(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 419 181**

(21) Número de solicitud: 201101342

(51) Int. Cl.:

G01N 23/20 (2006.01)
G06T 7/60 (2006.01)

(12) PATENTE DE INVENCIÓN CON EXAMEN PREVIO B2

(22) Fecha de presentación:

16.12.2011

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

19.08.2013

(88) Fecha de publicación diferida del informe sobre el estado de la técnica:
07.11.2013

Fecha de la concesión:

15.04.2014

(45) Fecha de publicación de la concesión:

24.04.2014

(73) Titular/es:

UNIVERSIDAD DE CÁDIZ (100.0%)
OTRI-Vicerrectorado de i+d+i C/ Benito Pérez Galdós, s/n
11002 Cádiz (Cádiz) ES

(72) Inventor/es:

CARVALHO , Daniel y
MORALES SANCHEZ, Francisco Miguel

(54) Título: **MÉTODO DE DETERMINACION DE PARAMETROS RETICULARES DE MATERIALES CRISTALINOS MEDIANTE DIFRACCION DE ELECTRONES DE ALTA RESOLUCION**

(57) Resumen:

Método de determinación de parámetros reticulares de materiales cristalinos mediante difracción de electrones de alta resolución.

Permite medir parámetros reticulares de cristales de tamaños variables presentes en materiales monocristalinos y policristalinos, a partir de diagramas de difracción de electrones recopilados en microscopios electrónicos de transmisión.

Con este método se miden distancias reticulares a partir de diagramas de difracción de electrones de área seleccionada (SAED), lo que permite medir los parámetros reticulares de capas delgadas e incluso de motivos de tamaños nanométricos.

Los cálculos realizados tienen en cuenta la calibración de los valores de longitud de cámara real y la presencia de las distorsiones que puedan estar modificando los diagramas de difracción.

Se trata de una herramienta útil para el estudio y desarrollo de nuevos materiales cristalinos con aplicación en el ámbito de la tecnología de materiales avanzados.

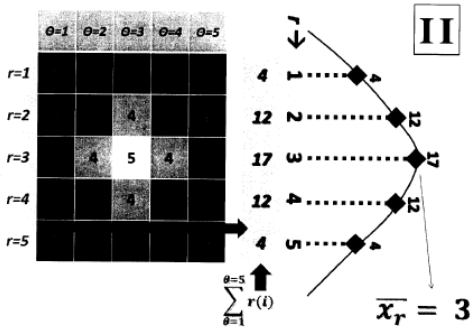

Fig. 3

ES 2 419 181 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 40.2.8 LP.

DESCRIPCIÓN

MÉTODO DE DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS RETICULARES DE MATERIALES CRISTALINOS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE ELECTRONES DE ALTA RESOLUCIÓN.

SECTOR DE LA TÉCNICA.

Áreas de: Ciencia y Tecnología de Materiales; Ciencia de la Tierra; Física y Ciencias del Espacio; Química; Tecnología Electrónica y de las Comunicaciones.

Sector: Determinación estructural en cristaloquímica mediante adquisición, procesamiento y análisis de imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM); concretamente por la técnica de difracción de electrones.

ESTADO DE LA TÉCNICA.

- Difracción de electrones en la cristaloquímica, oportunidad para las técnicas de alta resolución:

El desarrollo e implementación de métodos para extraer la información de estructuras y de composiciones a distintas escalas macro, micro y nanométricas, es crucial a fin de lograr una mejora en el diseño y posible uso de los materiales en sistemas estructurales y funcionales. Estos métodos deben permitir caracterizar aspectos de los materiales como la presencia de defectos en las estructuras, las fases cristalográficas desarrolladas, la distribución de los elementos químicos involucrados, la morfología de los subsistemas que lo componen, las tensiones internas, etc.; y todo ello además, poder relacionarlo con sus propiedades físicas.

En este sentido, se podría acudir a multitud de técnicas de análisis para caracterización, pero algunas de las más utilizadas hoy en día por su solvencia y potencialidad, son las relacionadas con la microscopía electrónica de transmisión (*transmission electron microscopy*, TEM). Ello se debe a la versatilidad de la metodología TEM, ya que es posible la observación directa de la morfología y distribución de regiones de un sólido, y simultáneamente, el registro de la estructura cristalina y de la composición química del material. Dicho de otra forma, permiten conocer aspectos tan diferentes como la

microestructura y la estructura cristalina, las posibles deformaciones, la naturaleza química o las transiciones entre estados energéticos, todo ello hasta escalas del orden de las longitudes de los enlaces atómicos. Estas técnicas basadas en haces de electrones permiten trabajar en tres modos, imagen, difracción y espectroscopía.

Cuando el problema de un usuario de TEM consiste en determinar las constantes de red de un material cristalino bajo estudio, la técnica de imagen más potente para conseguirlo es la microscopía TEM de alta resolución (*high resolution TEM*, HRTEM) que permite la visualización del potencial proyectado asociado a columnas de átomos apilados. En principio, la máxima resolución alcanzable en la visualización directa viene determinada por la longitud de onda del electrón acelerado y por la configuración de cada microscopio. En los experimentos que se pueden llevar a cabo en microscopios TEM convencionales este límite para distinguir entre dos contrastes diferentes suele estar en unos 2 Å, y hasta el momento no ha sido posible alcanzar una resolución directa menor de los aproximadamente 0,5 Å, aunque teóricamente se podría llegar a valores mucho mejores.

