemos en la figura 2.2.4. cada dirección polar está definida por el ángulo radial  $\alpha$  y el ángulo azimutal  $\beta$ .

Las densidades polares en todas las direcciones están mapeadas en el plano ecuador por la proyección estereográfica. La densidad polar en el punto P será la proyección del punto P' en el plano ecuador. El plano bi-dimensional en el plano ecuador es lo que conocemos como figura polar.



#### 2.2.4. Proyección estereográfica de una difracción

En los apéndices se pueden encontrar los siguientes temas relacionados con la difracción de Rayos X en 2D:

- Ecuaciones fundamentales para la texturización.
- Recolección de información.
- Tratamiento de información.
- Espectros ampliados
- Fichas cristalográficas

Han sido colocados en los apéndices para dar una mayor información sobre el tratamiento teórico y estimaciones prácticas a tener en cuenta en el momento de la toma de datos. Así mismo no se ha considerado suficientemente relevante como para incluirlo dentro de este capítulo.

### 2.3. Procedimiento Experimental: Determinación de la relación epitaxial de una muestra.

Tras la introducción teórica pasamos a explicar el procedimiento de determinación de la texturización de una muestra de NGO sobre la que se han depositado paredes de CGO mediante CVD.

Partiendo de la muestra, pasamos a hacer la difracción mediante el GADDS (General área Detector Diffraction System) de la compañía Bruker.



Figura 2.3.1. Aparato de difracción de Rayos X GADDS de la compañía Bruker

En los apéndices esta registrado, de forma detallada, cuales han sido los pasos seguidos para la obtención del espectro de difracción y la determinación de los planos.

Obtenemos el siguiente espectro de difracción indexado:

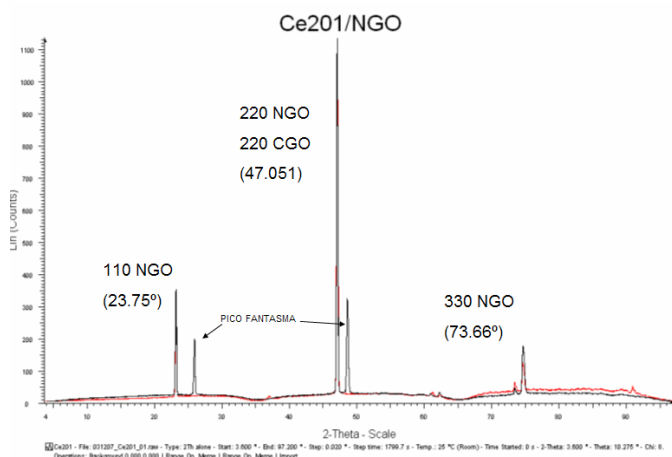


Figura 2.3.2. Espectro de Difracción de la muestra

Encontramos en los apéndices las imágenes ampliadas de los diferentes espectros y la ficha de difracción del polvo del óxido de Neodimio-Galio.

Pasamos a buscar las figuras polares del material, utilizando el instrumental GADDS, de la compañía Bruker, de nuevo. Usando el espectro de difracción para indexar así mismo las reflexiones encontradas en las figuras polares.

Encontramos las figuras polares siguientes:

$$2\theta = 40,7 \quad \chi = 54,42 \quad \text{Frame} = 19$$

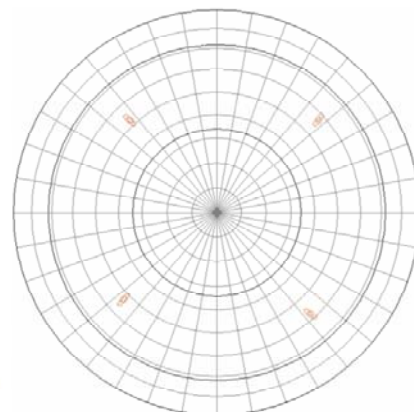


Figura 2.3.2. Figura Polar 1

$$2\theta = 33,4 \quad \chi = 44,76 \quad \text{Frame} = 43$$

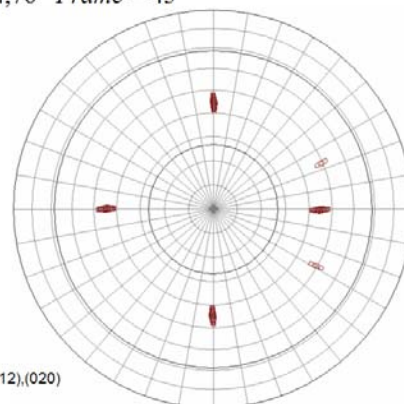


Figura 2.3.3. Figura Polar 2

$$2\theta = 27,9 \quad \chi = 35,37 \quad \text{Frame} = 45$$

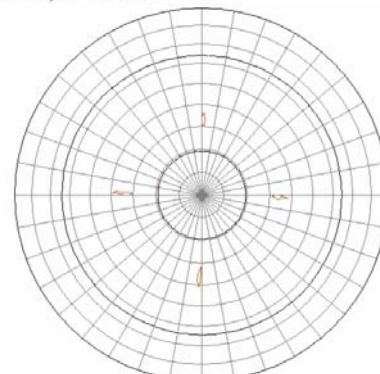
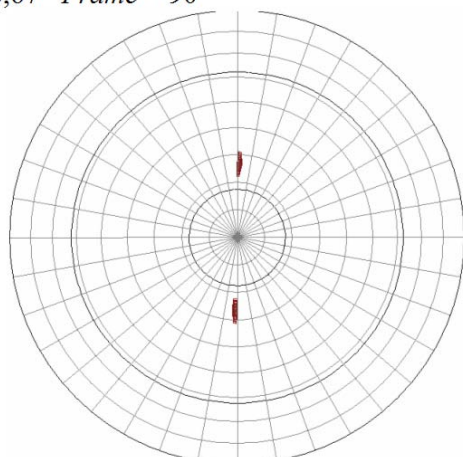


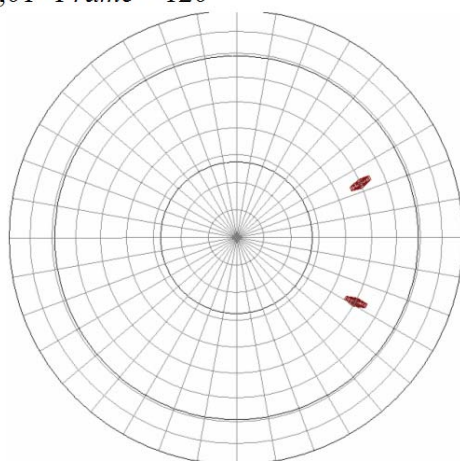


Figura 2.3.4. Figura Polar 4

 $2\theta = 25,7$   $\chi = 26,67$  Frame = 90


NGO (111)

Figura 2.3.5. Figura Polar 5

 $2\theta = 34,7$   $\chi = 49,01$  Frame = 120


NGO (021)

Figura 2.3.6. Figura Polar 6

Encontramos en los apéndices un listado detallado de la metodología usada para obtener dichas figuras polares, discusiones sobre las reflexiones extrañas que encontramos y las imágenes de estas figuras polares ampliadas.

## 2.4. Hallazgo de nuevas nanoestructuras

En la siguiente figura polar<sup>[44]</sup> se claramente que tenemos dos reflexiones distintas para  $2\theta = 27,9^\circ$ , se puede apreciar una diferenciación clara entre dos orientaciones de las morfologías que forman nuestra capa.

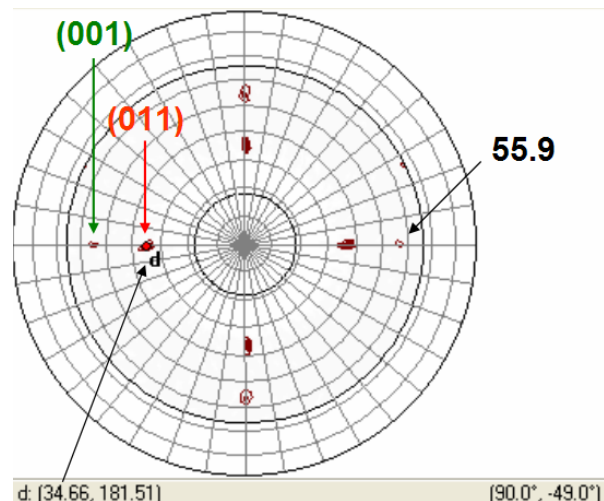


Figura 2.4.1. Figura polar filtrada.

Las reflexiones de la figura anterior son únicamente de nuestra capa depositada. Podemos identificar dichas reflexiones debido a los ángulos que crean respecto al eje de zona [111]. Así pues para un  $\chi = 35^\circ$  tenemos una orientación [011] y para un ángulo  $\chi = 55,4^\circ$  tendremos una orientación [001]. Lo que nos indica que tenemos dos tipos distintos de nanoestructuras con orientaciones diferentes respecto al eje.

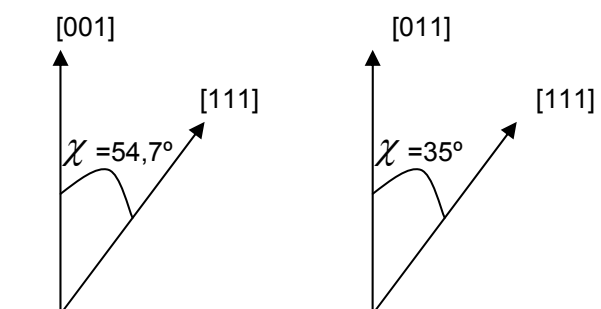


Figura 2.4.2. Orientaciones de las nanoestructuras respecto [111]

Seguidamente determinamos la cantidad de nanoestructuras con un tipo de orientación dado. Esto se hizo haciendo una toma de capturas de la intensidad en función de Phi para un a Chi  $\chi$  dada ( $\phi_{SCAN}$ ) en cada caso, de  $35^\circ$  para los nanohilos de orientación [011] y de  $55^\circ$  para los nanohilos de orientación [001]. Obteniendo así pues dos espectros de líneas para ambos tipos de orientaciones de las distintas nanoestructuras, donde tendremos unas intensidades dadas por un número de cuentas (Figura 2.4.1.6).

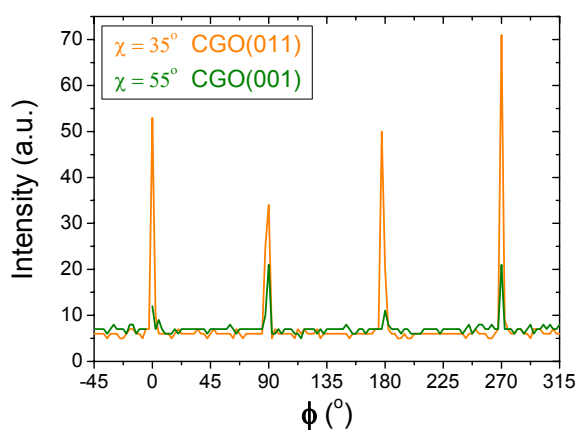


Figura 2.4.3.  $\phi_{\text{SCAN}}$  para la dirección [111]

Dado que tenemos ambas reflexiones para la orientación [111], podemos hacer una comparación de las intensidades, dado que dependiendo del volumen que tengamos de cada una de las nanoestructuras posibles (CGO (011) y CGO(001) ) tendremos más intensidad. Calculamos ambas cuentas de intensidades ( $I_{(011)}=726$   $I_{(001)}=192$ ) y teniendo en cuenta que la suma de ambas tiene que ser el total del 100%, obtenemos que un 79% de las nanoestructuras tienen una orientación (011) mientras que un 21% tienen una orientación (001). De forma que obtenemos la población relativa entre ambas estructuras.

Esta distribución de población se ha demostrado<sup>[45]</sup> que es debida a la concentración de oxígeno en el proceso de CSD al crear nuestra deposición de capa fina. Para una alta concentración en oxígeno, se da un crecimiento preferencial de los nanopuntos. En cambio en una atmósfera de baja concentración de oxígeno, y por tanto una mayor concentración en Argón e Hidrógeno se da una mayor población de nanohilos. En dicho proceso influye las vacantes de oxígeno que se forman al variar la concentración de oxígeno.

## 2.5. Análisis de Resultados Experimentales: Obtención de la relación epitaxial.

Se procede a la búsqueda de la relación epitaxial usando las figuras polares para determinar en que forma se ha dado el crecimiento estructurado entre los nanohilos (CGO) y el sustrato (NGO). Calculando así el ángulo Phi ( $\phi$ ) de los nanohilos (CGO) y comparándolos con el ángulo Phi ( $\phi$ ) del sustrato (NGO). Encontrando así pues como esta encajada la capa respecto al sustrato. Celda sobre celda, (Figura 2.5.1.a.), o bien, de forma girada respecto al eje de crecimiento (Figura 2.5.1.b).

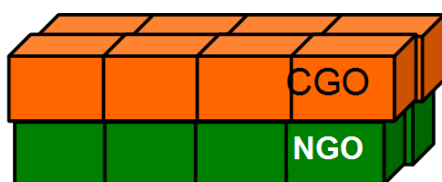


Figura 2.5.1.a. Crecimiento Celda sobre Celda

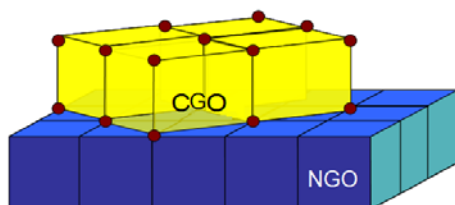


Figura 2.5.1.b. Crecimiento girado entra capa y sustrato.

En la imagen 2.5.1.b. veríamos que el ángulo Phi ( $\phi$ ) entre la capa y el sustrato están desfasados un ángulo múltiple de  $\pi/4$ .

Pasamos a continuación a buscar como se ha dado el crecimiento epitaxial entre la capa y el sustrato.

Recordemos que nuestro sustrato esta orientado en la dirección (001) (Figura 2.5.2.):

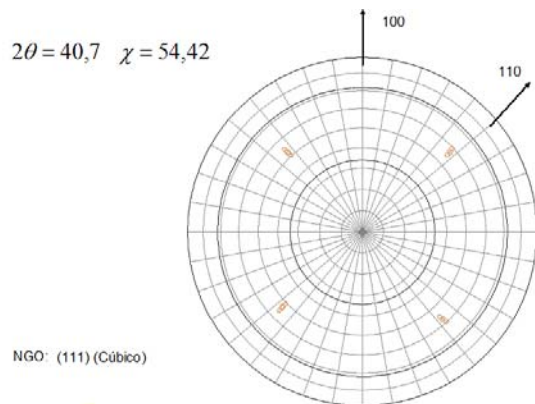


Figura 2.5.2. Determinación de la orientación del NGO

Para un  $2\theta = 40,7^\circ$  tenemos una reflexión cúbica de (111), y a  $45^\circ$  grados suyo en el plano 110 tendremos la dirección (100) que señalamos en el dibujo anterior. Hemos determinado cuales son nuestras direcciones del sustrato respecto a las figuras polares. Ahora vamos a comparar dichas direcciones del sustrato, con las direcciones de nuestra capa, de forma que podamos saber como están acopladas ambas nanoestructuras. Para ello usaremos la figura polar que únicamente contiene las reflexiones de las direcciones de los planos de la capa (Figura 2.5.3.).

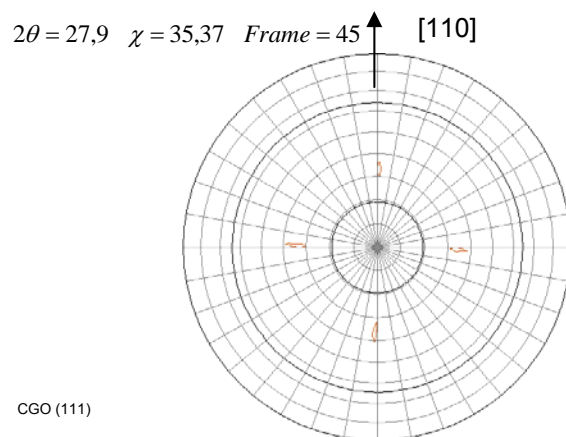


Figura 2.5.3. Determinación de la orientación del CGO

Vemos a continuación un esquema conceptual de las direcciones cristalográficas de nuestra figura polar sobre un plano a-b-c, con la intención de clarificar la determinación de direcciones relativas.

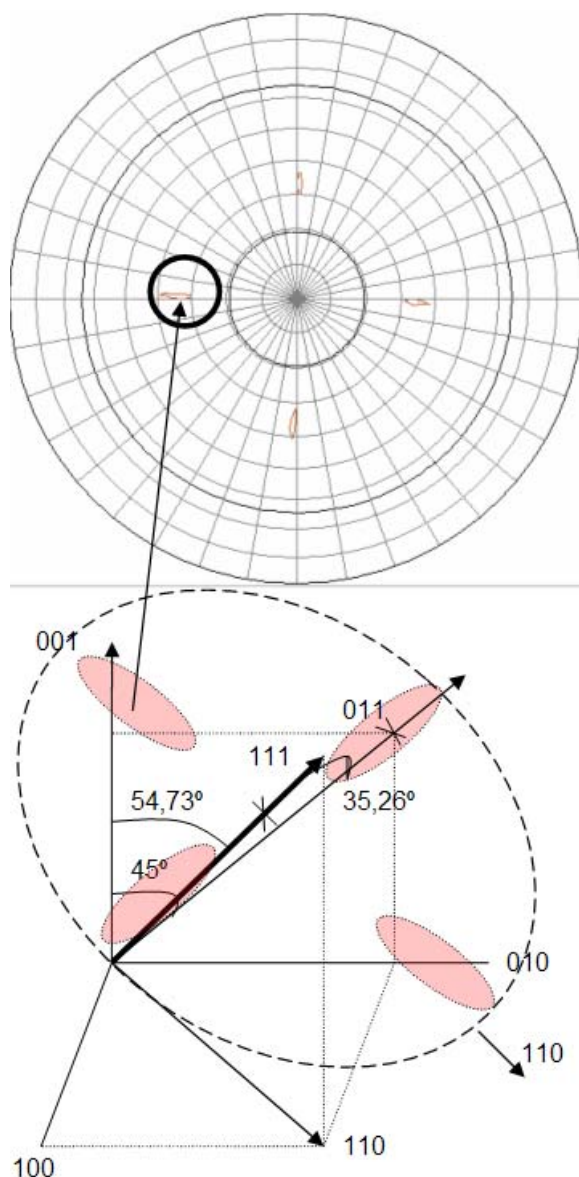


Figura 2.5.4. Esquema conceptual de nuestra figura polar  $2\theta = 27,9^\circ$  donde podemos ver las direcciones cristalográficas.

Comparando ambas direcciones para el sustrato y de los nanohilos, encontramos que comparten las mismas direcciones para sus ejes. Por tanto los nanohilos encajan celda con celda (recordemos la figura 2.5.1.a) con el sustrato (Figura 2.5.5).

Que es lo mismo que decir:

$$[1-10]_{\text{CGO(nanohilo)}} // [010]_{\text{NGO}} \text{ (Eje A)}$$

$$[100]_{\text{CGO(nanohilo)}} // [100]_{\text{NGO}} \text{ (Eje B)}$$

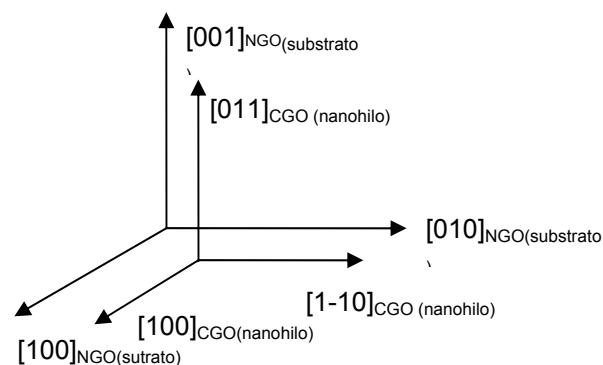


Figura 2.5.5. Direcciones relativas sustrato (NGO) y los nanohilos (CGO).

Por lo que tenemos que nuestros nanohilos crecerán en el sustrato celda con celda, pero con dos opciones distintas de crecimiento con ángulo de  $90^\circ$  entre sí (Figura 2.5.1.(a) y girado  $90^\circ$  Figura.2.5.1.(b)). Además debido al parámetro de celda que tenemos, en la dirección  $[001]$  de nuestra capa de CGO no tendremos desajuste estructural dado que tendrán un parámetro de celda análogo al sustrato de NGO, mientras que en la dirección  $[110]$  tendremos un desajuste estructural muy grande debido a una gran diferencia de parámetro de celda entre ambos.

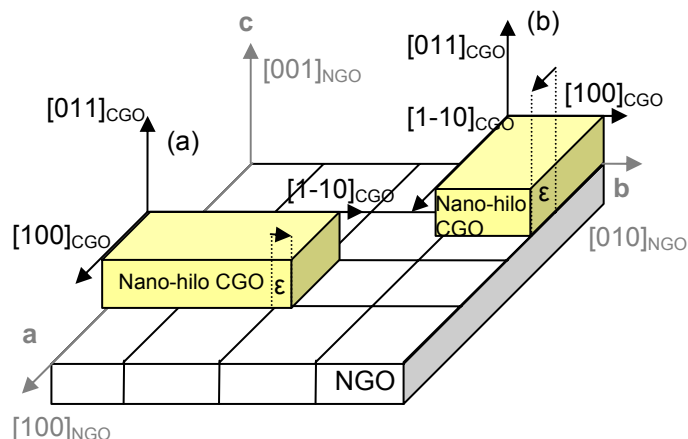


Figura 2.5.6. Esquema de las direcciones posibles de los nanohilos de CGO sobre el sustrato NGO y sus posibles direcciones de desajuste estructural ( $\epsilon$ ).

Para  $[110]$  tenemos que la distancia del parámetro de celda es de  $(7.73)/2 \text{ \AA}$ . De forma que tenemos un desajuste estructural (mismatch) para cada eje dado, y además para cada orientación distinta:

ORIENTACIÓN A (Figura 2.5.6. (a) )

$$[001]_{\text{CGO}} // [100]_{\text{NGO}} \text{ (Eje A)}$$

$$\epsilon_{\text{ejeA}} = \frac{\Delta d}{d} = \frac{d_{\text{sustrato}[010]} - d_{\text{capa}}}{d_{\text{capa}}} = \frac{(5,43 / \sqrt{2}) - 5,41}{5,41}$$

$$= 0.29$$

$[110]_{\text{CGO}} // [010]_{\text{NGO}}$  (Eje B)

$$\varepsilon_{\text{ejeB}} = \frac{\Delta d}{d} = \frac{d_{\text{sustrato}[100]} - d_{\text{capa}}}{d_{\text{capa}}} = -\frac{(5,49/\sqrt{2}) - (7,73/2)}{(7,73/2)}$$

$$= 4 \cdot 10^{-3}$$

ORIENTACIÓN B (Figura 2.5.6. (b) )

$[001]_{\text{CGO}} // [010]_{\text{NGO}}$  (Eje A)

$$\varepsilon_{\text{ejeB}} = \frac{\Delta d}{d} = \frac{d_{\text{sustrato}[010]} - d_{\text{capa}}}{d_{\text{capa}}} = -\frac{(5,49/\sqrt{2}) - 5,41}{5,41}$$

$$= 0.28$$

$[110]_{\text{CGO}} // [100]_{\text{NGO}}$  (Eje B)

$$\varepsilon_{\text{ejeB}} = \frac{\Delta d}{d} = \frac{d_{\text{sustr}[100]} - d_{\text{capa}}}{d_{\text{capa}}} = -\frac{(5,43/\sqrt{2}) - (7,73/2)}{(7,73/2)}$$

$$= 6 \cdot 10^{-3}$$

Sabemos que  $d_{\text{sustrato}[010]} = (5,49/\sqrt{2}) = 3.88 \text{ \AA}$ , y

que  $d_{\text{sustrato}[100]} = (5,43/\sqrt{2}) = 3.84 \text{ \AA}$ .

En comparación vemos que hay un desajuste estructural algo mayor en el caso de la orientación A, pero no mucho mayor que el de la orientación B. Cosa que nos cabría esperar dado que ambas contra-orientaciones son equivalentes.

Como vemos tenemos un desacoplamiento inmenso, casi de un 30%, lo cual daría lugar a tensiones residuales extremadamente grandes. Se ha visto por estudios en esta línea de investigación<sup>[45]</sup> que dicha cantidad de desajuste estructural no solo no es anormal, sino que es tolerado por este tipo de nanoestructuras, relajándose en el eje paralelo al crecimiento epitaxial mediante dislocaciones y asumiendo dicho desajuste de forma perpendicular obteniendo una superficie totalmente libre de tensiones.

