Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada



DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA ATOMICA LOCAL DE MATERIALES MEDIANTE EL ANALISIS DE LA ESTRUCTURA FINA ASOCIADA A LAS PERDIDAS DE ENERGIA POR IONIZACION ELECTRONICA

TESIS

DOCTORADO EN CIENCIAS

JOSE ALBERTO DUARTE MOLLER

ENSENADA B.C. MEXICO SEPTIEMBRE DE 1996

TESIS DEFENDIDA POR JOSE ALBERTO DUARTE MOLLER

Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITE

Dr. Leonel Susano Cota Araiza

Director del Comité

Dr

Dr. Leonardo Morales de la Garza Miembro del Comité

Dr. Jesús María Siqueiros Beltrones Miembro del Comité

. Ale

Dr. Donald Homero Galván Martínez

Miembro del Comité

Dr. Roberto Machorro Mejía

Miembro del Comité

Dr. Héctor Alonso Echavarría Heras

Miembro del Comité

Dr. Ernesto Cota Araiza Jefe del Departamento de Física de Materiales

elera Chant

Dra. Ma. Luisa Argote Espinoza Director de Estudios de Posgrado

16 de septiembre de 1996

CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y DE EDUCACION SUPERIOR DE ENSENADA

DIVISION DE FISICA APLICADA

DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA ATOMICA LOCAL DE MATERIALES MEDIANTE EL ANALISIS DE LA ESTRUCTURA FINA ASOCIADA A LAS PERDIDAS DE ENERGIA POR IONIZACION ELECTRONICA

TESIS

que como requisito parcial para la obtención del grado de: DOCTOR EN CIENCIAS presenta:

JOSE ALBERTO DUARTE MOLLER

Ensenada B. C. Septiembre 16 de 1996

RESUMEN de la tesis de JOSE ALBERTO DUARTE MOLLER presentada como requisito parcial para la obtención del grado de DOCTOR EN CIENCIAS con especialidad en FISICA DE MATERIALES. Ensenada B. C. Septiembre 16 de 1996.

DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA ATOMICA LOCAL DE MATERIALES MEDIANTE EL ANALISIS DE LA ESTRUCTURA FINA ASOCIADA A LAS PERDIDAS DE ENERGIA POR IONIZACION ELECTRONICA

Resumen aprobado por el director de tesis

Dr. Leonel S. Cota Araiza Investigador Titular B Instituto de Física UNAM

Se presenta una descripción de la técnica de pérdidas de energía por ionización electrónica para la determinación de la estructura atómica local de materiales, la cual consiste básicamente en el estudio de la estructura fina asociada a las pérdidas de energía por ionización electrónica. Esta técnica es comunmente conocida como EXELFS (Extended Energy Loss Fine Structure).

En este trabajo se han estudiado las distintas estructuras que forma el carbono, a saber: carbón amorfo, grafito altamente orientado, diamante en película delgada y diamante natural. Se analizaron además los sistemas cristalinos PVC (PolyVinylChloride) y PE (PolyEthyleneirradiados con radiación γ .

El objetivo específico de este trabajo son: (a) la posibilidad de realizar experimentos de EXELFS en modo de reflexión en sistemas no convencionales para esta técnica. (b) Se muestra además que los resultados obtenidos para las posiciones atómicas a primeros vecinos están en buen acuerdo con los respectivos valores cristalográficos de cada sistema. (c) Por otra parte se ha logrado obtener exelentes resultados con un manejo mínimo de los datos experimentales. (d) Finalmente, el uso combinado de PEELS y EXELFS ayuda en gran parte a la caracterización de materiales, dado que se demostró que los espectros PEELS alrededor de la transición K del carbono, cada estructura posee un espectro característico conocido como la huella digital de la estructura y con EXELFS es posible predecir la separación interatómica a primeros vecinos pudiendo, en algunos casos, conocer el número de coordinación y así predecir algún tipo de estructura desconocida.

ABSTRACT

We present a descirption of the Extended Electron Energy Loss Fine Structure technique, used in the determination of the local structure of materials, which is based on the fine structure study, associated to the energy loss by electronic ionization.

In this work, have been studied different structures formed by carbon atoms; amorphous carbon, highly oriented pyrolytic graphite (HOPG), diamond thin film and natural diamond. Cystalline systems of PVC (Poly Vynil Chloride) and PE (Poly Ethylene) irradiated with γ radiation, also were analyzed here.

Especific objective of this work were: (a) the posibility to perform EXELFS experiments in the reflection mode, using no conventional systems for this type of experiments, (b) furthermore shows that the results obtained for the atomic positions of the nearest neighbors are in a good agreement with the respective known crystallographic values of each systems., (c) by other hand were posible obtain exellent results without several proccessing of the experimental raw data, (d) finally, the combinated use of PEELS and EXELFS help in the complete characterization of materials. This have been demosnstrated in the PEELS spectra around the ionization carbon K edge, where each structure is known as the finger print of the structure and with EXELFS, is posible obtain the interatomic spacing and in some cases, the coordination number and stablish the structure of a unknown system.

Dr. Leonel S. Cota Araiza Ph. D. advisor

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a mi esposa Judith y a mi pequeña Itzayana, quienes en todo momento estuvieron a mi lado.

AGRADECIMIENTOS

..... al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por su apoyo económico durante mis estudios de posgrado

..... a todo el personal del laboratorio de Ensenada del Instituto de Física de la UNAM, por su amistad incondicional

..... y de manera muy especial al Dr. Leonel Cota Araiza, por su paciencia en la dirección de este trabajo a lo largo de seis años.

CONTENIDO

I. INTRODUCCION	
I. INTRODUCCION	

II. CONCEPTOS BASICOS

II.1. Fundamentos de la espectroscopía de absorción de rayos X	5
II.2. Detalles experimentales de EXAFS	23

III. FUNDAMENTOS DE EXELFS

III.1. Desarrollo histórico de EXELFS	26
III.2. El fenómeno de EXELFS	27
III.3. Detalles experimentales de EXELFS	32
III.4. Método general para el análisis de datos	37

IV. APLICACIONES

IV.1. Detalles experimentales	44
IV.2. Carbón amorfo	46
IV.3. Grafito altamente orientado (HOPG)	54
IV.4. Diamante policristalino	66
IV.5. PVC (Polyvinyl Chloride) Y PE (Polyethylene) IRRADIADOS CON RADIACION γ	85

CONTENIDO (continuación)

V. DISCUSION DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

V.1. Discusión	
V.2. Conclusiones	

VI.	LITERATUTURA	CITADA
-----	--------------	--------

APENDICE I. MODELO DE KRONIG PARA LA MOLECULA	
DIATOMICA	107
ΑΡΕΝDICE Π. ΜΑΤΕΜΑΤΙCAS DE dσ/dΩ	115
APENDICE II. PUBLICACIONES DERIVADAS DE ESTE TRABAJO	
DE INVESTIGACION.	119

LISTA DE FIGURAS

Figura

1

Dominios de energía para los tres procesos de interacción de fotones con la materia, a saber, efecto fotoeléctrico, dispersión Compton y producción de pares.

Espectro típico de absorción de rayos X en donde se muestran las regiones más importantes. La zona antes del umbral de absorción (pre-edge) o estructura de Kronig-Kossel y la región del umbral de absorción o estructura de Kronig. Esta región se extiende algunos cientos de eV y es conocida también como la estructura fina en la absorción de rayos X.

- Espectro de absorción de rayos X para un gas monoatómico (Kr) y para un gas diatómico (Br₂). Nótese las diferencias entre la estructura fina en ambos
 14 espectros
- Efecto a primeros vecinos generado por la interacción de un fotón de rayos
 X en un sistema diatómico (Modelo de Kronig 1932).
- La radiación emitida por los electrones circulando en el acelerador tipo sincrotrón, es colectada por un espejo toroidal y monocromatizadas por un espectrómetro de Bragg. La intensidad incidente es medida por una cámara de iones 1 y la transmitida por un cámara de iones 2. Un flujo típico es de 10¹⁰ fotones/seg/eV en un área de 3 mm².
- Anillo de aceleración de partículas en un acelerador tipo sincrotrón. Aquí se aprecian las componentes más importantes y los sistemas de análisis
 25 implementados para el aprovechamiento de la radiación emitida por los electrones acelerados.

7 Diagrama de energía para los procesos fundamentales de inducción de la estructura fina: EXAFS y EXELFS. 31

(a) Diagrama esquemático de un microscopio Auger de barrido (SAM)
 modelo PHI-595 (Palmberg, et.al.), en donde se disponen los principales
 componentes del sistema y (b) componentes básicos de un espectrómetro
 PEELS GATAN-666.

Página

13

15

Secuencia general para la sustracción del fondo en un espectro de pérdidas de energía de la superficie de grafito altamente orientado (HOPG) tomado 38 a Ep=1500 eV.

9

Función de distribución radial de la superficie de grafito altamente orientado (HOPG) obtenida a partir de la transformada de Fourier del 41 espectro de pérdidas de enregía de la figura 9.

 Método paso a paso para obtener la corrección debida a los cambios de fase, de las posiciones de los picos máximos de la función de distribución
 42 radial

 Comparación de las curvas de cambios de fase obtenidas en este experimento y las calculadas teóricamente mediante cálculos ab-initio (Teo
 B. K. et.al. 1979).

Espectro EELS de carbón amorfo tomado a 2000 eV de energía del haz primario (modo de reflexión) en el modo dN(E)*E/dE. 47

Espectro PEE:LS de carbón amorfo tomado a 200 KeV de energía del haz
 primario (modo de transmisión) en modo sin derivar Note que en ambas
 figuras (13 y14) el pico correspondiente al plasmón se localiza a 23 eV con
 respecto al pico elástico.

Espectro EELS alrededor del umbral de ionización K del carbono en la muestra de carbón amorfo tomado a Ep=1500 eV en modo de reflexión sin derivar pero después de la sustracción del la pendiente de fondo.

Espectro PEELS alrededor del umbral de ionización K del carbono en la muestra de carbón amorfo tomado a Ep=200 KeV eV en modo sin derivar. 50 Aquí se aprecia ligeramente la transición π^* que es característica del carbón amorfo y del grafito.

17 Espectro EELS-Auger de la superficie de carbón amorfo tomado a Ep=500 eV (reflexión) en el modo dN(E)*E/dE. Aquí se aprecian las transiciones π^* y σ^* muy cerca de las transiciones Auger $KV_1V_1(pico A)$ y KV_2V_2 (pico B).

Función de distribución radial (RDF) de la superficie de carbón amorfo correspondiente a la región de pérdidas de energía de la figura 15.

55

Función de distribución radial (RDF) de la muestra de carbón amorfo 19 correspondiente a la región de pérdidas de energía de la figura 16.

56

Espectro EELS en la región de bajas energías para la superficie de grafito altamente orientado en el modo de primera derivada en modo de reflexión tomado a Ep=1500 eV.

- Espectro PEELS en la región de bajas energías para la muestra de grafito altamente orientado, tomado sin derivar en modo de transmisión a Ep=200 60 KeV. Note que el pico del plasmón se localiza en 26 eV.
- Espectro EELS en la región de la estructura fina para la superficie de grafito altamente orientado tomado a Ep=1500 eV en el modo de reflexión 61 sin derivar después de la sustracción de la pendiente de fondo.
- Espectro PEELS en la región de la estructura fina para la muestra de grafito altamente orientado tomado a Ep=200 KeV en el modo de transmisión Note que las transiciones π^* y σ^* aparecen muy bien definidas en este caso.
- Espectro EELS-Auger de la superficie de grafito altamente orientado tomado a Ep=500 eV (reflexión) en el modo dN(E)*E/dE. Aquí se aprecian las transiciones π^* y σ^* muy cerca de las transiciones Auger $KV_1V_1(pico A)$ y KV_2V_2 (pico B).
- Función de distribución radial (RDF) de la superficie de grafito altamente orientado correspondiente a la región de pérdidas de energía de la figura 64 22.
- Función de distribución radial (RDF) de la muestra de grafito altamente orientado correspondiente a la región de pérdidas de energía de la figura 65 23.
- (a) Espectro EELS-Auger de la superficie de grafito HOPG tomados a
 Ep=500 eV en el modo dN(E)/dE usando un amplificador sincronizado en fase (lock-in), (b) región de la estructura fina para el mismo sistema. En este caso las transiciones π* y σ* aparecen bien definidas.

Función de distribución radial obtenida a partir de la transformada de
Fourier del espectro de la figura 27. Estos resultados fueron obtenidos por 68
M. De Crescenzi en 1995.

(a) Espectros Raman de una película de diamante μ c-SiC/x-Si y (b) espectro Raman de diamante natural. 70

 $\begin{array}{l} \text{(a) Espectro Auger de una película de diamante } \mu c-SiC/x-Si y (b) espectro} \\ \text{Auger de carbón amorfo, ambos tomados a Ep=3000 eV.} \end{array}$

 Espectro EELS en la región de bajas energías para la superficie de diamante policristalino tomado a Ep=1500 eV en modo de primera derivada. y (b)
 transmisión en modo dN(E)/dE. En este caso aparecen dos picos importantes: 23 eV y 33 eV respectivamente.

Espectro PEELS en la región de bajas energías de la película de diamante
 policristalino tomado a Ep=200 KeV en modo de transmisión sin derivar.
 En este caso aparecen dos picos importantes: 23 eV y 33 eV
 respectivamente.

Espectro EELS en la región de la estructura fina para la muestra de diamante policristalino en el modo de reflexión (Ep=1500 eV) sin derivar después de la sustracción de la pendiente de fondo.

Espectro PEELS en la región de la estructura fina para la muestra de diamante policristalino en el modo de transmisión (Ep=200 KeV) tomado en forma derivada dN(E)/dE. La ausencia de la transición π^* en el espectro tomado en modo de transmisión es evidente.

- (a) Espectro EELS-Auger de la superficie de diamante policristalino tomados a Ep=500 eV en el modo dN(E)/dE usando un amplificador sincronizado en fase (lock-in), (b) región de la estructura fina para el mismo sistema.
- Función de distribución radial correspondiente al espectro de péridas de energía de la figura 35. Estos resultados fueron obtenidos por M. De Crescenzi en 1995.

Función de distribución radial (RDF) de la superficie de diamante
 policristalino en el modo de reflexión.

77

80

75

38	Función de distribución radial (RDF) de la película de diamante policristalino en el modo de transmisión.	81
39	Comparación de los espectros PEELS de baja energía de los sistemas; (a) diamante natural y (b) diamante policristalino (cross-section), ambos sin derivar y tomados en el modo de transmisión a Ep=200 KeV.	82
40	Comparación de las estructuras alrededor del umbral de ionización K del carbono en los sistemas de (a) diamante natural y diamante policristalino.	83
41	Comparación entre las funciones de distribución radial de los sistemas (a) diamante natural y (b) diamante policristalino.	84
42	Imágenes de alta resolución en las zonas cristalinas de (a) PVC y (b) PE irradiados.	87
43	Región de pérdidas de baja energía para (a) PVC irradiado y (b) PE irradiado en las zonas cristalinas. Note que ambos plasmones se encuentran localizados a la misma energía.	88
44	Región de pérdidas de energía alrededor del umbral de ionización K del carbono para los sistemas (a) PVC y (b) PE irradiados. Nótese la ausencia de la transición π^* .	89
45	Funciones de distribución radial para los sistemas cristalinos (a) PVC y (b) PE irradiados.	90
46	Espectros PEELS alrededor de umbral de ionización K del carbono de los sistemas (a) carbón amorfo, (b) grafito HOPG y (c) diamante policristalino.	92
47	Espectros EELS alrededor de umbral de ionización K del carbono de los sistemas (a) carbón amorfo, (b) grafito HOPG y (c) diamante policristalino. En este caso Ep=1500 eV.	94
48	Funciones de distribución radial de los sistemas (a) carbón amorfo, (b) grafito HOPG y (c) diamante policristalino tomados en modo de reflexión.	95
49	Funciones de distribución radial de los sistemas (a) carbón amorfo, (b) grafito HOPG y (c) diamante policristalino en modo de transmisión.	98

Comparación de los espectros de pérdidas de baja energía entre (a) carbón 50 amorfo, (b) grafito altamente orientado, (c) diamante natural, (d) película 100 de diamante policristalino, (e) PVC irradiado y (f) PE irradiado.

- Comparación de los espectros de pérdidas de energía alrededor del umbral de ionización K del carbono entre (a) carbón amorfo, (b) grafito altamente orientado, (c) diamante natural, (d) película de diamante policristalino, (e) PVC irradiado y (f) PE irradiado.
- Funciones de distribución radial para los distintos sistemas (a) carbón
 amorfo, (b) grafito altamente orientado, (c) diamante natural, (d) película
 de diamante policristalino, (e) PVC irradiado y (f) PE irradiado.

LISTA DE TABLAS

Tabla

Página

- Valores numéricos para las posiciones atómicas de los primeros vecinos 54 de carbón amorfo. Los valores obtenidos por otros grupos usando EXELFS en modo de reflexión fueron sacados de la referencia siguiente: Comelli G. et al., 1988. En cuanto a los valores cristalográficos conocidos para carbón amorfo, éstos fueron sacados de la referencia Guiula G. et al., 1990.
- 2 Valores numéricos para las posiciones atómicas de los primeros vecinos 58 de la muestra de grafito altamente orientado. Los valores obtenidos por otros grupos usando EXELFS fueron sacados de la referencia siguiente: Stern E. A. et al., 1975. Para el caso de los valores cristalográficos conocidos para este sistema, éstos fueron extraídos de *Atlas of Crystal Types for Intermetallic Phases*, Daams J., et al., 1991.
- 3 Valores numéricos para las posiciones C-C en la película de diamante 72 policristalino. Los valores correspondientes obtenidos por otros grupos fueron extraídos de Yikegaki T., et al., 1990, y los correspondientes a los valores cristalográficos conocidos fueron sacados de *Introduction to Solid State Physics*, Charles Kittel, 1988.
- 4 Comparación entre los resultados obtenidos para las distancias C-C de: 85 película de diamante policristalino y diamante natural, con respecto a los valores cristalográficos conocidos para la estructura de diamante.
- 5 Valores numéricos de las posiciones atómicas a primeros vecinos en las 86 muestras de PVC y PE irradiados.
- 6 Distancias C-C obtenidas para las tres estructuras formadas por carbono, 96 usando EXELFS en modo de transmisión.
- 7 Distancias C-C obtenidas para las tres estructuras formadas por carbono 97 usando EXELFS en modo de reflexión.

DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA ATOMICA LOCAL DE MATERIALES MEDIANTE EL ANALISIS DE LA ESTRUCTURA FINA ASOCIADA A LAS PERDIDAS DE ENERGIA POR IONIZACION ELECTRONICA

I. INTRODUCCION

Para obtener información detallada acerca de las propiedades electrónicas y estructurales de la materia a escala atómica, es costumbre irradiar la muestra con algún tipo de particulas incidentes (electrones, iones, átomos, moléculas o neutrones) o simplemente utilizando fotones. La materia responde a esta excitación emitiendo partículas de la misma naturaleza cuyo análisis da origen a varias espectroscopías tales como: espectroscopía de electrones Auger (AES), espectroscopía de fotoemisión de rayos X, difracción de electrones lentos (LEED), y otras (Earl G. y J. Kiippers, 1985). En particular, el uso de electrones de baja energía ($100 \le Ep \le 3000 \text{ eV}$) en geometría de reflexión ha contribuido en gran manera en el conocimiento de una amplia serie de parámetros superficiales a escala atómica debido a la alta sensibilidad de la superficie a los electrones.

Por sus características físicas, la espectroscopía de electrones Auger (AES) (Weissmann R. y K. Muller, Surf. Sci. Rep. 1.(1981) 251) y la difracción de electrones lentos (LEED) (Pendry J. B., 1974) se aplican al estudio de las propiedades fisicoquímicas y las propiedades cristalográficas de superficies limpias, mientras que la fotoemisión refleja la densidad electrónica de los estados ocupados por abajo y por arriba (fotoemisión inversa) del nivel de Fermi (Earl G. y J. Kippers, 1985).

Definir el arreglo atómico de una celda unitaria resulta una tarea difícil, debido a que requiere un sofisticado modelaje y cálculos complejos, como es el caso de experimentos de la difracción de electrones lentos (LEED) (Chambers S. A, 1992). La situación para sistemas aperiódicos es similarmente compleja y algunas técnicas como microscopía electrónica de efecto túnel (STM) ofrece una excelente alternativa ya que con esta técnica se obtienen mapas de la densidad electrónica de la superficie y de esta forma se puede obtener, comparando con algún cálculo en base a un modelo, la estructura local.

Sin embargo, en recientes avances en esta dirección, se ha encontrado que el utilizar indirectamente electrones excitados de niveles internos de los átomos como una sonda para la investigación de las propiedades electrónicas y estructurales de materiales, ha dado excelentes resultados en las últimas 2 décadas. Se han realizado experimentos de esta naturaleza empleando como fuente de excitación primaria, rayos X y actualmente con electrones de baja y alta energía $(0.5 \le \text{Ep} \le 200 \text{ KeV})$.

Una de las técnicas más importantes que ha demostrado ser eficiente y confiable para la determinación de una gran número de parámetros estructurales de superficies sólidas ha sido sin duda la espectroscopía de estructura fina en las pérdidas de energía por ionización electrónica, conocida actualmente como EXELFS (del inglés *Extended Energy Loss Fine Structure*). Esta técnica tiene la gran ventaja de que puede realizarse en casi cualquier labotatorio de ciencia de superficies en donde exista algún espectrómetro que posea un analizador de espejo cilíndrico (CMA) como los que poseen los espectrómetros Auger o de fotoemisión de rayos X y analizadores de tipo hemisférico o de campo retardado (*Retarding Field Analyze*r; RFA) como los que poseen las cámaras de difracción de electrones lentos.

En este trabajo se presenta la introducción a EXELFS como una técnica estructural enfocada al estudio de algunos sitemas sólidos. Los experimentos de EXELFS que aquí se discuten fueron realizados a bajas energías en el modo convencional de reflexión en un microscopio Auger de barrido con anlizador de espejo cilíndrico, y a altas energías (Ep=200 KeV) en un microscopio de transmisión de electrones, equipado con un espectrómetro de electrones cuyo sistema de detección es relativamente diferente a los usados convencionalmente para este tipo de experimentos, pero que ofrece una excelente alternativa para el estudio de los parámetros estructurales de superficies sólidas. En la sección III se explica con más detenimiento el funcionamiento y la aplicación de este instrumento. Este trabajo puede desglozarse de la manera siguiente: En la sección II se da una descripción breve de la espectroscopía de absorción de rayos X; EXAFS, (del inglés Extended X-ray Absorption Fine Structure), la cual nace a principios de los 70's y cuyo estudio y entendimiento del proceso físico en que se basa esta técnica, dió origen a lo que ahora se conoce como EXELFS, y que toma fuerza a principios de los 80's estableciéndose como una prometedora técnica alternativa a

EXAFS para el análisis estructural de superficies sólidas. En este apartado se dan los fundamentos teóricos y experimentales de EXAFS técnica que forman en buena parte los fundamentos de EXELFS. En la tercera sección se entra de lleno al fenómeno de EXELFS presentando las bases teóricas y experimentales del mismo, y se mencionan las formas recomendadas para realizar experimentos de buena calidad. En la sección IV, se presentan algunas aplicaciones de esta técnica en diferentes formas de carbón en donde se puede apreciar la versatilidad de la técnica así como la simplicidad en el manejo de los datos experimentales. Finalmente en la sección V se presentan la discusión de resultados y las conclusiones finales de este trabajo.

II. CONCEPTOS BASICOS

II.1. Fundamentos de la espectroscopía de absorción de rayos X. (EXAFS) El orden microscópico local juega un importante papel en las propiedades estructurales de sistemas complejos tales como las proteínas, la actividad de catalizadores, la quimisorción de moléculas sobre superficies sólidas y propiedades electrónicas de materiales amorfos. Por este motivo, uno de los primeros avances en esta dirección se enfoca a la determinación de la estructura atómica local, lo cual lleva al entendimiento cuantitativo de las propiedades de estos sistemas. Se entiende por estructura atómica local, a la distribución radial de los átomos constituyentes del sólido con respecto a un dispersor, a radios no mayores de 0.4 nm. El interés ha ido creciendo desde el estudio de sistemas periódicos simples como los cristales, hasta los sistemas no periódicos que requieren de nuevos métodos experimentales que ayuden a cumplir con éxito los objetivos planteados.

Actualmente la radiación de sincrotrón se ha convertido en una importante herramienta científica para el estudio de la materia en todas sus formas. Aunque existen un buen número de fuentes de este tipo de radiación en todo el mundo, siguen siendo aún pocas para las necesidades actuales de la investigación. La radiación continua emitida en este tipo de fuentes es muchos órdenes de magnitud más intensa que la que uno podría esperar de un muy buen tubo de rayos X. Este tipo de radiación es emitida cuando partículas cargadas se mueven a muy altas velocidades (relativistas) en una trayectoria curva bajo un campo magnético. En un acelerador de partículas de este tipo, electrones o positrones viajan a velocidades cercanas a la velocidad de la luz en una cámara al vacío con un radio promedio de 100 metros. Cuando estas partículas colisionan, se crean nuevas partículas elementales. Fué precisamente el estudio de la física de las partículas elementales el objetivo de la construcción de aceleradores de este tipo. Sin embargo, dado que las partículas cargadas van cambiando constantemente la dirección de su movimiento, se genera como consecuencia de ello, radiación en todo el espectro electromagnético en dirección tangencial al movimiento de las partículas. En este sentido, es posible separar y enfocar el tipo de radiación requerida. Actualmente se han podido seleccionar haces de rayos X cuya intensidad es hasta 7 órdenes de magnitud mayor que los obtenidos en tubos convencionales de rayos X.

La espectroscopía de absorción de rayos X usando radiación de sincrotrón es hoy en día una poderosa herramienta en la investigación de la estructura local de una gran variedad de sistemas. En un experimento de este tipo aparecen esencialmente dos regiones de interés: la de alta energía que se conoce como la estructura de Kronig que provee información acerca de la estructura local, y la región de baja energía conocida como la estructura de Kossel, de la cual puede obtenerse información sobre el estado electrónico del material. La estructura de Kronig es sin duda la más importante debido a la estrecha relación que tiene con le estructura local del sistema en estudio

6

con un excelente grado de confiabilidad. El alcance de esta técnica conocida como EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) es muy amplio ya que se han podido estudiar las propiedades estructurales de sistemas ordenados y periódicos como cristales, hasta sistemas tan complejos como las proteínas, suspensiones coloidales y otros más (Teo B. K. y D. C. Joy, 1980). Esta espectroscopía tiene su fundamento en el estudio y la interpretación física de las oscilaciones que aparecen alrededor del umbral de absorción de rayos X en su paso a través de un material como función de la energía del fotón incidente. A estas oscilaciones, mismas que se extienden a unos cientos de eV a partir del umbral de absorción se les conoce como la estructura fina en la absorción y es característica de cada material en estudio. Este fenómeno aunque ya conocido desde hace casi medio siglo por Kronig en 1932 (Kronig R. de L., 1932) no había podido interpretarse de manera satisfactoria. No fue sino hasta hace un par de décadas (Stern E. A., 1974) en que aparece una formulación teórica, que aunque de corto alcance, tuvo una excelente correspondencia con el experimento. Se dice que la teoría es de corto alcance ya que sólo se consideran efectos a primeros vecinos. La estructura fina (Extended Fine Structure) fue definida como una modificación del estado final de un fotoelectrón retrodispersado por el propio arreglo atómico del sistema. Posteriormente se demostró por vez primera la evidencia experimental de que la estructura fina posee información del arreglo atómico del material con el cual interactúa el haz de fotones (Stern E. A. 1974). De esta forma se confirma en gran parte la teoría de corto alcance propuesta por Kronig en 1932 basada en el modelo

de la molécula diatómica.

La importancia del análisis de materiales por medio de EXAFS, radica en que es posible analizar regiones muy localizadas y más pequeñas en dimensión que las que se analizan por métodos convencionales de difracción. Esta técnica se ha extendido más allá del análisis de las propiedades estructurales del bulto, ya que ha sido posible analizar superficies usando el modo de reflexión. Esta técnica es conocida hoy en día como SEXAFS (16) (Surface-EXAFS) (Lee P. A. et. al., 1981). El proceso físico lo podemos presentar de la siguiente forma: En un experimento convencional de rayos X, la absorción, normalmente expresada por el coeficiente μ , puede determinarse midiendo la atenuación progresiva de los rayos X al pasar por el material. Dicha atenuación puede generarse de cualquiera de las tres formas más comunes; efecto fotoeléctrico, dispersión Compton o producción de pares (Feldman L. C.y J. W. Mayer 1986). Cada uno de estos procesos tiende a dominar en alguna región específica del espectro de energía del fotón incidente tal y como se muestra en la figura 1. En el efecto Compton, los rayos X son dispersados por un electrón. La radiación consiste de dos componentes, una de longitud de onda igual a la incidente y otra en una longitud de onda mayor que la original (energía menor). El problema es tratado generalmente como una colisión elástica entre un fotón con momento $\frac{h}{\lambda}$ y un electrón estacionario con energía en reposo m_0c^2 . Después de la dispersión a un ángulo θ , la longitud de onda del fotón cambia a valores más grandes por una cantidad $\Delta \lambda = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \theta)$ donde $\frac{h}{m_0c} = 0.00243$ nm y que se conoce como longitud de onda Compton de los



Figura 1. Dominios de los tres procesos de interacción de fotones con la materia, a saber, efecto fotoeléctrico, dispersión Compton y producción de pares.

Si la energía del fotón es mayor que $2m_oc^2 = 1.02$ MeV, el fotón puede aniquilarse con la creación de un par electrón positrón. A este proceso se le conoce como producción de pares. La dispersión Compton y producción de pares tienden a dominar en una región dada de la energía del fotón tal y como se mostró en la figura 1. La contribución dominante en la atenuación de los fotones que penetran en un material es el efecto fotoeléctrico. Este es entonces un régimen el cual es de primordial importancia para los procesos atómicos en el análisis de materiales. La fuerte dependencia en la energía del coeficiente de absorción, se sigue de la dependencia de la sección transversal para la absorción fotoeléctrica. En el umbral de absorción K, los fotones expulsan electrones de la capa K. En este sentido, a longitudes de onda menores que la del umbral K $(E > K_{edge})$, la absorción es dominada por el proceso fotoeléctrico donde $\hbar \omega \ge E(k)$.

Para rayos X y rayos γ de baja energía, como es el caso de EXAFS, la absorción fotoeléctrica tiene una contribución dominante en la atenuación del fotón que penetra en el materia. En este caso la intensidad del rayos X transmitido a través del material con respecto a una intensidad incidente posee una relación exponencial en la atenuación dada por la relación de Larmor de la siguiente forma.

$$I = I_0 e^{-\mu x} \tag{1}$$

en donde x representa el espesor del material

Al incidir un fotón de rayos X de energía E en cualquiera de los átomos del material, existe la probabilidad de una transición electrónica, debido a que el fotón puede ser absorbido por alguno de los electrones ligados al átomo, cediendo así la energía suficiente para que éste pase a ocupar un nivel más energético o simplemente lo abandone. Tomando en cuenta a los electrones como partículas cuánticas y a los rayos X como un campo eléctrico clásico, el cálculo semiclásico para la probabilidad de transición depende, según la regla de oro de Fermi (Landau L. D. y E. M. Lifchitz, 1977), de los estados inicial y final del electrón que participa en el proceso.

$$\mu = 4N_0 \pi^2 e^2 \frac{\omega}{c} \left| \langle f | \mathbf{r} | i \rangle \right|^2 \tag{2}$$

En donde el estado final f es el del fotoelectrón expulsado del átomo, que puede representarse como una onda esférica saliente originada por el fotón absorbido. Si el átomo que absorbe al fotón está rodeado por otros más, la onda del fotoelectrón saliente será retrodispersada por dichos átomos, produciendo así una onda asociada al electrón que reincide sobre los átomos vecinos. El estado final es entonces la suma de las ondas entrantes y salientes sobre los átomos que participan en el proceso. El hecho de que existan ondas entrantes y salientes, origina un proceso de interferencia que es el causante principal de la variación sinusoidal en el espectro de absorción. Lo anterior se esquematiza en la figura 2.

Cuando ocurre la absorción, se incrementa abruptamente el valor del coeficiente de absorción formando un hombro que sobresale varios órdenes de magnitud en la intensidad del espectro. A la energía característica de este borde se conoce como umbral de absorción. Para átomos aislados, el coeficiente de absorción decrece monótonamente como función de la energía del fotón incidente más allá del umbral de absorción. Para átomos formando moléculas o embebidos en una fase condensada, como sería el caso de un gas monoatómico a muy baja temperatura, la variación de dicho coeficiente, a energías próximas al umbral, manifiesta pequeñas oscilaciones que llegan a extenderse hasta 600 eV a partir de dicho umbral. A estas oscilaciones se les conoce como la estructura fina en la absorción de rayos X. En la figura 3 se presentan los espectros de absorción para Kr y Br₂ mostrando lo anteriormente expuesto.

Cuando un fotón con energía $\hbar\omega$ incide sobre un átomo, tal que puede remover un electrón de alguno de los niveles electrónicos le proporciona una energía cinética $\hbar\omega - E_{amarre}$. El electrón o los electrones removidos (expulsados) mediante este proceso pueden representarse como ondas esféricas que salen del átomo excitado (figura 4) de la siguiente forma:

$$\psi = \frac{\psi_o e^{ikr}}{r} \tag{3}$$



Figura 2. Espectro típico de absorción de rayos X en donde se muestran las regiones ms importantes. La zona antes del umbral de absorción (pre-edge) o estructura de Kronig-Kossel y la región del umbral de absorción o estructura de Kronig. Esta región se extiende algunos cientos de eV y es conocida también como la estructura fina en la absorción de rayos X.



Figura 3. Espectro de absorción de rayos X para un gas monoatómico (Kr) y para un gas diatómico (Br_2). Nótese las diferencias entre la estructura fina en ambos espectros.

14



Figura 4. Efecto a primeros vecinos generado por la interacción de un fotón de rayos X en un sistema diatómico (Modelo de Kronig 1932).

cuyo número de onda será

$$k = \frac{p}{\hbar} = \sqrt{\frac{2m\left(\hbar\omega - E_{amarre}\right)}{\hbar^2}} \tag{4}$$

Cuando la onda saliente del átomo i llega al átomo j situado a una distancia R_j , ésta puede ser retrodispersada 180° modificando su función de onda a

$$\psi_j = \frac{\psi_o F e^{ikR_j + \phi_j}}{R_i} \tag{5}$$

donde F es el factor de dispersión atómica y ϕ_j es un cambio de fase. Cuando la onda proveniente del átomo i llega al átomo j, su amplitud será

$$\psi_{ij} = \frac{e^{ikR_j + \phi_i}}{R_j} \cdot \frac{\psi_o F e^{ikR_j + \phi_j}}{R_j} \tag{6}$$

que no es más que la onda del fotoelectrón salente del átomo i que es retrodispersada con amplitud F del átomo vecino produciendo de esta manera una onda electrónica

que reincide sobre el propio átomo i, para que después de ésta retrodispersión, interfiera linealmente con la función de onda ψ_o dando origen a una función de onda total Ψ_T dada por:

$$\psi_o + \psi_{ij} = \psi_o + \left[\frac{e^{ikR_j + \phi_i}}{R_j} \cdot \frac{\psi_o F e^{ikR_j + \phi_j}}{R_j}\right] \tag{7}$$

$$\Psi_T = \psi_o + \psi_o \frac{F e^{2ikR_j + \phi_i + \phi_j}}{R_j^2} \tag{8}$$

$$\Psi_T = \psi_o \left[1 + \frac{F e^{2ikR_j + \phi_i + \phi_j}}{R_j^2} \right] \tag{9}$$

Esta interferencia entre ondas que entran y salen es la causante principal de la variación del coeficiente de absorción de rayos X. Desarrollando la exponencial y haciendo $I = \Psi_T^* \Psi_T$ se obtiene finalmente la intensidad dada por

$$I = \psi_o^* \psi_o \left[1 + \frac{F}{R_j^2} sen \left[2kRj + \Phi_j(k) \right] \right] + \frac{F^2}{R_j^4}$$
(10)

donde $\Phi_j(k) = \phi_i + \phi_j + \frac{\pi}{2}$ son los cambios de fase de la onda del fotoelectrón en su recorrido de *i* a *j*. Considerando que existen *N* átomos a una misma distancia R_j , es conveniente introducir el concepto de esfera de coordinación para tener finalmente

$$I = \psi_o^* \psi_o \left[1 + \sum_j \frac{N_j F}{R_j^2} \operatorname{sen} \left[2kRj + \Phi_j(k) \right] \right]$$
(11)

donde se ha despreciado el término proporcional a $\frac{F^2}{R_j^4}$ debido a que resulta despreciable por su proporcionalidad inversa a R_j^4 .