Pero el límite de la información que ofrece una micrografía HRTEM no se queda en los niveles de las resoluciones. Teniendo en cuenta que las distancias entre columnas atómicas visibles suelen ser mayores que estos niveles la precisión puede ser mucho menor que la resolución espacial. En este sentido se han de tener en cuenta los conceptos de exactitud y precisión en las medidas que se refieren al nivel de veracidad con la que se puede cuantificar la distancia entre dos puntos resolubles. La exactitud de un resultado se expresa mediante el sesgo estadístico, es decir, los errores absolutos o relativos respecto a la diferencia entre el valor experimental y el valor verdadero. La precisión se refiere a la desviación estándar del conjunto de valores obtenidos de mediciones repetidas de una magnitud, cuanto menor es la dispersión mayor la precisión. En este contexto sería la capacidad de precisar con mayor número de decimales la posición del centro de la proyección de una columna atómica en una micrografía HRTEM. Se puede dar la circunstancia de que por el hecho de no ser muy precisos no se pueda determinar el nivel de exactitud (error absoluto o relativo) con las suficientes cifras significativas.

El uso de la transformada rápida de Fourier (FFT) de micrografías HRTEM puede agilizar los cálculos de espaciados reticulares pero, sin embargo, rigurosamente no es posible reivindicar a través de su uso una mayor precisión que la resolución de la imagen original.

Existen una serie de algoritmos que permiten realizar cálculos de espaciados interplanares en micrografías HRTEM con una resolución sub-píxel, a partir de imágenes o de difractogramas FFT de esas imágenes. Esto, aunque evidentemente supone una gran ventaja a la hora de estudiar porciones muy localizadas de un cristal, a lo sumo supone una ganancia en precisión de la medida que está en torno a un orden de magnitud por encima de la resolución espacial (M. J. Hÿtch, E. Snoeck, R. Kilaas *"Quantitative measurement of displacement and strain fields from HREM micrographs"* Ultramicroscopy 74, 131 (1998); P. L. Galindo, S. Kret, A. M. Sanchez, J.Y. Laval, A. Yáñez, J. Pizarro, E. Guerrero, T. Ben, S. I. Molina, *"The Peak Pairs algorithm for strain mapping from HRTEM images"* Ultramicroscopy 107 1186 (2007)). No obstante, ha habido una clara intencionalidad por parte de muchos investigadores de rebasar estos límites y en los últimos años mediante el uso de microscopios de última generación con aberraciones corregidas, unas condiciones extremadamente exigentes en la preparación y análisis de las muestras, y un complicado artificio matemático, ha sido posible llegar a precisiones en medidas espaciales de milésimas de Armstrong en HRTEM (hasta ±0,002 Å considerando el error estándar de los promedios de varias medidas (A. J. den Dekker, S. Van Aert, A. van den Bos, D. Van Dyck, *"Maximum likelihood estimation of structure parameters from high resolution electron microscopy images. Part II: Practical examples"* Ultramicroscopy 104, 107 (2005)).

No cabe duda pues de que otras técnicas alternativas que permitan resolver las estructuras cristalinas con mayores precisiones y exactitudes, y de forma más cómoda y rápida, contribuirán a la resolución de problemas de ciencia e ingeniería de materiales cristalinos. Es recurrente en este momento pensar en la ley de Bragg y en la difracción de ondas electromagnéticas como las asociadas a los rayos X, o a partículas aceleradas como los neutrones, los electrones o los protones. Sin desdeñar la gran aportación que hacen las grandes y caras instalaciones aceleradoras de partículas como el sincrotrón en la dilucidación de cristales, no cabe duda de que el método de difracción de rayos X (XRD) es el más cómodo de realizar con tales propósitos. Pocos centros científicos que se dediquen a la cristaloquímica no disponen con un difractómetro de rayos X y se puede considerar que la técnica ha alcanzado el nivel catalogado como de método clásico y cuenta con gran prestigio ya que se sustenta en un vasto conocimiento generado por sus usuarios a lo largo del último siglo en multitud de experimentos prácticos y cálculos teóricos realizados. Una limitación fundamental de estos experimentos es sin embargo que la cantidad de material sobre el que se hace incidir los fotones de rayos X debe contar con una superficie de tamaño macroscópico, o al menos microscópico, para que la señal de difracción recopilada sea lo

suficientemente significativa en un experimento realizado en tiempos moderados para la técnica XRD, que pueden llegar a ser de hasta algunos días. Y aquí es donde entra en juego la versatilidad del microscopio TEM, el cual puede proporcionar diagramas de difracción de electrones acelerados visualizables en vivo, obtenidos a partir de regiones que pueden ser de varias micras pero que también pueden llegar a tener tamaños de algunos nanómetros, y que además se logran recopilar experimentalmente en solo algunos segundos.

Si las técnicas de imagen en TEM trabajan en el denominado espacio directo de las redes cristalinas, la difracción de electrones (ED) dota al usuario de diagramas que son imágenes asociadas al espacio recíproco del cristal o cristales que entren en juego. La ED como técnica está disponible en la mayoría de los equipos TEM y es una herramienta estándar que no requiere añadir módulos adicionales a microscopios comerciales y es además relativamente barata en instrumental y fácil de ejecutar, en relación a las necesidades de otras subtécnicas del TEM mucho más sofisticadas. Con nociones relativamente simples, a través de la correcta elección de aperturas circulares con las que cuenta casi cualquier microscopio electrónico, se pueden realizar los experimentos de difracción de electrones de selección de áreas (*selected area electron diffraction*, SAED) en modo TEM. La configuración de algunos microscopios también permite realizar la difracción electrónica en modo de nanosondas (*nano-beam electron diffraction*, NBD) o la difracción de electrones mediante precesión del haz (*precession electron diffraction*, PED).