Pasamos ahora a calcular el desajuste estructural respecto a los nanopuntos, teniendo en cuenta la orientación relativa de los ejes de los nanopuntos de CGO respecto al sustrato de NGO que serán igual al caso de los nanohilos( como hemos visto en las figuras polares), pero con direcciones cristalográficas distintas de los ejes de los nanopuntos dado que los nanopuntos crecen respecto al plano del sustrato en la dirección  $[001]$  (Figura 2.5.7.) lo que dará lugar que a respecto los ejes de nuestros nanopuntos ten-

gamos un ángulo de  $45^\circ$  dándose un crecimiento epitaxial como ilustra la figura 2.5.1.(b)

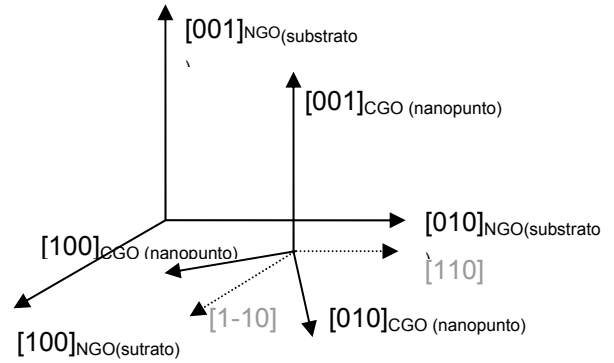


Figura 2.5.7. Direcciones relativas del sustrato NGO respecto a los nanopuntos de CGO.

Tenemos por tanto, los siguientes ejes de crecimiento:

$[110]_{\text{CGO(nanopunto)}} // [010]_{\text{NGO}}$  (Eje A)

$[1-10]_{\text{CGO(nanopunto)}} // [100]_{\text{NGO}}$  (Eje B)

O bien

$[110]_{\text{CGO(nanopunto)}} // [010]_{\text{NGO}}$  (Eje A)

$[1-10]_{\text{CGO(nanopunto)}} // [100]_{\text{NGO}}$  (Eje B)

Indistintamente, para el Eje A tenemos un desajuste estructural de:

$$\varepsilon_{\text{ejeA}} = \frac{\Delta d}{d} = -\frac{d_{\text{sustrato}[010]} - d_{\text{capa}}}{d_{\text{capa}}} = \frac{(5,41/\sqrt{2}) - (5,43/\sqrt{2})}{(5,41/\sqrt{2})}$$

$$= 4 \cdot 10^{-3}$$

Para el Eje B, tenemos un desajuste estructural de:

$$\varepsilon_{\text{ejeB}} = \frac{\Delta d}{d} = -\frac{d_{\text{sustrato}[100]} - d_{\text{capa}}}{d_{\text{capa}}} = \frac{(5,41/\sqrt{2}) - (5,49/\sqrt{2})}{(5,49/\sqrt{2})}$$

$$= 0.01$$

Tenemos un desajuste estructural despreciable y equivalente para ambos ejes, lo cual explica la razón por la que los nanopuntos crecen con formas cuadradas en cambio de crecer de forma caótica.

También calculamos que de darse un crecimiento celda con celda, tendríamos unos desajustes estructurales en ambos ejes del 30%, por lo que es normal que los nanopuntos busquen esta orientación de crecimiento.

## **2.6. Conclusión del análisis mediante difracción de rayos X.**

Hemos realizado un estudio de la epitaxia de nuestra cerámica nanoestructurada, definiendo cual es la relación epitaxial entre la capa (nanohilos y nanopuntos) y el sustrato. Así mismo hemos diferenciado dos tipos de morfologías en nuestra capa, los nanopuntos de orientación [001] y nanohilos de orientación [011].

También hemos calculado el distinto desajuste estructural (mismatch) debido a los nanohilos y nanopuntos sobre el sustrato. Todo ello como una medida teórica de las tensiones que se podrían dar lugar si no tuviéramos en cuenta procesos de relajación desconocidos en el proceso.



### 3. Análisis mediante Microscopía electrónica de transmisión.

Decidimos hacer un estudio mediante microscopía electrónica de nuestras muestras con la intención de estudiar por otra vía las tensiones residuales y las posibles formas de acoplamiento entre las celdas que se dan en unos nanohilos y nanopuntos de CGO ( $\text{Ce}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{y-2}$ ) sobre un sustrato de NGO ( $\text{Ne-GaO}_3$ ).

La Microscopía electrónica es una herramienta muy potente para conocer la composición y estructuración, tanto interna como superficial, de un material. Dado que permite tener una resolución mucho mayor que métodos ópticos. Como ejemplos de la microscopía electrónica podemos citar el SEM (Scanning Electron Microscope) el cual nos permite visualizar la morfología superficial del material con la ventaja de ser un proceso de visualización muy sencillo y sin necesidad de preparaciones complejas de muestras. Por otro lado no podemos obtener información sobre la estructura interna, ni tenemos resolución atómica. También tenemos el STM (Scanning Tunneling Microscopy) y el AFM (Atomic Force Microscopy) los cuales nos permiten estudiar la morfología superficial del material con resolución atómica respecto  $z$ . Por último el método que nosotros hemos usado, el MET o TEM en inglés (Transmisión Electron Microscope) el cual nos permite estudiar la estructura interna del material con resolución atómica, además de obtener información estructural mediante dispersión elástica de electrones, ED (Electron Dispersión), y dispersión inelástica de electrones, EELS (Electrón Energy Loss Analysis) y EFTEM (Energy Filtering TEM). También un estudio de las propiedades químicas mediante EDX (Energy Dispersive X-ray analysis).

#### 3.1. Introducción al MET

Los principios básicos del MET podríamos decir, siendo generosos, que son los mismos que la microscopía óptica, teniendo en cuenta que substituímos los fotones, por unos elementos de una longitud de onda mucho más pequeña como son los electrones. Los cuales nos permiten tener una capacidad de magnificación mucho mayor.

##### 3.1.1. Funcionamiento básico MET

En la figura 3.1.1. podemos ver una visión esquemática de un TEM, donde un frente de onda plano de electrones acelerados coherentemente (*Incident Beam*) inciden sobre la muestra (*Specimen*). Pasando a través de la muestra generamos varias ondas de Bloch. Esta es nuestra primera interacción electrón materia. Si la muestra es suficientemente fina, en el plano de salida del objeto (*Objective*) la función de onda  $f(x,y)$  será la proyección cristalina potencial de la muestra, obteniendo así pues una imagen del espacio recíproco. El frente de ondas incidente, al difractara al atravesar el espécimen, pasara a ser un

frente de ondas esférico, el cual será focalizado mediante lentes electromagnéticas (*Objective*).

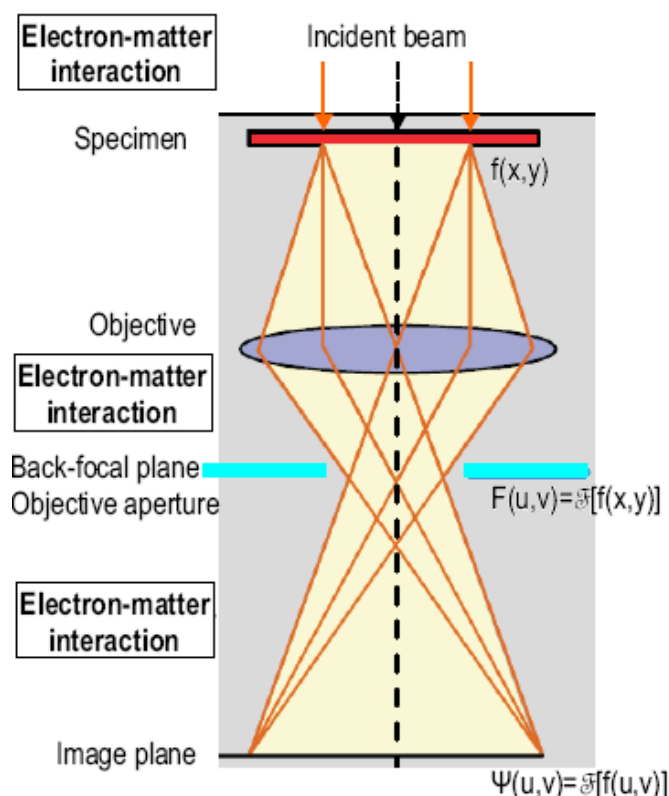


Figura 3.1.1. Esquema de un TEM en modo Imagen

De forma que, al llegar a nuestra lente objetivo tendremos el haz incidente difractado en forma de un frente de ondas esférico. Todo ello será focalizado mediante lentes electromagnéticas, al plano focal posterior. Una transformada de Fourier en este punto de la función objeto nos permitirá saber las amplitudes difractadas de los diferentes haces  $F(u,v)$ <sup>[39]</sup>.

Debido a que la interacción entre los electrones acelerados y el material es muy fuerte, tenemos una difracción del haz electrónico muy sensible a cualquier tipo de defectos en el material. Es por tanto una técnica muy precisa de estudiar los defectos en un material. Si tenemos un material cristalino con una buena periodicidad entonces el patrón de difracción consistirá en unas reflexiones de Bragg muy finas, de forma que cualquier inhomogeneidad en dicha periodicidad será fácilmente detectable.

Pasado nuestras lentes electromagnéticas, se crean un nuevo haz de ondas esféricas a la salida del plano focal posterior. En este lugar es donde colocamos nuestra abertura del objetivo. La interacción entre las ondas esféricas ocurre en el plano imagen, dándose de nuevo que en el plano imagen tenemos la transformada de Fourier de las amplitudes de las ondas difractadas  $F(u,v)$ . Una transformada de Fourier posterior volverá a restaurar la función objeto. En el plano imagen es donde ponemos la pantalla del microscopio. En el modo imagen, que es la configura-

ción que vemos en la figura 3.1.1. la intensidad en la imagen TEM será dada por el cuadrado de la doble transformada de Fourier que hemos realizado en el plano imagen y además una imagen alargada del potencial cristalino proyectado podrá ser visualizado con un incremento  $N$  veces por parte del alargamiento:

$$N \cdot f(x, y)$$

### 3.1.2. Poder resolutivo real de la Microscopía Electrónica de Transmisión.

Como hemos comentado con anterioridad los microscopios electrónicos son análogos a los microscopios ópticos teniendo en cuenta que en cambio de fotones tenemos electrones, y que en cambio de lentes ópticas, tenemos lentes electromagnéticas. Estas lentes ópticas (de forma casi análoga a las electromagnéticas como veremos a continuación) dan lugar a aberraciones en el eje del haz de fotones debidas a la difracción de la luz con la lente, esto limita la máxima resolución, dándonos un "techo" en la resolución, definido por la ecuación de Rayleigh:

$$R = 0.67 \frac{\lambda}{\sin \beta}$$

Donde  $\beta$  es el ángulo de semi-colección y  $\lambda$  la longitud de onda. Si este principio fuera totalmente aplicable a la microscopía electrónica al tener los electrones una longitud de onda mucho menor que los fotones tendríamos una resolución de aproximadamente 1 pm. Este no obstante es un caso ideal para un microscopio electrónico ideal, que por desgracia no existe. Para un caso real hay parámetros que debemos de tomar en cuenta como aberraciones. Actualmente en el mejor de los casos un MET tiene una resolución de 0.1 nm, suficiente como para poder "observar" un átomo pero no obstante ni mucho menos la resolución teórica ideal.

Debido a las aberraciones electromagnéticas de nuestras lentes, no obtenemos un punto focal infinitesimal y nítido, sino un disco de la imagen con un diámetro  $d$ .

Se están haciendo muchos esfuerzos para controlar las vibraciones y derivas electromagnéticas, siendo esto una de las líneas de investigación/ optimización más importantes actualmente dentro del campo de la microscopía.

### 3.1.3. Interacción Electrón-Materia

Siguiendo la analogía respecto a la microscopía óptica, en un microscopio óptico sin que los fotones sean absorbidos por la materia y esta irradie nuevos fotones no se podría ver nada (de ahí el problema de la detección de los agujeros negros). Del mismo modo no podemos tener ningún tipo de imagen en microscopía electrónica sino interaccionan la muestra (especimen) y los electrones. Y si interaccionan de algún modo este modo es chocando, y es seguro que

los electrones serán dispersados al chocar por la materia. Podemos dividir esta dispersión en dos tipos, la dispersión elástica donde tenemos interacción con la materia pero sin pérdida de energía y la inelástica en la cual tenemos una pérdida de energía que puede ser medida. La interacción electrón-materia es muy fuerte, por lo que necesitamos para poder conseguir mediciones satisfactorias necesitamos que nuestras capas de material sean especialmente finas para que los electrones dispersados salgan fuera del material y no sean reabsorbidos<sup>[40]</sup>.

Vemos a continuación, figura 3.1.3.1., una representación esquemática de las distintas interacciones que pueden tener lugar por parte de la materia y los electrones. Además de la información y los métodos que podemos usar para recolectar dicha información.

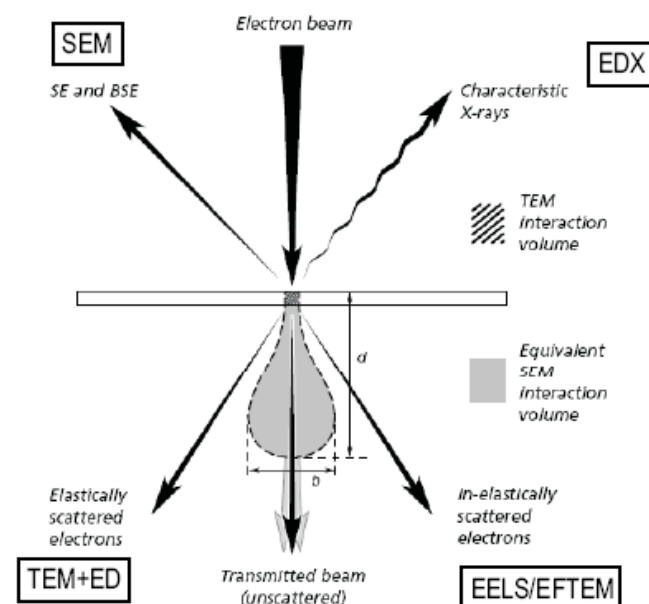


Figura 3.1.3.1. Interacciones Especimen ~ electrón posibles y las técnicas de microscopía electrónica que obtienen información de estas interacciones.

Como vemos en la imagen si bombardeamos la muestra con electrones parte de los electrones serán reflejados por la materia (Backscattered Electrons); estos electrones serán usados en el SEM (Scanning Electron Microscopy). Aquellos electrones que no sean reflejados perderán una parte de su energía cinética debido a la interacción con los electrones que forman el material de la muestra. La energía perdida puede ser emitida en forma de rayos X. Estos rayos X contendrán información sobre los átomos que han producido dichos rayos X, además de información química sobre el material. La técnica de análisis EDX (Energy Dispersive X-ray analysis) recolecta dichas emisiones para obtener información.

Una cantidad significativa de electrones atravesarán la muestra, y algunos de estos serán así mismo dispersados tanto inelástica como elásticamente. Los dos modos de operación de TEM, imagen (*Imaging*)



y difracción (*Diffraction*), usan los electrones dispersados elásticamente. Los electrones dispersados inelásticamente como resultado de la ionización de los átomos por parte de los electrones primarios son medidos por EELS (Electrón Energy Loss Analysis) y mediante EFTEM análisis (Energy Filtering TEM analysis), para obtener información química de los átomos que han sido ionizados.

### 3.2. Preparación de muestras

Existen dos tipos diferentes de muestras, las cuales tienen procesos de preparación diferentes entre sí. Estos tipos son llamados comúnmente por su nombre en inglés "Planar-View" y "Cross-section View". El tipo de muestra a preparar, y por tanto su preparación, es en función si queremos ver la muestra atravesando la muestra (Planar-View) o bien lateralmente (Cross-Section) (figura 3.3.1) que es la única forma de obtener imágenes de la nanoestructura de crecimiento entre capa y sustrato.

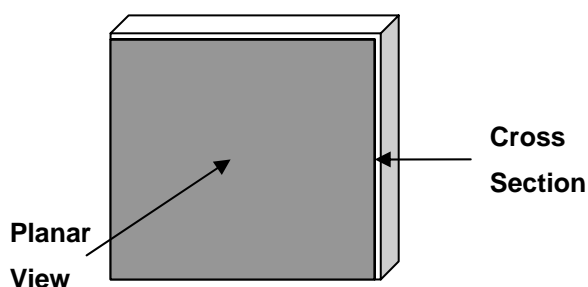


Figura 3.3.1. Direcciones de visión y tipo de muestras derivadas debido a esto.

Principalmente para la realización de este proyecto se llevo a cabo la preparación de muestras de tipo Planar-View, pero también se realizaron en colaboración con otros proyectos del ICMAB la preparación de muestras tipo Cross-Section.

Pasamos a explicar en mayor profundidad ambos procedimientos de preparación en la sección de apéndices.

### 3.3. Imágenes obtenidas mediante MET

Seguidamente vamos a ver y explicar varias imágenes tomadas mediante microscopía electrónica de transmisión. M.E.T.

Sin entrar en detalles sobre la teoría general de visionado de imágenes mediante MET pasamos a mostrar imágenes tomadas sobre la muestra preparada Ce2O1 (Nanohilos [011], Nanopuntos [001] de  $Ce_{0.9}Ga_{0.1}O_y$  sobre un sustrato de  $NeGaO_3$  [011]<sub>ortorrómbico</sub>) sobre la que gira este proyecto.

Estas imágenes fueron tomadas mediante MET 300KV Philips CM30 con un espectrómetro Link LZ5 (Figura 3.4.1) en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona ([www.sct.ub.es](http://www.sct.ub.es)) durante dos sesiones distintas bajo la dirección de Alessandro Benedetti.



Figura 3.4.1. TEM 300KV Philips CM30

Nos centraremos en el análisis de las direcciones relativas para contrastarlo con los análisis hechos en difracción de rayos X y la búsqueda de la relación epitaxial existente entre la capa y los sustratos. Además enseñaremos varios tipos de morfologías típicas que encontramos en nuestras imágenes.

### 3.4. Relación epitaxial entre Sustrato<sub>[001]CGO</sub> y las Nanocapas

Para analizar las imágenes utilizaremos la Transformada de Fourier en zonas acotadas de nuestra imagen que comprendan la nanoestructura (o suma de nanoestructuras) del material que queremos estudiar. La Transformada de Fourier, nos dará una imagen del espacio recíproco de la muestra de donde podemos obtener información cristalográfica como el espaciado, utilizando el programa DigitalMicrograph de Gatan y sus herramientas de análisis. Esto puede ser comparado con la información teórica que podemos extraer de una simulación si sabemos el eje de zona del material y si tenemos un mapa del espacio recíproco con los espaciados entre planos para ese tipo de celda. Comparando dichos ejes y sus espaciados con la Transformada de Fourier y los espaciados que obtenemos de esta, podemos obtener las orientaciones y parámetros de celda de la zona que estamos observando. Así mismo una vez determinada de esta forma las orientaciones del sustrato y de los nanohilos/ nanopuntos podemos compararlos entre sí, encontrando la relación epitaxial entre ambos.

Ponemos a en la pagina siguiente unas imágenes donde se ve en primer lugar la imagen obtenida mediante MET, donde tenemos un recuadro que indica que zona acotada estamos estudiando. Seguidamen-

te en la parte derecha superior tenemos la Transformada de Fourier de ese trozo de imagen, donde podemos ver la imagen del espació recíproco. Sobre esta imagen hemos marcado los puntos que son las direcciones en el plano cristalográfico.

Vale la pena mencionar que las distancias en el espació recíproco y el real se relacionan mediante su inversa de forma que una espaciado grande en el espació recíproco es indicativo de una distancia pequeña en el espació real. Lo cual como vemos en nuestras imágenes ya es un indicativo de la razón a la que es debida que veamos que los nanohilos tienen una dirección de crecimiento preferencial.

Tenemos que comentar que aunque obtenemos valores entre la lista de distancias planares y la de los puntos de la Transformada de Fourier muy cercanos no todos lo son exactamente iguales. Esto se puede achacar a varias cosas. La primera de ella es que tuvimos que calibrar las imágenes de nuevo de forma que introdujimos un error asociado al escalado. Por otro lado, hacemos una simulación no tensionada de nuestra celda, y la comparamos a una si tensionada. Por lo que tenemos valores distintos. También tenemos muchas líneas de muaré que pueden influir y se ha observado mucho desorden en la estructura.

Gracias a las consideraciones que hacemos sobre los planos que tenemos podemos hacer consideraciones de las relaciones epitaxiales y encontrar el desajuste estructural (*mismatch*, o error de coincidencia). En los análisis hechos para difracción de rayos X, hemos considerado la estructura del NGO como una estructura pseudo-cúbica, al visualizar las imágenes de las Transformadas de Fourier, vemos que la aproximación no estaba desencaminada (Figura 3.4.).

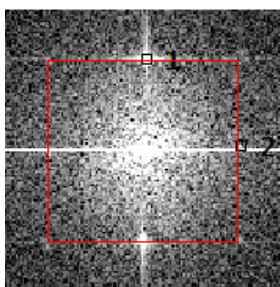


Figura 3.4. Transformada de Fourier

### **3.4.1. Comparación de Substrato (NGO) y (CGO) nanohilos: A) NGO<sub>SUBSTRATO</sub>**

En la página siguiente, vemos en la (Figura 3.4.1. (c)) una representación de la celda del NGO y a su lado (Figura 3.4.1. (d)) una representación del espa-

ciado recíproco con un eje de zona [011], gracias al cual (y junto las fichas donde tenemos el  $d_{hkl}$  respecto cada  $hkl$ ) determinados que planos representan los puntos señalados en las Transformada de Fourier (Figura 3.4.1. (b)). Los cuales representamos indexados (Figura 3.4.1. (e)).

### **3.4.2. Comparación de Substrato (NGO) y (CGO) nanohilos: B) CGO<sub>NANOHILOS</sub>**

Hacemos lo mismo para los nanohilos de Óxido de Cerio dopado con Gadolinio (conjunto de figuras 3.4.1.) teniendo en cuenta que en su transformada de Fourier también tenemos el espació recíproco del substrato y que debemos de ignorarlo al hacer el análisis.

### **3.4.3. Nanopuntos de CGO dirección [001]**

Por desgracia no fuimos capaces de obtener imágenes de alta resolución validas para los nanopuntos. Existía en el MET mucha deriva y aberraciones que hacían invalidas cualquier tipo de transformada que hiciéramos sobre los nanopuntos. De todas formas adjuntamos unas imágenes de dichos nanopuntos (Figura 3.4.3.), de su mapa del espació recíproco y de su celda con orientación [001].

### **3.4.4. Nanopuntos de CGO dirección [111]**

Encontramos en dos ocasiones nanopuntos con dirección [111]. Estos puntos son tan escasos que no fuimos capaces de prever su existencia mediante difracción de rayos X. Al igual que en el apartado 2.4.1. ponemos una imagen ilustrando su forma, su transformada de Fourier, la imagen de la estructura atómica de la celda de CGO en la dirección [111], su mapa del espació recíproco y por último una imagen sobre la transformada.

No hacemos un estudio del desajuste estructural dado que la formación de este tipo de puntos es algo casi anecdótico, no influirá en gran medida a la creación de dislocaciones.

3.4.1. Comparación de Substrato (NGO) y (CGO) nanohilos: A) NGO<sub>SUBSTRATO</sub>

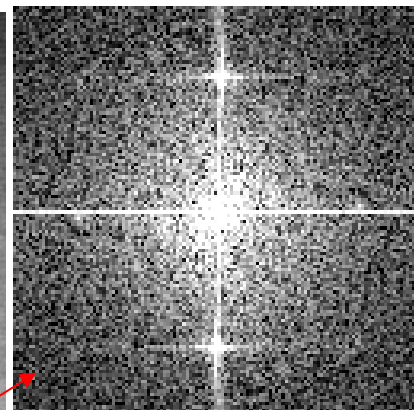
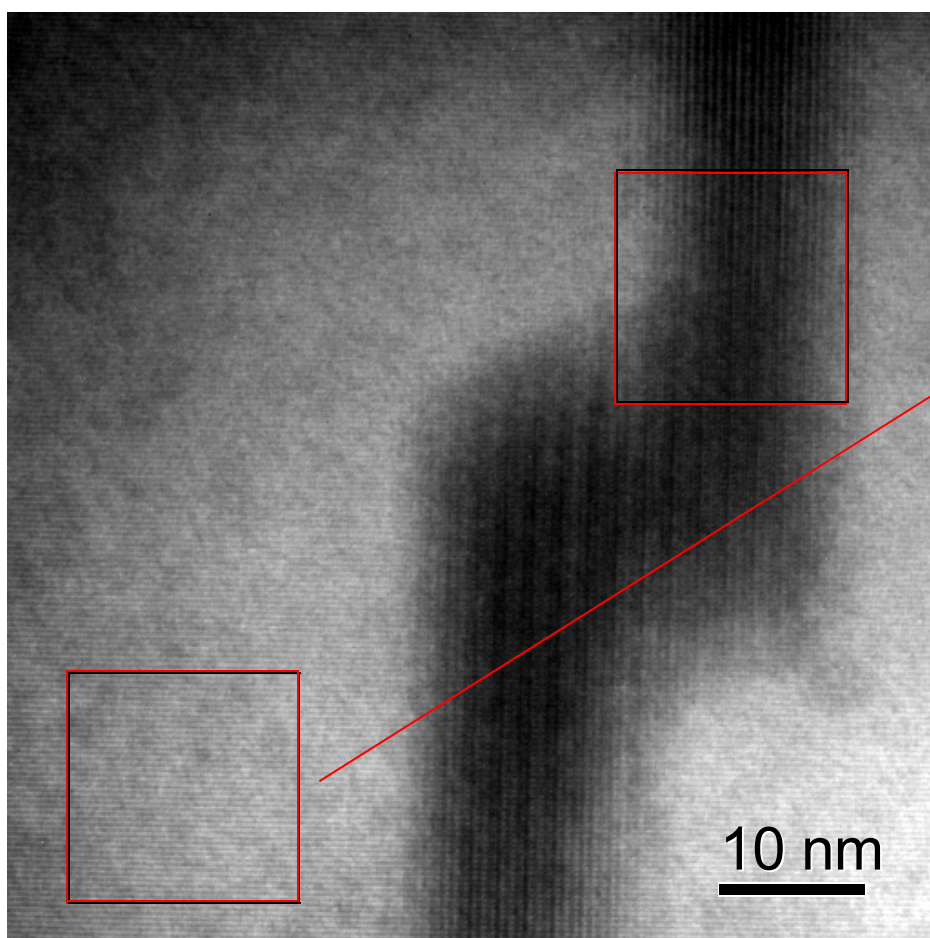


Figura 3.4.1.(b) Transforma de Fourier de del substrato.