Precisamente, el segundo sumando de la expresión para la intensidad de los fotones transmitidos es el que domina a la parte oscilatoria del espectro de absorción y es comúnmente representado por la función

$$\chi(k) \propto \sum_{j} \frac{N_{j}F}{R_{j}^{2}} sen \left[2kRj + \Phi_{j}(k)\right]$$
(12)

y es conocida como la ecuación de la estructura fina en la absorción ó ecuación de EXAFS. Esta ecuación es similar a la obtenida por Kronig en 1932. Existen términos adicionales al considerarse las vibraciones térmicas de los átomos y las pérdidas de energía por colisiones que sufren los electrones en su paso entre los átomos. Este factor de pérdida de energía es usualmente una cantidad representada por un término exponencial decreciente $e^{\frac{-2R_j}{\lambda}}$, donde λ es el camino libre medio del electrón, entre colisiones inelásticas.

En 1975 (Stern Edward A. et. al., 1975) se obtuvo por derivación rigurosa una expresión para la función $\chi(k)$ la cual tiene la forma

$$\chi(k) = \frac{m}{4\pi h^2 k} \sum_j \frac{N_j F}{R_j^2} e^{\frac{-2R_j}{\lambda}} Q_j(k) \operatorname{sen}\left[2kR_j + \Delta\Phi_j(k)\right]$$
(13)

donde $\Delta \Phi_j(k)$ son los cambios de fase totales y $Q_j(k)$ es un término representativo del desorden del sistema. Propusieron además que tomando la transformada de Fourier de los datos experimentales era posible obtener información de la estructura local del sistema. Lo podemos visualizar si realizamos la transformada de Fourier óptica del tipo

$$F(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} \chi(k) k^n e^{-2ikr} e^{-i\Lambda\Phi} dk$$
(14)

e introduciendo la forma explícita de $\chi(k)$ la integral toma la forma

$$F(r) = \frac{m}{4\pi h^2 \sqrt{2\pi}} e^{\frac{-2R_j}{\lambda}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} FQ_j(k) sen \left[2kR_j + \Delta\Phi\right] k^{n-1} e^{-2ikr} e^{-i\Lambda\Phi} dk \qquad (15)$$

Transformando la función seno a exponencial y reacomodando términos, la integral queda finalmente como:

$$F(r) = \frac{m}{8\pi h^2 \sqrt{2\pi}} e^{\frac{-2R_j}{\lambda}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} FQ_j(k) k^{n-1} \left[e^{2ik[R_j-r]} - e^{-2ik[R_j+r] + 2\Delta\Phi} \right] dk$$
(16)

en donde vemos que la segunda exponencial es una función rápidamente oscilante cerca del cero en todo el intervalo de integración y no provee una contribución coherente a la integral. La primera exponencial oscila también rápidamente en todo el intervalo de integración excepto cuando r es muy cercano a R_j . Por lo tanto, los picos obtenidos en la función de distribución radial (RDF), F(r), de la transformada de Fourier óptica corresponden al espaciamiento interatómico. Los otros términos de la integral son funciones que varían suavemente con k y no afectan a las posiciones de los picos.

Posteriormente se le da una forma compacta a la transformada de Fourier incluyendo algunos términos adicionales. La transformada de Fourier queda representada simplemente como:

$$F(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} \chi(k) k^{\mu} \omega(k) e^{-2ikr} dk$$
(17)

en donde $\chi(k)$ son los datos obtenidos en el experimento de absorción, $\omega(k)$ es una función ventana que en general puede ser una Gaussiana y que su producto con k^{μ} forman un factor de peso incluído para evitar cualquier problema de divergencia en la
integral y F(r) es la función de distribución radial correspondiente a la función $\chi(k)$ característica del sistema.

De la posición del pico, la amplitud y la anchura de las gaussianas, es posible obtener el tipo de átomo absorbedor o dispersor, número de coordinación, distribución atómica con respecto al absorbedor, estado de orden del sistema, y algunas propiedades más relacionadas con vibraciones de la red.

Con respecto a los cambios de fase, mediante algunas estimaciones obtenidas usando el método Ab-initio (Teo B. K. y P. A. Lee, 1979) se mostró que para muchos elementos, los cambios de fase sufridos por la onda fotoelectrónica son aproximadamente lineales en el vector k de la forma siguiente:

$$\Delta \Phi_i(k) = -\alpha_i k + \beta_i \tag{18}$$

donde $\Delta \Phi_j(k)$ es el cambio de fase de la ecuación 9 con α y β constantes. Por lo tanto, introduciendo este cambio de fase a la ecuaciónde EXAFS se obtiene lo siguiente:

$$sen \left[2kR_j + 2(-\alpha_j k + \beta_j)\right]$$

$$sen \left[2kR_j - 2\alpha_j k + 2\beta_j\right]$$

$$sen \left[2k(R_j - \alpha_j) + 2\beta_j\right]$$
(19)

donde se aprecia que el término dependiente en k cambia la frecuencia de la onda senoidal de R_j a $R_j - \alpha_j$. En la transformada de Fourier esto tiene el efecto de cambiar todas las posiciones de los máximos de los picos máximos a partir del origen por una cantidad α_j . En materiales cristalinos en donde la distancia R_j es conocida, la transformada de Fourier sirve para evaluar α

Experimentalmente los cambios de fase pueden calcularse usando la relación

$$\Delta \Phi = \tan^{-1} \frac{Re \{TIF\}}{Im \{TIF\}} - 2kR_j \tag{20}$$

donde $Re \{TIF\}$ representa la parte real de la transformada inversa de Fourier y $Im \{TIF\}$ la correspondiente parte imaginaria.Para el caso de germanio (Ge) y óxido de germanio (GeO) se observó que los cambios de fase son ligeramente diferentes. Se encontró que los cambios de fase tienen la propiedad de ser independientes del tipo de átomo que rodea al dispersor en una estructura covalente. Observaciones preliminares de compuestos covalentes que contienen germanio confirman lo anterior. Los cambios de fase para el fotoelectrón excitado de un átomo de germanio y dispersado por uno de los vecinos del mismo, tienen la forma de la ecuación 20 con $\alpha = 0.26 \pm 0.03$ para la primera capa de coordinación donde los efectos de dispersión múltiple son despreciables. Con estos experimentos se formuló la siguiente hipótesis:

La contribución a los cambios de fase para un átomo dado es la misma, independientemente de los átomos circundantes (Stern, E. A. et. al., 1975).

II.2. Detalles experimentales de EXAFS

En los años 30's los experimentos de absorción de rayos X eran realizados en tubos convencionales de rayos X de baja potencia, espectrómetros de Bragg y películas delgadas como detectores. Por tal motivo se realizaron muy pocas mediciones en los siguientes 20 años. No fué sino hasta la década de los 60's, en que las fuentes convencionales fueron reemplazadas por fuentes de radiación de tipo sincrotrón. A partir de entonces comienza el estudio de diversos tipos de sistemas dada la versatilidad de este nuevo tipo de fuentes de radiación. En la figura 5 se muestra la disposición del equipo para un experimento de absorción de rayos X usando radiación de sincrotrón. Los elementos más importantes son: un espejo condensador, un cristal monocromador y un par de cámaras de iones para la medición de la intensidad de los fotones incidentes y transmitidos. El cristal monocromador selecciona una banda de radiación a partir del espectro electromagnético completo producido por el haz de electrones acelerados. La energía de los fotones puede ser controlada variando el ángulo de reflexión de Bragg en el monocromador. De esta manera se obtiene un haz de fotones monoenergéticos controlado. Las energías típicas para el haz de electrones o positrones son del orden de 10^{12} eV, de tal manera que es posible generar rayos X en un amplio intervalo de energías, lo que permite excitar hasta los niveles más internos de un átomo, así, EXAFS no presenta restricción alguna en cuanto al elemento a estudiar. En la figura 6 se aparece el equipo utilizado para un experimento de EXAFS.



Figura 5. La radiación emitida por los electrones circulando en el acelerador tipo sincrotrón, es colectada por un espejo toroidal y monocromatizadas por un espectrómetro de Bragg. La intensidad incidente es medida por una cámara de iones 1 y la transmitida por un cámara de iones 2. Un flujo típico es de 10^{17} y 10^{19} fotones/seg/eV en un área de 3 mm² en sincrotrones de la tercera generación.

24



Figura 6. Anillo de aceleración de partículas en un acelerador tipo sincrotrón. Aquí se aprecian las componentes más importantes y los sistemas de análisis implementados para el aprovechamiento de la radiación emitida por los electrones acelerados.

III. FUNDAMENTOS DE EXELFS

III.1. Desarrollo histórico de EXELFS

La espectroscopía de estructura fina en las pérdidas de energía por ionización electrónica EXELFS, es una técnica que ha sido utilizada con éxito en los últimos 10 años en la investigación del medio atómico local de un gran número de sistemas sólidos. EXELFS (EXtended Energy Loss Fine Strcture) tiene sus inicios alrededor de 1974 cuando Ritsko, Schnattery y Gibbons (Ritsko J. J.et. al. 1974) mostraron la posibilidad de obtener señales tipo EXAFS inducidas por la excitación de una película delgada con electrones de 100 KeV en un miroscopio convencional de transmisión de electrones.. Posteriormente en 1981, De Crescenzi y su grupo (De Crescenzi M. 1981) realizaron mediciones alrededor de los umbrales de ionización K y L de un gran número de superficies sólidas utilizando como fuente de excitación, electrones de baja energía (Ep =1 KeV a 3 KeV). Este grupo pudo determinar con éxito algunos parámetros estructurales importantes tales como el número de coordinación, la distancia a primeros vecinos, tipo de átomo dispersor y los cambios de fase debidos a los procesos de retrodispersión, usando exactamente el mismo formalismo desarrollado para EXAFS por Sayers y Stern en 1974. Actualmente existen un gran número de trabajos enfocados a mostrar la confiabilidad de los resultados obtenidos con EXELFS y dar así la

pauta para que en un futuro cercano sea una técnica bien establecida para el análisis de la estructura atómica local de materiales.

Es importante dejar claro, que EXELFS no es una técnica tan precisa como EXAFS, ni mucho menos tiene un campo de acción tan amplio debido al reducido intervalo de energía explorado. Pero por otro lado EXELFS se presenta como una técnica prometedora debido a la facilidad con que pueden realizarse los experimentos en, comparacíon con EXAFS. Actualmente es bien conocida esta gran ventaja debido a que los experimentos de EXELFS son realizables en equipos convencionales de análisis de superficies tales como espectrómetros Auger, XPS o en cámaras de LEED y no en fuentes de tipo sincrotrón como es el caso de EXAFS..

Con el fin de dar un seguimiento lógico a la exposición, se presenta una breve descripción del proceso fundamental de EXAFS, así como de sus principales aplicaciones.

III.2. El fenómeno de EXELFS

Dentro del campo de la inducción de la estructura fiona por electrones (Electron Induced Fine Structure, EIFS), existen algunas técnicas más aparte de EXELFS, como lo son por ejemplo SEELFS (Surface Electron Energy Loss Fine Structure), EAPFS (Extended Appearence Potential Fine Structure), AMEFS (Auger Monitored Extended Fine Structure) y recientemente EXFAS (Extended Auger Fine Structure), (De Crescenzi, M. 1995). Todas y cada una de ellas posee una característica que la hace diferente a las demás, sin embargo pueden realizarse en el mismo equipo experimental y obtener información similar. La teoría que sustenta al fenómeno de EIFS, aunque parecida a la de EXAFS, tiene sus complicaciones debido a que el problema se traduce a un problema de interacción de muchos cuerpos, por este motivo se hacen algunas aproximaciones con el fin de dar una explicación satisfactoria al fenómeno.

El fenómeno de inducir la estructura fina por electrones es muy similar a generarla por rayos X. El objetivo principal es el de provocar una perturbación similar a la producida en EXAFS. La teoría de EXELFS se fundamenta en el estudio en la estructura fina asociada a las pérdidas de energía por ionización electrónica. Es bien conocido que, cuando un haz de electrones interacciona con uno o más átomos, los electrones del haz se dispersan inelásticamente cediendo así parte de su energía debido a procesos tales como excitación de plasmones, transiciones interbanda, dispersión múltiple o simplemente a la ionización de un nivel electrónico interno. En nuestro caso, la energía del haz de electrones oscila alrededor de 1 a 2 KeV y nos enfocaremos al proceso de pérdidas de energía por ionización de alguno de los niveles electrónicos del átomo que compone al sistema en estudio. La teoría en torno a este fenómeno no es fácil de comprender ya que como se mencionó antes, es un problema de muchos cuerpos, el cual sin embargo, puede resolverse usando la siguiente aproximación. Si la energía del haz de electrones es mucho mayor que la energía de ionización del nivel electrónico $E_{incidente} \gg E_{ionización}$ entonces la colisión entre dos electrones puede representarse como una transición electrónica del electrón dispersado desde un estado

inicial a un estado final, ambos en el contínuo. Esta aproximación es conocida como la aproximación de Born (Landau L. D. y E. M. Lifchitz, 1977). En este caso, la sección eficaz para la dispersión inelástica de dos electrones como una función de la energía E y momento transferido q está dada por..

$$\frac{d^2\sigma(E,q)}{dEdq} = 8\pi \left(\frac{e^2}{hv}\right)^2 \frac{1}{q^3} \left| \left\langle \psi_n \left| \sum_a e^{iq \cdot r_a} \right| \psi_0 \right\rangle \right|^2 \delta\left(E_n - E_0 + \Delta E\right)$$
(21)

donde $q = |\mathbf{q}|$ es la magnitud del momento transferido. Haciendo una expansión en serie del término exponencial tendremos que

$$e^{iq \cdot r_a} = 1 - iq \cdot r_a + \frac{(q \cdot r_a)^2}{2} + \dots$$
 (22)

En el caso en que $q \cdot r_a \ll 1$, donde r_a es el radio de alguno de los orbitales internos (0.001 nm), podemos dejar únicamente el primer término de menor potencia que sea diferente de cero en q y despreciar todos los demás términos de orden superior. Quedándonos sólo con el término dipolar, resulta que

$$\frac{d^2\sigma(E,q)}{dEdq} = 8\pi \left(\frac{e^2}{hv}\right)^2 \frac{1}{q} \left| \langle \psi_n \left| \epsilon_q \cdot r_a \right| \psi_0 \rangle \right|^2 \delta\left(E_n - E_0 + \Delta E\right)$$
(23)

Esta ecuación es muy similar a la ecuación de EXAFS, en donde la dirección de polarización de los rayos X ha sido reemplazada por por la dirección del momento

transferido en la interacción. Una manera de visualizar el proceso se presenta en el diagrama de energías de la figura 7, en donde se puede apreciar la diferencia esencial entre el proceso de excitación de un átomo por rayos X y por electrones. En el caso de EXAFS, un fotón de energía $h\nu$ excita a un electrón de energía de amarre E_{amarre} a un estado de energía $E_{fotón}$ cerca de la energía de Fermi E_f . De la conservación de la energía tenemos que

$$E_{foton} = h\nu - E_{amarre} \tag{24}$$

Ahora, para el caso de EXELFS el electrón incidente excita a un electrón ligado hasta un estado con energía E_e cerca del nivel de Fermi. El electrón incidente es dispersado inelásticamente y sufrirá una pérdida de energía $E_{perdida}$. Nuevamente por conservación de la energía

$$E_{perdida} = E_e + E_{amarre}$$

$$E_e = E_{incidente} - E_{amarre} - E_{dispersada} \tag{25}$$

Sin embargo, al igual que en EXAFS, la ecuación general que nos describe el proceso es complicada, pero reducible en forma cualitativa a una expresión más simple dada por la siguiente expresión.



Figura 7. Diagrama de energía para los procesos fundamentales de inducción de la estructura fina: EXAFS y EXELFS.

$$\chi(E) = N(E) = \frac{\sigma(E) - \sigma_0(E)}{\sigma_0(E)}$$
(26)

donde $\sigma_0(E)$ es la sección transversal de dispersión en el umbral de ionización y corresponde a la sección transversal de dispersión inelástica en las pérdidas por ionización como función de la energía incidente

III.3. Detalles experimentales de EXELFS.

Se han realizado con éxito muchos experimentos relacionados con EXELFS en sistemas de ultra-alto vacío (UHV) usados convencionalmente para análisis de superficies. Entre estos instrumentos se encuentran los espectrómetros de electrones Auger, espectrómetros para el análisis químico por absorción de rayos X (ESCA o XPS) y en cámaras de difracción de electrones lentos (LEED). El común denominador de todos estos instrumentos es el que todos ellos cuentan con una fuente de electrones de baja energía (1 a 10 KeV) y un analizador de electrones dispersados. En el caso de espectrómetros Auger y ESCA, el analizador de electrones es de espejo cilíndrico (CMA) de paso simple o paso doble y un analizador hemisférico de campo retardado (RFA) para la cámara de difracción de electrones lentos (LEED). La geometría entre el analizador y el cañón de electrones depende fuertemente del tipo de analizador utilizado. La geometría más común es aquella en la que el cañón de electrones es coaxial al analizador, lo que permite tener un mayor número de grados de libertad para el movimiento de la muestra en experimentos a ángulo razante con respecto a la superficie.