Históricamente los estudios de ED han sido aplicados a multitud de problemas, principalmente a la determinación de las simetrías y a la detección de la presencia de defectos extendidos (discontinuidades) en cristales. Pero el principal factor que ha limitado el uso más amplio de la ED como herramienta sistemática e independiente ha sido la imposibilidad de medir los espaciados interplanares de los cristales estudiados con gran exactitud y precisión, lo cual se consigue hoy día habitualmente con la difracción de rayos X de alta resolución (HRXRD) en el estudio de volúmenes macroscópicos o microscópicos. Sin embargo, la posibilidad de discernir y obtener diagramas de SAED, NBD y PED de regiones muy locales de un sistema de varios materiales aportaría un gran potencial a la caracterización estructural directa de capas delgadas o de nanomotivos de materiales de alto valor tecnológico actual, e incluso serviría para la determinación indirecta de sus composiciones químicas. Estos órdenes de escala, como se ha comentado, no serían afrontables por la HRXRD.

- Factores a considerar para realizar difracción de electrones de alta resolución:

Un diagrama de difracción de electrones es una imagen centro-simétrica con un patrón ordenado y periódico de diversas figuras (fundamentalmente puntos o líneas) en dos dimensiones. Estas características tienen distribuciones normales (tipo gaussianas) de sus intensidades (acumulación de cuentas de electrones que llegan al dispositivo colector). Los ángulos entre estos motivos y la inversa de sus distancias relativas dan pues rápida cuenta de la simetría geométrica y de los espaciados entre los átomos de sistemas monocristalinos y policristalinos. La difracción se produce por una interferencia de un haz de electrones incidente sobre un cristal cuya longitud de onda característica es "λ". El diagrama está formado por los puntos de corte de los haces difractados y transmitido con el plano de la pantalla o dispositivo colector del diagrama (negativo fotográfico, cámara CCD o placa electrónica). La distancia "L" desde la muestra cristalina a la pantalla recibe el nombre de "longitud de cámara". La distancia "R" es la diferencia de posiciones entre el punto central (haz transmitido) y una reflexión (haz difractado) asociada a una familia de planos de índices (hkl) o vector de difracción. Combinando esta relación con la ley de Bragg, se obtiene que para n=1, d_{hkl} =λL/R, por lo tanto si se extraen los datos de R de los diagramas de la ED de una zona delimitada de la muestra, y conociendo λ y L, se podrán determinar indirectamente los espaciados reticulares d_{hkl} (y además identificar cada punto del diagrama por los índices (hkl) de la familia de planos cristalográficos que los originan). El valor de la longitud de onda dependerá del voltaje de aceleración de electrones que aplica cada microscopio y se determina con relaciones de física cuántica. Las relaciones suelen encontrarse tabuladas con incertidumbres bajas, para 120 keV, λ=0,000335 Å.

Considerando el resto de variables, existen tres razones principales que han hecho que tradicionalmente se otorgue una alta incertidumbre a la determinación de parámetros reticulares a partir de la medida de la posición de puntos o anillos en un diagrama de ED: (1) la suposición de una longitud de cámara equivocada; (2) la generación de artefactos debido a la forma de lámina delgada de una muestra sólida electrón-transparente preparada para ser visualizada mediante TEM; y (3) las distorsiones que en ese diagrama ED puedan haberse provocado debido a limitaciones propias de las lentes del microscopio electrónico o del colector o digitalizador del diagrama. Todos estos factores supondrían que a una característica de difracción (punto o anillo) se le asigne una posición errónea y por tanto se pueda derivar un espaciado reticular inexacto asociado a una distancia entre planos

cristalográficos. Otras razones que repercutirían negativamente más bien a que se consiga una precisión limitada de las medidas serán el análisis de datos mal recopilados a nivel técnico o pobres en su información contenida, o sus tratamientos incorrectos. A continuación se describen los factores principales.

(1).- Correcta calibración de las longitudes de cámara:

Un diagrama de ED se recopila considerando un valor de L nominal establecido por el microscopio pero que puede ser inexacto ya que la altura del material en el portamuestras puede sufrir pequeñas variaciones entre unos y otros experimentos. El desconocimiento de la L real implica que no se podría asociar un vector de difracción R a una distancia interplanar por lo que será imposible la medida de las constantes de red. Se han propuesto una serie de métodos cuyo objetivo se centran en la correcta calibración del valor de estas longitudes de cámara particulares de cada experimento de difracción. La opción más adecuada (C. T. Schamp, W. A. Jesser *"On the measurement of lattice parameters in a collection of nanoparticles by transmission electron diffraction."* Ultramicroscopy 103, 165 (2005)) consiste en usar patrones internos de calibración de materiales de referencia que difracten a la vez que el material problema, es decir, la utilización de preparaciones estables de muestras cuya composición y parámetros de red cristalina sean bien conocidos o estén previamente determinados por otras técnicas fiables. Los datos a medir en el material de interés podrán determinase con alta precisión y exactitud mediante la comparación con los datos provenientes del de referencia.

(2).- Cuantificación de posibles errores debido a la morfología delgada de la preparación de las muestras:

Usando el método desarrollado por Cohen y colaboradores (H. A. Cohen, M. F. Schmid, W. Chiu, *"Estimates of validity of projection approximation for three-dimensional reconstructions at high resolution"* Ultramicroscopy 14, 219 (1984)), es posible calcular el error de la posición R del vector de difracción (g_{hkl}) causado en las intensidades de los puntos y anillos del diagrama, debido al fenómeno de confinamiento de tamaño de cristal, y teniendo a la vez en cuenta la posible inclinación de la muestra. Se da el contrasentido de que las reflexiones cuanto más alejadas del haz transmitido más estarán afectadas por este tipo de errores aunque, si realmente estuviesen en su posición, serían las más adecuadas para medir espaciados reticulares con mayor precisión y exactitud. Esto es así porque sus distancias con respecto al centro del diagrama de ED (que supondrían una cantidad mayor de píxeles en el espacio

recíproco de un diagrama digitalizado) están asociadas a familias de planos con valores altos de índices de Miller, hkl, (espaciados reticulares en el espacio real que son cada vez más pequeños a medida que la reflexión $\mathbf{g}_{hkl}$ está más lejos del centro), lo que supondría mayor asertividad en las estimaciones. Por consiguiente habrá que cuantificar estos errores para saber qué ángulos de rotación de la muestra y qué reflexiones a considerar en los cálculos son los permisibles.