Comparando de nuevo la imagen de la Transformada de Fourier y los datos de los espaciados obtenidos mediante el Micrograph, con los mapas del espació reciproco que tenemos para un eje de zona [001] correspondiente al substrato NGO.

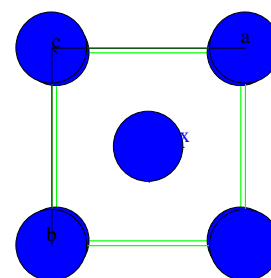
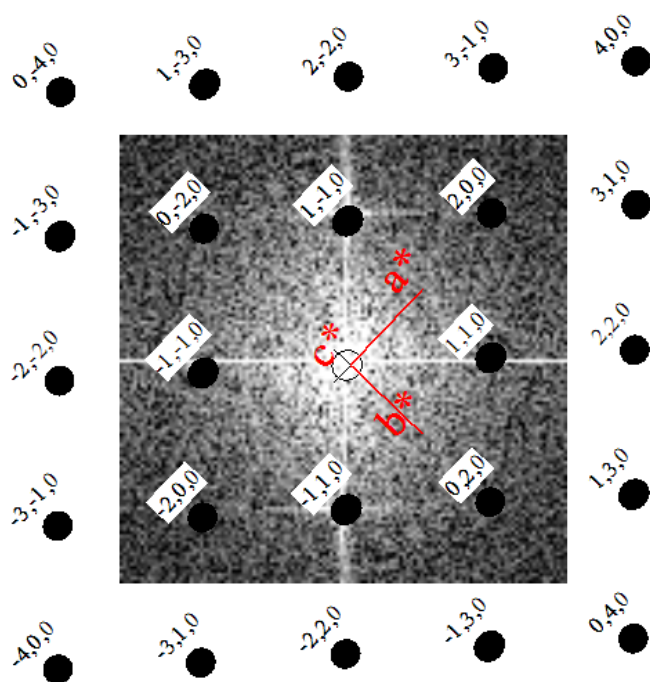


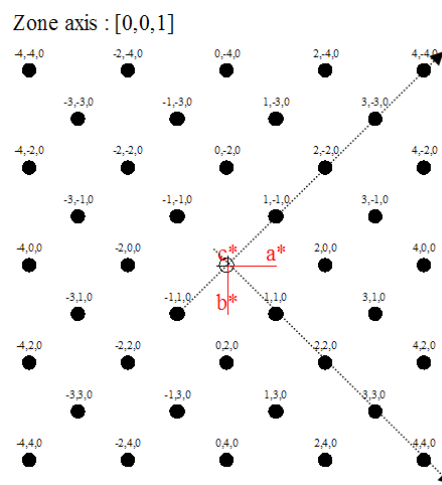
Figura 3.4.1.(a) Imagen Nanohilo y substrato Realizada mediante TEM.

Obtenemos los siguientes planos (Figura 3.4.4. (e):



3.4.1. (e) Planos encontrados del substrato

3.4.1. (c) Estructura de celda del NGO (substrato)



3.4.1.(d) Espació Reciproco de la celda con eje de zona [001] del NGO-substrato



3.4.2. Comparación de Substrato (NGO) y (CGO) nanohilos: B) CGO<sub>NANOHILOS</sub>

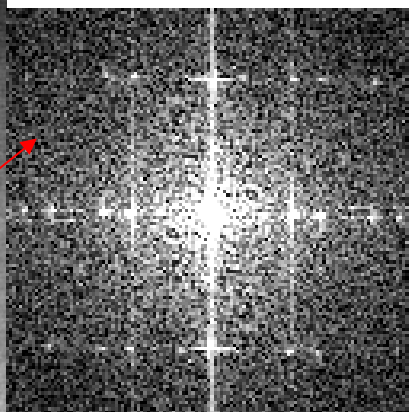
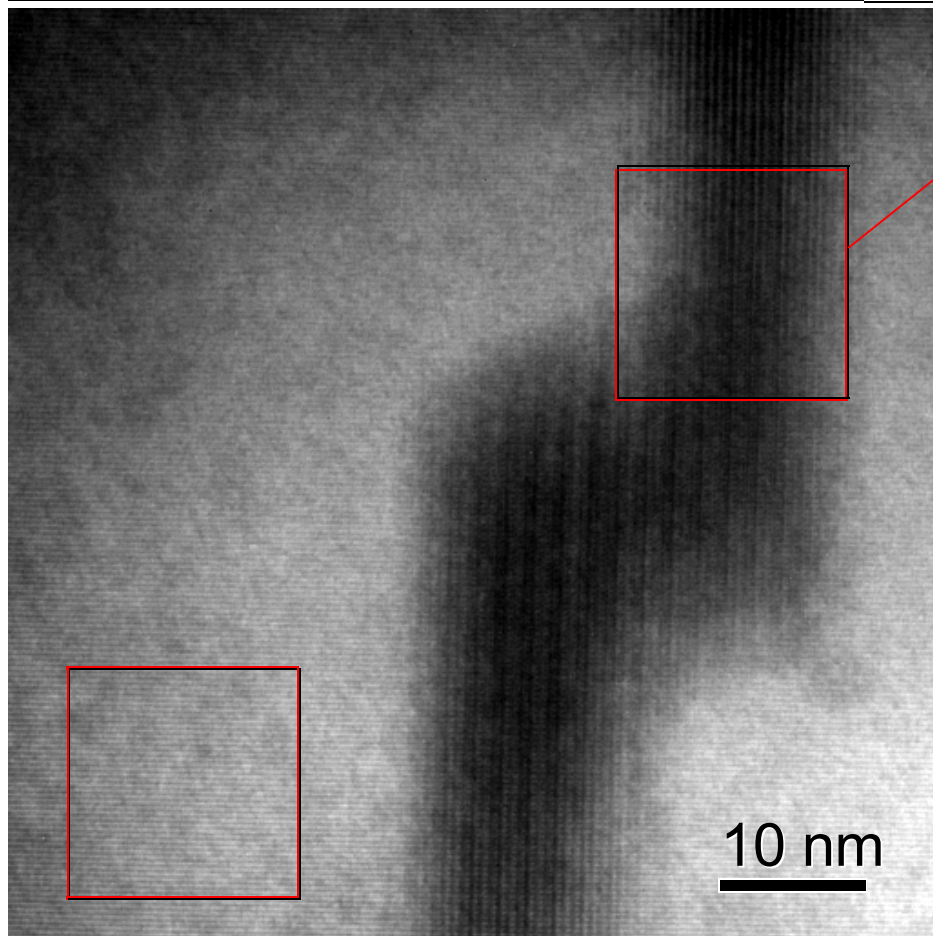


Figura 3.4.2.(b) Transformada de Fourier de un nanohilo y substrato.

Esta es la Transformada de Fourier de los nanohilos, donde vemos su red recíproca. Identificamos cuales son sus direcciones cristalográficas sabiendo que el eje de zona del CGO [011] mediante un mapa del espació recíproco con los espaciados entre planos. Podemos obtener sus direcciones y parámetros de celda, comparando ambas informacio-

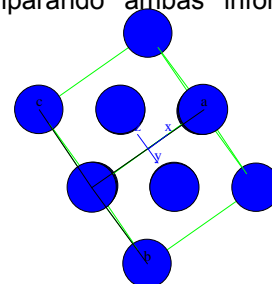
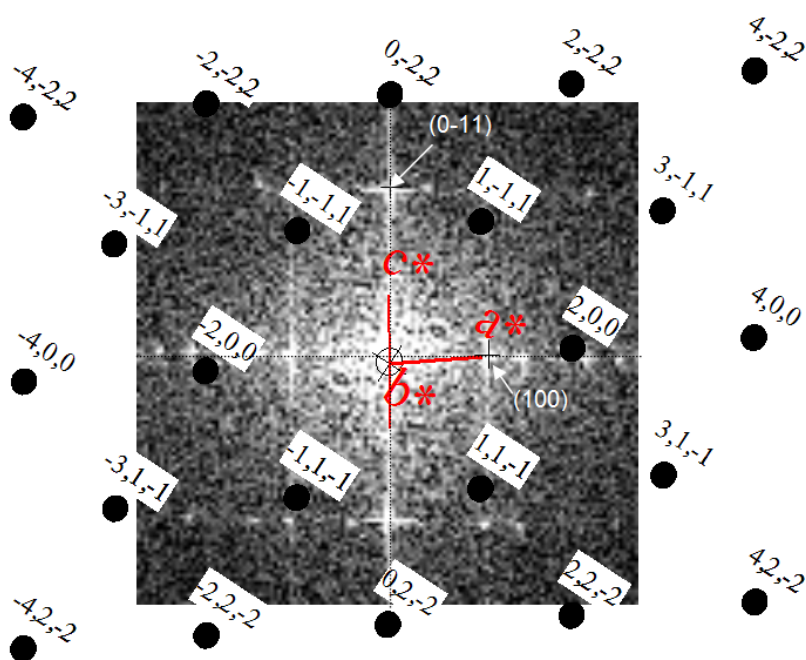


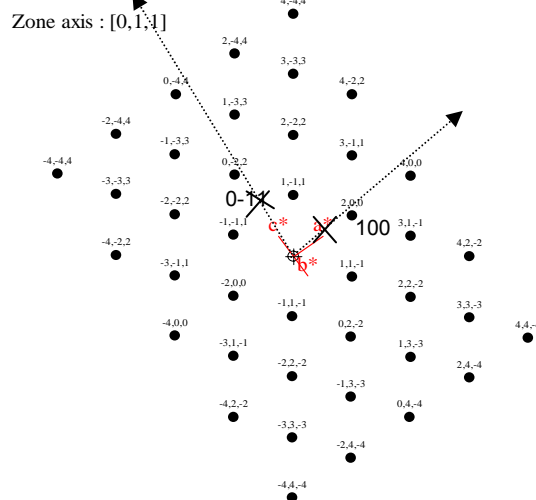
Figura 3.4.2.(a) Imagen Nanohilo y substrato Realizada mediante TEM.

Obtenemos los siguientes planos para el CGO (nanohilos):



3.4.2. (e) Planos encontrados del nanohilo

3.4.2. (c) Estructura de celda del CGO para la orientación [011] (nano hilos)



3.4.2.(d) Espació Recíproco de la celda con eje de zona [011] del CGO-nanohilo

### 3.4.3. Nanopuntos de CGO dirección [001]

Imágenes de nanopuntos de CGO con dirección [001] (Figuras 3.4.3.1. y 3.4.3.2.)

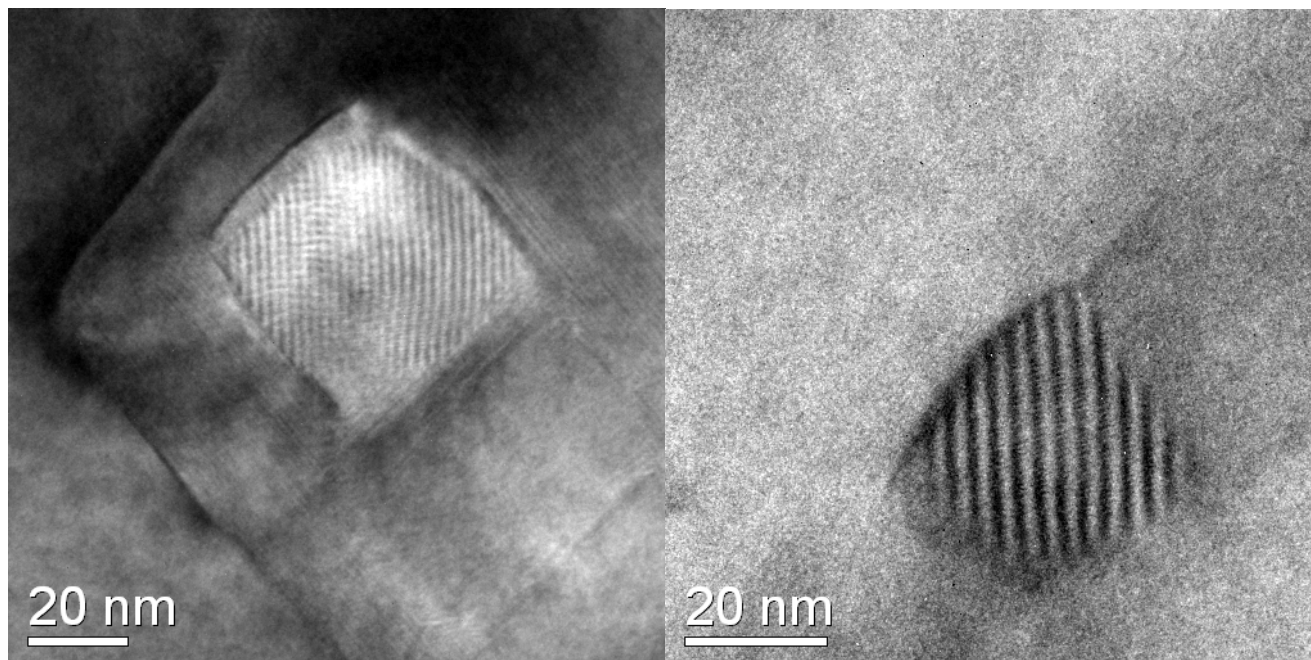


Figura 3.4.3. (a) Nanopunto de CGO [001]

Figura 3.4.3. (b) Nanopunto de CGO [001]

Zone axis : [0,0,1]

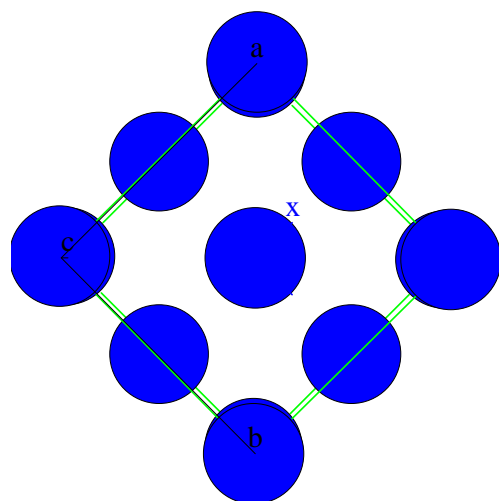


Figura 3.4.3. (c) Estructura atómica de la celda CGO para la dirección [001]

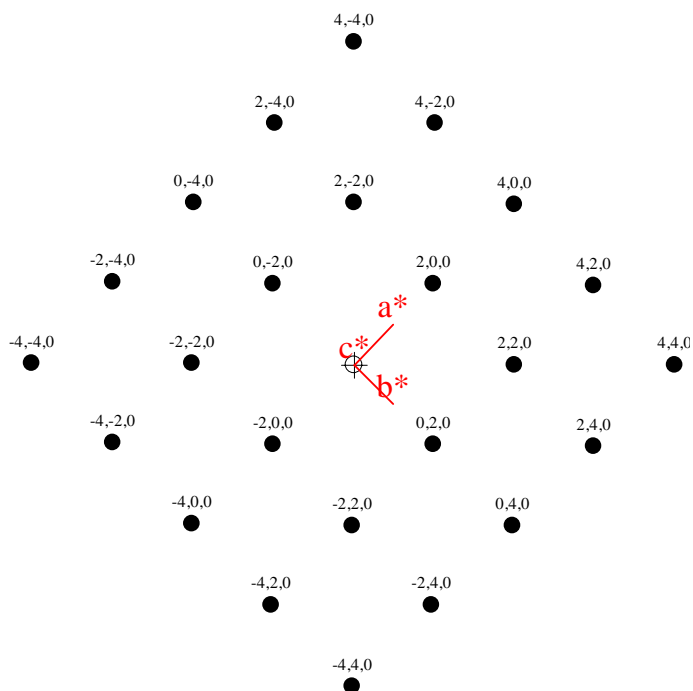


Figura 3.4.3. (d). Mapa del espacio recíproco de la orientación [001] para el CGO.

3.4.4. CGO (Nanopuntos con orientación [111]):

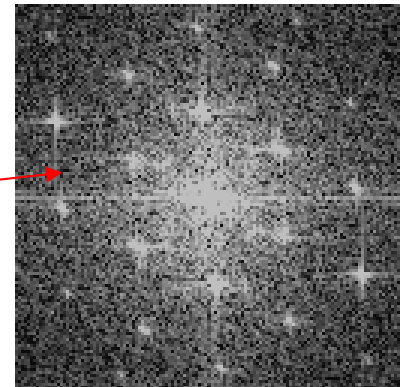
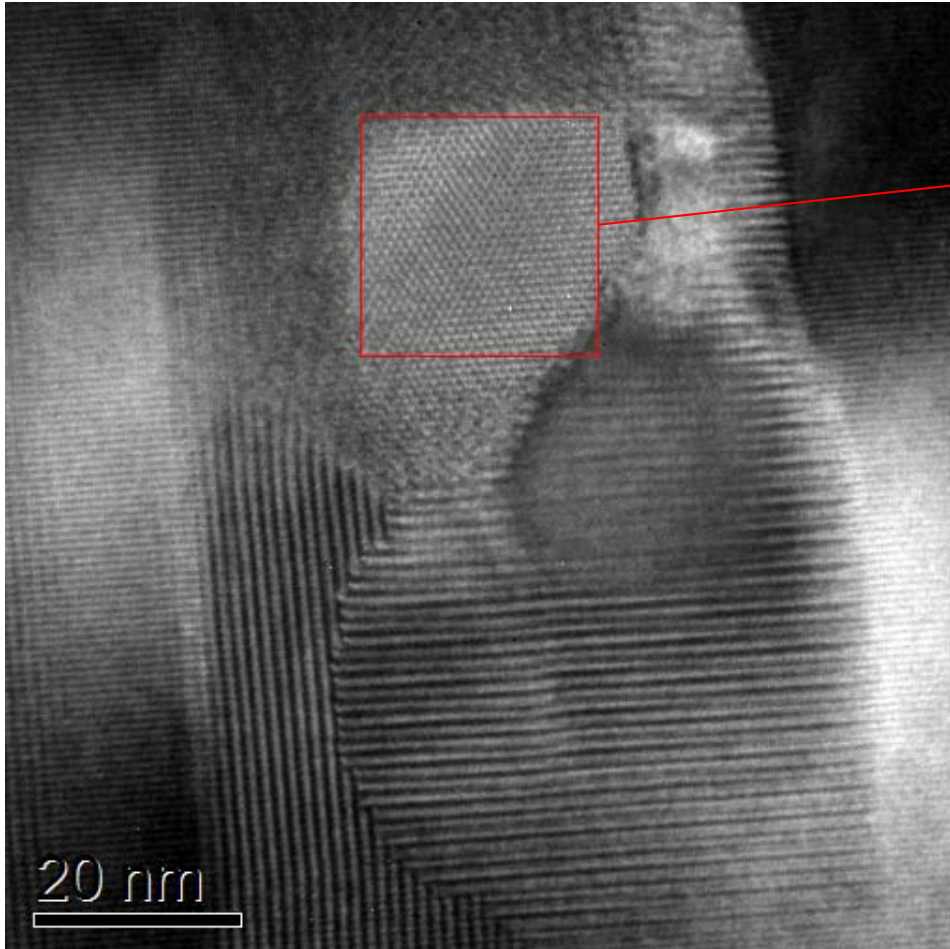


Figura 3.4.4.(b) Transformada de Fourier de del nanopunto de orientación [111] y del sustrato.

Comparando de nuevo la imagen de la Transformada de Fourier y los datos de los espaciados obtenidos mediante el Micrograph, con los mapas del espació reciproco que tenemos para un eje de zona [111] correspondiente al nanopunto de CGO.

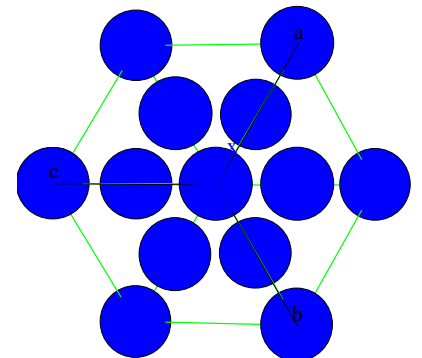
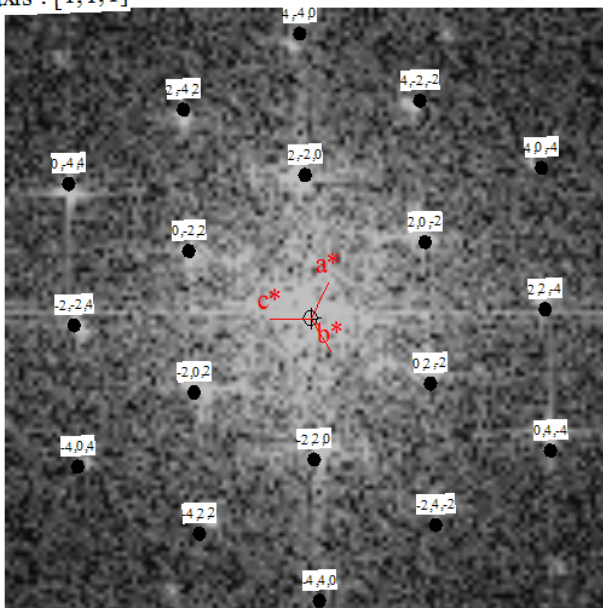


Figura 3.4.4.(a) Imagen Nanohilo y sustrato Realizada mediante TEM.

Obtenemos las siguientes direcciones:

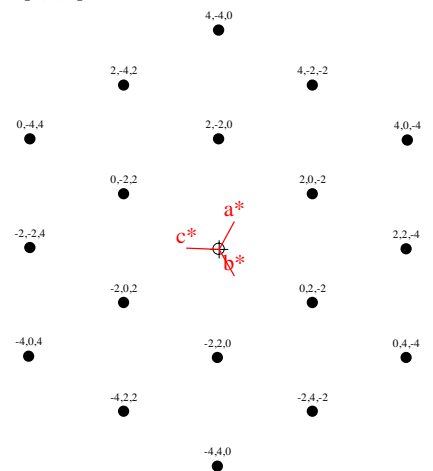
Zone axis : [1,1,1]



3.4.4. (e) Planos encontrados del nanopunto con orientación [111].

3.4.4. (c) Estructura de celda del CGO para la orientación [111]

Zone axis : [1,1,1]



3.4.4.(d) Espació Reciproco de la celda con eje de zona [111] del CGO-nanopunto con orientación [111]



### 3.5. Análisis de los Resultados Experimentales: Comparación de Substrato (NGO) y (CGO) nanohilos: B) CGO<sub>NANOHILOS</sub>.

Dadas los datos obtenidos anteriormente en el apartado 3.4.1. y el apartado 3.4.2., podemos disponer a tratar de describir la relación epitaxial entre el substrato (NGO) y los nanohilos (CGO) que se forman.

Dado que tendremos dos tipos distintas de parámetros de celda buscaremos los desajustes estructurales (mismatches) para ambos ejes. Fijándonos en las imágenes de las Transformadas de Fourier de los nanohilos vemos que tenemos diferenciados un eje corto, que será la dirección donde tenemos mayor longitud de eje en el “rectángulo”, recordemos lo comentado sobre las distancias en el espacio recíproco y en el espacio real, y un eje más largo.

Tenemos así pues:

$[100]_{CGO} // [1-10]_{NGO}$  (Eje Corto)

$[0-11]_{CGO} // [110]_{NGO}$  (Eje Largo)

Vemos la información anterior en un esquema (Figura 3.4.5) para clarificarlo:

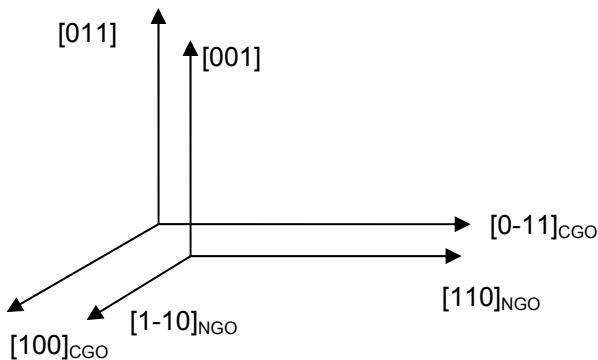


Figura 3.4.5. Direcciones relativas de CGO respecto al NGO

Calculamos ahora el mismatch de ambos ejes, en ambas opciones orientación (A y B):

Orientación A:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{eje\ corto-A} &= -\frac{d_{(1-10)_{NGO}} - d_{(100)_{CGO}}}{d_{(100)_{CGO}}} = -\frac{3,864 - 5,41}{5,41} \\ &= 0.29 \\ \varepsilon_{eje\ arg\ o-A} &= -\frac{d_{(110)_{NGO}} - d_{(0-11)_{CGO}}}{d_{(0-11)_{CGO}}} = -\frac{3,864 - 3,825}{3,825} = 0.01 \end{aligned}$$

Orientación B:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{eje\ arg\ o-B} &= \frac{d_{(0-11)_{CGO}} - d_{(1-10)_{NGO}}}{d_{(1-10)_{NGO}}} = \frac{3,825 - 3,864}{3,864} = 0.01 \\ \varepsilon_{eje\ arg\ o-B} &= -\frac{d_{(110)_{NGO}} - d_{(100)_{CGO}}}{d_{(100)_{CGO}}} = -\frac{3,864 - 5,41}{5,41} = 0.29 \end{aligned}$$

Obtenemos unos resultados análogos a los encontrados mediante difracción de rayos X. Un desajuste estructural minúsculo del 1% para uno de los ejes y otro de los ejes con un desajuste estructural muy fuerte.