Los experimentos de EXELFS reportados en la literatura (De Crescenzi M, 1995), destacan equipos de UHV con analizador de electrones tipo CMA con cañón de electrones coaxial y con una resolución en energía $\frac{\Delta E}{E} = 0.3 \%$ ó $\frac{\Delta E}{E} = 0.5 \%$. El modo de adquisición de datos es realizado con la ayuda de una amplificador sincronizado en fase (lock-in) usando modulaciones de 5 Vpp a 10 Vpp con la finalidad de obtener una señal intensa en las vecindades de los umbrales de ionización de importancia. En algunos casos es posible obtener resolución en energía $\frac{\Delta E}{E} = 0.1 \%$ usando modulaciones de 0.5 Vpp a 1 Vpp en sistemas cuyos umbrales de ionización son relativamente intensos y bien definidos. Con frecuencia, la energía del haz incidente utilizada es de 1 KeV a 3 KeV y la corriente correspondiente es de décimas de microamperes. En la figura 8 se presenta un esquema típico del arreglo geométrico para un experimento EXELFS en una cámara de UHV con analizador tipo CMA y cañón de electrones coaxial .

Convencionalmente los espectros de EXELFS se han colectado en el modo de primera o segunda derivada del número de electrones N(E) con lal finalidad de obtener señales mucho más intensas y con mejor razón señal ruido.Usualmente la diferenciación se hace electrónicamente por la superposición de una pequeña señal A. C. en la señal de salida del cilindro del analizador y detectando sincronizadamente la señal en fase del multiplicador de electrones con un amplificador lock-in. En este esquema, una modulación $\Delta V = k sen \omega t$ es superpuesta a la rampa de voltaje del analizador tal que la corriente de los electrones colectados I(V) es modulada por $I(V + \Delta V)$ que puede ser escrita como un expansión en serie de Taylor como

$$I(V + ksen\omega t) = I_0 + I'ksen\omega t + k^2 \frac{sen^2\omega t}{2!}I'' + \dots$$
(27)

en donde los términos primados representan las derivadas con respecto a V. Incluyendo todos los términos en las expansión se obtiene

$$I = I_0 + \left[kI' + \frac{k^3}{8}I''\right]sen\omega t - \left[\frac{k^2}{4}I''' + \frac{k^4}{48}I''\right]\cos 2\omega t$$
(28)

donde I_0 contiene el término no dependiente del tiempo.

Es de esperarse que en muchos de los casos, la superposición de señales Auger sea inevitable, debido a que el espectro de pérdidas de energía es medido con respecto al pico de dispersión elástica. Por esta razón y dado a que las energías del haz de electrones que se utilizan para el análisis son de unos cuantos miles de eV, el intervalo comprendido entre el pico elástico y de la estructura fina comúnmente se traslapan. Para evitar ésto, se desarrolló un método (Matsuka H. y K. Hirokawa. 1985) que consiste en aplicar una pequeña modulación en el voltaje del haz primario y la señal es detectada en fase con esta modulación. De esta manera cualquier proceso de emisión tal como Auger, emisión de electrones secundarios y fondo inelástico es completamente eliminada. Con este método se extiende el intervalo de energía cinética investigado por EXELFS, lo cual es fundamental en aquellos casos cuando existen muchas transiciones Auger alrededor de los umbrales de ionización.

Con el desarrollo de novedosos espectrómetros de electrones diseñados especialmente para pérdidas de energía, EXELFS ha tomado un nuevo curso en el análisis y procesado de datos como en el campo de aplicación el cual se extiende ahora más que en sus inicios a principios de los 80's. En particular, el uso de microscopios de transmisión de electrones equipado con un espectrómetro de pérdidas de energía ofrece la alternativa de poder obtener información aún más localizada que en un espectrómetro convencional con la ventaja adicional de que el ruido y el fondo electrónico es prácticamente eliminado. Sin duda alguna, el tipo de espectrómetro más utilizado (y que hay pocos en el mundo) son los de adquisición paralela conocidos como espectrómetros PEELS (Parallel Electron Energy Loss Spectrometer). En este tipo de sistemas, el haz de electrones que atraviesa a la muestra es enfocado a un prisma magnético cuya función es la de separar a los electrones en un "arcoiris" de energía mediante un detector constituído básicamente de cuadrupolos en arreglo paralelo (Disko M. M., 1991). Con este arreglo, se logra obtener una ganancia superior en el conteo de los electrones que llegan al detector. En la figura 8b se muestra el esquema representativo de un espectrómetro de pérdidas de energía electrónica, PEELS, utilizado para realizar los experimentos aquí descritos.

35



Figura 8. (a) Diagrama esquemático de un microscopio Auger de barrido (SAM) modelo PHI-595 (Palmberg, et.al.), en donde se disponen los principales componentes del sistema y (b) diagrama representativo de un espectrómetro PEELS utilizado para realizar experimentos de pérdidas de energía electrónica y EXELFS.

III.4. Método general para el análisis e interpretación de datos.

El método general para la obtención de la función de distribución radial es un método estándar desarrollado para EXAFS, en donde los únicos avances han sido en los algoritmos numéricos para realizar el procesado de lo datos. Este método se puede puntualizar como sigue:

(a) Sustracción preliminar del fondo. Este es sin duda el punto medular del problema debido a que todos los espectros tanto de absorción como de pérdidas de energía son colectados de tal manera que la señal aparece montada sobre una curva de fondo que eventualmente genera problemas de divergencia dentro de la integral de Fourier. La forma de extraer la señal pura del espectro ha sido un problema interesante que ha ido desde complicados métodos numéricos, hasta los más sencillos. En general, el algoritmo a seguir es el siguiente (ver por ejemplo la tesis doctoral de Idzerda I. Ulrich, 1986, Universidad de Maryland, U. S. A.). Primeramente se ajusta un polinomio de grado N al espectro, tratando de que se ajuste lo mejor posible a la envolvente del mismo. Posteriormente se realiza la sustracción del polinomio por el método más apropiado para el problema el cual puede ser simplemente la sustracción aritmética de las dos funciones, espectro y polinomio. En la figura 10 se presenta la secuencia de la sustracción de la señal de fondo para de un espectro de pérdidas de energía de una superficie de grafito altamente orientado. Este es sin duda el método

más eficiente para extraer la señal de interés dado que la ionización K es relativamente mucho mayor que el nivel de ruido.



Figura 9. Secuencia general para la sustracción del fondo en un espectro de pérdidas de energía de la superficie de grafito altamente orientado (HOPG) tomado a Ep=1500 eV.

(b) Transformar los datos experimentales del espacio de las energías al espacio k mediante la relación (27) donde E_0 es la energía del umbral de ionización del átomo (Egerton , 1993) y E es la energía del fotón o del electrón incidente.

(c) Aislar la estructura fina. La estructura fina se encuentra localizada en un intervalo entre 200 eV y 300 eV con respecto a un punto de referencia. Este punto de referencia es precisamente la región hasta donde se extiende la conocida estructura de Kossel o conocida también como la estructura cercana al umbral de ionización (Near-Edge structure) aproximadamente 30 o 60 eV por arriba del umbral de ionización. En esta región se encuentra contenida información acerca del enlace químico y algunas propiedades electrónicas del material.

(d) Determinación de la Función de distribución radial. Aplicar la relación de transformación de Fourier a los datos experimentales después de la sustracción del la pendiente de fondo.

(e) Aislar cada uno de los picos máximos de la función de distribución radial en el intervalo en angtroms en donde el pico sea lo más simétrico posible (la anchura no debe ser mayor de 1.5 angstroms).

(f) Realizar la transformada de Fourier inversa para cada uno de los intervalos correspondientes a cada pico máximo.

(g) Calcular los cambios de fase mediante la relación 18. para determinar la corrección en angstroms de la posición de los máximos de los picos relevantes.

$$\Delta R = \frac{\pi}{2(K_{\max} - K_{\min})} \tag{29}$$

relación que para muchos casos en donde el intervalo en K es alrededor de 0.2 a 1.0 nm⁻¹,que es precisamente el límite en donde la aproximación dipolar es válida $(K \cdot \mathbf{r} \ll \mathbf{1}), \Delta R^{\sim} 0.02$ nm. Este valor para ΔR en muchos casos es muy aproximado a la corrección por cambios de fase. Por lo tanto, el valor obtenido para la posición de los picos máximos en la función de distribución radial estará dado por:

$$R = R_{calculada} + R_{cambio \ de \ fase} + \Delta R \tag{30}$$

pero que en muchos casos puede dejarse como

$$R = R_{calculada} + \Delta R \tag{31}$$

En la figura 11 se presenta la secuencia paso a paso del procesado de los datos experimentales de EXELFS para la obtención de la distribución radial a primeros vecinos.



Figura 10. Función de distribución radial de la superficie de grafito altamente orientado (HOPG) obtenida a partir de la transformada de Fourier del espectro de pérdidas de energía de la figura 9.







Figura 12. Comparación de las curvas de cambios de fase obtenidas en este experimento y las calculadas teóricamente mediante cálculos ab-initio (Teo B. K. et.al. 1979).

IV. APLICACIONES

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para tres distintas estructuras formadas por el carbono: carbón amorfo, grafito altamente orientado (HOPG) y una película de diamante policristalino crecida mediante la técnica de depósito de vapor químico por filamento caliente (HF.CVD) (Hirata G. A. et. al. 1993). Los resultados obtenidos se comparan con los valores ya determinados para estos sistemas mediante otras técnicas y con los resultados obtenidos por otros grupos usando EXELFS.

IV.1. Detalles experimentales.

Los experimentos fueron realizados en los dos modos tradicionales de experimentación con la finalidad de comprobar los resultados obtenidos en cada uno de los experimentos. Para este caso, los experimentos de pérdidas de energía en el modo de reflexión, conocido tambiín como Surface Electron Energy Loss Fine Structure (SEELFS) (De Crescenzi M. et. al. 1987), fueron tomados a temperatura ambiente en una cámara comercial de ultra-alto vacío UHV, a una presión base de 2×10^{-10} Torr. El equipo utilizado fue un microscopio Auger de barrido PERKIN ELMER PHI-595 con analizador de espejo cilíndrico (CMA) y un cañón de electrones coaxial que puede operar a energías de 1 KeV hasta 10 KeV. Los espectros de pérdidas de energía fueron tomados de una superficie limpia de grafito altamente orientado en dirección (0001), de

la superficie de carbón amorfo y de la superficie limpia de una película delgada de diamante policristalino crecida mediante la ténica de depósito de vapor químico por filamento caliente (HF-CVD) (Hirata G. A., et. al. 1993). Los datos fueron colectados en el modo estandar de espectroscopía Auger N(E)*E en un intervalo de 350 eV a partir del umbral de ionización K del carbono que corresponde a una pérdida de 283.8 eV medida con respecto al pico elástico. Los experimentos se realizaron a 1500 eV de energía del haz incidente y una corriente constante de 1.5 μ A. El tiempo promedio de adquisición de datos fue de 120 minutos en cada experimento y la resolución en energía fue de $\frac{\Delta E}{E} = 0.1\%$.

Por otra parte los experimentos de EXELFS en el modo de transmisión fueron realizados en un microscopio de transmisión de electrones de alta resolución HRTEM JEOL-2010 equipado con un espectrómetro de pérdidas de energía PEELS GATAN-666. La energía del haz primario usada en todos los experimentos fue de 200 KeV y el tiempo promedio de adquisición de datos para en cada experimento fue de 5 minutos. Al igual que en los experimentos en el modo de reflexión, el intervalo de la estructura fina fue de 350 eV a partir del umbral de ionización K del carbono para los tres diferentes sistemas. El procedimiento para obtener la información de la estructura local alrededor de cada uno de los átomos de carbono a partir de la parte oscilatoria de los datos experimentales de pérdidas de energía fue el método estándar de análisis de datos desarrollado para EXAFS (Stern Edward A. et. al. 1975).

IV.2. Carbón amorfo

En este experimento se utilizó una muestra de carbón amorfo comercial con una pureza del 99.99 % de una área superficial aproximada de 1 cm² para su análisis EXELFS en modo de reflexión y una rejilla de carbón amorfo utilizada como portamuestras en microscopio de transmisión de electrones para EXELFS en modo de transmisión.

Como primer paso en el experimento, se realizaron mediciones de pérdidas de energía alrededor de la región de plasmones con la finalidad de verificar si en verdad la región analizada correspondía a carbón amorfo. Es conocido que el carbón amorfo tiene un plasmón localizado a 23 eV con respecto al pico de dispersión elástica (Larie P. G. y J. M. Wilson, 1977). En la figura 13 y 14 se muestran los espectros EELS de carbón amorfo tomados en modo de reflexión y transmisión respectivamente. De estas figuras se puede apreciar que la pérdida de energía correspondiente al plasmón se localiza en 23 eV, lo que indica que la región es efectivamente carbón amorfo.

Como segundo paso, se analiza la región correspondiente al umbral de ionización K $(1s^2)$ del carbón localizado a 283.8 eV con respecto al pico de dispersión elástica. Se observa que en la figura 15 no son apreciables las dos transiciones más importantes del carbono. Estas transiciones son las $\pi^* y \sigma^*$ las cuales aparecen definidas en la figura 16 que son las correspondientes a EXELFS en modo de trasmisión. Dichas transiciones son importantes debido a que representan las características y naturaleza del enlace



Figura 13. Espectro EELS de carbón amorfo tomado a 2000 eV de energía del haz primario (modo de reflexión) en el modo dN(E)*E/dE.



Figura 14. Espectro PEELS de carbón amorfo tomado a 200 KeV de energía del haz primario (modo de transmisión) en modo sin derivar. Note que en ambas figuras (13 y14) el pico correspondiente al plasmón se localiza a 23 eV con respecto al pico elástico.



Figura 15. Espectro EELS alrededor del umbral de ionización K del carbono en la muestra de carbón amorfo tomado a Ep=1500 eV en modo de reflexión sin derivar pero después de la sustracción del la pendiente de fondo.



Figura 16. Espectro PEELS alrededor del umbral de ionización K del carbono en la muestra de carbón amorfo tomado a Ep=200 KeV eV en modo sin derivar. Aquí se aprecia ligeramente la transición π^* que es característica del carbón amorfo y del grafito.

50

químico en el material. Sin embargo, con el fin de obtener estas transiciones de una manera confiable, seguimos un procedimiento sugerido por M. De Crescenzi en 1995 que consiste en realizar las mediciones a energías por debajo de los valores convencionales para este tipo de experimentación, en este caso $E_p = 500 eV$. El límite mínimo de energía se seleccionó al considerar que la transición Auger KVV del carbono se localiza a 273 eV con respecto al cero de energía cinética (228 eV de pérdidas de energía). En este intervalo de 228 eV hasta 283.8 eV de pérdidas de energía (216.2 eV hasta 273 eV con respecto al cero de energía cinética), el pico Auger del carbono aparece casi traslapado con las correspondientes transiciones π^* y σ^* . Sin embargo no fue posible obtener estas importantes caracterísiticas por el método convencional de adquisición de datos vía un contador de pulsos que posee el instrumento utilizado en este experimento. Por este motivo se recurrió a la instalación de un amplificador sincronizado en fase (lock-in) con la finalidad de obtener los espectros en primera derivada del número de electrones N(E). La energía utilizada para el haz de electrones fue entonces de 500 eV con una corriente de emisión de 0.5μ Amp. Pero por otra parte la dificultad final en el momento de la adquisición de datos es seleccionar de manera adecuada el voltaje de modulación a usarse. Para ésto se probó con diferentes voltajes pico a pico (V_{pp}) partiendo de $V_{pp} = 6$ eV hasta $V_{pp} = 10$ eV. Finalmente fue posible la detección de estas transiciones las cuales aparecen en la figura 17. En esta figura se aprecian también las transiciones Auger KV_1V_1 (A) y KV_2V_2 (B)



Figura 17. Espectro EELS-Auger de la superficie de carbón amorfo tomado a Ep=500 eV (reflexión) en el modo dN(E)*E/dE. Aquí se aprecian las transiciones $\pi^* y \sigma^*$ muy cerca de las transiciones Auger KV₁V₁ (pico A) y KV₂V₂ (pico B).

características del carbón amorfo. Estas características han sido catalogadas como las huellas digitales de los materiales debido a que dependen fuertemente de la naturaleza del enlace químico de los átomos que componen al material.

Es importante mencionar al operar el instrumento a 500 eV de energía incidente, se está operando en el límite inferior de emisión del cañón de electrones y que por lo tanto es muy probable que existan señales espurias debidas a la posible mala emisión del filamento. Por tal motivo es recomendable dejar encendido el filamento durante un periodo razonable (horas) para que pueda estabilizarse la emisión del filamento.

Como un tercer paso, la obtención de la estructura fina asociada a las pérdidas de energía por ionización electrónica es extraída después de la sustracción de la pendiente de fondo tomando como un intervalo en su extensión de no menos de 200 eV, intervalo que es en donde se supone se encuentran contenidas las oscilaciones producto de la interferencia de las ondas asociadas a los electrones incidentes y retrodispersados que participan en el proceso.

Finalmente en las figuras 18 y 19 se muestran las funciones de distribución radial obtenidas mediante la transformada de Fourier de los datos experimentales de las respectivas extensiones de la estructura fina asociada a las pérdidas de energía por ionización electrónica. En la tabla 1 se muestran los valores numéricos de las posiciones atómicas a primeros vecinos (distancias C-C) que se obtuvieron en este experimento, así mismo, los respectivos valores cristalográficos conocidos para el carbón amorfo y

los obtenidos experimentalmente por otros grupos para la misma muestra.

Tabla I. Valores numéricos de las posiciones atómicas a primeros vecinos de la muestra de carbón amorfo. Los valores obtenidos por otro grupo usando EXELFS en modo de reflexión fueron sacados de la siguiente referencia: Comelli G. et. al. 1988. En cuanto a los valores cristalográficos conocidos para carbón amorfo, éstos fueron sacados de la referencia Guiula G. et. al. 1990.

Experimento	Primer vecino (nm)	Segundo vecino (nm)
EXELFS Reflexión	0.122 ± 0.035	$0.260 {\pm} 0.035$
EXELFS Transmisión	$0.148 {\pm} 0.02$	$0.248 {\pm} 0.02$
Otro grupo	$0.144{\pm}0.04$	0.254 ± 0.04
Valores cristalográficos	0.144	0.256

IV.3. Grafito Altamente Orientado

Sin duda alguna una muestra ideal para la estandarización de una técnica como EX-ELFS es el grafito cristalino dado que es un material cuya superficie no se reconstruye y es muy inerte a la adsorción de gases en su superficie. En este caso se utilizó una muestra grafito altamente orientado en la dirección (0001) de similares dimensiones a la muestra anterior y de una pureza del 99.99 %.