(3).- Conocimiento de las distorsiones presentes en los diagramas de difracción:

La configuración de los elementos del microscopio y el desarrollo de los experimentos suele conllevar una serie de errores en la formación de las imágenes, en otras palabras, los diagramas de difracción experimentales están siempre deformados respecto al diagrama ideal. Estas distorsiones son prácticamente imperceptibles en muchos casos pero podrían generar grandes errores en la estimación de parámetros reticulares exactos y precisos. La mayoría de distorsiones están afectadas por la aberración esférica, que es imposible de evitar totalmente a no ser que se utilicen equipos de TEM muy singulares y caros. La posible desestabilización o desconfiguración de los campos electromagnéticos y componentes dentro del microscopio TEM podría hacer que no se pueda garantizar, con absoluta certeza, que tras obtener la imagen de la dispersión de los haces de electrones por los planos cristalográficos, el plano difracción de esta difracción confluya sin distorsionar y exactamente en la posición del sistema de colección, tras pasar por las lentes proyectoras e intermedias. No obstante, estas aberraciones y desenfoques se pueden minimizar con unas buenas correcciones de los parámetros del microscopio por parte del operador. En presencia de alguna distorsión, aunque fuese mínima, la imagen formada de cada punto del objeto que confluye de forma aumentada en el plano del colector, experimentaría alargamientos, compresiones o rotaciones. Dependiendo de la forma en que la variación se produce, las distorsiones se clasifican de distinta forma y todas podrían afectar a un diagrama de ED de forma simultánea.

En este sentido, la aberración esférica de las lentes magnéticas de un microscopio electrónico serán la causa principal de la aparición de las distorsiones conocidas como de tipos cojín (*pincushion*), barril (*barrel*) o espiral (G.C. Capitani, P. Oleynikov, S. Hovmöller, M. Mellini, *"A practical method to detect and correct for lens distortion in the TEM"* Ultramicroscopy 106, 66 (2006)). Debido a las pautas que experimentan las deformaciones de una imagen, a la

distorsión tipo barril y a la distorsión tipo cojín también se les llama distorsión negativa y positiva, respectivamente; y se pueden describir como ampliación o mengua proporcionales a la imagen original en direcciones que divergen desde un punto central. En este tipo de distorsiones la alteración en las representaciones difractivas no es una función explícita del ángulo que formaría el elemento analizado con respecto al haz de electrones en el eje del microscopio (el haz transmitido) por lo que se pueden denominar "angular-invariantes". Junto a este tipo de deformaciones se encuentra la distorsión de tipo elíptica, la cual es la que tiene el mayor efecto sobre la mayoría de los diagramas de difracción experimentales (E. Mugnaioli, G. Capitani, F. Nieto, M. Mellini, *"Accurate and precise lattice parameters by selected-area electron diffraction in the transmission electron microscope"* American Mineralogist 94, 793 (2009)). Este tipo de distorsión tiene como causa además de la aberración esférica, un inadecuado alineamiento del microscopio. También existen otros factores que pueden dar lugar a este tipo de desajuste como por ejemplo que el elemento o dispositivo colector del diagrama se encuentre inclinado y/o flexionado respecto al plano focal del microscopio o respecto al haz lector de un dispositivo digitalizador de imágenes (escáner). En la distorsión de tipo elíptica se da un aumento desigual (ampliación o mengua) de la imagen para direcciones radiales diferentes, y como se ha dicho, esta distorsión representa la fuente más común de errores en el análisis de diagramas de ED (G.C. Capitani, P. Oleynikov, S. Hovmöller, M. Mellini, *"A practical method to detect and correct for lens distortion in the TEM"* Ultramicroscopy 106, 66 (2006); E. Mugnaioli, G. Capitani, F. Nieto, M. Mellini, *"Accurate and precise lattice parameters by selected-area electron diffraction in the transmission electron microscope"* American Mineralogist 94, 793 (2009)). La cantidad de singularidades equivalentes y simétricas que se pueden encontrar en un diagrama de ED con distorsión elíptica no varía con la distancia desde el centro, por lo que se entienden que estas singularidades son "radial-invariantes", es decir no dependen explícitamente de la distancia entre los máximos de intensidad (haces difractados) y el centro del diagrama (haz transmitido).