Así mismo corroboramos que independientemente de si tenemos una orientación A o B, tendremos la misma dirección relativa de crecimiento del nanohilo entre este y el substrato.

Como cabía esperar por las imágenes de TEM comprobamos como el eje largo, tiene un desajuste estructural mucho menor. Lo cual explica que en nuestras imágenes veamos que los nanohilos que se forman parecen tener un eje preferencial de formación. Esto es debido a que al tener más facilidad para crecer en esa dirección sin darse tanta tensión, ni un encajamiento tan duro, es energéticamente más favorable y una forma de eliminar las tensiones residuales. Por lo que la tendencia natural es a disponerse en dicha dirección.

Por tanto las conclusiones que habíamos llegado en el apartado de rayos X sobre las relaciones epitaxiales han quedado contrastadas por otra vía como es la microscopía electrónica de transmisión.

Comentar por último, que en las imágenes que hemos visto Planar-View de este crecimiento epitaxial, las líneas de muaré estaban totalmente relajadas correspondiéndole su tamaño al tamaño de superposición entre nuestro substrato y nuestra capa. Otro indicio que nos indica la total relajación del sistema.

### **3.6. Conclusiones del Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión.**

Estamos muy satisfechos con los resultados obtenidos dado que nos han permitido ver la morfología local de la muestra, y comprobar empíricamente los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X.

Hemos definido las relaciones epitaxiales entre el sustrato y los tipos de capa de CGO que tenemos (nanohilos, nanopuntos [001] y nanopuntos [111]). Así mismo hemos calculado el desajuste estructural para el grupo más importante del tipo de deposición del CGO (los nanohilos de orientación [011]), gracias a los cuales hemos podido justificar la razón de la existencia de un eje más largo, en el cual tenemos la dirección de crecimiento de los nanohilos viéndolo directamente en las imágenes que hemos visto mediante MET.

Hemos determinado un tipo de nanoestructura que no esperábamos encontrar: Los nanopuntos de orientación [111].

Así mismo hemos visto una gran cantidad de morfologías propias de la capa como líneas de muaré, dislocaciones, crecimientos de nanohilos en direcciones perpendiculares entremezcladas pero nunca creciendo una respecto a la otra, etc.



#### **4. Comparación de los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X y Microscopía electrónica de transmisión.**

Estamos muy satisfechos, como hemos comentado anteriormente, con los resultados que hemos obtenido mediante dos vías tan interesantes como son la difracción de rayos X y la microscopía electrónica de transmisión. También estamos muy satisfechos de haber obtenido fielmente unos resultados análogos entre ambos métodos, que nos hacen pensar que los planteamientos tomados y las suposiciones hechas eran correctas.

Como hemos visto para ambos métodos hemos encontrado que para la deposición de nanohilos sobre un sustrato, tenemos un desajuste estructural (o mismatch) de un 30% para el eje corto mientras que para el eje largo tenemos un desajuste estructural prácticamente nulo. Esto determinará la dirección de crecimiento preferencial de los nanohilos y el darse un eje preferencial de crecimiento en nuestros nanohilos.

#### **5. Conclusiones**

Como conclusión decir que hemos obtenido los resultados deseados en cuanto al estudio de las relaciones epitaxiales entre el sustrato de Óxido de Neodimio-Galio ( $\text{NdGaO}_3$ ) respecto a los nanohilos de Óxido de Cerio dopado con Gadolinio ( $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ ). Así mismo la cuantificación del desajuste estructural, lo cual es un paso previo a la determinación de las tensiones residuales que provocan la formación de dislocaciones.

También se ha estudiado el resto de morfologías del Óxido de Cerio dopado con Gadolinio ( $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ ) depositadas sobre el sustrato de Óxido de Neodimio-Galio ( $\text{NdGaO}_3$ ), obteniendo dos tipos de morfologías diferenciadas además de los Nanohilos [011], los Nanopuntos [001] y los Nanopuntos [111]. Incluyendo una cuantificación de su población.

Por último hemos visto que lejos de los valores predichos, la cerámica nanoestructurada que hemos estudiado no está sometida a una tensión residual en su superficie como cabría esperar. Por lo que podemos decir que la cerámica nanoestructurada que hemos estudiado tiene una alta capacidad de auto-relajación.

## **6. Observaciones personales**

Estoy muy contento con todos los conocimientos adquiridos durante la realización de este proyecto. Desde métodos de análisis e investigación mediante difracción de rayos X, a visualización y uso de MET pasando por preparación de muestras para microscopía electrónica.

Además ha sido muy estimulante que el tema del que trata este proyecto, y la información que hemos obtenido nunca se había investigado hasta el momento. Los datos obtenidos podrán ser usados en la línea de investigación del anclaje de vórtices magnéticos en superconductores que está realizando en estos momentos el Instituto de Ciencia de los Materiales de Barcelona (ICMAB). Además estos análisis e investigaciones han sido realizados exclusivamente para la realización de este proyecto.

También comentar que, aunque parezca obvio, los conocimientos adquiridos al cursar la ingeniería superior de ciencia de los materiales me han resultado totalmente fundamentales para la realización de este proyecto y que no solo he adquirido más conocimiento sobre ciencia de los materiales en este proyecto, sino en métodos de investigación, búsqueda de información y trato humano.

## 7. Referencias

Bibliografía usada para la introducción:

1. J. R. Waldram, *Superconductivity of Metals and Cuprates*, Edited by Institut of Physics Publishing, (1996).
2. A. Abrikosov, Soviet Physics JETP-USSR **5**, 1174 (1957).
3. J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, Physical Review **108**, 1175 (1957).
4. D. R. Nelson and V. M. Vinokur, Physical Review B **48**, 13060 (1993).
5. X. Obradors, T. Puig, A. Pomar, F. Sandiumenge, N. Mestres, M. Coll, A. Cavallaro, N. Roma, J. Gazquez, J. C. Gonzalez, O. Castano, J. Gutierrez, A. Palau, K. Zalamova, S. Morlens, A. Hassini, M. Gilbert, S. Ricart, J. M. Morero, S. Pinol, D. Isfort, and J. Bock, Superconductor Science & Technology **19**, S13-S26 (2006).
6. M. W. Rupich, D. T. Verebelyi, W. Zhang, T. Kodenkandath, and X. Li, MRS Bulletin **29**, 572 (2004).
7. B. Dam, J. M. Huijbregtse, F. C. Klaassen, R. C. F. van der Geest, G. Doornbos, J. H. Rector, A. M. Testa, S. Freisem, J. C. Martinez, B. Stauble-Pumpin, and R. Griessen, Nature **399**, 439 (1999).
8. L. Civale, Superconductor Science & Technology **10**, A11-A28 (1997).
9. Castellanos, R. Wordenweber, G. Ockenfuss, A. VonderHart, and K. Keck, Appl. Phys. Lett. **71**, 962 (1997).
10. A. Senyshyn, L. Vasylechko, M. Knapp, Journal of Alloys and Compounds **383**, 84-91 (2004).
11. M. Coll, J. Gázquez, F. Sandiumenge, T. Puig, X. Obradors, Nanotechnology **19** (2008)
12. Marta Gilbert Gutierrez, Nanoestructures autoassemblades d'òxids i la seva influència en l'ancoratge de vòrtexs en superconductores (2006)
13. C. Teichert, Physics Reports-Review Section of Physics Letters **365**, 335 (2002).
14. E. Bauer, Z. Kristallogr. **110**, 372 (1958).
15. B. Voigtlander, Surface Science Reports **43**, 127-+ (2001).
16. F. C. Frank and J. H. Vandermerwe, Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences **198**, 205 (1949).
17. V. Volmer and A. Weber, Z. Phys. Chem. **119**, 227 (1926).
18. N. Stranski and L. Krastanow, Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften Wien, Mathematisch Naturwissenschaftliche Klasse **146**, 797 (1938).
19. W. Matthews and E. A. Blakeslee, J. Crystal Growth **27**, 118 (1974).
20. J. Tersoff and F. K. Legoues, Phys. Rev. Lett. **72**, 3570 (1994).
21. V. A. Shchukin and D. Bimberg, Reviews of Modern Physics **71**, 1125 (1999).
22. F. Liu, A. H. Li, and M. G. Lagally, Phys. Rev. Lett. **87**, 126103 (2001).

24. M. Meixner, E. Scholl, V. A. Shchukin, and D. Bimberg, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 236101 (2001).
  25. M. Hanke, M. Schmidbauer, R. Kohler, F. Syrowatka, A. K. Gerlitzke, and T. Boeck, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 5228 (2004).
  26. W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **22**, 289 (1897).
  27. V. I. Marchenko, *Jetp Letters* **33**, 381 (1981).
  28. I. Pohl, M. C. Bartelt, J. de la Figuera, N. C. Bartelt, J. Hrbek, and R. Q. Hwang, *Nature* **397**, 238 (1999).
  29. A. Ponchet, A. Lecorre, H. Lharidon, B. Lambert, and S. Salaun, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1850 (1995).
  30. A. Yang, F. Liu, and M. G. Lagally, *Physical Review Letters* **92**, 1201 (2004).
  31. Balocco, A. M. Song, and M. Missous, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5991 (2004).
  32. J. C. Nie, H. Yamasaki, and Y. Mawatari, *Phys. Rev. B* **70**, 195421 (2004).
  33. Li, F. Liu, and M. G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1922 (2000).
  34. U. Luders, F. Sanchez, and J. Fontcuberta, *Phys. Rev. B* **70**, 045403 (2004).
  35. Coll, J. Gazquez, A. Pomar, T. Puig, F. Sandiumenge, and X. Obradors, *Phys. Rev. B* **73**, 075420 (2006).
  36. Roelofs, T. Schneller, K. Szot, and R. Waser, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 5231 (2002).
  37. Dawber, I. Szafraniak, M. Alexe, and J. F. Scott, *Journal of Physics-Condensed Matter* **15**, L667-L671 (2003).
- Bibliografía usada en el capítulo de Difracción de Rayos X:
38. GADDS User Manual-© 1999, 1998 Bruker AXS Inc.
  39. Introduction 2D X-Ray diffraction - Bob Baoping He.
  40. High  $T_c$  for the power grid-Alexis P. Malozemoff.
  41. MULTEX AREA User's Manual -© 2002 Bruker AXS Inc.
- Bibliografía usada en el capítulo de Microscopía Electrónica de Transmisión:
42. Patricia Abellán Baeza, Transmission Electron Microscopy study of nanostructured oxide templates grown by Metal-Organic Decomposition (2008)
  43. D.B. Williams, C.B. Carter, Transmission Electron Microscopy, Plenum Press, ISBN 0-306-45324-X.
  44. Imágenes cedidas por Marta Gibert, ICMAB-2009.
  45. Tesis Doctoral de Marta Gibert, ICMAB-2009.

## Apéndice I - Difracción de Rayos X en 2 dimensiones

### • Ecuaciones fundamentales para la medición de la textura en XRD2

Para una muestra texturizada, la intensidad es función de  $\gamma$ , y de la orientación de la muestra ( $\omega, \psi, \Phi$ ) con por ejemplo  $I=I(\omega, \psi, \Phi)$  que está únicamente determinado por la orientación de la función distribución. Cada dirección polar esta definida por el ángulo radial  $\alpha$  y el ángulo azimutal  $\beta$ . Los ángulos  $\alpha$  y  $\beta$  son funciones de  $\gamma$ , y de la orientación de la muestra ( $\omega, \psi, \Phi$ ) y  $2\theta$ . La densidad polar y los ángulos de las figuras polares ( $\alpha, \beta$ ) son proporcionales a la intensidad integrada en los ángulos:

$$I_{hkl}(\alpha\beta) = N_{hkl} P_{hkl}(\alpha\beta)$$

Donde  $I_{hkl}(\alpha\beta)$  es la intensidad integrada corregida por la absorción, polarización, background, etc.  $P_{hkl}(\alpha\beta)$  es la función de distribución de la densidad polar. La relación entre los ángulos de la figura ( $\alpha, \beta$ ), la orientación de la muestra ( $\omega, \psi, \Phi$ ) y el cono de difracción ( $2\theta, \gamma$ ) esta dado por :

$$\alpha = \sin^{-1} h_3$$

En cambio para el ángulo azimutal tendremos dos funciones distintas:

$$\beta = \cot^{-1} \frac{h_1}{h_2} \quad \text{si } h_2 \geq 0 \quad \text{para } (0 < \beta < \pi)$$

$$\beta = \pi + \cot^{-1} \frac{h_1}{h_2} \quad \text{si } h_2 < 0 \quad \text{para } (\pi < \beta < 2\pi)$$

Donde  $\{h_1, h_2, h_3\}$  son componentes del vector unitario del vector de difracción  $H_{hkl}$ .

Dadas por las ecuaciones siguientes:

$$\begin{bmatrix} h_1 \\ h_2 \\ h_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h_x \\ h_y \\ h_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\sin \omega \sin \psi \sin \phi & \cos \omega \sin \psi \sin \phi & -\cos \psi \sin \phi \\ -\cos \omega \cos \phi & -\sin \omega \cos \phi & \\ \sin \omega \sin \psi \cos \phi & -\cos \omega \sin \psi \cos \phi & \cos \psi \cos \phi \\ -\cos \omega \sin \phi & -\sin \omega \sin \phi & \\ -\sin \omega \cos \psi & \cos \omega \cos \psi & \sin \psi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\sin \theta \\ -\cos \theta \sin \gamma \\ -\cos \theta \cos \gamma \end{bmatrix}$$

$$h_1 = \sin \theta (\sin \phi \sin \psi \sin \omega + \cos \phi \cos \omega) + \cos \theta \cos \gamma \sin \phi \cos \psi - \cos \theta \sin \gamma (\sin \phi \sin \psi \cos \omega - \cos \phi \sin \omega),$$

$$h_2 = -\sin \theta (\cos \phi \sin \psi \sin \omega - \sin \phi \cos \omega) - \cos \theta \cos \gamma \cos \phi \cos \psi + \cos \theta \sin \gamma (\cos \phi \sin \psi \cos \omega + \sin \phi \sin \omega),$$

$$h_3 = \sin \theta \cos \psi \sin \omega - \cos \theta \sin \gamma \cos \psi \cos \omega - \cos \theta \cos \gamma \sin \psi.$$

Por tanto la intensidad de difracción a lo largo del anillo de difracción es convertida en una densidad polar a cada  $\alpha$  y cada  $\beta$  desde  $\gamma$ ,  $\omega$ ,  $\psi$ ,  $\Phi$ , y  $2\theta$  ángulos. La intensidad relativa de la figura polar puede ser normalizada dado que representa una fracción de la intensidad difractada total en la esfera polar.

## Apéndice II - Difracción de Rayos X en 2 dimensiones

### • Recolección de información en DRX2

Es importante desarrollar una buena técnica de recolección de datos para de esta forma tener la mejor cobertura posible además de no tener información redundante.

Por ejemplo la Figura polar creada con unos valores de  $2\theta=40^\circ$ ,  $\omega=20^\circ$ ,  $\psi=35.26^\circ$  ( $\chi_g=54.74^\circ$ ) con  $D=7$  cm con un escaneado de  $\Phi$  en cinco pasos. Obtenemos para  $\Phi=0$  la figura polar de la figura.A.1. que vemos a continuación:

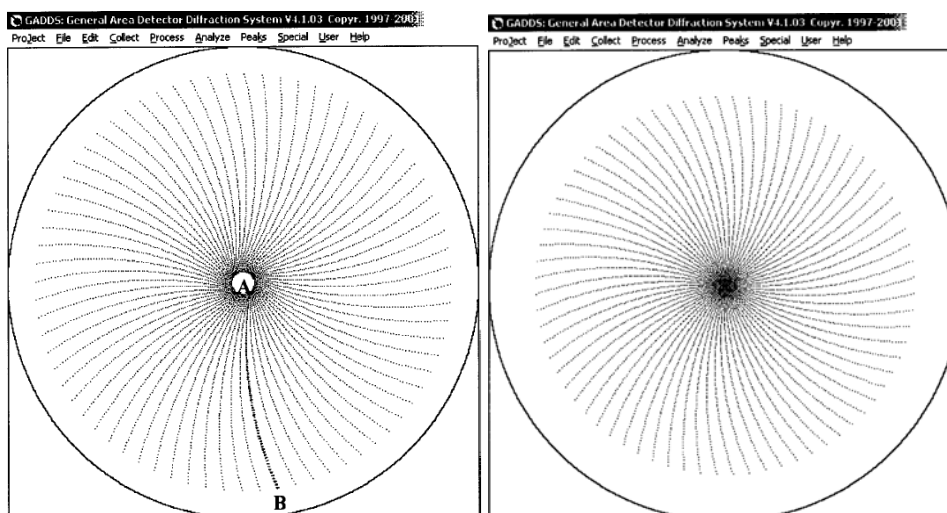


Figura.A.1. Figura polar con centro vacío    Figura.A.2. Figura polar centrada en A.

La Figura polar que vemos tiene un agujero blanco en el centro. La densidad polar en el centro representa la difracción perpendicular al plano de la superficie de la muestra. Por tanto el ángulo con el centro es de  $\alpha=90^\circ$ , siendo la condición para conseguir el centro de la figura polar lleno hacer la recolección de dato para realizar la Figura polar con:

$$h_3 = \sin \theta \cos \psi \sin \omega - \cos \theta \sin \gamma \cos \psi_A \cos \omega \\ - \cos \theta \cos \gamma \sin \psi = 1.$$

Para evitar redundancias en la recolección de datos, la mejor estrategia es poner el punto A en el centro de la Figura polar:

$$h_3^A = \sin \theta \cos \psi \sin \omega - \cos \theta \sin \gamma_A \cos \psi \cos \omega \\ - \cos \theta \cos \gamma_A \sin \psi = 1.$$

Obteniendo la Figura polar que vemos en la figura.A.2.



## Apéndice III - Difracción de Rayos X en 2 dimensiones

### • Tratamiento de la información en DRX2

En la siguiente figura vemos una franja de difracción de una muestra de aluminio para el estudio de su textura.

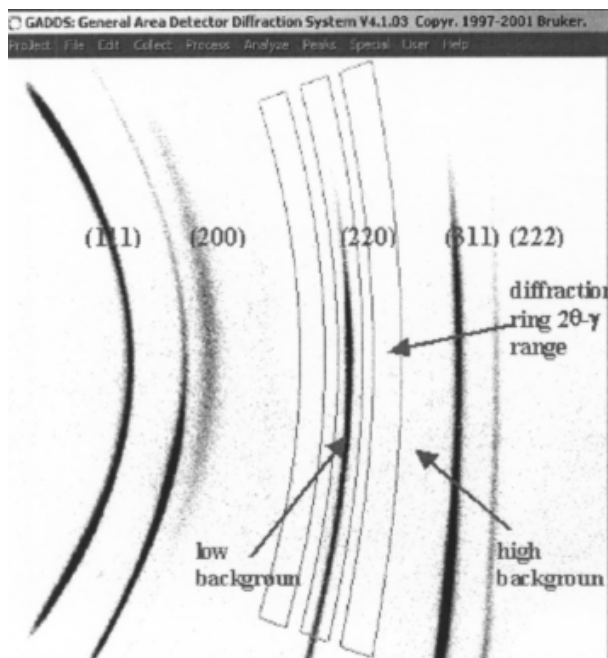


Figura A.III.3. Franja de difracción de una muestra de aluminio

El detector está a una distancia de 6 cm. Obtenemos cinco anillos de difracción de los planos cristalinos (111), (200), (220), (311) y (222), que podemos medir simultáneamente. Tenemos rodeando a cada anillo un background (trasfondo) anterior (low background) y otro posterior (high background). Cada anillo está definido por su ángulo  $2\theta - \gamma$ . En la figura anterior podemos ver estos rangos comprendidos en cajas. Como hemos visto anteriormente la integración de la intensidad de difracción para varios ángulos  $\gamma$  se puede representar gráficamente (hacer un mapping) en una figura polar, dada por las ecuaciones explicadas anteriormente.

Vemos a continuación las figuras polares de (111) y (222), obtenidas dado el proceso de la franja de difracción que vemos en la figura anterior. Su morfología análoga es debida a que (111) es el mismo plano que (222) siendo idénticos.

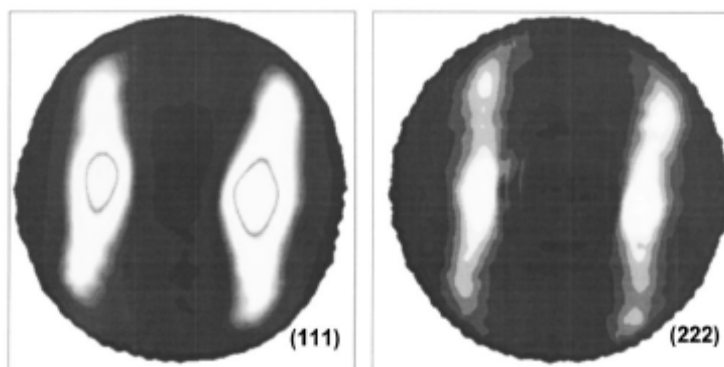
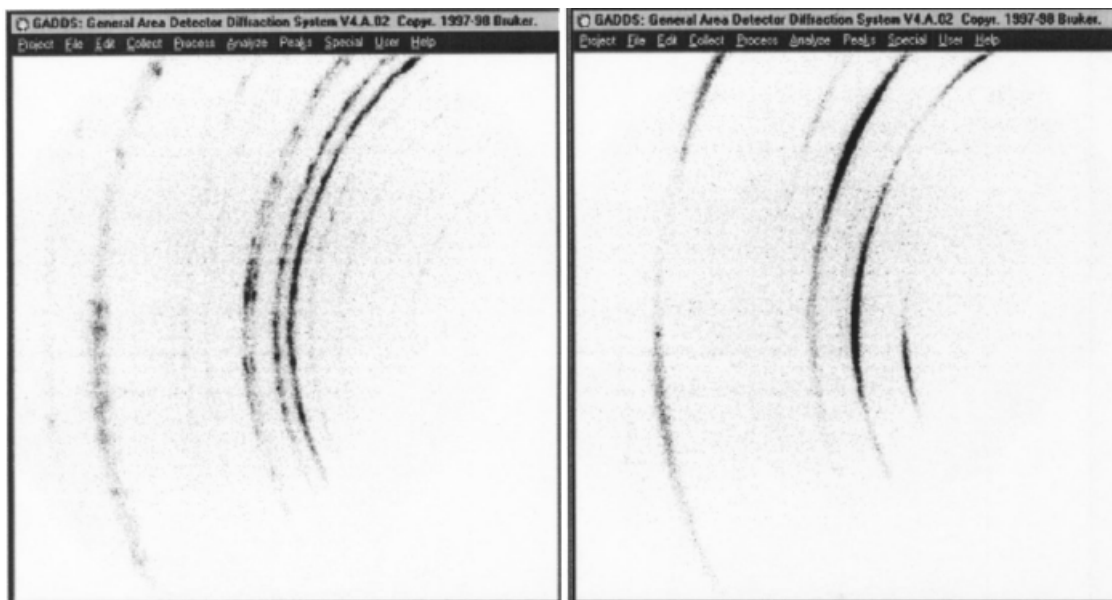


Figura.A.III.4. Figura polar de los planos (111) y (222) de una muestra de aluminio

Así mismo también podemos obtener información de la textura y el tamaño de grano a partir del procesamiento de los datos de la franja de difracción. La figura siguiente muestra dos franjas de muestras del aleado  $\gamma$ -TiAl, una con un grano más largo y débil texturización, y otra con grano pequeño pero una gran texturización.



*Figura.A.III.5. Franja A*

*Figura.A.III.6. Franja B*

Podemos ver como por la franja de difracción obtenida que la Franja A (figura A.5.) es de la muestra con un grano alargado y poca texturización, mientras que la Franja B (figura A.6.) es de la muestra con una estructura de grano fina y una gran texturización.