Siguiendo el esquema anterior, se obtuvieron los espectros en la región correspondiente a los plasmones encontrando un pico prominente alrededor de 26 eV, energía característica del plasmón de grafito (Egerton, 1993). Estos aparecen en las figuras 20 y 21 para EXELFS en modo de reflexión y transmisión respectivamente



Figura 18. Función de distribución radial (RDF) de la superficie de carbón amorfo correspondiente a la región de pérdidas de energía de la figura 15



Figura 19. Función de distribución radial (RDF) de la muestra de carbón amorfo correspondiente a la región de pérdidas de energía de la figura 16.
En la región cerca del umbral de ionización, al igual que en el caso anterior, no es posible identificar las transiciones $\pi^* y \sigma^*$ en el modo de reflexión (figura 22), por lo que se recurrió a la adquisición de los datos mediante un amplificador sincronizado en fase (lock-in) y encerrando a la transición Auger del carbono usando una energía incidente de 500 eV y una correinte de 0.5 μ Amp . En la figura 24 se muestra el espectro EXELFS de grafito altamente orientado tomado a 500 eV de energía del haz incidente en donde se aprecian de una manera mucho más clara que en el caso de carbón amorfo las transiciones $\pi^* y \sigma^*$. Estas transiciones aparecen también en EXELFS en modo de transmisión en la figura 23 y al igual que en reflexión, la definición de los picos es mucho más aguda que en el caso de carbón amorfo.

La extensión de la estructura fina después de la sustracción de la pendiente de fondo se muestra en las figuras 22 y 23. Nótese la enorme diferencia de la relación señal ruido en cada caso. Por último, realizando la transformada de Fourier de los datos experimentales de la estructura fina, obtenemos las funciones de distribución radial mostradas en las figuras 25 y 26.

Los valores numéricos correspondientes a cada una de las posiciones atómicas de los primeros vecinos cercanos para grafito altamente orientado se muestran en la tabla II, tanto para modo de reflexión como para transmisión, acompañados de aquellos valores para las distancias C-C obtenidos por otros grupos y con los respectivos valores cristalográficos.

Tabla II. Valores numéricos de las posiciones atómicas a primeros vecinos de la muestra de grafito altamente orientado. Los valores obtenidos por otro grupo usando EXELFS fueron sacados de la siguiente referencia: Stern E. A. et. al. 1975. Para el caso de los valores cristalográficos de la estructura de grafito altamente orientado, éstos fueron extraídos de Atlas of Crystal Types for Intermetallic Phases, Daams J. et. al. 1991).

Experimento	Primer vecino (nm)	Segundo vecino (nm)			
EXELFS Reflexión	$0.136 {\pm} 0.035$	$0.260 {\pm} 0.035$			
EXELFS Transmisión	$0.157{\pm}0.02$	$0.244{\pm}0.02$			
Otro grupo	$0.118 {\pm} 0.06$	$0.227 {\pm} 0.03$			
Valores cristalográficos	0.142	0.246			

cercano respectivamente. Otros trabajos (E. A. Stern, et. al. 1975) han reportado valores de 0.118 nm y 0.227 nm para el mismo sistema usando EXELFS en modo de transmisión. Sin embargo, los valores esperados para este sistema son ya bien conocidos (Daams J. L., et. al. Atlas of Crystal Structure Types for Intermetallic Phases 1991) son 0.142 nm y 0.246 nm respectivamente. Para este caso, la diferencia promedio entre los valores obtenidos aquí y los valores esperados para este sistema es de 0.04 nm aproximadamente.

M. De Crescenzi realizó mediciones similares para una muestra de grafito altamente orientado a energías de 500 eV en donde obtuvo resultados similares. En la figura 27 se muestra la extensión de la estructura fina asociada a las pérdidas de energía por ionización electrónica en un intervalo de aproximadamente 100 eV a partir del punto medio entre las transiciones antienlazantes del carbono. Aunque el intervalo es demasiado pequeño, fue posible obtener la función de distribución radial que se



Figura 20. Espectro EELS en la región de bajas energías para la superficie de grafito altamente orientado en el modo de primera derivada en modo de reflexión tomado a Ep=1500 eV



Figura 21. Espectro PEELS en la región de bajas energías para la muestra de grafito altamente orientado, tomado sin derivar en modo de transmisión a Ep=200 KeV. Note que el pico del plasmón se localiza en 23 eV.



Figura 22. Espectro EELS en la región de la estructura fina para la superficie de grafito altamente orientado tomado a Ep=1500 eV en el modo de reflexión sin derivar después de la sustracción de la pendiente de fondo.



Figura 23. Espectro PEELS en la región de la estructura fina para la muestra de grafito altamente orientado tomado a Ep=200 KeV en el modo de transmisión. Note que las transiciones π^* y σ^* aparecen muy bien definidas en este caso.



Figura 24. Espectro EELS-Auger de la superficie de grafito altamente orientado tomado a Ep=500 eV (reflexión) en el modo $dN(E)^*E/dE$. Aquí se aprecian las transiciones π^* y σ^* muy cerca de las transiciones Auger $KV_1V_1(pico A)$ y KV_2V_2 (pico B).



Figura 25. Función de distribución radial (RDF) de la superficie de grafito altamente orientado correspondiente a la región de pérdidas de energía de la figura 22.



Figura 26. Función de distribución radial (RDF) de la muestra de grafito altamente orientado correspondiente a la región de pérdidas de energía de la figura 23.

presenta en la figura 28 en donde obtiene valores de 0.122 nm y 0.255 nm para el primero y segundo vecino respectivamente.

IV.4. Diamante policristalino

Con la experiencia obtenida en los dos anteriores sistemas, se pensó en analizar una película de diamante policristalino obtenida mediante la técnica de depósito de vapor químico por filamento caliente. El objetivo del estudio de este sistema fue primeramente el de probar la capacidad de la técnica para sistemas de tales caracterísitcas y en segundo lugar evaluar la calidad de la película obtenida comparándo los resultados con una muestra de diamante natural.

En 1993 G. A. Hirata (Hirata G. A. et. al. 1993) presentó una método de obtener películas de diamante policristalino mediante la técnica HF-CVD sobre sustratos de silicio microcristalino. Los resultados dieron como resultados películas de diamante uniformes con cristales de dimensiones micrométricas. Para verificar si las películas correspondían a diamante, fueron sometidas a diversas técnicas de caracterización, entre ellas, espectroscopía Raman, que dio como conclusión que en realidad se habían obtenido películas uniformes de diamante policristalino. En las figuras 29a y 29b se comparan los espectros Raman de diamante natural y diamante crecido por Hirata et. al. mediante la técnica HF-CVD.



Figura 27. (a) Espectro EELS-Auger de la superficie de grafito HOPG tomados a Ep=500 eV en el modo dN(E)/dE usando un amplificador sincronizado en fase (lock-in), (b) región de la estructura fina para el mismo sistema.. En este caso las transiciones $\pi^* y \sigma^*$ aparecen bien definidas.



Figura 28. Función de distribución radial obtenida a partir de la transformada de Fourier del espectro de la figura 27. Estos resultados fueron obtenidos por M. De Crescenzi en 1995.

Como se aprecia en la figura 29b, en donde el pico intenso alrededor de 1333 cm⁻¹ es característico de la banda Raman del diamante cristalino, mostrando la presencia de enlaces tipo sp³. El pico ancho alrededor de 1500 cm⁻¹ indica la formación carbón grafitizado o carbón amorfo en la superficie de la película (Sharma et. al. 1990). Tomando lo anterior como un importante punto de partida, se procedió a realizar la caracterización completa con espectroscopía de electrones.

Se tomaron espectros Auger de esta película y se compararon con los correspondientes al grafito altamente orientado. De la figura 30 se observan claramente las diferencias en la forma de los picos Auger del carbono en las muestras de diamante policristalino y carbono amorfo. La diferencia básica estriba en la diferencia de la densidad de estados en las transiciones Auger KV_1V_1 (pico A) y KV_2V_2 (pico B). Posteriormente se tomaron espectros EELS y PEELS de las muestras de diamante en donde se identificaron pérdidas de 33 eV, asociadas con plasmones de la estructura de diamante. Estos espectros aparecen en las figuras 31 y 32. Nótese que en ambos aparece un hombro unido al pico del plasmón principal a 23 eV del pico de dispersión elástica. Este hombro se asocia con la presencia de carbón amorfo en la superficie de la muestra y a una posible contribución del plasmón de superficie (Pate B. B. 1986).



Figura 29. (a) Espectros Raman de una película de diamante mc-SiC/x-Si y (b) espectro Raman de diamante natural.



Figura 30. (a) Espectro Auger de una película de diamante μ c-SiC/x-Si y (b) espectro Auger de carbón amorfo, ambos tomados a Ep=3000 eV.

En las figuras 33 y 34 se muestran los espectros alrededor del umbral de ionización K del carbono tanto en el modo de reflexión como en el de transmisión. En este caso, la transición π^* no aparece debido a la naturaleza del enlace químico de la estructura que se sabe que está formada por enlaces tipo sp³. En la figura 35 se muestra el espectro obtenido por M. De Crescenzi en 1994 (no publicado, que fue realizado en colaboración mutua) para esta película en donde se aprecia que la transición π^* es casi despreciable. Estos espectros catalogados como la huella digital del material coinciden en buena manera con lo que se esperaría para la estructura de diamante. Finalmente, realizando la transformada de Fourier de los datos experimentales de la estructura fina de las figuras 33 y 34, obtenemos las funciones de distribución radial para el sistema diamante policristalino. En las figuras 36 y 37 se muestran las respectivas funciones de distribución radial para la muestra de diamante policristalino. Los valores numéricos a aparecen en la tabla III.

Tabla III. Valores numéricos para las posiciones C-C en la película de diamante policristalino. Los valores correspondientes a otros grupos fueron extraídos de Yikegaki T. et. al. 1990 y los correspondientes a los valores cristalográficos se sacaron de Introduction to Solid State Physics, Charles Kittel, 1988.

Experimento	Primer vecino (nm)	Segundo vecino (nm)			
EXELFS Reflexión	$0.162{\pm}0.035$	$0.270 {\pm} 0.035$			
EXELFS Transmisión	$0.156 {\pm} 0.02$	$0.254{\pm}0.02$			
Otro grupo	$0.161 {\pm} 0.035$	$0.290 {\pm} 0.035$			
Valores cristalográficos	0.154	0.251			



Figura 31. Espectro EELS en la región de bajas energías para la superficie de diamante policristalino tomado a Ep=1500 eV en modo de primera derivada. y (b) transmisión en modo dN(E)/dE. En este caso aparecen dos picos importantes: 23 eV y 33 eV respectivamente.



Figura 32. Espectro PEELS en la región de bajas energías de la película de diamante policristalino tomado a Ep=200 KeV en modo de transmisión sin derivar. En este caso aparecen dos picos importantes: 23 eV y 33 eV respectivamente.



Figura 33. Espectro EELS en la región de la estructura fina para la muestra de diamante policristalino en el modo de reflexión (Ep=1500 eV) sin derivar después de la sustracción de la pendiente de fondo.



Figura 34. Espectro PEELS en la región de la estructura fina para la muestra de diamante policristalino en el modo de transmisión (Ep=200 KeV) tomado en forma derivada dN(E)/dE. La ausencia de la transición π^* en el espectro tomado en modo de transmisión es evidente.



Figura 35. (a) Espectro EELS-Auger de la superficie de diamante policristalino tomados a Ep=500 eV en el modo dN(E)/dE usando un amplificador sincronizado en fase (lock-in), (b) región de la estructura fina para el mismo sistema.



Figura 36. Función de distribución radial correspondiente al espectro de pérdidas de energía de la figura 35. Estos resultados fueron obtenidos por M. De Crescenzi en 1995. Note la casi ausencia de la transición π^* .

En la figura 38 se muestra la función de distribución radial obtenida por M. De Crescenzi en 1995 (M. De Crescenzi 1995) para la misma película de diamante. Nótese que la posición del primer vecino se encuentra alrededor de 0.150 nm mientras que la segunda posición no puede ser determinada.

Con la finalidad de verificar los resultados anteriores, se realizó un experimento adicional de EXELFS en modo de transmisión con diamante natural, en donde se obtuvieron los siguientes resultados. En la figura 39 aparece la comparación de espectros PEELS en la región de los plasmones de la muestra de (a) diamante natural y (b) película de diamante policristalino obtenido por HF-CVD. La forma y posición de los picos concuerdan razonablemente bien entre estos espectros. La figura 40 presenta una comparación de los espectros alrededor del umbral de ionización del carbono, mostrando casi las mismas estructuras en ambos casos. Por otra parte las funciones de distribución radial que se muestran en la figura 41 indican exactamente los mismos valores experimentales para las posiciones atómicas de los primeros vecinos. En esta figura podemos apreciar que la diferencia entre los valores experimentales para los dos sistemas de diamante es de 0.04 nm y 0.02 nm para el primero y segundo vecino. En la tabla 4 se aprecian los valores numéricos obtenidos en este experimento y los valores cristalográficos conocidos para la estructura de diamante.



Figura 37. Función de distribución radial (RDF) de la superficie de diamante policristalino en el modo de reflexión.



Figura 38. Función de distribución radial (RDF) de la película de diamante policristalino en el modo de transmisión.



Figura 39. Comparación de los espectros PEELS de baja energía de los sistemas; (a) diamante natural y (b) diamante policristalino (cross-section), ambos sin derivar y tomados en el modo de transmisión a Ep=200 KeV.



Figura 40. Comparación de las estructuras alrededor del umbral de ionización K del carbono en los sistemas de (a) diamante natural y diamante policristalino.



Figura 41. Comparación entre las funciones de distribución radial de los sistemas (a) diamante natural y (b) diamante policristalino (película delgada).

En función de estos resultados, se concluye que la película de diamante policristalino crecida mediante la técnica antes mencionada es de una excelente calidad. Estos resultados han sido reportados por A. Duarte-Moller, et. al. en 1996 (Duarte-Moller, A. et. al. 1996).

Tabla IV. Comparación entre los resultados obtenidos para la distancia C-C de: película de diamante y diamante natural con respecto a los valores cristalográficos conocidos para la estructura de diamante.

Estructura	Primer vecino (nm)	Segundo vecino (nm)				
Película de diamante	$0.156{\pm}0.02$	$0.253 {\pm} 0.02$				
Diamante natural	$0.152{\pm}0.02$	$0.255{\pm}0.02$				
Valores cristalográficos	0.154	0.251				

IV.5 PVC (Polyvinyl chloride) y PE (Polyethylene) irradiado con radiación

 γ .

Tanto el PVC como el PE son materiales, que por su amplio uso en la sociedad moderna, son susceptibles a la degradación por calor, luz o por radiación. Estudios preliminares realizados sobre PVC (E. Adem, et al., 1992), mostraron que en las fronteras del daño por radiación γ , aparecían cristales de tamaño regular (figura 42), pero sin conocer exactamente su naturaleza. En este apartado, se realiza un análisis de pérdidas de energía en estas regiones de la muestra con la finalidad de completar la caracterización hecha hasta entonces. Las muestras fueron preparadas en polvos para su análisis en el microscopio de transmisión. La primera fase del estudio radicó en identificar los componentes químicos de la muestra irradiada. En esta fase se encontró solamente carbono como elemento único. En la figura 42 se muestran las regiones de pérdidas de baja energía para los dos sistemas irradiados. Notamos que aparece un plasmón a una misma energía de 21.3 eV, el cual no corresponde a ninguna de las energías de los elementos anteriormente estudiados.

En la figura 44 se muestran las regiones vecinas a la ionización K del carbono, región misma en donde deberían aparecer las transiciones del cloro ($L_{2,3}$ a 200 eV) para el caso de PVC. Como se puede observar, ambas regiones son extremadamente parecidas y es notable que la transición π^* no aparece, mientras que la σ^* es intensa, lo cual indica el dominio de los estados sp^2

Finalmente en la figura 45, las funciones de distribución radial dan algunas posiciones a primeros vecinos del ambos sistemas en las zonas cristalinas. Estas posiciones aparecen en la tabla V.

Tabla	V.	Valores	numéricos	de	las	posiciones	a	primeros	vecinos	en	las	muestras	de
PVC y	P	E irradia	ados con ra	dia	ciór	γ .							

Sistema	Primer vecino (nm)	Segundo vecino (nm)				
PVC Irradiado	$0.15 {\pm} 0.02$	$0.259{\pm}0.02$				
PE Irradiado	$0.164{\pm}0.02$	$0.248 {\pm} 0.02$				











Figura 44. Región de pérdidas de energía alrededor del umbral de ionización K del carbono. Nótese la ausencia de la transición π^* .



.

Figura 45. Funciones de distribución radial para los sistemas PVC y PE irradiados. Los valores numéricos de las posiciones atómicas a primeros vecinos aparecen en la tabla V.

V. DISCUSION DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

V.1. Discusión

Para llegar a una conclusión satisfactoria, presentaremos los resultados en una forma resumida para analizarlos posteriormente. En la figura 46 se muestran los espectros de pérdidas de energía tomados en modo de transmisión correspondientes a la extensión de la estructura fina de (a) carbón amorfo, (b) grafito HOPG y (C) película delgada de diamante policristalino en los modos de reflexión y transmisión respectivamente. En la región cerca del umbral de ionización K del carbón, se aprecian claramente las diferencias existentes entre la forma de las transiciones $\pi^*y \sigma^*$ en las tres distintas muestras de carbón lo cual es un indicativo del tipo de estructura que éste forma. El carbón amorfo y grafito HOPG tienen básicamente el mismo tipo de transiciones, dado la similitud de sus enlaces. Dado a que estas transiciones se encuentran notablemente separadas en energía, es posible



Figura 46. Espectros PEELS alrededor de umbral de ionización K del carbono de los sistemas (a) carbón amorfo, (b) grafito HOPG y (c) diamante policristalino. En este caso Ep=200 KeV.
distinguir entre las estructuras de grafito o carbono amorfo en donde las transiciones y están bien definidas y la estructura de diamante cúbico en donde es notable la ausencia de la transición π^* . Estas características pueden considerarse muy finas como para poderse resolver en un experimento en el modo de reflexión, debido a que pueden ser apantalladas por el ruido intrínseco de la electrónica del sistema. Este tipo de espectros representan una manera de diferenciar las distintas estructuras que forma un elemento. Resultados similares han sido reportados anteriormente por Lawrence A. J (Lawrence A. J. et. al., 1994) De Crescenzi M. (M. De Crescenzi 1995) y M. Avalos-Borja (Avalos-Borja, M. et. al., 1996).