-Limitaciones actuales y propuestas de mejora en la presente patente:

Si se pudiesen caracterizar toda esta serie de factores negativos presentados, sería posible medir los parámetros de red con alta precisión y exactitud. En particular, algunos trabajos recientes muestran que tras la medida y corrección de la distorsión elíptica (la principal) y con la ayuda de materiales patrones para calibrar L, se puede obtener medidas de parámetros con una exactitud (error relativo porcentual) de hasta 0,05% en la caracterización de

policristales (C. T. Schamp, W. A. Jesser *"On the measurement of lattice parameters in a collection of nanoparticles by transmission electron diffraction."* Ultramicroscopy 103, 165 (2005)) y de aproximadamente el 0,1% para el caso de sistemas monocristalinos (E. Mugnaioli, G. Capitani, F. Nieto, M. Mellini, *"Accurate and precise lattice parameters by selected-area electron diffraction in the transmission electron microscope"* American Mineralogist 94, 793 (2009); F. M. Morales, D. González, J. G. Lozano, R. García, S. Hauguth-Frank, V. Lebedev, V Cimalla, O Ambacher, *"Determination of the composition of $In_xGa_{1-x}N$ from strain measurements"* Acta Mater. 57, 5681 (2009)). Por otro lado, con el continuo desarrollo de utilidades y software para la interpretación de imágenes se ha logrado un gran avance en las herramientas de análisis e interpretación de diagramas de ED y existen algunos ejemplos recientes de programas implementados. El denominado *ProcessDiffraction* (J. L. Lábár, *"Consistent indexing of a (set of) single crystal SAED pattern(s) with the ProcessDiffraction program."* Ultramicroscopy 103, 237 (2005)) puede indexar diagramas de difracción de estructuras cristalinas a partir de su comparación con bases de datos de XRD. La utilidad *QED* (D. Belletti, G. Calestani, M. Gemmi, A. Migliori, *"QED V 1.0: a software package for quantitative electron diffraction data treatment."* Ultramicroscopy 81, 57, (2000)), desarrollada para facilitar el tedioso proceso de indexación de reflexiones $\mathbf{g}_{hkl}$ a partir de un alto número de diagramas recogidos a distintos ángulos de inclinación, está optimizado para difracciones obtenidas en cámaras CCD de barrido lento. Por otro lado, la macroinstrucción *DiffTool* (D. R. G. Mitchell, *"DiffTools: Electron diffraction software tools for DigitalMicrograph™"* Microscopy Research Technique 71(8), 588 (2008)) es una utilidad proyectada al software comercial *Digital Micrographs*, de amplio uso por parte de la comunidad de TEM. Esta aplicación puede identificar los planos cristalográficos de estructuras cristalinas con un error relativo porcentual, en el mejor de los casos, del 0,63%. La herramienta denominada *ELD* (V. D. H. Hou, D. Li, *"A Method to Correct Elliptical Distortion of Diffraction Patterns in TEM"* Microsc. Microanal. 14 (S2), (2008),1126) tiene la particularidad de detectar y corregir algunas distorsiones producidas en los diagramas, lo que permite obtenerlos libres de deformación elíptica mediante ajustes de los parámetros de compensación del astigmatismo de la lente objetivo. Analizando el conjunto de métodos automatizados se observa que éstos pueden estimar parámetros de red con errores relativos limitados (grandes) que siempre están por encima del 0,1%. Es de reseñar que salvo la utilidad *DiffTool* que permite obtener distancias reticulares de forma directa, el resto de aplicaciones están diseñadas básicamente para indexar las reflexiones presentes en los diagramas de ED. Además, ninguno de estos métodos automáticos repara en los errores

cometidos por una mala calibración de la longitud de cámara o por la forma confinada de la preparación de la muestra.

Con los antecedentes expuestos en esta sección no cabe duda por tanto de que se adolece de un método que permita medir parámetros reticulares de forma más exacta y más precisa que las que se consiguen hasta ahora a través del análisis de diagramas de ED y este es el propósito de la presente patente. Se presentará una nueva metodología denominada difracción de electrones de alta resolución (*high resolution electron diffraction*, HRED), con la cual se logra medir distancias reticulares exactas y precisas a partir de diagramas de SAED, con valores nunca reportados con anterioridad para el mismo tipo de medidas (errores de exactitud de hasta 0,002% dependiendo de las condiciones del experimento). Los cálculos realizados tienen en cuenta la calibración de los valores de longitud de cámara real, cuantifica los posibles errores debidos al confinamiento del cristal, y considera la presencia inherente de las distorsiones que pueden estar modificando los diagramas de difracción. En resultados de precisión el método de HRED, realizado sobre imágenes experimentales recopiladas en un microscopio TEM de prestaciones muy básicas, iguala o incluso llega a superar en un orden de magnitud a las medidas directas de constantes de red realizadas mediante el análisis de imágenes de HRTEM provenientes de experimentos muy singulares en equipos TEM de precios prohibitivos. La técnica se ha querido denominar de "alta resolución" por similitud a la terminología usada en el campo del XRD, que se llama HRXRD, cuando persigue el mismo fin. No obstante, se debe aclarar que siendo rigurosos con los términos ya definidos la metodología consiste en medir con "alta exactitud y precisión" los parámetros reticulares de materiales cristalinos a partir de diagramas de SAED; y es extensible al análisis de diagramas de NBD o PED.

La metodología de difracción de electrones de alta resolución (HRED) aquí presentada asume que todos los diagramas de SAED analizados están sujetos a distorsiones elípticas (que son las únicas que permanecerían tras haber procurado un buen alineamiento de los microscopios), y aunque teniéndolas en cuenta, las sortea mediante un artificio matemático de elección adecuada de la escala. En este sentido, la principal mejora que se aporta se debe a la transformación de las imágenes experimentales, desde coordenadas cartesianas a coordenadas polares. Una condición para aplicar la técnica es que los diagramas analizados deben contener al mismo tiempo las características de difracción de un material de referencia y las de un material problema para el que se quieren identificar sus parámetros reticulares.

También es importante, y una aportación novedosa en el ámbito del tratamiento de imágenes de difracción de electrones, el análisis de estas imágenes mediante algoritmos matemáticos y estadísticos de ajuste de desarrollo propio, en este caso realizados con códigos de programación para el programa MATLAB. El hecho de ser la imagen original idealmente centro-simétrica facilita, cuando se transforman desde coordenadas cartesianas a coordenadas polares, la posterior medida de las distancias relativas de las características de difracción asociadas al patrón de calibración o muestra de referencia respecto a las propias del material problema. Con ello se logra no sólo compensar errores de las distorsiones radial invariantes, sino también una mejora en la precisión con la que se localiza la posición de un motivo difractante en espacio recíproco con una resolución sub-píxel, ya que se definen y procesan a lo largo de sus ejes de simetría, y se consiguen con la aplicación de una alta frecuencia de barrido para la transformación polar lo que les dota de gran significancia estadística.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN.