## Apéndice IV - Difracción de Rayos X en 2 dimensiones

- Obtención del Espectro de Difracción de la muestra

Tomamos una difracción en tres pasos de  $30^\circ$  en dos theta ( $2\theta$ ) con una Chi ( $\chi$ ) fija de  $90^\circ$  para el CGO en primer lugar:

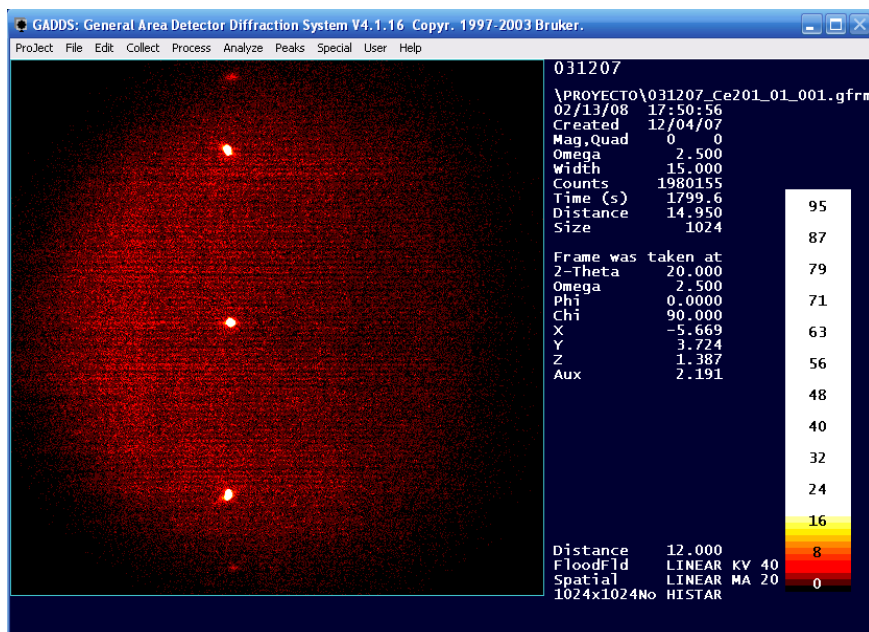


Figura A.IV.2. Franja de difracción del CGO desde dos theta  $20^\circ$  hasta dos theta  $50^\circ$

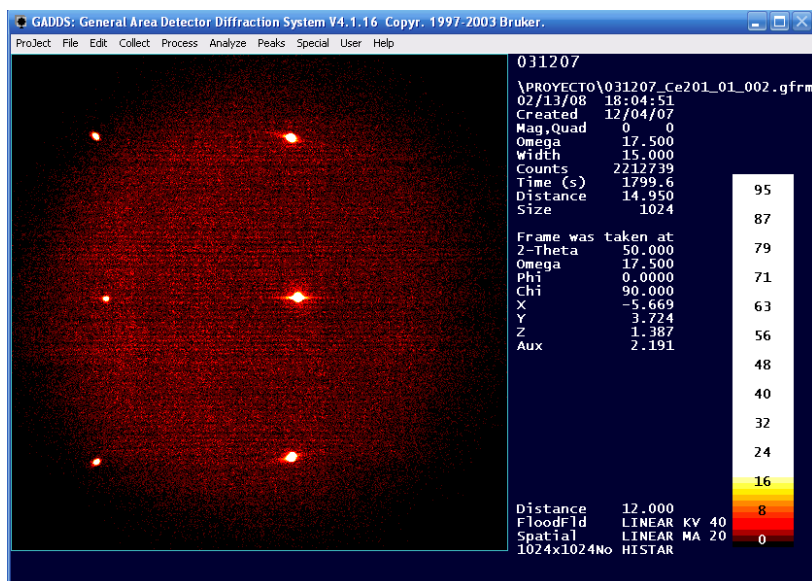


Figura A.IV.3. Franja de difracción del CGO desde dos theta  $50^\circ$  hasta dos theta  $80^\circ$

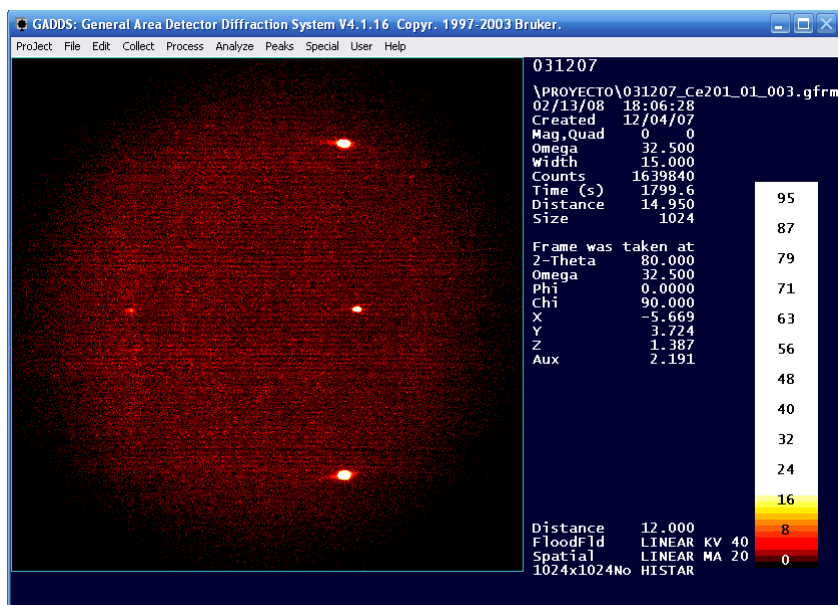


Figura A.IV.4. Franja de difracción del CGO desde dos theta  $80^\circ$  hasta dos theta  $110^\circ$

Para el NGO tenemos las siguientes franjas:

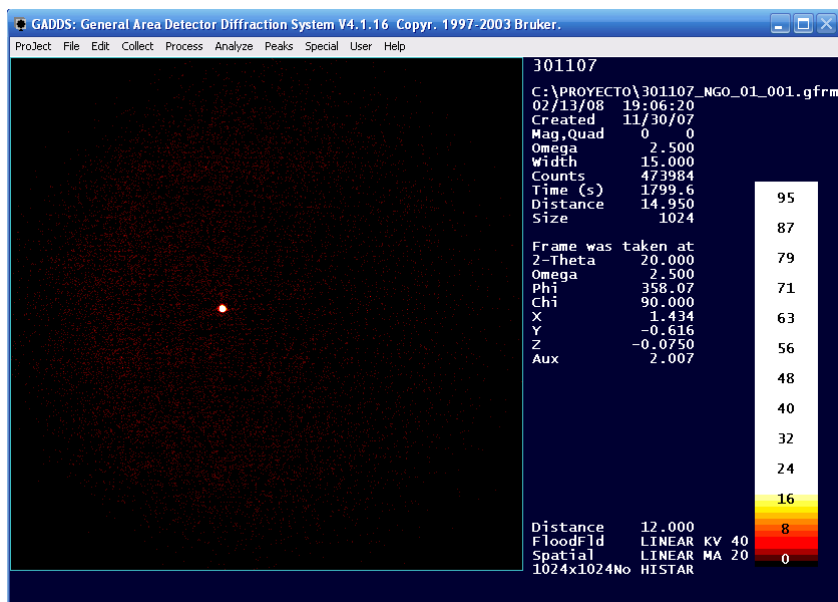


Figura A.IV.5. Franja de difracción del NGO desde dos theta  $20^\circ$  hasta dos theta  $50^\circ$

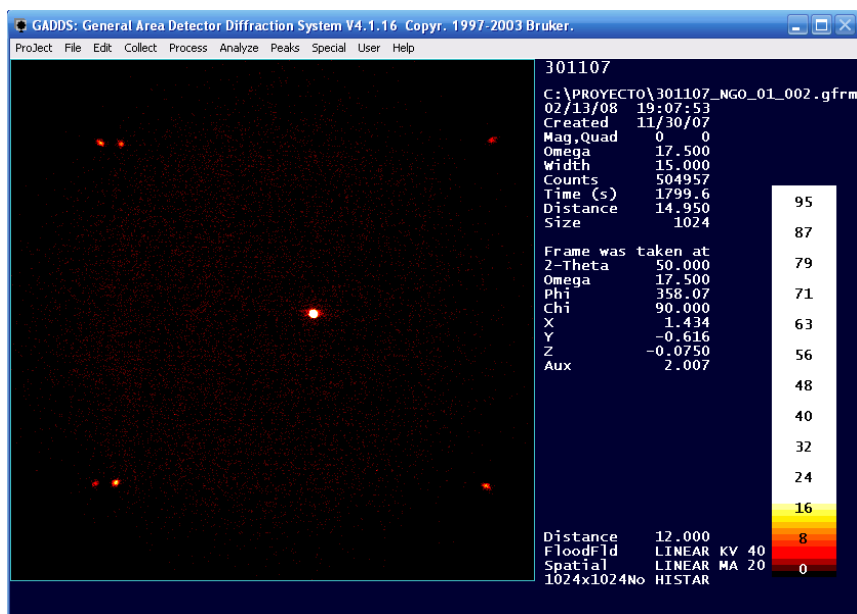


Figura A.IV.6. Franja de difracción del NGO desde dos theta  $50^\circ$  hasta dos theta  $80^\circ$

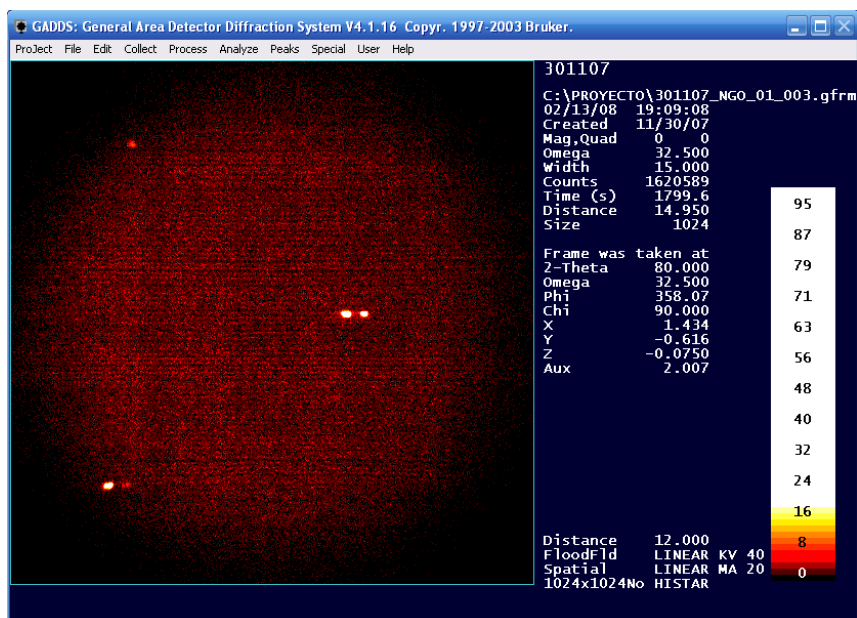


Figura A.IV.7. Franja de difracción del NGO desde dos theta  $80^\circ$  hasta dos theta  $120^\circ$

Como vemos obtenemos puntos y no franjas. Resultado esperable dado que trabajamos con monocristales y no con policristales, los cuales son los que dan las franjas.

Seguidamente haremos una integración desde Chi, de los puntos que vemos en la franja de difracción. Ilustraremos gráficamente el proceso para una de las franjas de difracción únicamente (por razones obvias).

Para ello en el programa GADDS utilizamos el comando Peaks >Integrate >Chi, seleccionando la área la cual queremos integrar, como vemos en la figura siguiente:

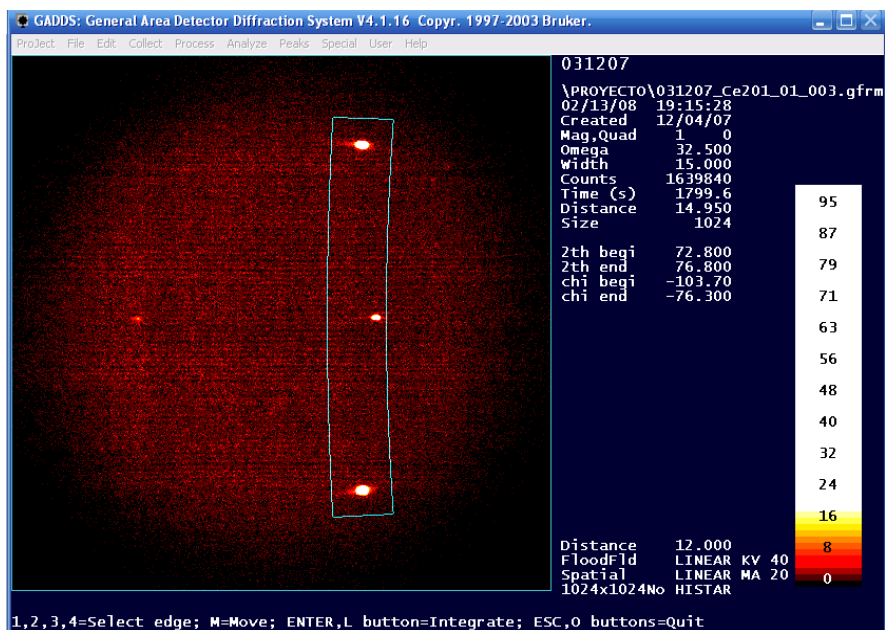


Figura A.IV.8. Integración de Chi para obtener  $I$  vs  $2\theta$ .

Integramos en el área seleccionada:

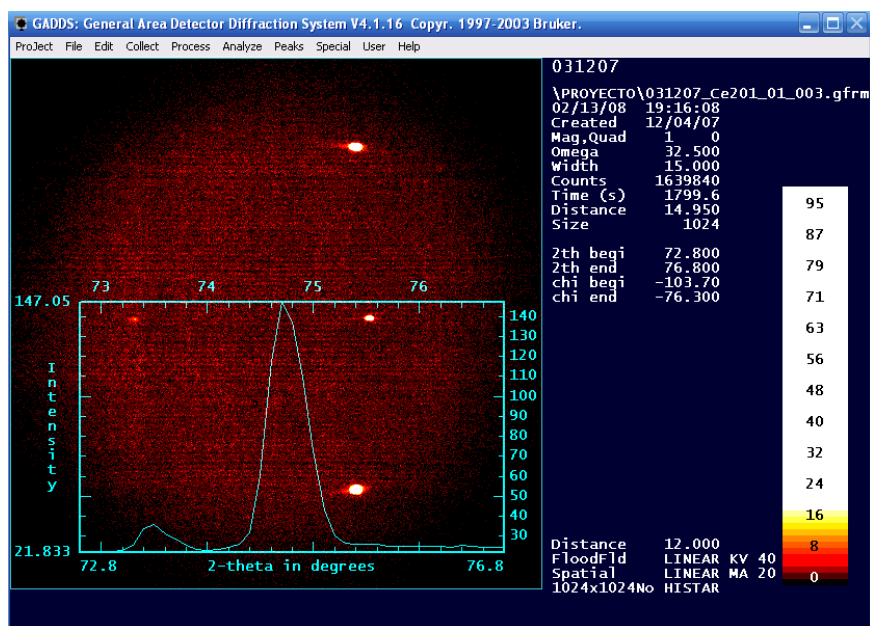


Figura A.IV.9. Figura de la integración de Chi

Seguidamente obtenemos un fichero en formato difracplus, que mediante el programa XCH convertimos a un fichero que ASCII que pueda ser leído por programas de gestión de datos como son el OriginPro o bien el Eva Pro.

Mediante el EvaPro, fusionamos las distintas integraciones para los diferentes pasos, y las representamos gráficamente, como vemos en las figuras siguientes:

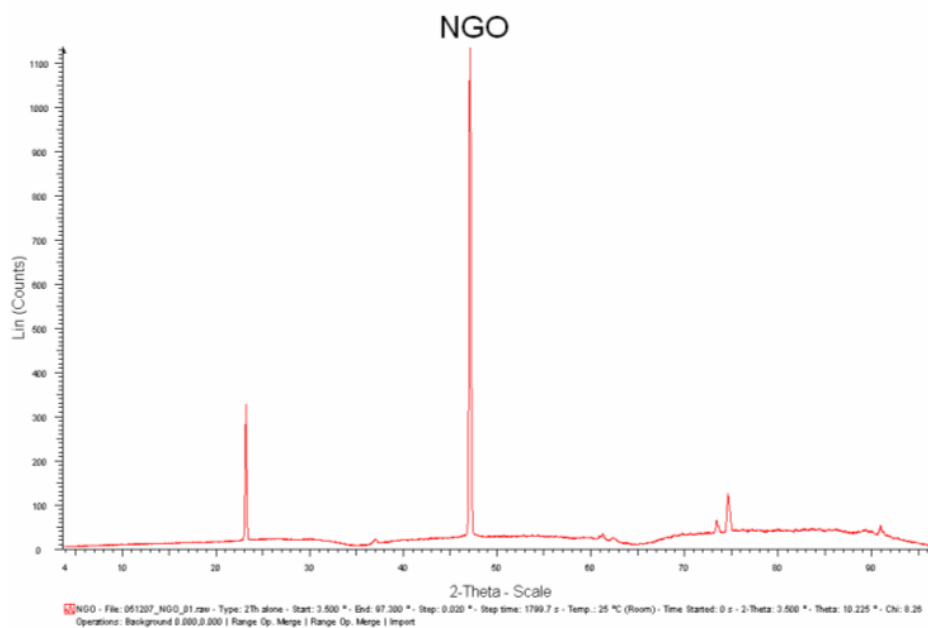


Figura A.IV.10. Intensidad vs 2 theta de la difracción de NGO

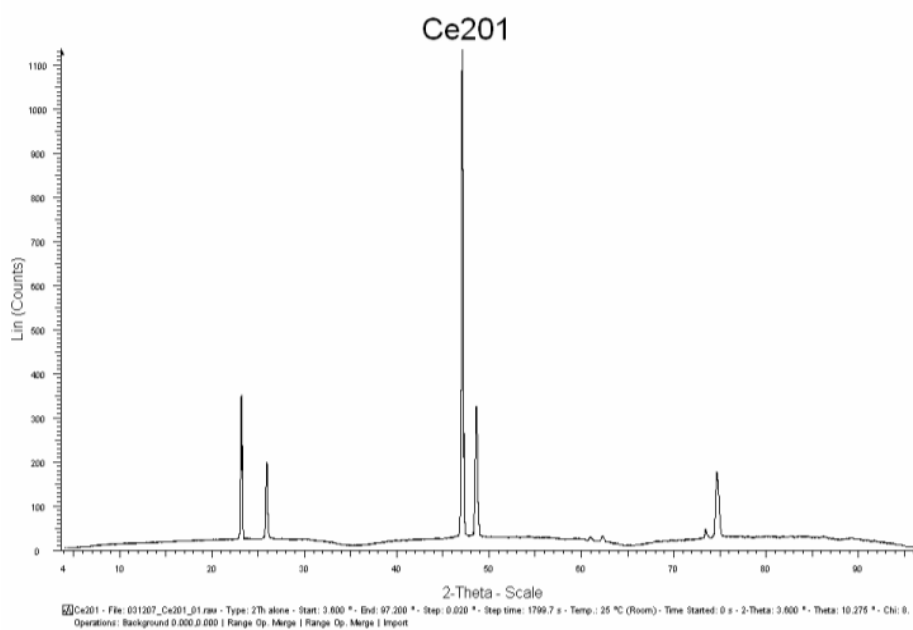


Figura A.IV.11. Intensidad vs 2theta de la difracción del CGO

Seguido de lo cual unimos ambas graficas para facilitar la visualización, y la comparación entre los distintos picos. Dividimos la intensidad por el número de cuentas para tener una idea relativa de la intensidad entre picos del CGO y del NGO.



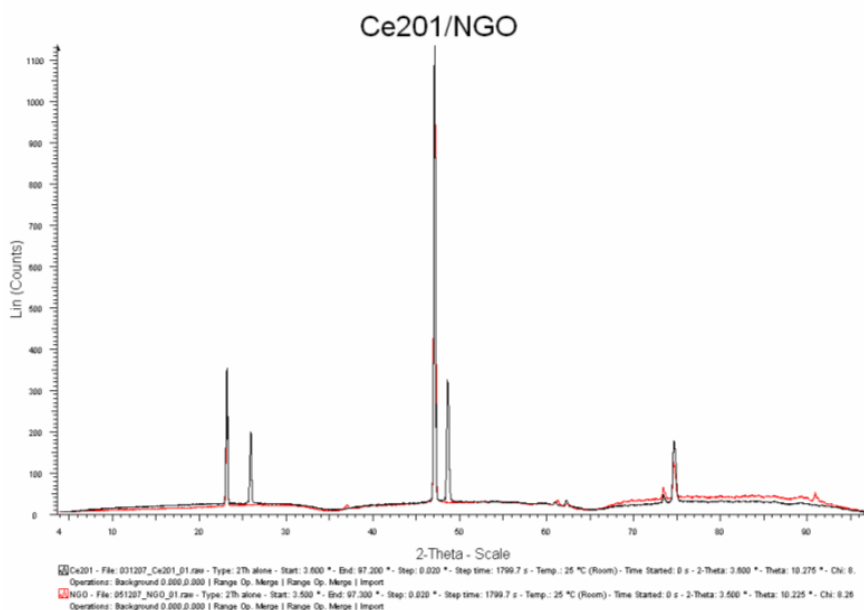


Figura A.IV.12. Intensidades de NGO y CGO vs 2 theta para las susodichas difracciones

En los apéndices vemos las imágenes de los espectros ampliadas.

Seguidamente viene el tedioso trabajo de comparar los picos que obtenemos con las fichas que tenemos del Powderfrac. Es importante acceder a una base de datos actualizada para trabajar con unas fichas que realmente reflejen los aspectos cristalinos del material que estamos estudiando, sobretodo con materiales que podríamos llamar “exóticos”. Adjuntamos en los anexos las fichas que usamos para determinar los planos cristalográficos a los que pertenecen los picos encontrados.

Estas fichas están realizadas sobre polvo policristalino, mientras que nosotros tenemos monocristales y además texturizados. Por lo que únicamente se verán los planos preferenciales en los que la muestra está texturizada. Esa es la razón para el gran numero de picos existentes en nuestras fichas y que veamos tan pocos en neutros espectros. Según los datos obtenidos vemos que la dirección preferencial del CGO es (110) (que es la misma que (220)).

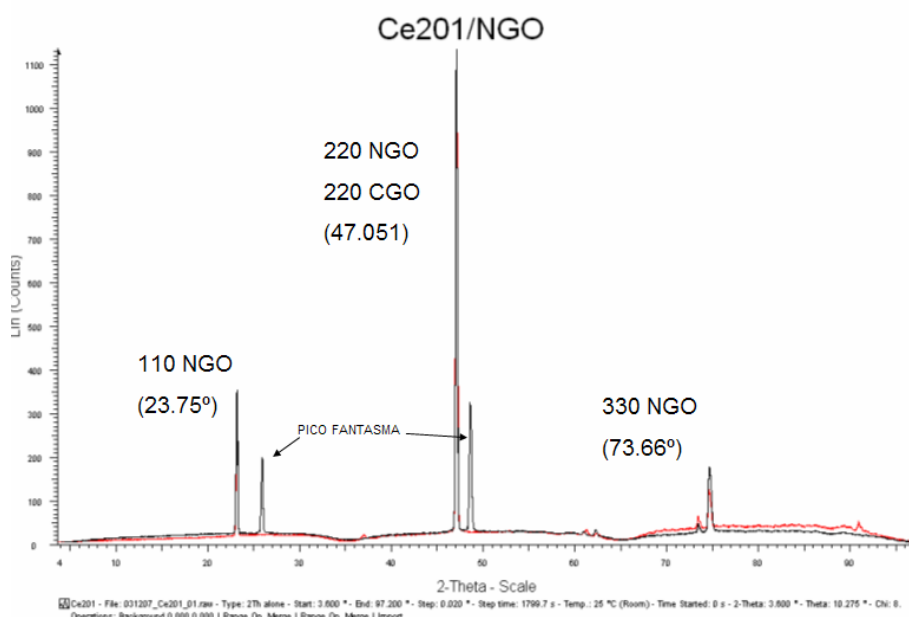


Figura A.IV.13. Espectro de Difracción de la muestra indexado

## Apéndice V - Difracción de Rayos X en 2 dimensiones

### • Obtención de las Figuras Polares

Pasamos a continuación a realizar las figuras polares, para ello hacemos una difracción especial de la muestra en la cual rotamos la muestra respecto Phi (figura A.V.1.) del elemento CGO.

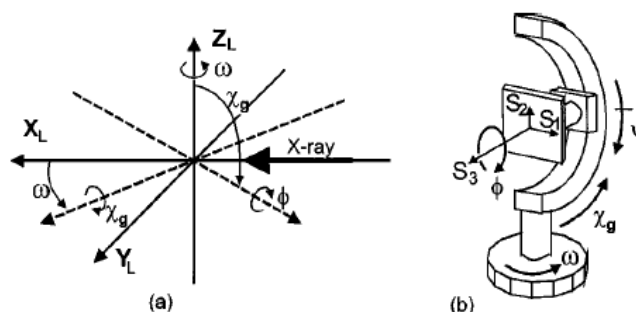


Figura A.V.1. Ángulos de rotación y translación de la muestra

Concretamente la giraremos 360°, haciendo una medición para cada dos grados. De tal forma que obtenemos una colección de 180 archivos GFRM, correspondientes a cada paso de 2 grados en el ángulo  $\phi$ , donde veremos un medio círculo que es la imagen de los datos recibidos por el detector.