En la figura 47 aparecen los respectivos espectros de pérdidas de energía colectados en el modo de reflexión de (a) carbón amorfo, (b) grafito HOPG y (c) diamante en película delgada. La marcada diferencia en la forma de la estructura fina entre los dos modos (reflexión y transmisión) puede ser explicado en términos de la dependencia angular de EXELFS en modo de reflexión, ya que esta espectroscopía es muy sensible a la superficie. En el caso de transmisión, éste no es un factor dominante porque el colector de electrones está en la misma dirección de los electrones incidentes.

En la figura 48 se muestra la función de distribución radial obtenida a partir de la transformada de Fourier de los datos experimentales de la estructura fina asociada a las pérdidas de energía por ionización electrónica en el modo de transmisión de la figura 46.

93



Figura 47. Espectros EELS alrededor de umbral de ionización K del carbono de los sistemas (a) carbón amorfo. (b) grafito HOPG y (c) diamante policristalino. En este caso Ep=1500 eV.



Figura 48. Funciones de distribución radial de los sistemas (a) carbón amorfo, (b) grafito HOPG y (c) diamante policristalino tomados en modo de reflexión.

Los valores obtenidos para los primeros vecinos en las tres diferentes formas de carbono están en excelente acuerdo con los respectivos valores cristalográficos conocidos. Los valores numéricos aparecen en la tabla VI. El primer y segundo pico principal refleja con precisión las respectivas posiciones atómicas para cada uno de los sistemas analizados. Notamos que la diferencia entre estos valores y los valores aceptados son 0.004 nm, 0.011 nm y 0.002 nm para el primer vecino cercano y 0.008 nm, 0.002nm y 0.003 nm para el segundo vecino cercano respectivamente.

Tabla VI. Distancias C-C obtenidas para las tres estructuras fomadas por carbono, obtenidas usando EXELFS en modo de transmisión.

Estructura	Primer vecino (nm)	Segundo vecino (nm)
Carbono amorfo	$0.148 {\pm} 0.02$	$0.248{\pm}0.02$
Grafito HOPG	$0.157{\pm}0.02$	$0.244{\pm}0.02$
Diamante policristalino	$0.156 {\pm} 0.02$	$0.253{\pm}0.02$

La Figura 49 muestra la función de distribución radial para las tres diferentes formas de carbono obtenidas de los espectros de pérdidas de energía de la figura 46. Los valores numéricos para las distancias C-C se muestran en la tabla VII. De esta tabla se aprecia que la diferencia numérica entre la posición de los máximos principales y los valores aceptados es de 0.022 nm, 0.008nm y 0.008 nm para el primer vecino cercano y 0.004 nm, 0.014nm y 0.019 nm para el segundo vecino cercano. La posición del tercer máximo no es confiable como un tercer vecino cercano, porque la estructura fina es un proceso de corto alcance. En particular, en el modo de reflexión el ruido electrónico fue la principal fuente de error. Sin embargo, estos espectros son buenos para discriminar entre diferentes estructuras formadas por carbono con buena precisión, considerando que la corrección por cambios de fase calculados por Teo y Lee en 1979 para carbono es alrededor de 0.005 nm. En particular, las transiciones π^* no son observadas en este modo de experimentación. Estos resultados han sido reportados por A. Duarte-Moller, et. al. en 1996 (Duarte-Moller A. et. al. 1996).

Tabla VII. Distancias C-C obtenidas para las tres estructuras fomadas por carbono, obtenidas usando EXELFS en modo de reflexión.

Estructura	Primer vecino (nm)	Segundo vecino (nm)
Carbono amorfo	$0.122 {\pm} 0.035$	$0.260 {\pm} 0.035$
Grafito HOPG	$0.136 {\pm} 0.035$	$0.260 {\pm} 0.035$
Diamante policristalino	$0.162{\pm}0.035$	$0.270 {\pm} 0.035$

En la figura 50 aparecen los espectros de pérdidas en la región de bajas energías de (a) carbón amorfo, (b) grafito altamente orientado, (c) diamante natural, (d) película delgada de diamante policristalino, (d) PVC irradiado y (e) PE irradiado. Como se puede observar, la posición de los plasmones es diferente entre cada una de ellas, excepto entre PVC y PE. Siguiendo con la región de pérdidas alrededor del umbral de ionización K del carbono (figura 51), se observa que cada estructura posee un espectro cracterístico debido a la naturaleza de sus enlaces. Finalmente, la comparación de las funciones de distribución radial entre estas estructuras se muestra en la figura 52.



Figura 49. Funciones de distribución radial de los sistemas (a) carbón amorfo, (b) grafito HOPG y (c) diamante policristalino tomados en modo de transmisión.

Como podemos apreciar, cada estructura posee una función de distribución radial distinta tanto en forma como en la posición de sus picos principales. Sin duda alguna, la característica más importante que se pretende dar a conocer de esta técnica, es la capacidad de poder distinguir entre varias estructuras compuestas por el mismo elemento, cuando entre cada una de ellas, la diferencia entre las posiciones atómicas son de centésimas de nm.



Figura 50. Comparación de los espectros de pérdidas de baja energía entre (a) carbón amorfo, (b) grafito altamente orientado, (c) diamante natural, (d) diamante en pel'icula delgada, (e) PVC irradiado y (f) PE irradiado.



Figura 51. Comparación de los espectros de pérdidas de energía alrededor del umbral de ionización K del carbono entre (a) carbón amorfo, (b) grafito altamente orientado, (c)diamante natural, (d) diamante en pel´ıcula delgada, (e) PVC irradiado y (f) PE irradiado.

101



Figura 52. Funciones de distribución radial para los diferentes sistemas; (a) carbón amorfo, (b) grafito altamente orientado. (c) diamante natural, (d) diamante en película delgada, (e) PVC irradiado y (f) PE irradiado.

V.2. Conclusiones

Analizando los resultados obtenidos en estos experimentos se puede concluir que para este caso, EXELFS resulta ser una herramienta estructural importante en la diferenciación de las distintas estructuras de carbono, al igual que las otras espectroscopías de electrones tales como espectroscopía Auger, EELS y ELNES , con la ventaja de que es posible conocer la distribución atómica alrededor de los átomos de carbón. En este sentido el uso combinado de estas espectroscopías nos puede dar información del estado químico del sistema, propiedades electrónicas y las posiciones atómicas con respecto a un átomo dispersor.

Por otra parte se demostró que este tipo de experimentación puede ser realizada con confiabilidad ya sea en modo de transmisión a energías de 200 KeV en microscopios de transmisión y en modo de reflexión a energías de 500 y 1500 eV en sistemas comerciales de UHV con las características mencionadas con anterioridad. Además se observa que los resultados obtenidos en el modo estándard de espectroscopía Auger son consistentes con los obtenidos en el modo de primera derivada.

Además, del análisis PEELS y EXELFS de las muestras de PVC y PE irradiados con radiación γ se puede pensar en una estructura cristalina de carbono que no corresponde a las formas tradicionales de carbono, como son: carbón amorfo, grafito o diamante. Sin embargo, no se es posible todavía definir una estructura para este "nuevo" sistema, es decir, se requieren estudios adicionales de miscroscopía de alta resolución y difracción de rayos X. Pero hasta el momento, se puede concluir con firmeza, mediante un análisis conjunto de EELS y EXELFS, que las muestras de PVC y PE irradiados muestran regiones cristalinas formadas por carbono y cuya estructura no corresponde a carbono amorfo, grafito o diamante.

Finalmente es importante mencionar que EXELFS en modo de reflexión es una técnica que puede realizarse no únicamente con alguno de los modos de adquisición de datos, sino que el uso combinado de ambos; contador de pulsos y amplificador lock-in, son necesarios para realizar con éxito un experimento de pérdidas de energía como se pudo constatar la parte de la obtención de las transiciones π^* y σ^* en las distintas formas de carbono.

V. LITERATURA CITADA

Agarwall B. K. X-Ray Spectroscopy 1979

Avalos Borja, M., G. A. Hirata, O. Contreras, X. G. Ning, A. Duarte Moller y A. Barna. En impresión en Diamond and Related Materials, (1996)

Colliex C. V. E. Cosslet, R. D. Leapman y P. Trebbia, Ultramicroscopy, 1 (1976) 301

Comelli G., J. Stohr, C. J. Robinson and W. Jark, Phys. Rev. B 38 (1988) 7511

Chambers S. A. Surf. Sci. Rep. 16 (1992) 261

Daams J. L., P. Villars and J. H. N. Van Vcht. Atlas of Crystal Structure Types for Intermetallic Phases, vol. 3 (1991) 4500

De Crescenzi M. Solid State Comm. 40 (1981) 613

De Crescenzi M. Surf. Sci. Reports. vol. 21, 3/4 (1995)

De Crescenzi M., M. Diociaiuti, L. Lozzi, P. Picozzi y S. Santucci . Surf. Sci. 189/190 (1987) 628

Disko M. M. Transmission Electron Energy Loss Spectrometry in Material Science. EMPMD Monograph Series 2 1991

Duarte-Moller, A., L. Cota Araiza, L. Morales de la Garza, G. A. Hirata, D. H. Galván and M. Avalos Borja. En impresión en Applied Surface Science. (1996)

Duarte-Moller, A., O. Contreras, G. A. Hirata, M. Avalos Borja y L. Cota Araiza. En impresión en Solid State Comunications, (1996).

Egerton Electron Energy Loss Spectroscopy in Transmission Electron Microscopy

Feldman L. C. and James W. Mayer. Fundamentals of Surface y Thin film Analysis. North Holland (1986)

Giulia Galli, Richard M. Martin, Roberto Car, and Michele Parrinello, Phys. Rev. B. vol. 42, 12 (1990) 7470

Hirata G. A., L. Cota Araiza, M. Avalos Borja, M. H. Farias, O. Contreras, W. Ma, H. Okamoto, Y. Hamakawa, Y. Matsumoto, M. J. Massey, R. S Katiya y R. K. Brydson. Diam. and Relat. Mat. 3 (1993) 177

Idzerda Ulrich Ives, Interacting Thin Film Systems Probed by Electron Induced Extended Fine Structure. Tesis de doctorado en ciencias Universidad de Maryland E.E.U.U 1986

Kincaid B. M., A. E. Meixner y P. M. Platzman, Phys. Rev. Lett. 40 (1978) 1296

Kittel Charles. Introduction to Solid State Physics. sixth edition, J. Wiley and sons Inc. New York. Chichester (1986) 19 \

Kronig R. de L. Zietum Phyzik (1932) 468

Landau L. D., y E. M. Lifshitz, Quantum Mechanics (non-relativistic theory) Course of theoretical Physics, vol. 3, tercera edición, Pergamon Press 1977

Larie P. G. y J. M. Wilson, Surf. Sci. 65 (1977) 476

Laurence A. J. Garne y Alan J. Craven. Amm. Mineral. vol. 79 (1994) 411

Leapman R. D. y V. E. Cosslet, J. Phys. D9 (1976) L9

Lee P. A., Citrin P. H., Eisenberger P. y Kincaid B. M. Rev. Mod. Phys. vol. 53, 4, part I (1981) 769

Matsuka Hideyuki. y Hirokawa Kishinosuke, Surf. and Interf. Anal. vol. 7, 3 (1985) 122

Pate B. B. Surf. Sci. 165 (1986) 83

Pendry J. B. 1974, Low Energy Electron Diffraction, Academic Press, London

Ritsko, J. J., S. E. Scnatterly y P. C. Gibbons, Phys. Rev. Lett. 32, (1974) 671

Sharma S. C., M. Green, R. C. Hyer, C. A. Dark, T. D. Black, A. R. Chourasia, D. R. Chopra y K. K. Mishra (1990). Growth of Diamond Films and Characterization by Raman, Scanning Electron Microscopy and X- Ray Photoelectron Spectroscopy. J. Mater. Res., 5, 2424

Stern Edward A. Phys. Rev. B. vol. 10, 8 (1974) 3027

Stern Edward A., D. E. Sayers y F. W. Lytle. Phys. Rev. B. vol. 11, 12 (1975) 4836

Teo B. K. y P. A. Lee. Jour. Amm. Chem. Soc. 101-111 (1979) 2815

Teo B. K y D. C. Joy EXAFS Spectroscopy, Techniques and Applications 1980, Plenum Press.

Weissmann R. y K. Muller, Surf. Sci. Rep. 1.(1981) 251

Yikegaki Tetsuro, H. Sibata, K. Takada, S. Takatoh, T. Fujikawa y S. Usami. Vacuum vol. 41, {\bf 1-3 }(1990) 352

APENDICE I. Modelo de Kronig para la molécula diatómica

Sea el coeficiente de absorción $\tau_m(E)$ para un átomo en una molécula diatómica, de acuerdo a Kronig (Kronig, R. de L. 1932), el cambio en la intensidad de la absorción para el sistema diatómico está determinado por la razón:

$$\chi(E) = \frac{\tau_m(E)}{\tau_a(E)} = \frac{P_m(E)}{P_a(E)}$$
(32)

en donde P_a y P_m son las respectivas probabilidades de transición para el átomo y la molécula.

Además, la función de onda del fotoelectrón expulsado con energía $E = h\nu + E_i$ se puede representar como una onda plana de la forma

$$\psi_k(x, y, z) = N e^{ikr} \tag{33}$$

donde N es una constante de normalización y $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$.

Si $\psi_i(x, y, z)$ es la función de onda de un estado ligado inicial a la coraza, la probabilidad P es proporcional al cuadrado del elemento de matríz de la amplitud del oscilador armónico (aproximación dipolar). Esto es

$$P = (|X_{i \to k}|^2 + |Y_{i \to k}|^2 + |Z_{i \to k}|^2)$$
(34)

con

$$X_{i \to k} = \int \int \int \psi_k^*(x, y, z) X \psi_i(x, y, z) dv$$
(35)

en donde dv = dxdydz.

Si designamos al elemento de matríz $X_{i \to k}$, $Y_{i \to k}$, $Z_{i \to k}$ para un átomo aislado como X_a , Y_a , Z_a y para uno ligado a una molécula como X_m , Y_m , Z_m , entonces

$$\chi(E) = \frac{X_m^2 + Y_m^2 + Z_m^2}{X_a^2 + Y_a^2 + Z_a^2}$$
(36)

En ambos casos, la función de onda $\psi_i(x, y, z)$ es la misma. Consideremos ahora que el electrón en un estado k se mueve a lo largo del eje x que pasa a través del átomo A. La onda plana que representa al electrón, tiene la forma $\psi_k(x) = Ne^{ikx}$. Entonces para un solo átomo

$$X_{a} = \int \int \int \psi_{k}^{*}(x) X \psi_{i}(x, y, z) dv$$

$$Y_{a} = 0$$

$$Z_{a} = 0$$
(37)

El frente de onda plana de A es elásticamente dispersado por B, si si éste alcanza el punto X en el eje x

Observando la figura I.1, en el caso de dispersión elástica, la magnitud del vectro de onda \overrightarrow{k} se conserva. La amplitud de la onda esférica dispersada cerca de A se puede expresar como $\frac{f(\theta)}{R}$, donde R es la distancia entre los átomos, θ es el ángulo de dispersión y $f(\theta)$ es una función de distribución angular. Si $R >> \lambda$, la onda esférica cerca de A se puede aproximar por una onda plana que se propaga a lo largo del eje

$$\psi_{dis}^B(x') = N \frac{f(\theta)}{R} e^{ikx^1} \tag{38}$$

109

Ahora investigaremos la onda retrodispersada en el punto F sobre el eje x'. Podemos encontrar el tiempo y la longitud del camino transversal por la onda incidente y la dispersada desde el instante cuando el primero alcanza al átomo A. Este intervalo de tiempo subsecuente t cuando la onda incidente está en el punto E, con coordenada x, la onda dispersada estará en el punto F con coordenada x'. Claramente

$$X = AE = DF = DA + x' = R(1 - \cos\theta) + x'$$
(39)

Con ésto, podemos escribir en el punto F

$$\psi_{dis}^B(x') = N \frac{f(\theta)}{R} e^{ik[R(1-\cos\theta)+x^1]}$$
(40)

definiendo

$$q = \frac{f(\theta)}{R} e^{ikR(1-\cos\theta)} \tag{41}$$

que no depende de x', tenemos que $\psi^B_{dis}(x') = q\psi_k(x)$: con N=1 La función de onda total $(\psi^B_{dis}(x') + \psi_k(x'))$ es entonces:

$$\Psi_{tot}(x, y, z) = \psi^{B}_{dis}(x') + \psi_{k}(x)$$

$$\Psi_{tot}(x, y, z) = \psi_{k}(x) + q^{*}\psi_{k}(x')$$
(42)

por lo que el elemento de matríz X_m toma la forma

$$X_{m} = \int \int \int \Psi_{tot}^{*}(x, y, z) X \psi_{i}(x, y, z) dx dy dz$$

$$\int \int \int [\psi_{k}^{*}(x) + \psi_{dis}^{B}(x')] X \psi_{i}(x, y, z) dx dy dz$$

$$\int \int \int [\psi_{k}^{*}(x) + q^{*}\psi_{k}(x')] X \psi_{i}(x, y, z) dx dy dz$$

$$X_{m} = \int \int \int \psi_{k}^{*}(x) X \psi_{i}(x, y, z) dx dy dz + \int \int \int q^{*}\psi_{k}^{*}(x') X \psi_{i}(x, y, z) dx dy dz$$

$$X_{m} = X_{a} + q^{*} \int \int \int \psi_{k}^{*}(x') X \psi_{i}(x, y, z) dx dy dz$$
(43)

Si ψ_i posee simetría esférica, $\psi_i(x, y, z) = \psi_i(x', y'. z')$, donde las relaciones $\overrightarrow{r} \to \overrightarrow{r'}$ son:

$$x = x' \cos \theta - y' \sin \theta$$

$$y = x' \sin \theta + y' \cos \theta$$

$$z = z'$$

$$dv = dx dy dz = dx' dy' dz' = dv'$$
(44)

entonces

$$X_m = X_a + q^* \int \int \int \psi_k^*(x')(x' \cos \theta - y' \sin \theta) \psi_i(x', y'.z') dv'$$

$$X_a + q^* \int \int \int \psi_k^*(x') x' \cos \theta \psi_i(x', y'.z') - \int \int \int \psi_k^*(x') y' \sin \theta \psi_i(x', y'.z') dv'$$

Si

$$X_a = \int \int \int \psi_k^*(x') x \psi_i(x, y, z) dv \tag{45}$$

entonces

$$\int \int \int \psi_k^*(x') x' \cos \theta \psi_i(x', y'. z') dv' = X_a \cos \theta \tag{46}$$

у

$$\int \int \int \psi_k^*(x')y' sen\theta \psi_i(x',y'.z')dv' = Y_a sen\theta$$
(47)

de aquí que

$$\int \int \int \psi_k^*(x')(x'\cos\theta - y'sen\theta)\psi_i(x',y'.z')dv' = X_a\cos\theta - Y_asen\theta$$
(48)

por lo tanto

 $X_m = X_a + q^* [X_a \cos \theta - Y_a sen \theta]$ ⁽⁴⁹⁾

y como $Y_a = 0$, entonces

$$X_m = X_a + q^* X_a \cos \theta$$

$$X_m = X_a [1 + q^* \cos \theta]$$
(50)

de la misma forma

$$Y_m = q^* X_a sen\theta$$

$$Z_m = 0$$
(51)

Ahora si evaluamos $\chi(E)$ tendremos que

$$|X_m|^2 = X_a^2 |1 + q^* \cos \theta|^2 = X_a (1 + q^* \cos \theta) (1 + q^* \cos \theta)$$

 $= X_a^2 [1 + q \cos \theta + q^* \cos \theta + q^* \cos \theta q \cos \theta]$

$$|X_m|^2 = X_a^2 [1 + \cos\theta(q + q^*) + |q|^2 \cos^2\theta$$

(52)

De la misma manera se obtiene

$$|Y_m|^2 = X_a^2 |q|^2 \operatorname{sen}^2 \theta \tag{53}$$

entonces

$$\chi(E) = \frac{|X_m|^2 + |Y_m|^2}{X_a^2} = \frac{X_a^2 [1 + \cos\theta(q + q^*) + |q|^2 \cos^2\theta + X_a^2 |q|^2 \sin^2\theta}{X_a^2}$$

 $\chi(E) = 1 + \cos\theta(q + q^*) + |q|^2 (\cos^2\theta + sen^2\theta)$

 $\chi(E) = 1 + \cos \theta(q + q^*) + |q|^2$

(54)

Ecuación obtenida por R. de L. Kronig em 1932.