Procedimiento para medir parámetros reticulares de materiales cristalinos con alta precisión y exactitud a partir de diagramas de difracción de electrones recopilados en microscopios TEM que se realiza en los siguientes pasos consecutivos y justificados:

A. Obtención de un diagrama de SAED, NBD o PED de dos o más materiales cristalinos electrón-transparentes dispuestos a la misma altura, uno de ellos de referencia (con constantes de red conocidas con una precisión del valor exacto de al menos la diezmilésima del Armstrong) para poder calibrar la longitud de cámara correctamente. Opción 1: En película fotográfica para TEM; Opción 2: En placa de imagen sensible a los electrones.

- El diagrama debe obtenerse para una preparación de materiales cuyo plano contenido en su sección más delgada tenga una inclinación con respecto a la dirección del haz de electrones incidente menor de ±20º.

En la figura 1 se han representado los valores de error relativo porcentual en la determinación de una serie de parámetros de red asociados a posiciones de puntos o anillos de la red recíproca, como consecuencia del efecto de confinamiento del cristal debido a la

preparación de la muestra transparente a los electrones (muy delgada). Estos valores también han sido expresados en función de los posibles ángulos de inclinación de la muestra en el momento que se recopilan los diagramas de ED. Aclarar que δ es el ángulo entre el plano ortogonal al haz de electrones y el plano de difracción de la preparación electrón-transparente de un cristal. Se puede observar que las distancias interplanares más pequeñas (relacionadas con los vectores de difracción de alto índice, es decir, los más alejados del centro o de valores de R más grandes) dan lugar a un mayor error en la medida. Obsérvese que el máximo error cometido no supera el 0,0001%, mientras no se incline la muestra más de 20º. Por tanto se ha concluido que para minimizar los efectos de confinamiento del cristal la inclinación de las muestras debe limitarse siempre a este ángulo en los experimentos de ED. Para recopilar los diagramas de SAED que se muestran en el apartado de "modo de realización de la invención", con los que se han medido espaciados se actuó en consecuencia. Además se debe mencionar que se han considerado únicamente puntos o anillos con vectores de difracción en el espacio recíproco menores que los considerados para realizar la figura 1, es decir, asociados a espaciados reticulares reales mayores de la unidad del Å. De esta forma, se ha podido asegurar que los errores de este tipo siempre estarán muy por debajo de los errores cometidos por otras limitaciones que son intrínsecas a la adquisición o al soporte de la imagen de difracción de electrones, y que llegan a ser de hasta 0,002 % en el mejor de los casos que se presentarán en el apartado de demostración de la invención.

- Es conveniente que los materiales no se dispongan solapados en la dirección del haz de electrones para evitar que ocurran fenómenos de doble difracción entre ambos que dificulten la formación de diagramas limpios de artefactos. Si esto no fuese posible se propone depositar, por ejemplo mediante pulverización catódica, una capa de oro policristalino de unos 15 nm de espesor como material de referencia sobre el material a caracterizar, ya que se ha podido comprobar que en estas condiciones no ocurren "interferencias contaminantes" en los diagramas de SAED experimentales. Mencionar que, el Au se considera el patrón interno ideal en experimentos similares a los aquí propuestos debido a su gran estabilidad química y estructural, y de ahí que se recomiende su elección.

B. Digitalización del difractograma para obtener un mapa de bits en coordenadas cartesianas con un rango de valores proporcional a las intensidades asociadas a las

características de difracción (punto o anillo). Opción 1: Escaneo a 2400 puntos por pulgada (ppp) y 8 bits por punto; Opción 2: Escaneo a ~3400 ppp de 16 bits.

C. Identificación del píxel correspondiente con el centro de simetría en coordenada cartesiana (x, y). El centro de simetría de un diagrama de ED coincide con el centro de masas de las intensidades del haz central del diagrama (haz transmitido sin dispersión), mientras que se puede definir un centro de masas de intensidades específico para cada acumulación local de haces difractados (zona de máxima intensidad en anillos o puntos de difracción). Este paso se realiza mediante la localización del centro de masas de una distribución de intensidades por el método de "intensidades integradas" (**II**) cuyo procedimiento se explica más adelante, dentro de la opción 1 del apartado E.

D. Transformación del diagrama a coordenadas polares (r, θ) referenciándolo al píxel central determinado. La frecuencia de barrido por sección angular es de 10 pasos por grado (Opción 1) o de 100 pasos por grado (Opción 2). Por tanto una transformación completa contendría 3.600 o 36.000 valores de θ, respectivamente. Con objeto de que se pueda visualizar el resultado de esta transformación, en la figura 2 se muestra la alteración que sufren los elementos de una imagen centro-simétrica en coordenadas cartesianas (x, y) tras esta conversión a coordenadas polares. Al objeto de medir distancias relativas en direcciones radiales, el trabajo con la imagen de la derecha (figura 2b) presenta una menor dificultad dado que únicamente habrá que cuantificar posiciones (r) a lo largo de rectas verticales.

E. Determinación con resolución sub-píxel (valor promedio de r para el rango de valores de θ que contenga una reflexión) de las posiciones de puntos y anillos asociados a distancias interplanares mayores de 1 Å.