Seguidamente analizamos estos datos utilizando un programa llamado Multi-Tex (también conocido como área) (también de la compañía Brukers). Vemos en las siguientes figuras (Figura A.V.2. (a) y (b)) su forma:

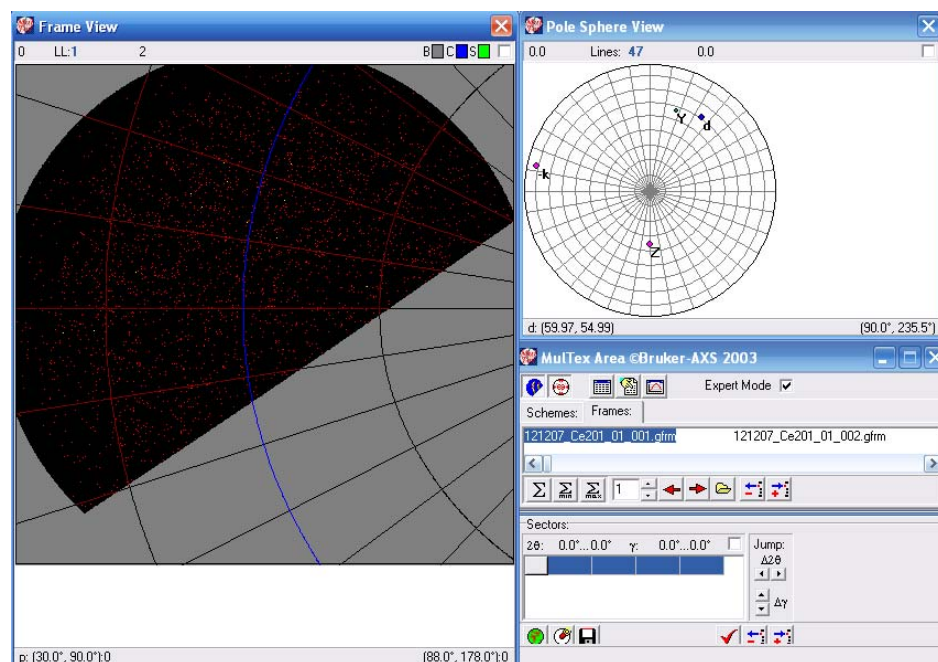


Figura A.V.2.(a) Visión de las tres pantallas del Multi-Tex área. La pantalla izquierda es un visor de la franja para un Phi dado. La derecha superior es visión de la esfera polar. Y por ultimo la derecha inferior es la consola de comandos, que nos sirve para controlar el programa.

Vemos a continuación (Figura A.V.2.(b)) un sumatorio del máximo de todas las intensidades de nuestras franjas que encontramos haciendo un barrido en todas nuestras franjas:

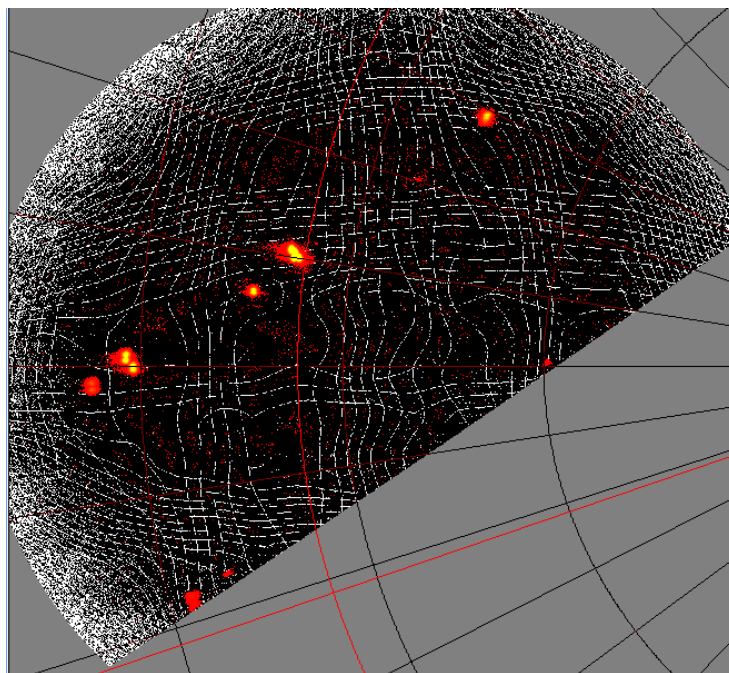



Figura A.V.2.(b) Visión general de las intensidades de la muestra.

Hacemos un primer barrido de todas las franjas buscando donde vemos picos de intensidad. Apuntando el Phi ( $\phi$ ) dado (o sea se la franja dada), el Chi ( $\chi$ ) y el dos theta ( $2\theta$ ). Agrupándolos de tal forma que los que tengan los mismos valores de Phi y dos theta estén dentro de la misma categoría dado que se refieren a la difracción de un mismo plano cristalográfico:

2 $\theta$	Phi	1er Frame	Frames	NOTAS
38,9	72,45	6	33,51,52,78	No válida
40,7	54,42	19	64,109,154	
19,9	54,61	25	70	No válida
33,4	4,76	43	44,88,89,133, 134,178, 179	
37	71,41	43		No válida
27,9	35,37	45	90,135,180	Débil
42,3	56,89	86	176	No válida
25,7	26,67	90	180	
34,7	49,01	120	146	

Hemos considerado como no validos las polefigures con reflexiones cortadas por el limite de Phi.

Seguidamente vamos a hacer las figuras polares de cada difracción girando respecto Phi, centrándonos en una intervalo de dos theta que englobe cada uno de los picos que hemos obtenido del recuento, para ello utilizaremos el comando /Figura polar Evaluation . Seleccionando el área que engloba el pico mediante el cursor, como vemos en la siguiente imagen:

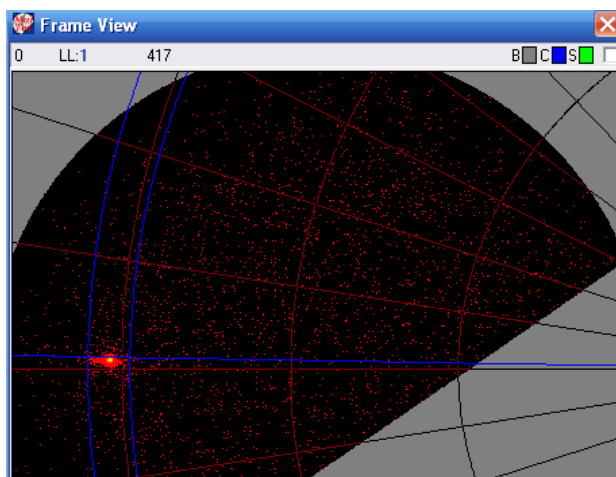


Figura A.V.3. Frame View seleccionando el intervalo dos theta que incluye el pico

Seguidamente damos comienzo a la integración de los distintos frames (superposición de los diversos intervalos dos theta para todo el giro respecto Phi).

Obteniendo del programa la figura polar para el pico ese pico en concreto. Extrapolando estas imágenes con las figuras estereográficas de orientación (011) y contrastando estos datos a la información obtenida en las fichas con las difracciones esperadas para un polvo policristalino encontramos de nuevo los planos preferenciales que tiene nuestra deposición y el ángulo respecto al eje  $H_{hkl}$ .

$$2\theta = 40,7 \quad \chi = 54,42 \quad \text{Frame} = 19$$

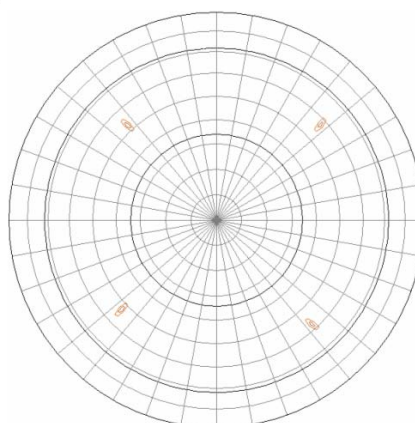
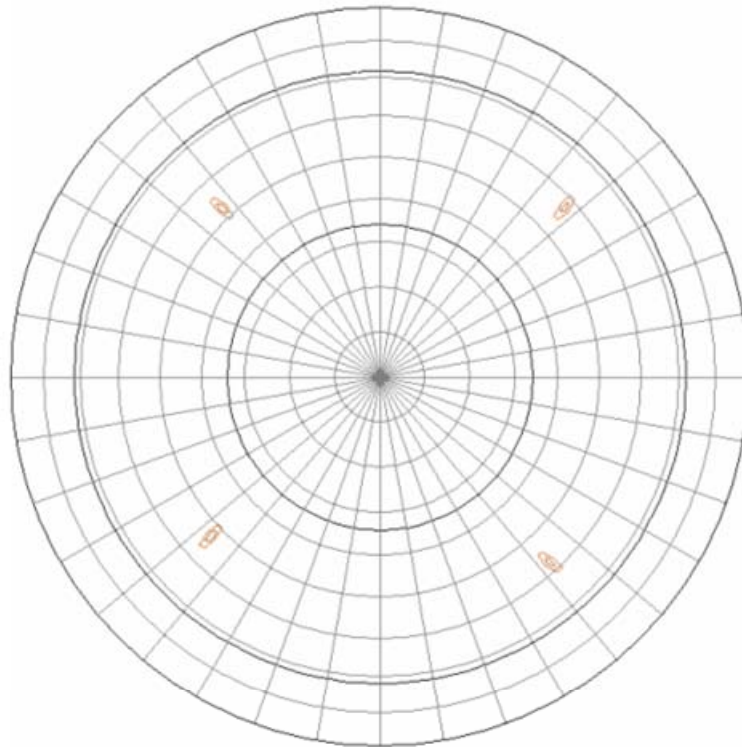


Figura A.V.4. Figura polar del pico situado en 2 theta 40,7°

De esta forma determinando, como anteriormente, que tenemos una orientación preferencial de los planos en la dirección (110) tanto en el NGO como el CGO.

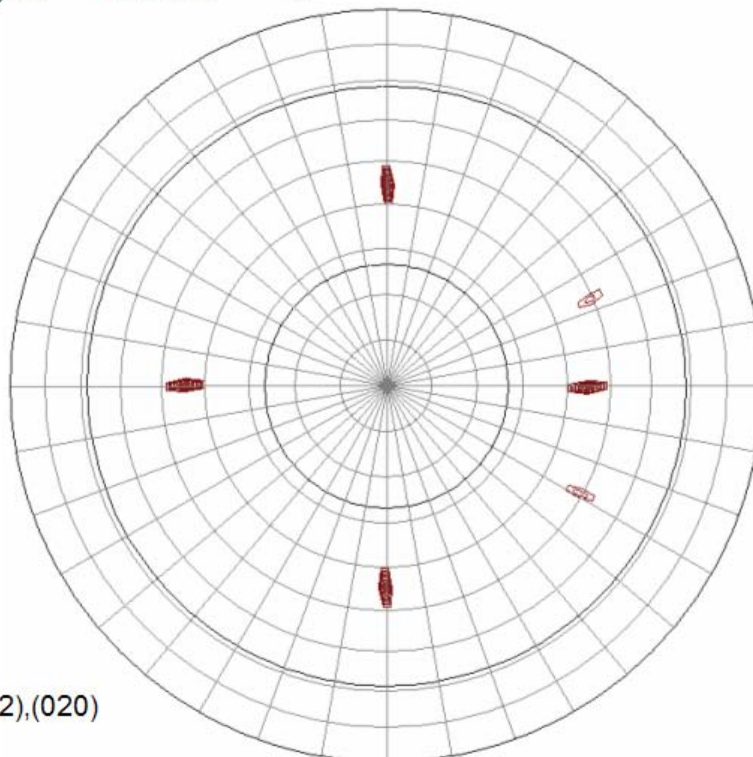
Vemos una colección de las figuras, que hemos obtenido:

$$2\theta = 40,7 \quad \chi = 54,42 \quad \text{Frame} = 19$$



NGO (220) + CGO (220)

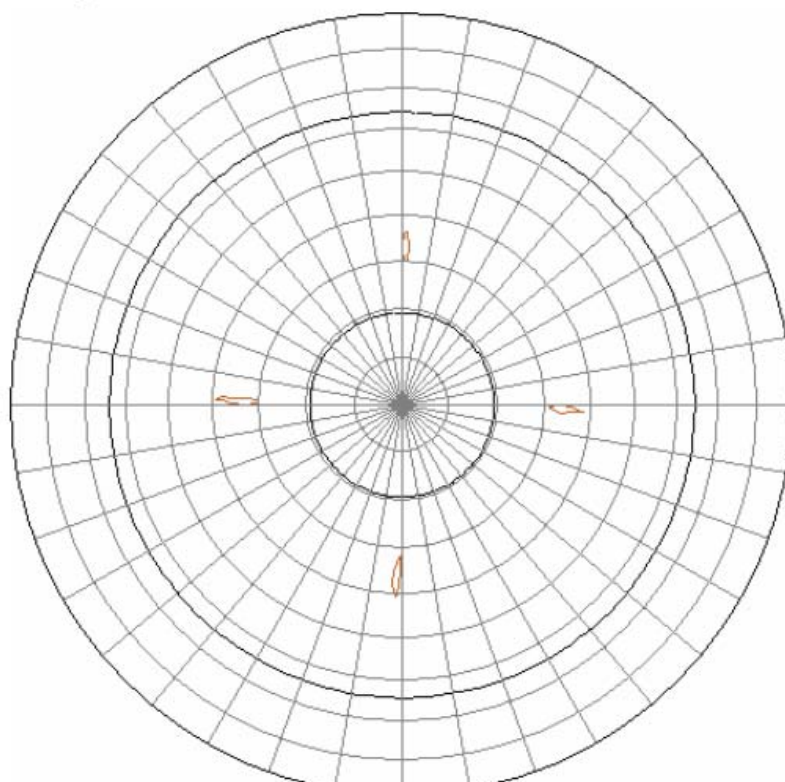
$$2\theta = 33,4 \quad \chi = 44,76 \quad \text{Frame} = 43$$



CGO (200); NGO: (020), (112), (020)

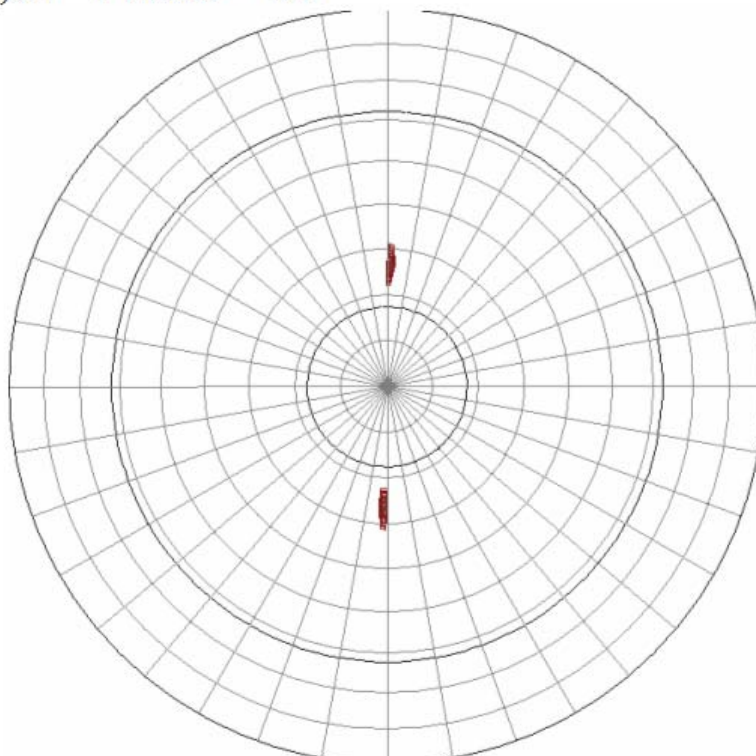


$2\theta = 27,9$   $\chi = 35,37$  *Frame = 45*



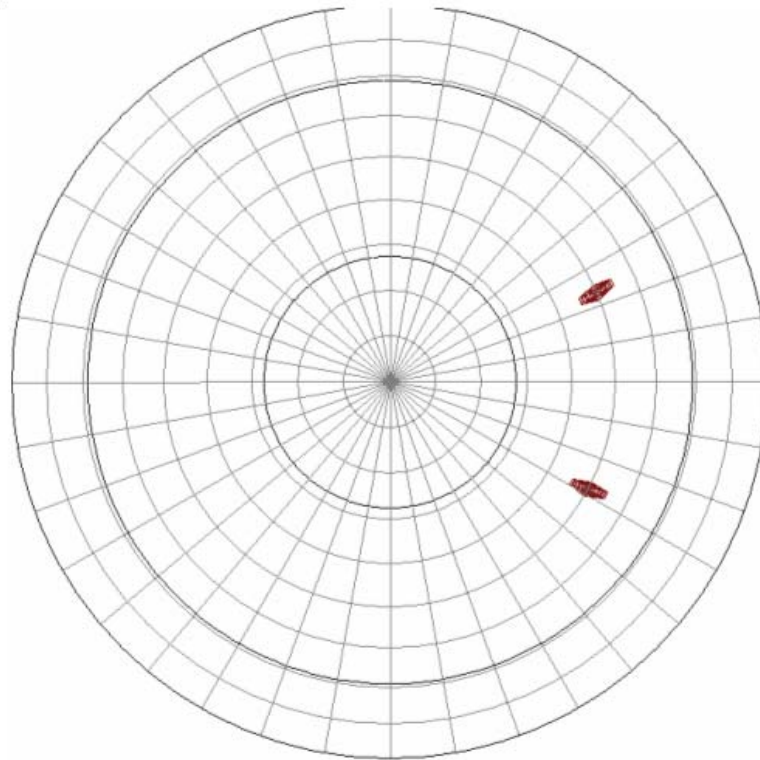
CGO (111)

$2\theta = 25,7$   $\chi = 26,67$  *Frame = 90*



NGO (111)

$2\theta = 34,7$   $\chi = 49,01$  *Frame = 120*



NGO (021)



## Apéndice VI - Difracción de Rayos X en 2 dimensiones

### • Reflexiones fantasmas

Tenemos varios efectos de la integración y del uso del programa GADDS sobre nuestra Polefigures y sobre el espectro de difracción. Pasaremos a explicar en primer lugar unas llamadas “colas” en las polefigures. Tenemos que al hacer la integración de una figura polar tomamos un intervalo en Chi para integrar ( Figura A.VI.1.) respecto a uno de los frames.

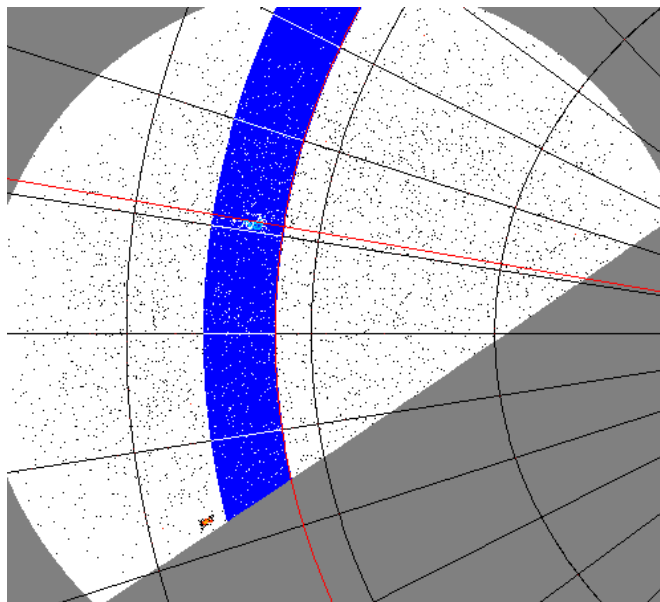


Figura A.VI.1. Espectro de integración para la Figura polar.

Obteniendo la siguiente polefigure (Figura 2.4.1.2.), con unos planos “fantasmas” que no se corresponden con ninguna reflexión.

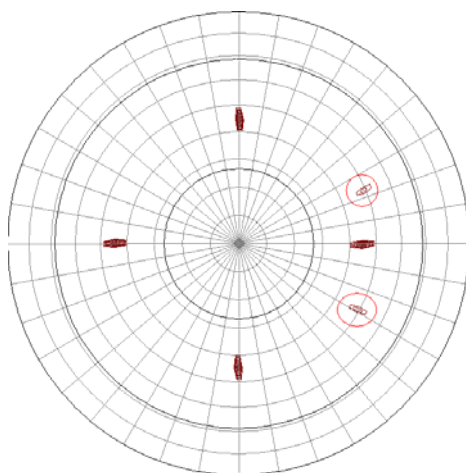


Figura A.VI.2. Polefigure de  $2\theta = 33,4$ ,  $\chi = 44,76$  con el rango de integración de la figura 2.4.1.1.

Estas reflexiones de planos fantasmas, son las llamadas colas de integración debidas a que integramos un espectro de Chi dado mayor del correcto (zona coloreada azul en la figura A.VI.1.) y esto puede dar lugar a coger en la integración a las reflexiones de otros picos para esa área dada.

Afinando el área de integración obtenemos una polefigure (Figura A.VI.3.) como la anterior pero sin reflexiones de planos añadidos.

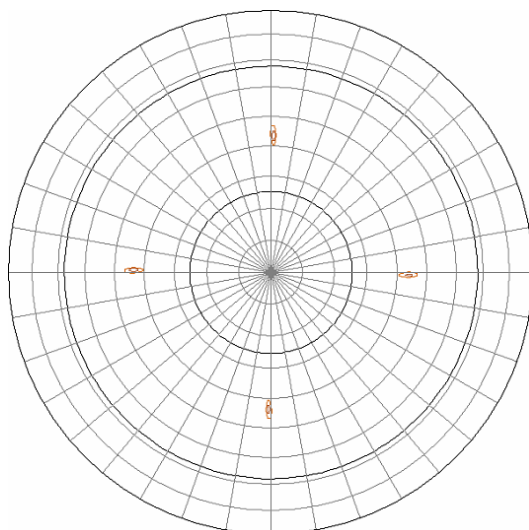


Figura A.VI.3. Polefigure de  $2\theta = 33,4$ ,  $\chi = 44,76$  con un rango de integración acotado.

Por otro lado observamos la reflexión de la que se nutre nuestras reflexiones fantasmas. Conocida la estructura cúbica del CGO y la estructura ortorrómbica del sustrato NGO, es sorprendente que obtengamos figuras polares como las siguientes Figura A.VI.4. donde solo tenemos dos reflexiones y ellas asimétricas.

Cuando tenemos estructuras de multiplicidad 4, y no hay objeto que tenga multiplicidad dos.

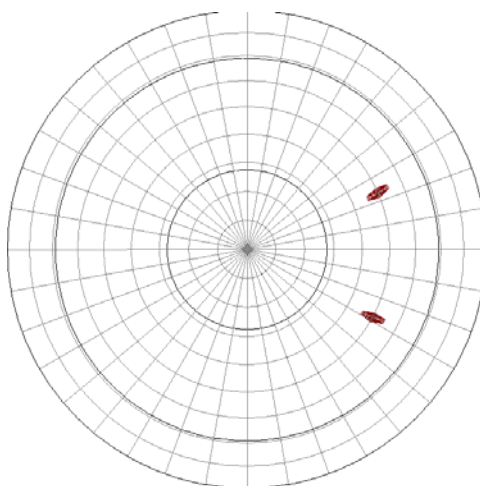


Figura A.VI.3. Polefigure de  $2\theta = 34,7$ ,  $\chi = 49,01$

Además vemos que no se corresponden con ningún pico del espectro.

Teorizando a que podrían ser debidas estas reflexiones podemos indicar que dado la forma ortorrómbica del sustrato, se podría estar dando un efecto de maclado en esta dirección dentro del sustrato. Esto así mismo explicaría la razón por la que obtenemos una intensidad tan baja. Si quisiéramos no ser tan valientes podríamos decir que es debido a la existencia de mucho desorden dentro del sistema, que el instrumental estaba averiado o quizás pudiera ser debido a la existencia de imperfecciones que podrían dar lugar este tipo de fenómenos de multiplicidad dos.

## Apéndice VII- Difracción de Rayos X en 2 dimensiones

### • Picos fantasmas

También se da un hecho bastante sorprendente cuando analizamos el espectro que es derivado totalmente del método en el cual tratamos los datos. Por suerte finalmente encontramos a que era debido la aparición de varios "picos fantasmas" en el espectro de difracción.

Estos picos fantasmas son debido a la hora de integrar hemos integrado en una gama muy grande del Chi ( $\chi$ ) (recordamos la figura 2.3.8 para ver el intervalo de integración) en cambio de hacerlo únicamente sobre ese plano, al tener estructura del sustrato ortorrómbica y la capa cúbica, también hemos cogido reflexiones correspondientes a planos 45° grados del plano (Figura A.VII.1.) pertenecientes a otros planos.