Si sustituimos la forma explícita de q, tendremos lo siguiente:

$$\chi(E) = 1 + \cos\theta \left\{ \frac{f(\theta)}{R} e^{ikR(1-\cos\theta)} + \frac{f(\theta)}{R} e^{-ikR(1-\cos\theta)} \right\} + \frac{f(\theta)^2}{R^2}$$
(55)

aplicando la relación de Euler en las exponenciales se obtiene

$$\chi(E) = 1 + \cos\theta \left\{ 2\frac{f(\theta)}{R} \cos[kr(1 - \cos\theta)] \right\} + \frac{f(\theta)^2}{R^2}$$
(56)

Ecuación que representa las oscilaciones alrededor de algún umbral de ionización en la molécula diatómica. Esta es semejante a la ecuación representativa de EXAFS, la cual se ha extendido en su formalismo, pero al igual que Kronig, sigue siendo una teoría de corto alcance.



Figura I.1. Diagrama de la geometría en la interacción radiación-materia, (fotón de Rayos-X-molécula)

APENDICE II.Desarrollo de la ecuación $d^2\sigma/dEdq$ para la dispersión inelástica de electrones.

Consideremos a un electrón que colisiona con una partícula de masa $M >> m_e$ y sean \overrightarrow{p} y \overrightarrow{p} , el momento del electrón antes y después de la colisión y sean E_0 y E_n las correspondientes energías del átomo. La probabilidad de transición de un estado inicial en el continuo a un estado final también el continuo, está dada por la primera aproximación de Born de la siguiente manera

$$d\omega_n = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle n, \overrightarrow{p}, |U(r)| o, \overrightarrow{p} \rangle \right|^2 \delta\left(\frac{p^2 - p^2}{2m} + E_n - E_0 \right) \frac{d^3 p}{(2m\hbar)^3} \tag{57}$$

en donde U(r) es el elemento de matríz en la interacción de Coulomb del electrón incidente con los electrones fuertemente amarrados en la coraza del átomo y la carga nuclear en el átomo. U(r) tiene la forma:

$$\frac{Ze^2}{r} - \sum_{a=1}^{Z} \frac{Ze^2}{|\overrightarrow{r} - \overrightarrow{r_a}|}$$
(58)

Nota: El elemento de matríz $M = \langle n, \overrightarrow{p}, |U(r)| o, \overrightarrow{p} \rangle$ representa la interacción del electrón con el átomo.

aquí, \overrightarrow{r} es el vector del electrón incidente, $\overrightarrow{r_a}$ es el radio de la órbita de los electrones en el átomo. Las funciones de onda de los estados \overrightarrow{p} y \overrightarrow{p} , pueden ser representados de la forma

$$\psi_p = \sqrt{\frac{m}{p}} e^{(i/\hbar) \overrightarrow{p} \cdot \overrightarrow{r}} \quad y \quad \psi_{p,} = e^{(i/\hbar) \overrightarrow{p} \cdot \overrightarrow{r}}$$
(59)

La intregración sobre $d\omega_n$ sobre la magnitud absoluta de \overrightarrow{p} , da como resultado

$$d\sigma_{n} = \frac{mp}{4\pi^{2}\hbar^{2}} \left| \langle n, \overrightarrow{p}, |U(r)| o, \overrightarrow{p} \rangle \right|^{2} d\Omega$$
(60)

donde p está determinado por la conservación de la energía

$$\frac{p^2 - p^2}{2m} = E_n - E_0 \tag{61}$$

Sustituyendo ψ_n y ψ_0 en el elemento de matríz M tendremos

$$M = \int e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \sqrt{\frac{m}{p}} \psi_n^* \psi_0 d\tau \int U(r) dv$$
(62)

$$d\sigma_n = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^2} \frac{p}{p} \left| \int \int U(r) \psi_n^* \psi_0 d\tau dv \right|^2 d\Omega$$
(63)

cuando n=0 y p=p la colisión es elástica.

Dado que ψ_n y ψ_0 son ortogonales, el término en U(r) el cual contiene la interacción $\frac{Ze^2}{r}$ con el núcleo, desaparece al integrar sobre r y queda solamente

$$d\sigma_n = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^2} \frac{p}{p} \left| \sum_n \int \int \frac{Ze^2}{|\overrightarrow{r} - \overrightarrow{r_a}|} e^{i\overrightarrow{q}\cdot\overrightarrow{r}} \psi_n^* \psi_0 d\tau dv \right|^2 d\Omega$$
(64)

en donde la integral

$$\phi_q(r_a) = \int e^{i \overrightarrow{q} \cdot \overrightarrow{r}} \frac{dv}{|\overrightarrow{r} - \overrightarrow{r_a}|}$$
(65)

es formalmente la misma que la componente de la transformada de Fourier del potencial en el punto \overrightarrow{r} debida a las cargas distribuídas en el espacio con densidad $\rho = \delta(\overrightarrow{r} - \overrightarrow{r_a})$. El valor de esta integral es:

$$\int \phi_q(r_a) e^{i \overrightarrow{q} \cdot \overrightarrow{r}} dv = \left(\frac{4\pi}{c^2}\right) \int \rho e^{i \overrightarrow{q} \cdot \overrightarrow{r}} dv \tag{66}$$

$$qdq = kk'sen\theta d\theta = \frac{kk'}{2\pi} d\Omega$$
$$d\Omega = \frac{2\pi}{kk'} qdq$$
(69)

Cambiando dq por $d\Omega$ obtendremos

$$d\sigma_n = 8\pi \left(\frac{e^2}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{q^3} \left| \left\langle \psi_n \left| \sum_a e^{-i \overrightarrow{q} \cdot \overrightarrow{r_a}} \right| \psi_0 \right\rangle \right|^2 dq$$
(70)

En este sentido

$$\frac{d\sigma(E,q)}{dEdq} = 8\pi \left(\frac{e^2}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{q^3} \left| \left\langle \psi_n \left| \sum_a e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r_a}} \right| \psi_0 \right\rangle \right|^2 \delta(E_n - E_0 + \Delta E)$$
(71)
$$\cos \Delta E = \frac{p^2 - p^2}{2m}.$$

APENDICE III. Publicaciones derivadas de este trabajo de investigación.

Identification of Different Forms of Carbon by Extended Energy Loss Fine
Structure. A. Duarte-Moller, L. Cota Araiza, L. Morales de la Garza, G. A. Hirata,
D. H. Galván and M. Avalos-Borja. *En impresión en Applied Surface Science*, 1996.

TEM and PEELS Characterization of Diamond Films Grown on Si Substrates. M. Avalos-Borja, G. A. hirata, O. Contreras, X. G. Ning, A. Duarte-Moller and A. Barna. *En impresión en Diamond and Related Materials*, 1996.

PEELS and EXELFS Characterization of Diamond Films on Si Substrates. A. Duarte-Moller, O. Contreras, G. A. Hirata, M. Avalos-Borja and L. Cota Araiza. En impresión en Solid State Communications, 1996



Applied Surface Science 3622 (1996) xxx C

applied surface science

Identification of different forms of carbon by extended energy loss fine structure

A. Duarte Moller^{a,*}, L. Cota Araiza^b, L. Morales de la Garza^b, G.A. Hirata^b, D.H. Galván^b, M. Avalos Borja^b

^a Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Km. 107 carr. Tijuana-Ensenada, C. P. 022800 Ensenada, B.C, México

^b Laboratorio de Ensenada, Instituto de Física, UNAM, Apdo. Post. 2681, C. P. 022800, Ensenada, B.C, México

Received 18 August 1995; accepted 10 June 1996

Abstract

Using extended energy loss fine structure spectroscopy (EXELFS), we obtained the local structure around the carbon atoms in amorphous carbon, highly oriented pyrolytic graphite and a polycrystalline diamond thin film grown by the HF-CVD technique. The experiments were performed in a scanning Auger microprobe in the reflection mode and in a high resolution transmission electron microscope with a PEELS attachment. The values obtained for the local structure applying these techniques, show an error around 12% for EXELFS in the reflection mode and 0.3% for the transmission mode, with respect to their reported crystallographic values. In order not to alter the raw experimental data obtained for the different forms of carbon under the same experimental conditions, the introduction of empirical phase shifts was not applied here. This was done in order to avoid the introduction of empirical phase shifts which are normally used to fit the data to know structural parameters. One of the main objectives of this work is to test the reproducibility of the data when taken in the reflection and in the transmission modes.

1. Introduction

In the last few years, extended energy loss fine structure (EXELFS) in both reflection and transmission mode has been used to determine the local structure of crystalline surfaces [1–4], polycrystalline systems [5] and, due to the strong electron-solid interaction, EXELFS has been used to study adsorbates [6–9], clusters [10] and thin films [11]. Conventionally, this kind of experiments has been performed in commercial UHV chambers equipped with a cylindrical mirror analyzer (CMA) and coaxial elec-

* Corresponding author. E-mail: duarte@ifisicaen.unam.mx.

tron gun, which can operate from 1 keV to 10 keV. In most of these experiments the incident electron beam energy used was between 500 eV and 3000 eV. The fine structure is related to the K, L₁, L_{2,3}, M₁, M_{2,3} etc. ionization edges, depending on the material under study [12]. In each case, the acquired data was displayed as the derivative of total electron yield $(d^2N(E)/dE^2 \text{ or } dN(E)/dE)$ using a lock-in amplifier. Recently, newer instruments for surfaces analysis (Physical Electronics, CAMECA, Riber, etc.) use pulse count detectors for data acquisition, which allows for smaller signals to be detected, avoiding some experimental artifacts which may be involved in taking first and second derivatives in the

^{0169-4332/96/\$15.00} Copyright © 1996 Elsevier Science B.V. All rights reserved. PII S0169-4332(96)00553-3

modulation techniques. Our results show that the same structural information may be obtained from experimental data collected in the non-derivative mode using the pulse count mode. In order to retain the analogy with EXAFS, the experimental raw data which contains the fine structure near the edge is given by a function

$$\chi(E) \propto \left| \left\langle \psi_j | \hat{\varepsilon}_q \cdot \vec{r}_c | \psi_i \right\rangle \right|^2 \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} \frac{\mathrm{d}q}{\cdot q}, \qquad (1)$$

where ψ_i and ψ_j are the initial and final states of the electron, $\hat{\varepsilon}_q$ is the unitary vector of the transferred momentum, $\vec{r_c}$ is the distance between nearest neighbors and q is the magnitude of the transferred momentum. In this expression, the matrix element is very similar to the matrix element of the EXAFS function [13] where the term $\hat{\varepsilon}_q$ is replaced by the polarization vector of the X-ray.

This is then conventionally transformed into $\chi(k)$, where k, the corresponding wave vector is associated with $k = \sqrt{0.263(E_0 - E)}$, Here, E is the energy loss, E_0 in our case is chosen at the inflection point of the carbon K edge and $(E_0 - E)$ is the energy loss above the same edge. Finally, structural information about each carbon atom can be obtained from $\chi(k)$ via the Fourier transform

$$F(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} \chi(k) k^{\mu} \omega(k) \mathrm{e}^{-2\mathrm{i}\vec{k}\cdot\vec{r}} \mathrm{d}k.$$
(2)

here, $\chi(k)$ is the experimental raw data transformed through the relation for k, μ is a weight factor and $\omega(k)$ is a window function, usually Gaussian to avoid truncation effects on $\chi(k)$ [14].

The aim of this paper is to show the possibility of differentiating between the various structures formed by carbon. This is accomplished by analyzing their respective radial distribution functions (RDF), or F(r), obtained by applying the EXELFS technique to both experimental modes (transmission and reflection). Thus, one may select the experimental mode for EXELFS, depending on the material under analysis, obtaining the same structural information. In this case, the difference in the atomic positions among these structures is less than 0.01 nm. In this sense, the use of experimental phase shifts may be used to alter the values obtained via a direct Fourier transform. In our case, the experimental conditions shows

that EXELFS is a reliable, available and accurate technique for structural studies of surface and thin films.

2. Experimental

The EXELFS spectra in the reflection mode were taken at room temperature in a commercial UHV chamber for surface analysis at a base pressure of 2×10^{-10} Torr. A PHI-595 scanning Auger microprobe with a CMA and coaxial electron gun which can operate from 1 keV to 10 keV was used. The EXELFS spectra were taken for clean HOPG surface (0001), amorphous carbon surface and a diamond thin film grown using the HF-CVD technique [14]. The raw data were collected in standard Auger spectroscopy mode, N(E) * E, in a range of 350 eV beyond the ionization carbon K edge (corresponding to an energy loss of 283.8 eV with respect to the elastic peak). The primary energy of the electrons was 1500 eV, at a constant current of 1.5 μ A. A typical time for a single run was around 120 min with an energy resolution of $\Delta E/E = 0.1\%$. The EXELFS experiments in transmission mode were performed in a JEOL-2010 transmission electron microscope with a GATAN-666 PEELS spectrometer. A primary energy of 200 keV was used and the average time for a single run was about 5 min. The diamond sample was prepared in cross-section by ion milling. The nominal size of the diamond particles was about 1 mm. The extended fine structure energy range for each of the three different systems was 300 eV. In order to obtain the local structure, the standard procedure developed for EXAFS [15-18] was applied here.

3. Results and discussion

L1

Fig. 1 shows the extended fine structure spectra in the transmission mode of (a) amorphous carbon, (b) HOPG and (c) diamond thin film (cross section) before the background subtraction. In the near edge spectra we can appreciate the differences in spectral features associated with the π^* and σ^* transitions between the three different structures of carbon; amorphous carbon and HOPG have basically the



Fig. 1. Extended fine structure above the carbon K edge from (a) amorphous carbon, (b) graphite (HOPG) and (c) a diamond particle in cross-section. These spectra were taken with $E_p = 200 \text{ keV}$ in a JEOL-2010 transmission electron microscope with PEELS attachment.

same edge shapes, the similarities can be explained in terms of the similarities in their bonding. For the diamond thin film, the π^* transition (284 eV) was absent, which indicates no graphitic layers are formed in these films. Thus through these spectra one may distinguish among the different structures formed by carbon atoms. These spectra are considered as a finger print of the structure Similar results on graphite and natural diamond and a diamond film have been reported by De Crescenzi [13] and Laurence et al. [19]. Finally, the near edge structure is so different among the three forms of carbon, that an EELS spectrum should be sufficient to make an identification possible.

Fig. 2 shows the respective energy loss spectra of (a) amorphous carbon, (b) HOPG and (c) diamond thin film, collected in reflection mode after background subtraction. The marked difference in the form of the extended fine structure between both modes (reflection and transmission) can be explained in part by the different surface sensitivities of the techniques. In the reflection mode this spectroscopy is very sensitive to the surface [13]. In the transmission case this is not a dominant factor because electrons go through a thin film and the collector is in the same direction as the transmitted electrons.

Fig. 3 shows the radial distribution function ob-



Fig. 2. Extended fine structure above the carbon K edge from (a) amorphous carbon, (b) graphite (HOPG) and (c) polycrystalline diamond thin film. These spectra were collected with a pulse count detector in the N(E) * E mode in a scanning Auger microprobe PHI-595 in the reflection mode.