- Opción 1: Localización de la posición del centro de masas de una distribución de intensidades en coordenadas polares (con 4 decimales del píxel) por el método de "intensidades integradas" (**II**).

En el proceso de integración de intensidades se escanea cada píxel a lo largo las distintas filas de una región de interés (ROI) que engloba a una reflexión a identificar, es decir, los píxeles cuyo valor de la coordenada polar r (o coordenada cartesiana y) es constante, y a continuación se suman las intensidades de todos esos píxeles. El valor resultante de cada fila

se almacena en una tabla de datos. La tabla se puede representar mediante una gráfica de tipo campana de Gauss, cuya longitud o eje de abscisas corresponde al número de filas asociadas a cada punto o anillo analizado, y cuyo eje de ordenadas tiene el valor de intensidades integradas (sumadas). A continuación, se ajusta la gráfica a una distribución de tipo pseudo-Voigt, y el valor promedio obtenido ($\bar{X}_r$) con su error estándar será el valor de la posición en píxeles. En la figura 3 se muestra esquemáticamente el modo de trabajo de este método para un caso supuesto simple de una distribución de intensidades en coordenadas polares.

- Opción 2: Localización de la posición del centro de masas de una distribución de intensidades en coordenadas polares (con 4 decimales del píxel) por el método de "columna a columna" (**CC**).

En el proceso de ponderación de intensidades columna a columna consiste en barrer todas las columnas del rectángulo de la ROI (píxeles con θ constante), almacenando la intensidad de cada píxel junto con la posición del píxel en una matriz de dos dimensiones. De esta forma se puede sacar un valor promedio de la intensidad de r ($\underline{r}$) para cada columna analizada. El valor medio del ajuste gaussiano del histograma que se puede hacer con todos los valores de $\underline{r}$ (uno para cada columna) y el error estándar de la media asociado se asigna a la posición del punto o anillo respecto al centro de simetría ($\bar{X}_r$). La acumulación de datos se hace desestimando, dentro de los puntos o anillos analizados, aquellos posibles píxeles saturados en intensidad. El número de matrices generadas mediante este método es igual al número de columnas presentes en cada región de punto o anillo examinado. Así por ejemplo, en el caso de los diagramas de SAED adquiridos en las placas electrónicas, dicho valor suele estar entre 80 y 205 columnas. En la figura 4 se muestra esquemáticamente el modo de trabajo de este método. La razón de utilizar el método *CC* es que funciona mejor para la cantidad información contenida en las imágenes recopiladas en placa de imagen electrónica, que es mucho mayor, y por tanto se procesa mejor con un tratamiento de mayor rigor estadístico.

F. Derivación de los parámetros reticulares del material o materiales a los que se les desea determinar las constantes de red mediante cálculos que consideran las distancias relativas al centro de las posiciones asociadas al material de referencia con respecto a las asociadas al material problema. Para contrarrestar los errores que se pudiesen producir por distorsiones presentes en los diagramas de ED es adecuado realizar los cálculos con al menos 4 reflexiones alineadas, teniendo en cuenta las distancias relativas de dos

reflexiones del material de referencia los más cercanas posibles, con respecto a la distancia entre otras dos reflexiones asociadas al material problema lo más cercanas posibles. Ambas distancias serán inversamente proporcionales a las constantes de red de cada material. Se puede concluir, y se demostrará en la sección que muestra el "modo de realización de la invención", que la resolución sub-píxel de las posiciones hace que se puedan derivar parámetros reticulares del material cristalino problema con precisiones de diezmilésimas de Armstrong y valores de exactitud medidos como errores relativos porcentuales de hasta 0,03% (Opción 1) o de hasta 0,002% (Opción 2).

DESCRIPCIÓN DEL CONTENIDO DE LAS FIGURAS.

Figura 1. Valores de error relativo porcentual en la precisión de la determinación de las distancias interplanares de un cristal muy delgado (debido a su preparación para TEM) para diferentes ángulos de inclinación con respecto al haz de electrones (δ) como consecuencia del carácter finito del sistema cristalino.

Figura 2. Diseño centrosimétrico en coordenadas cartesianas (a) y su representación en coordenadas polares (b).

Figura 3. Representación esquemática del modo de colección, representación y ajuste de datos denominado de "intensidades integradas" (**II**) para un mapa de píxeles (cuadros en escala de grises) que simboliza la distribución de intensidades del entorno de un punto de difracción (ROI) ya transformado en coordenadas polares (r y θ), cuyos valores de profundidad de intensidades (bits) se indican con un número en el interior.

Figura 4. Representación esquemática del modo de trabajo llamado de "columna a columna" (**CC**) sobre un diseño de ROI idéntico al de la figura anterior, por ello el resultado X_r es el mismo aunque estadísticamente sea un procedimiento más potente.

Figura 5. Resultado en negativos KODAK: Diagramas de SAED en coordenadas cartesianas (izquierda) y polares (derecha) registrados a lo largo de la dirección [011] de Si cristalino recubierto con una película policristalina de Au (arriba); y para el sistema de óxidos en orientaciones Al_2O_3 [110] // In_2O_3<112> (debajo).

Figura 6. Resultados recopilados en placas electrónicas DITABIS: Transformación a coordenadas polares desde coordenadas cartesianas de determinadas ROI en diagramas de SAED de ambos sistemas calibrados: Au/Si (derecha) e In_2O_3/Al_2O_3 (izquierda).

Figura 7. Ajustes de los máximos de intensidad para la reflexión 111 de Si: Para dos longitudes de la misma columna en el primer paso del método **CC** (a) y tras la aplicación del método **II** (b), ambos realizados para el mismo punto de difracción registrado en un negativo fotográfico. Para la misma metodología **CC** y reflexión que el caso (a), al ser el colector la placa electrónica, el ajuste ofrece resultados similares para una columna completa o recortada (c), y cuando se recortan los datos saturados del pico el ajuste CC es tan preciso pero más exacto (d).