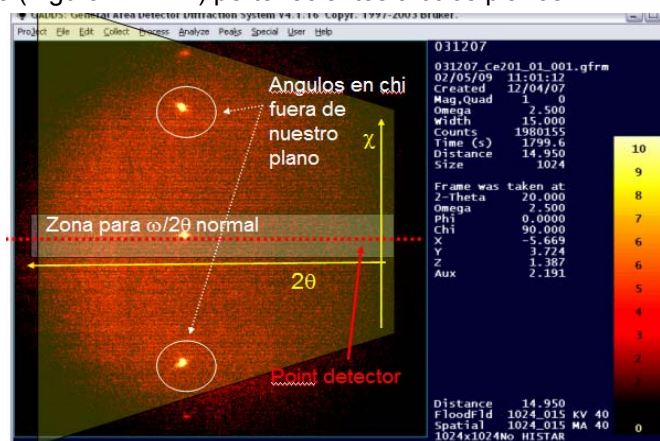


Figura A.VII.1. Rango de integración del GADDS con indicación de las reflexiones pertenecientes a otros planos.

Vemos en la pagina siguiente (Figura A.VII.2.) una figura explicativa donde se ven los diferentes pasos de integración para obtener el espectro de difracción de la capa CGO, las reflexiones que se dan a 45° de la zona de integración normal, el espectro erróneo que obtenemos al integrar todo el espectro y seguidamente un espectro habiendo integrado adecuadamente el Chi junto con el efecto que tendría la integración total (representado en otro color) para ver que el efecto no es ni mucho menos insignificante.

Vemos un gráfico análogo a la última gráfica de la figura A.VII.2. donde tenemos una comparativa del espectro erróneo con el espectro bien integrado, pero en este caso para el sustrato NGO (Figura A.VII.3.).

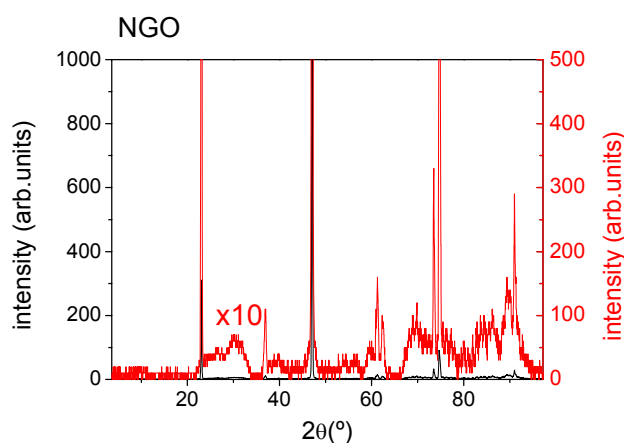


Figura A.VII.3. Comparativa del Espectro de difracción para el sustrato para un caso donde tomamos todo el espectro de Chi y otro donde únicamente tomamos el rango normal.

Vemos una diferencia de 10 veces menos de intensidad integrando únicamente el rango normal de Chi.

Es más al realizar las polefigures, creemos que se podría haber dado este mismo efecto. Debido a que difícilmente la muestra se encontrara en una Chi perfecta en el eje de giro de forma que al girar respecto Phi nos encontráramos

mos cierta inclinación que diera lugar a este mismo efecto. Si se diera esta caso se tendría que dar para unas intensidades muy, muy bajas como parece ser el caso (Figura A.VII.3.).

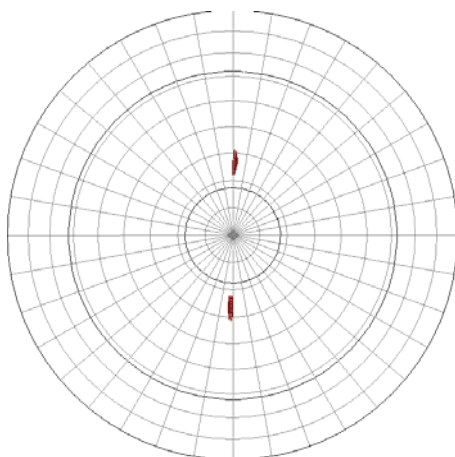


Figura 2.4.1.4. Polefigure de  $2\theta = 25,7$ ,  $\chi = 26,67$

Hemos identificado esta figura con dicho hecho dado que tienen ambos el mismo dos theta, pero esto no explica que tenga una multiplicidad de dos.

Por lo que esta polefigure especial podría ser dada por otras razones como dislocaciones o maclas.

Vemos por ejemplo las imágenes en la parte superior de los pasos de la integración, de derecha a izquierda de  $2\theta=5^\circ$  a  $35^\circ$ ,  $2\theta=35^\circ$  a  $65^\circ$  y de  $2\theta=65^\circ$  a  $95^\circ$  para el espectro de difracción de la capa CGO, tomando todo el espectro de Chi. Indicadas con un círculo blanco las reflexiones, no contenidas en el plano paralelos a la superficie. Estos círculos señalan los picos fantasmas que dan lugar en el espectro de difracción realizado por el GADDS y que realmente no existen para el plano. Vemos en la parte inferior el mismo espectro, pero habiendo integrado adecuadamente el rango de Chi. Vemos que han desaparecido dichos picos fantasmas y regulado las intensidades.

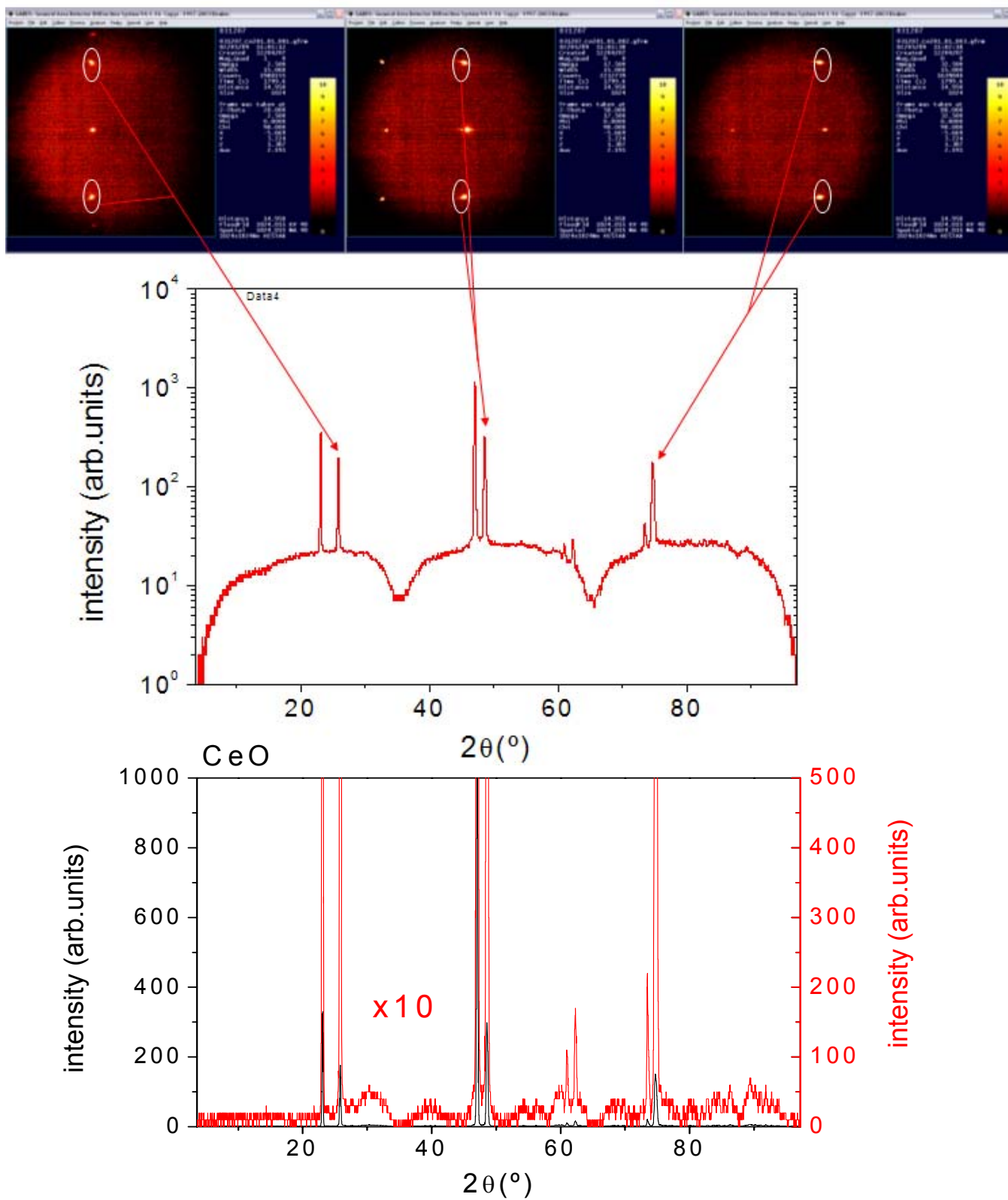


Figura A.VII.3. Explicación gráfica de la aparición de picos fantasmas

## Apéndice VIII- Difracción de Rayos X en 2 dimensiones

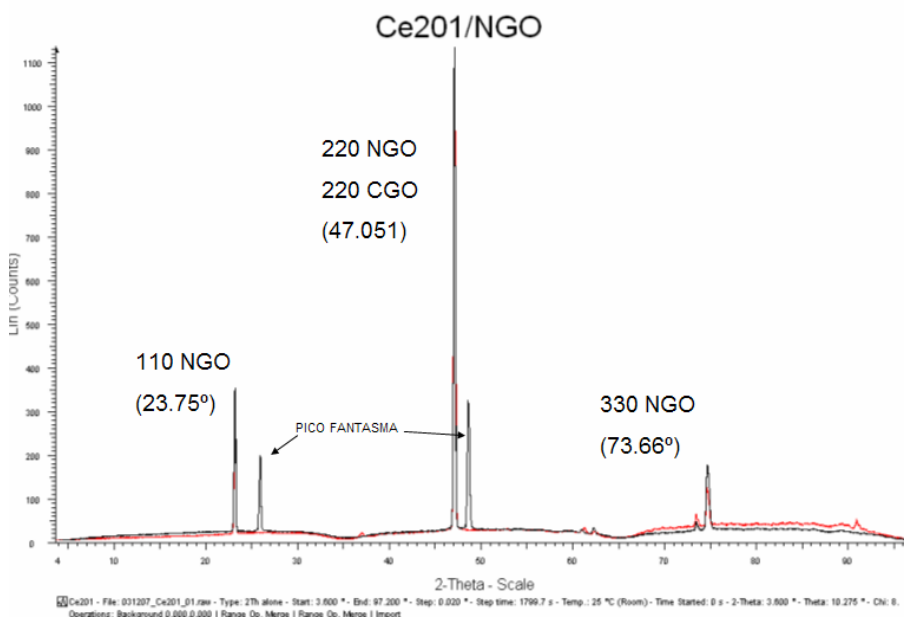
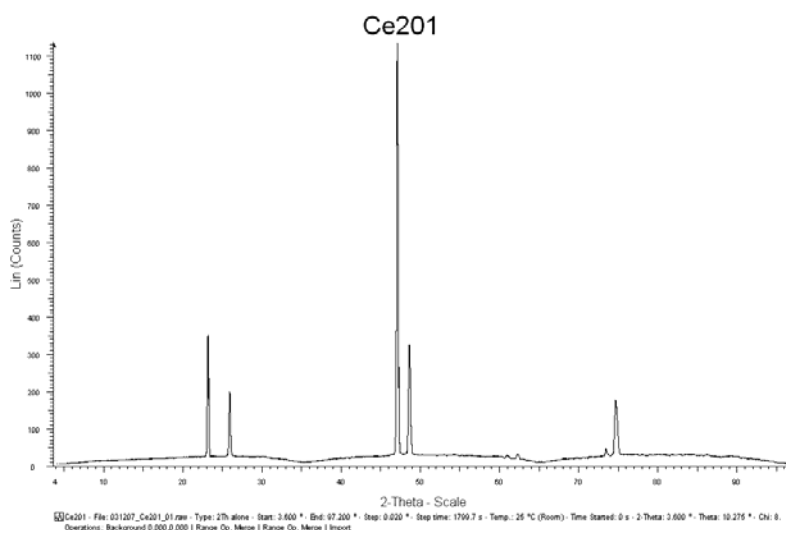
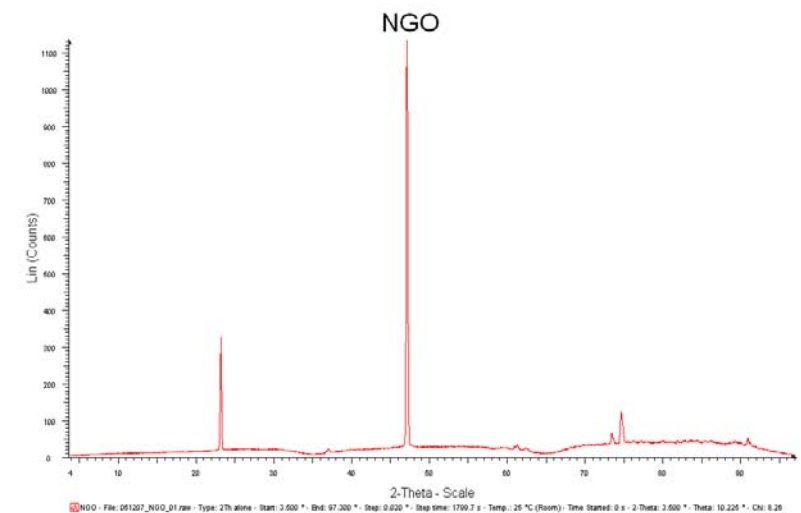
### •Espectro de difracción y Fichas Cristalográficas Ampliadas

ICSD for WWW: Lazy Pulverix Results Page 1 of 2

*Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

20.051	4.	1	0	1
23.053	85.	1	1	0
23.341	52.	0	0	2
25.838	70.	1	1	1
32.589	228.	0	2	0
32.893	1000.	1	1	2
33.069	247.	2	0	0
34.670	48.	0	2	1
36.672	1.	1	2	0
36.998	1.	2	1	0
38.561	1.	1	2	1
38.873	15.	3	1	1
38.879	4.	1	0	3
40.350	58.	0	2	2
40.750	73.	2	0	2
42.344	25.	1	1	3
43.813	4.	1	2	2
44.094	3.	2	1	2
47.111	230.	2	2	0
47.299	134.	0	0	4
48.583	26.	0	2	3
48.665	45.	2	2	1
51.608	2.	1	2	3
51.857	4.	2	1	3
52.017	0.	3	0	1
52.752	0.	1	3	0
53.122	9.	2	2	2
53.250	17.	1	1	4
53.404	10.	3	3	0
54.187	67.	1	3	1
54.826	10.	3	1	1
58.345	120.	1	3	2
58.619	85.	0	2	4
58.923	95.	2	0	4
58.954	191.	3	1	2
60.030	16.	2	2	3
61.068	1.	2	3	0
61.299	0.	1	2	4
61.439	1.	3	2	0
61.521	0.	2	1	4
62.377	1.	2	3	1
62.743	1.	3	2	1
62.829	1.	1	0	5
62.967	1.	3	0	3
64.898	33.	1	3	3
65.336	3.	1	1	5
65.471	9.	3	1	3
66.214	0.	2	3	2
66.569	0.	3	2	2
68.270	17.	0	4	0
68.977	109.	2	2	4
69.386	29.	4	0	0
69.505	19.	0	4	1
70.141	4.	0	2	5
70.747	1.	1	4	0
71.778	1.	4	1	0
71.963	0.	1	4	1
72.377	2.	2	3	3
72.590	1.	1	2	5
72.718	0.	3	2	3
72.794	2.	2	1	5
72.987	3.	4	1	1
73.155	0.	0	4	2
73.535	1.	1	3	4
73.663	1.	3	3	0
73.985	4.	0	0	6
74.077	8.	3	1	4

<http://www.icsd.iqfr.csic.es/pattern.php> 12/21/2007





## Apéndice IX- Análisis mediante Microscopía Electrónica de Transmisión

### • A.IX. Método de Preparación de muestras.

#### Planar-View

Como se ha comentado con anterioridad el tipo de muestra Planar-View, es un tipo de muestra en el que estamos interesados en ver la microestructura del material mirándolo a través suyo de forma perpendicular al plano de adhesión capa/substrato. Por ello debemos de reducir el grosor del material lo máximo posible y seguidamente bombardearlo iónicamente oblicuamente, para conseguir la máxima difusión elástica de electrones una vez los visualicemos usando el TEM. Todo ello de forma adecuada para asegurarnos que al perforarlo, los bordes dicho agujero, tengan un espesor casi nulo y que el espesor de la muestra al alejarnos de dicho agujero crezca muy levemente de forma que tengamos una gran área de trabajo que podamos visualizar adecuadamente. Pasamos a presentar el proceso de preparación de una forma esquemática en la página siguiente (Figura A.IX.1.).

Utilizamos una sierra circular de filo de diamante para cortar, de forma longitudinal en las direcciones horizontal y transversal, dicha muestra en 9 partes cuadradas distintas de aproximadamente 1,6 mm de costado (Figura A.IX.1. (b) ). Para realizar el corte dispondremos la muestra en un porta muestras de cristal. Uniremos al porta muestras, la muestra utilizando cera en la intercara del porta muestra/muestras. Para ello depositaremos el porta muestras en el calentador con una pequeña porción de cera especial, para la adhesión de muestras de microscopía, encima. Una vez la cera se haya derretido, pondremos con cuidado la muestra encima suyo. Asegurándonos de apretar con las pinzas muy suavemente mientras frotamos la muestra sobre el porta muestras. De forma que el exceso de cera sea expulsado hacia el exterior de la intercara porta muestras/muestra. Consiguiendo así que el grosor de la capa de cera sea lo más homogénea posible y que la muestra este lo más paralela posible a los bordes del porta muestras para conseguir un corte perpendicular.

Cabe notar que para que la capa depositada sufra lo mínimo posible la pondremos de cara al puerta muestras, en contacto con la cera quedando protegida (Figura A.IX.2.). De esta forma sufrirá menor cantidad posible debido al ataque con la sierra y el pulido posterior.

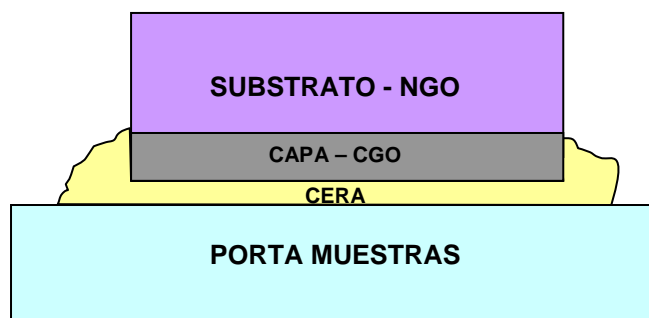


Figura A.IX.2. Colocación de Muestra/ Porta Muestra en Planar-View

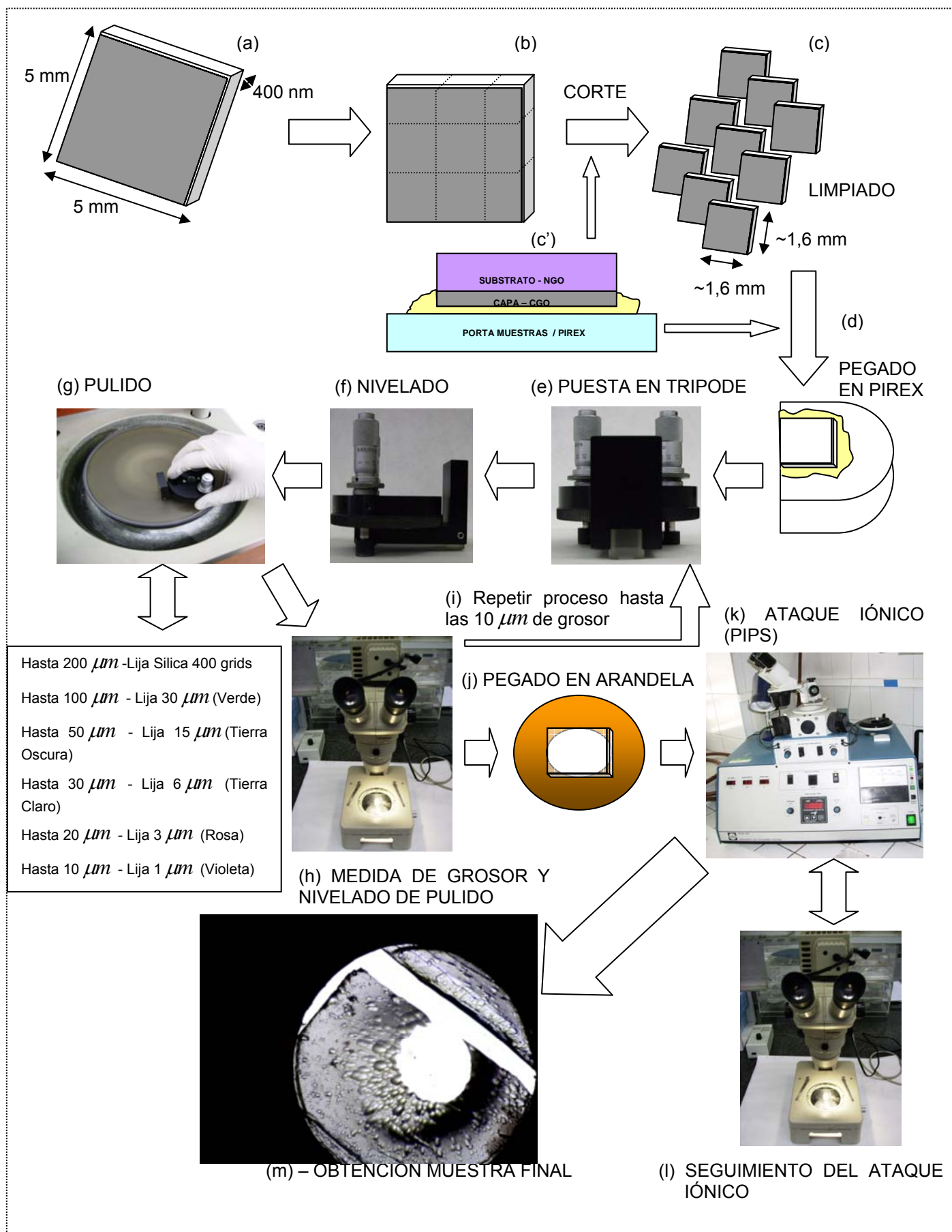
Vamos a colocar la muestra sobre el porta muestras centrándola verticalmente y hacia el extremo horizontalmente, sin llegar a él. De esta forma al colocar el porta muestras en el soporte la muestra debería de estar alineada con la sierra, tratando que la tangente del círculo de la sierra fuera totalmente paralelo a la superficie a cortar. De esta forma se producirán un menor número de rebabas y el corte será mucho más fino. Por otro lado si ponemos la muestra resguardada en el interior de la superficie del porta muestras nos encontramos que estará más protegida contra posibles roturas. También es importante el centrar bien la muestra dado que esto va a facilitar el conseguir un tamaño de los cuadrados de muestra mejor.

La idea es conseguir cortar la muestra, en unos cuadrados de 2,5mm x 2,5mm, de forma que aprovechemos la muestra tanto como podamos respetando un tamaño mínimo que será el que necesitaremos para trabajar adecuadamente. El centro de la muestra, en el caso que se haya conseguido por deposición química, es la parte más valiosa dado que tiene un grosor mucho menor dado que por capilaridad tiende a depositarse más en los bordes de la muestra. Por tanto hay que ser cuidadosa con esta parte de la muestra.

Para que el corte sea adecuado se necesita que la sierra tenga un filo sin dientes (lo dientes provocaran saltos en la muestra, lo que no nos interesa), que este bien alineada para conseguir un corte uniforme que no malmeta la muestra, dando lugar a rotura o grietas, que este lubricada en todo momento, y que la muestra este bien sujeta (para reducir la vibración podemos poner un poco de papel en la pinza que sujeta al puerta muestras) . Todo ello además de poner un ritmo de corte lento (20 rpm a 40 rpm) para no estresar la superficie de la muestra. Si hace-

mos todo esto conseguiremos que el corte sea regular, no dándose rebabas o bien tensión que dieran lugar a grietas, roturas, desprendimientos de la capa respecto al substrato.

Figura A.IX.1. Esquema sobre la preparación de muestras Planar-View:



Las muestras son unos rectángulos de 5mm x 5mm y un grosor de 400 nm (Figura A.IX.1. (a) ). Utilizamos



Figura A.IX.3. Sierra Circular

Haremos en total 4 cortes. Dos longitudinales y dos transversales (figura A.IX.1. (b) ), con mucho cuidado que no se desprenda ningún trozo al cortarse la muestra y de dejar que se corten por completo las muestras antes de retirarlo.

Todo el proceso se lleva a cabo lubricando con etanol el proceso. No utilizamos aceite, agua u otros lubricantes dado que sospechamos que las cerámicas son hidrófobas, y podrían tener reacciones indeseadas al someterlas a agua o lubricantes que tuvieran componentes dañinos.

Conseguir tener una muestra cortada de forma regular, dañando lo mínimo posible la muestra vemos que es determinante para el éxito en los siguientes procesos de pulido.

Seguidamente retiramos la muestra que queremos preparar (pasaremos a referirnos a partir de este punto como muestras, a los trozos en los que hemos partido la muestra) volviendo a calentar el porta muestras mediante la placa calefactora y retirando el trozo de muestra que vayamos a preparar. Cabe decir que mantener los trozos que no usemos adheridos al porta muestra es una forma cómoda de tenerlos protegidos y de transportarlos. Una vez que la cera se haya reblandecido, retiraremos con cuidado la muestra con una pinza (su tamaño actual nos permite el manipularla todavía con pinzas) y las depositaremos durante una hora en un recipiente con etanol para limpiar la muestra de posible suciedad debida al corte o a la misma cera.