Fig. 3. Radial distribution function, RDF, as obtained from the direct Fourier transform of the extended fine structure presented in Fig. 2. A range $0.3 < k < 0.9 \text{ nm}^{-1}$ was used.

tained by applying the Fourier transform to the energy loss spectra shown in Fig. 1. Finally, Fig. 4 shows the radial distribution function for the three different structures of carbon obtained from the energy loss spectra in Fig. 2. Numerical values are shown in Table/1. In this table, as we can see, the first and second main peak reflect with precision the respective atomic positions for each system.. The

3



Fig. 4. Radial distribution function, RDF, as obtained from the direct Fourier transform of the extended fine structure presented in Fig. 1. A range 0.3 < k < 0.9 nm⁻¹ was used.

position of the third main peak is not reliable, like a third nearest neighbor, because the extended fine structure is a short range process and the amplitude of the electron wave function decease with $1/r_j^2$. We note that there is disagreement between both modes of observation. In particular in the reflection mode, the electronic noise was the principal source of error. However, these spectra are good enough to discriminate between different structures formed by carbon with good precision, considering that the correction due to the EXAFS phase shifts for carbon is around of 0.04 nm [20,21]. In particular, the features related to the π^* and σ^* transitions are not observed in this mode.

4. Conclusions.

We have obtained, through a systematic study of different forms of carbon, the radial distribution function, showing the possibility to distinguish different structures formed by carbon atoms in samples with a spatial resolution much less than 1 μ m (transmission mode). On the other hand, the surface sensitivity of low energy electrons in the reflection mode makes of EXELFS a competitive technique in comparison with other diffraction techniques, especially in systems where the size of the particles is very small (local order), like oxides, carbides, clusters or some complex systems like quasicrystalline alloys [22]. Extended fine structure oscillations above the carbon K edge are identified as similar to an EXAFS process, and can be detected in both reflection and transmission experimental modes in localized zones of the sample. This renders EXELFS a simple, precise and available technique in most surface physics laboratories. We believe, therefore, that the combination of EXELFS with other established surface spectroscopies may provide a wider description of a number of physical-chemical phenomena in surfaces and interfaces. The values obtained for the nearest neighbors in the three different structures formed by carbon are in a good agreement with the respective known crystallographic values [23-25] and they are better than the values obtained by other groups using EXELFS [14,26,27]. Finally, it has been demonstrated that it is possible to obtain the same structural information with EXELFS in a particular reflection mode, which consists of collecting the raw data in

Table 1

Numerical results for the three different structures formed by carbon, showing the values obtained in this work, the expected values extracted from references [23–25], and the values obtained by other groups using EXELFS [14,26,27]

Structure	Reflection mode (nm)	Transmission mode (nm)	Other works (nm)	Known crystallographic values (nm)
Amorphous carbon	0.122	0.148	0.144	0.144
	0.260	0.248	0.254	0.256
Graphite (HOPG)	0.136	0.157	0.118	0.142
	0.260	0.244	0.227	. 0.246
Diamond thin film	0.162	0.156	0.161	0.154
	0.270	0.254	0.290	0.251

11

the N(E) * E Auger spectroscopy mode, using a pulse count detector, instead of the more common modulation technique in which the data are displayed in the derivative mode (first and second derivative of N(E)) obtained by a lock-in amplifier.

Acknowledgements

We thank Professor Maurizio De Crescenzi from the University of Camerino, Camerino Italy, for his useful comments about the EXELFS technique. The invaluable technical help of F. Ruiz and G. Soto is greatly appreciated. We also acknowledge CONA-CyT of México for its economic support, and GATAN Inc. for assistance in specimen preparation.

References

- [1] A.P. Hitchcock and C.H. Teng, Surf. Sci. 149 (1985) 558.
- [2] M. De Crescenzi and G. Chiarello, J. Phys. C: Solid State Phys. 18 (1985) 3595.
- [3] M. De Crescenzi, L. Lozzi, P. Picozzi, S. Santucci, M. Benfatto and C.R. Nattoli, Phys. Rev. B 39(12) (1989) 8409.
- [4] M. De Crescenzi, Surf. Sci. 162 (1985) 838.
- [5] M. De Crescenzi, M. Diociaiuti, L. Lozzi, P. Picozzi and S. Santucci, Surf. Sci. 189–190 (1987) 628.
- [6] S. Di Nardo, M. Passacantando, P. Picozzi, S. Santucci, L. Lozzi, M. De Crescenzi and H. den Dass, Surf. Int. Anal. 18 (1992) 98.
- [7] T. Yikegaki, H. Sibata, K. Takada, S. Takatoh, T. Fujikawa and S. Usami. Vacuum 41(1-3) (1990) 352.
- [8] R. Rosei, M. De Crescenzi, F. Sette, C. Quaresima, A.

Savoia and P. Perfetti, Phys. Rev. B 28(2) (1983) 1161.

- [9] C. Natarajan, P.B. Abel and R.W. Hoffman, J. Vac. Sci. Technol. A 3(3) (1985) 1309.
- [10] P.A. Montano, G.K. Shenoy and E.E. Alp, Phys. Rev. Lett. 56(19) (1986) 2076.
- [11] M. De Crescenzi and M. Motta, Thin Solid Films 193-194 (1990) 289.
- [12] M. De Crescenzi, J. Vac. Sci. Technol. A 5(4) (1987).
- [13] M. De Crescenzi, Surf. Sci. Rep. 21(3-4) (1995).
- [14] G.A. Hirata, L. Cota Araiza, M. Avalos Borja, M.H. Farias, O. Contreras, W. Ma, H. Okamoto, Y. Hamakawa, Y. Matsumoto, M.J. Massey, R. S Katiya and R.K. Brydson, Diamond Relat. Mater. 3 (1993) 177.
- [15] C.A. Ashley and S. Doniach, Phys. Rev. B 11(4) (1975) 1279.
- [16] E.A. Stern, Phys. Rev. B 1098) (1974) 3027.
- [17] E.A. Stern, D.E. Sayers and F.W. Lytle, Phys. Rev. B 11(12) (1975) 4836.
- [18] P.A. Lee and J.B. Pendry, Phys. Rev. B 11(8) (1975) 2795.
- [19] A. Laurence, J. Garne, and A.J. Craven, Am. Mineral. 79 (1994) 411.
- [20] B.K. Teo and P.A. Lee, J. Am. Chem. Soc. 101-111 (1979) 2815.
- [21] A.G. McKale, G.S. Knapp, B.W. Veal, A.P. Paulikas and S.K. Chan, Phys. Rev. B 158 (1989) 355.
- [22] A.J. Bourdillon, G.P. Terby, T.J. Warner and W.M. Stobbs, Philos. Mag. Lett. 55(3) (1987) 115.
- [23] J.L. Daams, P. Villars and J.H.N. Van Vucht, Atlas of Crystal Structure Types for Intermetallic Phases, Vol. 3 (1991) p. 4500.
- [24] G. Galli, R.M. Martin, R. Car, and M. Parrinello, Phys. Rev. B 42(12) (1990) 7470.
- [25] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 6th Ed. (J. Wiley and Sons Inc., New York, 1986) p. 19.
- [26] T. Yikegaki, N. Yiwata, T. Fujikawa and S. Usami, Jpn. J. Appl. Phys. 29(13) (1990) 1362.
- [27] G. Comelli, J. Stohr, C.J. Robinson and W. Jark, Phys. Rev. B 38 (1988) 7511.

.)



Diamond and Related Materials 0 (1996) 000-000



TEM and PEELS characterization of diamond films grown on Si substrates

M. Avalos-Borja^a, G.A. Hirata^a, O. Contreras^a, X.G. Ning^{a,1}, A. Duarte-Moller^b, A. Barna^c

^a Instituto de Física, UNAM, A. Postal 2681, Ensenada, BC, Mexico

^b CICESE, Km. 107, Carr. Tijuana-Ensenada, Ensenada, BC, Mexico.

^e Hungarian Academy of Sciences, Research Institute for Technical Physics, PO Box 76, H-1047 Budapest, Hungary.

Received 19 September 1995; accepted in final form 30 April 1996

Abstract

A detailed cross-sectional analysis at the interface of a polycrystalline diamond film and a crystalline silicon substrate was performed using high resolution electron microscopy (HRTEM) and electron energy loss spectroscopy (EELS).

Using the method described here, we can produce diamond films on non-scratched Si substrates by hot filament CVD (with the help of a SiC buffer layer). The size of the particles produced is in the range from 0.5 to $1.0 \,\mu\text{m}$. An orientation relationship between the diamond particles and the SiC buffer layer is also found.

Finally, it seems clear that a K-edge EELS spectrum is sufficient to distinguish amorphous carbon, graphite or diamond.

Keywords: Diamond; HRTEM; PEELS; HF-CVD

1. Introduction

During the last 12 years particular attention has been paid to diamond film technology since Matsumoto et al. [1] reported that polycrystalline diamond coatings could be grown from methane+hydrogen gas mixtures at rates suitable for practical applications. This group also observed, for the first time, that preferential nucleation of diamond particles occurred along scratches and edges on different types of substrates. In order to enhance nucleation, polishing treatments with microsize diamond pastes or powders have been used. However, these polishing routines are inconvenient because of the severe mechanical damage produced on the surface. Thus these methods are unsuitable for microelectronics technology because flat surfaces (non-scratched) are required for diamond-based diodes and thin film transistors (TFTs). Hence alternative methods of depositing continuous films, rather than isolated diamond microcrystals, must be developed in order to fulfil this technological requirement.

Mechanical polishing pre-treatments are slowly being

replaced by new methods that allow defect-free smooth surfaces to be prepared. In the past 5 years alternative ways of obtaining uniform films without scratching the substrates has been proposed [2-6]. In 1990, Kobashi et al. [3] reported a bilayer process for obtaining polycrystalline diamond films on silicon wafers by inserting an a-SiC thin layer at the diamond|silicon interface. Wolter et al. [5] employed a carburization step to produce epitaxial SiC growth on silicon in order to promote diamond crystallization. More recently, Kanetkar et al. [6] used an intermediate layer of Y-ZrO₂ as the initial buffer for diamond growth on silicon.

In this work, we describe the preparation of polycrystalline diamond films grown on smooth silicon substrates in a two-step deposition process. The first part of the experiment is the growth of a microcrystalline silicon carbide (mc-SiC) buffer layer on non-scratched crystalline silicon substrates by an electron cyclotron resonance plasma chemical vapor deposition (ECR plasma CVD) technique. The second step is the deposition of polycrystalline diamond films on the mc-SiC/c-Si substrates in a filament-assisted chemical vapor deposition (FA-CVD) reaction chamber. The samples obtained in our experiments were characterized and analyzed by scanning electron microscopy (SEM), Auger electron spectroscopy (AES), Raman spectroscopy, transmission electron

¹ On leave from Laboratory of Atomic Imaging of Solids, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Wenhua Road 72, Shenyang, 110015, People's Republic of China.

^{0925-9635/96/\$15.00 © 1996} Elsevier Science S.A. All rights reserved SSDI 0925-9635(96)00556-0



2

Fig. 1. Scanning electron micrograph of the diamond films on a silicon substrate.

microscopy (TEM) and electron energy loss spectroscopy (EELS). In this report we consider mainly TEM and EELS characterization. The result of other techniques have been published elsewhere [4].

2. Experimental procedure

High-quality microcrystalline silicon carbide (mc-SiC) buffer films of different thicknesses were deposited onto crystalline silicon (c-Si) wafers by ECR-CVD techniques, as described previously [4]. The diamond films were grown on these SiC/Si substrates by using a heated tungsten filament and a $CH_4 + H_2$ gas mixture in a CVD cell, as described previously [4].

TEM cross-section samples were prepared by gluing two samples together face-to-face (this is done to protect the area of interest and at the same time to increase the number density of crystals in the thinned area), cutting a 3 mm disk and thinning by standard micropolishing and ion milling methods.

The microscopes utilized were a JEOL 5300 scanning electron microscope and a JEOL 4000 EX transmission electron microscope (resolution better than 0.19 nm, point-to-point) for the high-resolution work.

PEELS experiments were performed in a JEOL 2010 transmission electron microscope with a Gatan 666



Fig. 2. TEM image (low magnification) of two diamond films seen face-to-face in cross-section.

PEELS system. An energy of 200 keV and typical spot size of 440 nm were used for data acquisition, since spatial resolution was not the main interest of this work. Plasmon and K-edge regions were analyzed in each type of carbon.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows a scanning electron micrograph of the diamond crystals where the general morphology can be observed. The crystals display well-defined facets and are about $0.5 \,\mu\text{m}$ in diameter. Fig. 2 shows a low-magnification TEM image, where the hole produced by the final ion milling can be seen in the upper part of the figure. The diamond crystals can be seen in the band across the figure from lower left to upper right. The silicon crystal in the lower right and upper left is thin enough for diffraction contrast effects to be seen (dark bands running from top to bottom in the silicon area).

We can find areas in the silicon substrate that serve as internal calibration standards, like the one shown in Fig. 3(a). With images like this we can perform better measurements in less well-defined images like those produced by the diamond, as shown in Fig. 3(b). In this case, both images (corresponding to Si and diamond) are taken with the same zone axis ([110]) and are presented at the same final magnification without any image-processing treatment. The poorer image at the right could be due to the lower scattering factor of carbon compared with silicon and, most likely, differences in thickness since the erosion rate of diamond is lower than that of silicon. Figs. 3(c) and 3(d) are imageimproved versions of Figs. 3(a) and 3(b) produced using standard filtering techniques in the Fourier space [7].

Fig. 4(a) shows an area where the diamond (111) planes (0.21 nm) are running almost vertically and end in an area identified as β -SiC. The insert in the upper right corner shows an enlarged area where two sets of {111} diamond planes can be identified; in a similar manner, two sets of {111} β -SiC planes (0.25 nm) are indicated schematically in the lower right corner of the figure. From this figure, we can also identify an orientation relationship between the diamond and the SiC, i.e.



Fig. 3. High-resolution TEM images from (a) silicon and (b) diamond at the same [110] zone axis; (c) and (d) are image-processed versions of (a) and (b) for improved visibility.



Fig. 4. (a) High-resolution TEM image from an area showing β -SiC and diamond (the inset shows a higher magnification of the diamond structure); (b) image simulation of the diamond structure for a thickness of 70 nm and a defocus of -70 nm; (c) image simulation of β -SiC for a thickness of 50 nm and same defocus as in (a).

plane (1-11) in diamond is parallel to plane (-111) in SiC, and direction [110] in diamond is parallel to , direction [110] in SiC. Figs. 4(b) and 4(c) show image simulations for these structures at the same defocus condition of -70 nm, for thicknesses of 50 nm for β -SiC and 70 nm for diamond, and for the experimental parameters of the JEOL 4000 EX electron microscope. This indicates that both high-resolution images can be obtained under reasonably common experimental conditions.

Fig. 5 shows the EELS-spectra for amorphous carbon, graphite, natural diamond and our diamond films. As we can see, the plasmon loss peak corresponding to a diamond film is basically located at the same energy as for natural diamond (33 eV), certainly at higher energies than graphite (26 eV) or amorphous carbon (23 eV).

Fig. 6 shows the EELS spectra from the same materials



Fig. 5. EELS spectra for (a) amorphous carbon, (b) highly oriented pyrolitic graphite, (c) natural diamond and (d) our diamond films. The plasmon energies for the three different structures are 23 eV, 26 eV and 33 eV respectively.



Fig. 6. Near-K-edge structure for (a) amorphous carbon, (b) highly oriented pyrolitic graphite, (c) natural diamond and (d) our diamond films.

in the K-edge region, corrected for background and multiple scattering. Again, the near-edge structure is almost indistinguishable from the structure of the natural diamond. In this figure we can appreciate the differences in the π^* and σ^* transitions among the three carbon structures. The lack of the π^* peak (284 eV) indicates that no graphitic layers are formed in these films. Comparisons of this type have been partially presented in the literature. Lawrence et al. [8] compared natural diamond and graphite K-edges. Terranova et al. [9] compared HOPG graphite and diamond films produced by HF-CVD. However, in this case they used a reflection mode with low energies (500 eV). As far as we know, this is the first time that a complete comparison of amorphous carbon, graphite, natural and artificial diamond has been made for both plasmon and K-edge energies.
4. Conclusions

HRTEM and PEELS have shown that polycrystalline diamond films grown by HF-CVD on non-scratched mc-Si substrates have very good crystalline quality. The amount of either amorphous carbon or graphite in our crystals is below the detection limit of PEELS. Additionally, PEELS spectra from our diamond films are very similar to the spectra of natural diamond.

An orientation relationship between β -SiC and dia- ς_i mond has been identified as

[110]_D parallel to [110]_{SIC}

 $(1-11)_{D}$ parallel to $(-111)_{SiC}$

Finally, the K-edge EELS spectra of amorphous carbon, graphite and diamond are so different that it should be a satisfactory test to determine whether the material in question is any of these three forms of carbon.

Acknowledgments

We thank F. Ruíz, I. Gradilla, L. Rendón and P. Santiago for technical help. GAH thanks Conacyt and DGAPA-UNAM for financial support.

References

- [1] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka, Jpn. J. Appl. Phys., 21 (1982) L183.
- [2] O. Contreras, G.A. Hirata, M.H. Farías and L. Cota-Araiza, in I. Hernández-Calderón, R. Asomoza and A. Rockett (eds.), Proc. CLACSA-8, Cancun, Mexico, 1994 American Institute of Physics, Washington, DC, 1996.
- [3] K. Kobashi, N. Nishimura, K. Miyata, K. Kumagi and A. Nakaue, J. Mater. Res., 5 (1990) 2469.
- [4] G.A. Hirata, L. Cota-Araiza, M. Avalos-Borja, M.H. Farías, O. Contreras, W. Ma, H. Okamoto, Y. Hamakawa, Y. Matsumoto, M. Massey and R.S. Katiyar, *Diamond Relat. Mater.*, 3 (1993) 177.
- [5] S.D. Wolter, B.R. Stoner, J.T. Glass, P.J. Ellis, D.S. Buhaenko, C.E. Jenkins and P. Southwort, Appl. Phys. Lett., 62 (1993) 1215.
- [6] S.M. Kanetkar, A.A. Kulkarni, A. Vaidya, R.D. Vispute, S.B. Ogale, S.T. Kshirsagar and S.C. Purandare, Appl. Phys. Lett., 63 (1993) 740.
- [7] P. Artal, M. Avalos-Borja, F. Soria, K. Heinemann and H. Poppa, Ultramicroscopy, 30 (1989) 405.
- [8] A.S. Lawrence and A.J. Craven, Am. Mineral, 79 (1994) 411.
- [9] M.L. Terranova, V. Sessa, R. Bernardini, I. Davoli and M. De Crescenzi, Surf. Sci., 331-333 (1995) 1050.