Pasada la hora, retiraremos el trozo de muestra del baño de etanol. Lo visualizaremos poniéndolo sobre un porta muestra mediante una lupa óptica, de forma que veamos si ha sufrido algún tipo de rotura, desplazamiento de la capa respecto el substrato o bien alguna grieta. Una vez comprobado esto, pasaremos a pegar la muestra al pirex de una forma análoga a como hemos pegado la muestra al porta muestras. Poniendo especial atención a la cantidad de cera que ponemos que se la menos posible, creando la capa más fina entre el pirex y la muestra. De esta forma podemos hacer una estimación del grosor de dicha capa y tenerlo en cuenta en el momento de ir puliendo la muestra. También es importante dado que en el caso que la capa no fuera homogénea, se nos podría hacer una cuña al realizar el pulido. Una cosa difícilmente detectable a la par que muy peligrosa. También es importante que la muestra quede tan arras del borde recto del pirex como podamos, retirando con cuidado con el escarpelo cualquier tipo de cera en este lugar. Esto es debido a que después miraremos lateralmente la muestra con el microscopio óptico para determinar su grosor y nos interesa que este lo más cercano posible para poder visualizar lo más nítidamente posible el grosor.

Cabe comentar una mejora desarrollada e introducida por una compañera del ICMAB, Patricia Abellán, al pirex para hacer más fácil la adhesión, mirar el grosor, que no se den cuñas, etc. que es poner una pequeña capa de vidrio sobre el pirex pegada con resina. De forma que le da una plataforma a la muestra.

Una vez que tenemos adecuadamente adherida la muestra al pirex, pasamos a ponerlo en el trípode ( figura A.IX.4.).



Figura A.IX.4. Trípode

El trípode es una herramienta que nos permite ir controlando la inclinación de la muestra y el plano de pulido mediante la regulación de dos patas micrométricas las cuales podemos ir regulando para tratar que en todo momento la muestra sea pulida lo más paralela posible a la superficie donde hemos depositado la capa. De no ser así correremos el riesgo que se nos hiciera una cuña y tener una visión torcida de la muestra, no completamente a través de ella al mirarla usando el TEM.

Si pudiéramos considerar que el trípode es nuevo y tiene los tacos de sus patas perfectos, en ese caso se podríamos regular dicho trípode dando un punto cero en función de la altura de los tacos de las patas. Y seguidamente ir viendo la cantidad de muestra que hemos ido puliendo e ir acortando las patas esa misma cantidad igualando constantemente la altura para que no se hiciera cuña.

Por desgracia una vez que empiezas a pulir, las patas aún siendo de teflón, también son pulidas y no de una forma homogénea dado que pulimos sobre una lija que girar circularmente con diferentes velocidades de giro dependiendo de lo próximo del radio al centro de giro de la lija. Por esto, es más útil utilizar un sistema en el cual nosotros mismos vamos buscando que el trípode este nivelado. Para ello es importante tener una superficie plana que sepamos que esta totalmente recta y poner con mucho cuidado el trípode sobre esta superficie. En el caso era una mesa con una superficie de mármol. De forma que poniéndolo sobre la mesa y regulando las patas podamos hacer una estimación visual mediante el ángulo y el reflejo si la muestra está nivelada. Este procedimiento lo repetiremos constantemente para asegurarnos que la muestra está siendo pulida de forma plana y nivelada. Durante la realización de este proyecto se hicieron varios tipos de niveles con burbujas de agua para ayudar a facilitar dicha visualización, como unas calzas para las patas del trípode para prevenir su deterioro.

Como comentábamos, nivelamos el trípode mirándolo lateral y longitudinalmente. Una vez que nos hemos asegurado que esta plano empezamos su pulido. Para ello nos servimos de unos discos de lija y una maquina de pulido circular (figura A.IX.5). Adherimos por capilaridad de los discos de lija a la superficie de nuestra pulidora mojando el disco con un poco de etanol para seguidamente depositar la lámina de lija encima y extraer el etanol que sobra mediante una rásqueta. Por efecto de capilaridad quedara pegada a nuestra lija. Pasaremos nuestra rásqueta hasta que hayamos quitado cualquier tipo de burbuja, para que la superficie de pulido sea lo más plana posible.



Figura A.IX.5. Pulidora Circular

Una vez tengamos la pulidora lista empezaremos a pulir la muestra. Para ello seguiremos un orden de lija con grano más gordo a grano más fino. De forma que empezaremos puliendo a una velocidad de pulido muy grande, dado que los granos de la lija son más grandes y arrancan más material. Y progresivamente al hacerse la muestra más y más fina iremos cambiando a otro tipo de lijas más finas, para de esta forma realizar un pulido más suave que no deje en el material ningún arañazo o en la que corramos riesgo que consuma o rompa la muestra.

Concretamente empezamos usando en un principio para reducir de 400  $\mu\text{m}$  una lija de sílice de 400 a 600 grids. Donde con cuidados realizando formas de “ochos” o la del símbolo “infinito”. Durante esta etapa se pueden crear arañazos o fisuras en el material, de forma que tras las primeras muestras pasamos a realizar esta parte del proceso con la pulidora eléctrica rotatoria utilizando la lija de 30  $\mu\text{m}$  (La diferenciamos dado que es la lija de color verde manzana) a unas 100 r.p.m. hasta llegar a los 100  $\mu\text{m}$ . Tardamos en hacer esto aproximadamente 20 minutos. Al ir puliendo con la pulidora rotatoria vamos cambiando el eje de pulido en 90° de la muestra para que esta no sufra complicaciones debido a que la velocidad y dirección de giro dependen del radio respecto al eje central del disco rotatorio. Durante todo el proceso rociamos la lija con etanol para limpiar la muestra y la lija, y para que sirva de lubricante.

Cada 10 minutos aproximadamente, pararemos de pulir para comprobar mediante la lupa óptica que nuestra superficie no está siendo dañada, comprobaremos el grosor y que no se hayan formado cuñas. Seguidamente volveremos a nivelar la muestra utilizando las patas micrométricas del trípode. Corrigiendo cualquier tipo de cuña que se pudiera hacer dado. Así hasta llegar a los 100  $\mu\text{m}$ .

Para calcular el grosor utilizaremos una guía en nuestra lupa donde cada separación de una regla sobre impresa a la imagen que tenemos son 20  $\mu\text{m}$  de forma que tendremos un error de +/- 20  $\mu\text{m}$  y siempre tendremos en cuenta que tenemos una capa de cera de por lo menos 10  $\mu\text{m}$  y hasta 20  $\mu\text{m}$  (más de 20  $\mu\text{m}$  es inaceptable para realizar el pulido). Cabe decir que en un principio llegaba a tardar hasta 10 minutos realizando las comprobaciones anteriores para finalmente no tardar más de 3 minutos.

Una vez alcanzados los 100  $\mu\text{m}$  cambiamos de lija, a la de 15  $\mu\text{m}$  (la cual tiene un color Tierra Oscuro). Pulimos utilizando esta lija hasta 50  $\mu\text{m}$ , usando una velocidad de giro de la pulidora de 100 r.p.m. son aproximadamente de 30 a 40 minutos. Así mismo cada 5 minutos hacemos las comprobaciones de la superficie, grosor y nivelado. Haremos estas comprobaciones a lo largo de todo el proceso de pulido

Cabe decir que cuanto más fina es la lija que usemos el ritmo de pulido bajara dándose tiempos de pulido más largos.

Llegados a los 50  $\mu\text{m}$  pasamos a usar la lija de 6  $\mu\text{m}$  (Color tierra claro), hasta llegar los 30  $\mu\text{m}$ . Este proceso tarda aproximadamente de 40 a 60 minutos. En este punto la cera que tenemos en los costados de la muestra empiezan a ser un problema para visualizarla, por lo que con mucho cuidado usando un escarpelo retiraremos la cera sobrante para poder asegurarnos tanto transversal como longitudinalmente que la muestra no forma una cuña. Para ello mediremos el grosor respecto ambos extremos de la muestra según sea nuestra vista lateral o longitudinal, siempre deberían de tener un grosor análogo. Si no es así, se esta dando un principio de cuña. También debemos de ser cuidadosos dado que en este punto la muestra es manifiestamente transparente y eso hace difícil tanto su visualización (problemas al enfocar los bordes) y también vemos la cera de la intercara. Lo cual nos puede llevar a pensar que tenemos roturas o grietas sin ser cierto. También debemos de tener especial cuidado al irnos fijando en las esquinas de la muestra dado que debido al pulido son dañadas fácilmente y puede ser el punto de comienzo de una fractura en la muestra.

Llegados a los 30  $\mu\text{m}$  pasamos a usar la lija de 3  $\mu\text{m}$ , hasta llegar a los 20  $\mu\text{m}$ . Esta etapa empieza a ser crítica por lo que ponemos especial cuidado en hacer dichas comprobaciones de grosor, nivelado e integridad de la muestra. En este proceso se puede llegar a tardar de 1 a 2 horas.

Llegados a los 20  $\mu\text{m}$  cambiamos de lija, pasamos a usar una lija de 1  $\mu\text{m}$  (violeta oscuro), para llegar finalmente a los 10  $\mu\text{m}$ . Este punto es crítico dado que aunque tengamos muy poca velocidad de pulido, al ser tan fina la muestra cualquier golpe puede dar lugar a que se rompa o que acabe totalmente pulida. Aquí también influye mucho si hemos hecho una estimación adecuada de la cera que hemos puesto. En las primeras muestras la capa que solía poner era demasiado grande, lo que daba lugar a perder una muestra tratándola de adelgazarla y consumirla entera por considerar un grosor de cera la mitad del que teníamos.

Una vez llegados a los 10  $\mu\text{m}$ . Calentamos ligeramente la muestra y la dejamos en un baño de etanol para separarla de la cera. El calentar la muestra es debido a que esto permite acelerar el proceso de limpieza de la cera. De todas formas se recomienda, dejar la pieza en un baño de etanol en un lugar seguro durante 24 horas. De esta forma nos aseguramos que el etanol se come por completo la cera que adhiere la muestra, dejando únicamente pequeños residuos. Este punto también es crítico dado que nuestra capa es tan fina que no sabemos diferenciar

que lado es el del sustrato y cual el de la capa. Si alguien manipulara la muestra o el baño de etanol que le hacemos podría desprenderse, rompiéndose o bien perdiendo la referencia de que lado es la capa y cual el sustrato. Si esto pasara, al realizar el ataque iónico nos encontraríamos que habría un 50% que el ataque barriese la capa depositada si ponemos esa cara hacia los haces de iones.

Una vez que tenemos la muestra lista la extraemos con sumo cuidado del baño de etanol, y la ponemos sobre la placa calentadora para acabar de fundir cualquier cantidad de cera que quedase. Nos disponemos así pues al anillado de dicha muestra. Tenemos que poner especial cuidado en manipular la muestra dado que tiene un grosor que la hace no manipulable usando pinzas. Para su transporte y manipulación utilizaremos un succionador, que sostendrá la muestra succionándola.

Pasamos a preparar el anillado para ello existen bastantes métodos, dependiendo del pulso y habilidad. Básicamente se trata en poner pegamento en los extremos de una anilla de cobre con un agujero de 1 mm de radio en su centro para pegar lo más centrada posible la muestra.

Probados los sistemas existentes, el que mejor resultados le ha dado al escritor de este escrito es el de pegar directamente la arandela sobre la muestra cuando esta muestra esta todavía adherida al pirex de forma que tenemos seguridad para aguantar la muestra y en saber que capa tenemos además de no tener que manipular en demasía la muestra con los riesgos que ello conlleva. Por otro lado, tiene la desventaja de que dejaremos nuestra capa sin la protección de la anilla y en el momento de pegarla en el soporte para introducirla en la maquina de ataque iónico (PIPS) tendremos que adherir de forma análoga nuestra cara al soporte de la forma que hemos adherido la muestra al pirex, lo que da lugar a tensiones debidas a la cera que pueden llevar a la fractura de la muestra. Además tenemos la arandela de cobre sobre la muestra, de forma que un haz de iones mal centrado y calibrado, puede arrancar muchas partículas de cobre ensuciando la muestra. Está es una solución de mínimos dependiendo del pulso y pericia del operario, que puede dar buenos resultados. Por tanto ponemos la anilla sobre la muestra todavía adherida al pirex, pero y habiéndose dado el baño de etanol. Para la adhesión utilizamos una resina epoxi, que reacciona polimerizando al darle calor. Por lo que tenemos un intervalo de uno o dos minutos antes que la adhesión sea total para jugar con la anilla. La centramos como mejor nos interese tratando de coger en su parte central la parte más interesante para ser analizada y que en sus bordes tenga suficiente contacto como para no soltarse o romperse.

Seguidamente se le deja haciendo un tratamiento térmico durante 24 horas sobre un teflón, avisando que no se debe tocar. O bien 60 minutos en una mufla a 300 grados.

Mirando con la lupa óptica utilizamos un trozo de celulosa empapado en acetona para limpiar la muestra finalmente, con muchísimo cuidado, de algo de pegamento o suciedad que pueda haber caído encima de la muestra. También se puede usar una limpieza de plasma de la muestra, lo que recomendamos encarecidamente. Tras lo cual ya tenemos la muestra lista para ser perforada mediante ataque iónico.



## **Cross-Section**

El método de preparación Cross-Section es mucho más laborioso y complicado que el sistema Planar-View. Esto es debido a que tenemos muchos más pasos que en la creación de una Planar-View aunque comparten muchos puntos en común que no describiremos con tanta rigurosidad para no repetir la misma información.

En primer lugar tomamos la muestra de 5mm por 5mm con 500~400 nm de grosor (Figura A.IX.6. (a) ) y la cortamos en 2 mitades idénticas lonchas de aproximadamente 2,5 mm cada una (Figura A.IX.6. (b) y (c) ) siguiendo la metodología de una Planar-View.

Seguidamente tomamos estos dos trozos y utilizando la misma resina que usamos para el anillado pegaremos ambos trozos como si fuera un sándwich poniendo especial cuidado en que los trozos queden totalmente centrados uno respecto al otro. La cantidad de pegamento debe de ser lo suficiente como para mantener bien ancladas nuestras piezas pero con la dificultad añadida de no podernos pasar de la cantidad que ponemos. Ponemos el "sándwich" dentro de una prensa la cual se encargara de mantener presionadas ambas capas entre si para que quede con un grosor homogéneo de pegamento (el pegamento que sobre será expulsado hacia el exterior). Pasado el tiempo de secado (normalmente se deja 24 horas secándose dado que la prensa tiene componentes plásticos que no aguantarían un tratamiento térmico en la mufla) retiraremos el sándwich de la prensa.

Nos disponemos a cortar el sándwich en 3 partes iguales siguiendo su eje longitudinal (Figura A.IX.6. (d) ). De esta forma obtendremos 3 trozos donde tendremos el substrato en el exterior del corte mientras que en el centro del corte tenemos la capa que queremos estudiar y una fina película de pegamento.

Cabe notar que dada las características de este tipo de muestras de poseer un procedimiento de corte más preciso se podrían extraer de una única muestra más muestras experimentales (quizás 4 o 5 muestras), pero dados los sistemas que tenemos únicamente somos capaces de extraer dicha cantidad de muestras sin exponer la integridad de nuestras muestras resultantes.

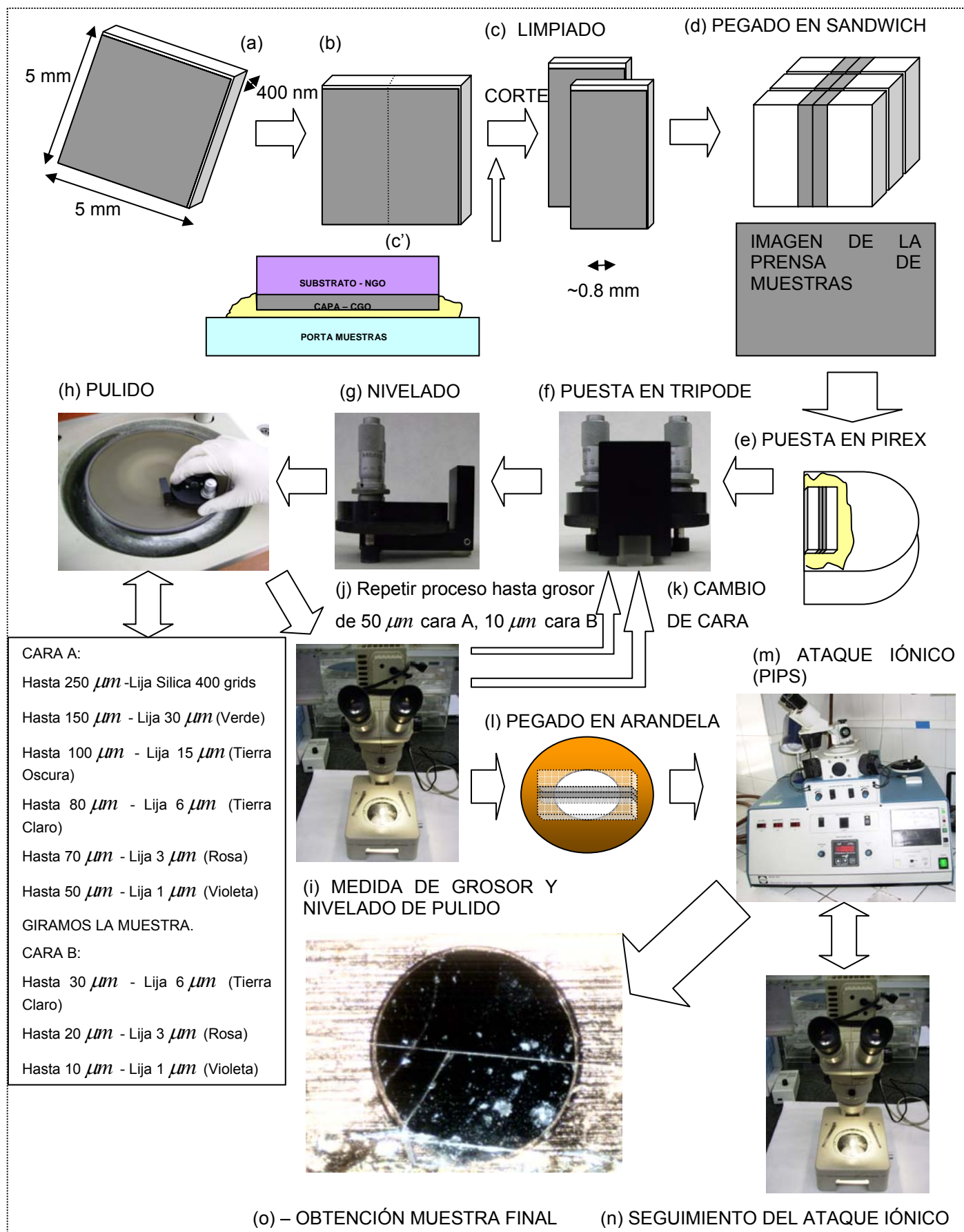
Vamos ahora a pulir dichos trozos. Para ellos seguiremos un procedimiento análogo al que hemos usado para las Planar-Views con la salvedad que vamos a pulir ambas caras dado que nos interesa mirar a través de la muestra.

En primer lugar puliremos la cara A de la muestra con las consideraciones análogas a su visualización, limpiado y cuidado a las hechas en las Planar-view. Hasta 250  $\mu m$  con lija de Sílice 400 grids. Hasta 150  $\mu m$  mediante lija con tamaño de grano de 30  $\mu m$  (Verde). Seguidamente hasta 100  $\mu m$  con lija de 15  $\mu m$  (Tierra Oscura). Después hasta 80  $\mu m$  con la lija de 6  $\mu m$  (Tierra Claro). Continuamos hasta 70  $\mu m$  con la lija 3  $\mu m$  (Rosa). Y por último para esta cara hasta 50  $\mu m$  con la lija 1  $\mu m$  (Violeta). Con este tamaño todavía es posible manipularla con las pinzas (actividad que realizamos con muchísimo cuidado). Despegamos la muestra del pirex usando la placa calefactora. Seguidamente giramos la muestra para pulir la cara B. Pulimos hasta 30  $\mu m$  utilizando la lija 6  $\mu m$  (Tierra Claro). Después hasta 20  $\mu m$  utilizando la lija 3  $\mu m$  (Rosa). Continuamos hasta 10  $\mu m$  con la lija 1  $\mu m$  (Violeta). Ya tendríamos la muestra lista para la puesta en rendija y el ataque iónico.

Cabe decir que estos proceso de pulido es si cabe más delicado todavía dado que no estamos trabajando con un trozo rígido de muestra, sino con dos trozos unidos entre si mediante un pegamento. La muestra no nos sirve si se dobla debido a que se despegan de los bordes, o si simplemente se separan. Esto suele jugar malas pasadas dado que al retirar la muestra puede que ceda separándose. También suele pasar que un trozo de la muestra se fracture, quedando la muestra inservible.

Utilizaríamos un proceso análogo a la Planar-View en lo que se refiere a la puesta en rendija.

Figura A.IX.6. Esquema sobre la preparación de muestras Cross-Section:



## **Puesta en rendija**

Una mención especial a este pasó del proceso dado que como hemos comentado anteriormente es uno de los puntos críticos. Durante el desarrollo de este proyecto se llevo un estudio de cuales son los métodos de puesta en rendija óptimos para un proceso de preparación según un compromiso de habilidades y disposiciones. Se trato de pulir una muestra la cual en un principio ya estaba puesta en la rendija en el caso de una Planar-View, con resultados nefastos. Dado que la muestra se estresaba mucho al llevarse acabo el proceso de pulido, era difícil calcular su grosor y visualizar si se estaba formando cuña. Aunque sin duda era el método más fácil para poner una rendija dado que no existía dudas de en que lado estaba la capa además de ser fácilmente manipulable la muestra. También se estudio el proceso generalizado en el cual nosotros pulimos nuestra Planar-View y seguidamente la retiramos del pirex, controlando en todo momento donde esta nuestra capa para meterla en un baño de etanol. Una vez limpia pegarla en la rendija. Cabe decir que aunque este es el método óptimo y más usado, es también el que conlleva más dificultad, experiencia y riesgo que la muestra “muera”, dado que estamos manipulando una lamina de 10  $\mu m$  de grosor (retirándola del vidrio, moviéndola a un baño de etanol, pegándola en una rendija de cobre, etc.), la cual si por desgracia se cae no podemos saber donde esta su capa. En fin es un método que cuesta mucho tiempo de dominar y hace falta un pulso firme (el cual quién escribe esto carece).

Por tanto se opto por una opción mucho más conservadora como fue la de pegar la arandela de cobre cuando la muestra esta todavía pegada al pirex, lo que la hace fácilmente manipulable aún dado su reducido grosor. Así mismo sirve para darle robustez mecánica, dado que al retirarla del vidrio muchas veces la muestra se rompe.

## **Ataque iónico.**

Otro de los puntos críticos es el del ataque iónico de la muestra. En este punto bombardeamos la muestra con iones para de esta forma ir arrancando de una forma muy suave el material para conseguir agujerearlo. Buscamos agujerear el centro de la muestra para de esta forma tener un borde de grosor prácticamente cero, de forma que seamos capaces de obtener mucha información atravesarlo con electrones. Pero si el agujero es demasiado grande, los bordes son demasiado grandes y no podremos extraer ningún tipo de información. El problema es que al formarse los primeros bordes las cargas quedan atrapadas allí de forma que los iones atacan preferencialmente los bordes, malbaratando la muestra en cuestión de minutos.

Este proceso se lleva a cabo con una maquina llamada PIPS (Precision Ion Polishing System, de la marca GATAN ) (Figura A.IX.7.).



*Figura A.IX. PIPS (Precision Ion Polishing System)*

Este es sin duda la parte más crítica del proceso de preparación dado que el operario apenas influye en ella. Que el haz de iones este bien calibrado, que nuestra máquina este limpia, que el vacío que hay en la cámara de ataque sea bueno, son factores que influyen mucho sobre el resultado final.

Normalmente un proceso de ataque iónico tiene una duración de entre 4 y 16 horas, dependiendo de la robustez de la muestra, el tipo de muestra, del grosor, del ángulo de inclinación con el que atacamos la muestra y la potencia con lo que lo hacemos.

Debemos de retirar la muestra cada hora en la primera parte del proceso para comprobar que la muestra no ha sido agujereada. Una vez que veamos que la muestra esta muy castigada, lo cual podría ser un indicativo de que la formación de un agujero está próximo debemos de visualizar la muestra cada media hora. Para el tipo de muestras que nosotros utilizamos, que son transparentes, la visualización del agujero es un problema dado que es muy difícil verlo con claridad por transmisión y casi imposible verlo directamente por reflexión. Por lo que debemos de retirar la muestra cada vez y revisar la muestra. Lo cual hace el proceso muy tedioso y no te permite hacer nada más.

Por ello estamos desarrollando una cámara integrada que nos permita ver en tiempo real cual es la evolución de perforación de la muestra. Permitiéndonos verlo, tomar imágenes y hacer videos utilizando un ordenador portátil.