Figura 8. Resultados de ajustes obtenidos mediante el método **CC** para puntos de difracción alineados en diagramas de SAED del sistema Al_2O_3/In_2O_3 recogidos en placa electrónica de imagen DITABIS.

Tabla I. Longitudes medidas, en valores de píxel con sus errores estándar asociados (precisión), propios de coordenadas *r* polares, desde el centro del haz transmitido hasta las posiciones de los puntos o anillos de difracción; y parámetros reticulares con sus errores relativos porcentuales asociados (exactitud) derivados mediante cálculos para ambos sistemas de materiales cuyos diagramas de SAED se han recopilado en negativos fotográficos.

Tabla II. Longitudes medidas, en valores de píxel, propios de coordenadas r polares, desde el centro del haz transmitido hasta las posiciones de los puntos o anillos de difracción; y parámetros reticulares derivados de exactitud y precisión sin precedentes para ambos sistemas de materiales cuyos diagramas de SAED se han recopilado en placas electrónicas y se han digitalizado a la más alta resolución posible con un láser de 7,5 μm de diámetro.

MODO DE REALIZACIÓN DE LA INVENCIÓN.

- ***Muestras, instrumental y equipos de TEM utilizados:***

En la presente demostración del método se realizan experimentos de ED para dos sistemas de pares de materiales cristalinos. En uno de los casos se ha depositado una delgada capa de oro policristalino sobre una preparación de silicio monocristalino preadelgazado por métodos convencionales de lijado y pulido mecánico y bombardeo iónico. La capa de Au de unos 15 nm de espesor se deposita mediante pulverización catódica (*DC magnetron sputtering*) en presencia de argón. De esta forma el conjunto tiene transparencia a los electrones. Se ha podido comprobar que aunque ambos materiales están solapados en la dirección del haz de electrones, no ha habido efectos muy apreciables de contaminación por cruce (interferencias por doble difracción) para el sistema Au/Si así preparado, y que la deposición de Au

efectuada puede ser totalmente reproducible. En el otro caso se investiga una preparación en sección transversal de una heteroepitaxia entre dos materiales monocristalinos cuyos diagramas de SAED han sido recopilados en direcciones del haz de electrones paralelas a las intercaras. De esta forma se ha conseguido que no estuviesen solapados en su proyección aunque sí a la misma altura. Se trata de un sistema de 300 nm de óxido de indio de alta calidad depositado sobre óxido de aluminio (zafiro). Para comprobar el correcto funcionamiento del método de HRED, se consideraron tanto el Au del tándem Au/Si, como el Al_2O_3 en el tándem Al_2O_3/In_2O_3, como materiales de referencia o patrones de calibración de las longitudes de cámara. De esta forma, al realizar el ejercicio de calcular las constantes de red del Si y del In_2O_3 (problema ficticio ya que se conocían previamente) se puede confirmar que el método HRED funciona ya que las medidas de espaciados calculadas coinciden (con gran precisión y exactitud) con los parámetros conocidos.

El instrumental y equipamiento usado para la preparación y la caracterización TEM de los materiales ha sido facilitado por el grupo de investigación "Ciencia e Ingeniería de Materiales" y por la División de Microscopía Electrónica (DME) de los Servicios Centrales de Ciencia y Tecnología (SCCYT) de la Universidad de Cádiz. El instrumental más destacable, aparte del empleado para la preparación de muestras electrón-transparentes, es el microscopio JEOL 1200-EX, localizado en las dependencias de los SCCYT. Este equipo TEM genera electrones acelerados por efecto termoiónico desde un filamento de wolframio sometido a una diferencia de potencial de 120 keV, y cuenta con un goniómetro de doble inclinación con rango de giro de ± 60°. Para desarrollar el método HRED se recopilaron diagramas de SAED de las dos preparaciones de pares de muestras usando un diafragma o apertura de 400 nm de diámetro y trabajando a longitudes de cámara nominales de 80 y 120 cm. En ambas preparaciones su sección más delgada se inclinó menos de 15° con respecto a la dirección del haz de electrones.

Cada diagrama de SAED se recopiló dos veces en las mismas condiciones a distintos tiempos de exposición entre 12 y 90 s, una vez en película fotográfica de marca y modelo KODAK 4489 (Opción 1) y otra vez en placas de imagen de superficie electrón-sensible marca DITABIS (Opción 2). Los negativos se digitalizaron a la máxima resolución posible (2400 ppp, puntos o píxeles por pulgada, 8 bits, TIFF) para un escáner comercial NIKON "*Supercoolscan 9000 Scanner*". Las placas electrónicas de imagen se digitalizaron en el modo de mayor resolución y más alta sensibilidad (*highly-dynamical*) con el lector más

avanzado del mercado fabricado a tal fin que en el año 2010 dejó de ser un prototipo, marca DITABIS y modelo "*Micron-Vario Extended*". Este sistema hace la lectura de la información con un láser de 7,5 micras de sección que barre la superficie de la placa (equivale a 3387 ppp reales) y digitaliza imágenes en un formato propio ".IPC" que puede ser exportado directamente a MATLAB como un mapa de intensidades. En los experimentos de esta demostración cada píxel del mapa tiene 16 bits de profundidad. Una imagen de una placa completa posee 11466 x 9866 píxeles y su peso ronda los 226 Megabytes para una información contenida correspondiente a un diagrama de SAED corriente.

- Desarrollo de la metodología de difracción de electrones de alta resolución (HRED):

El método de HRED no pretende cuantificar las distorsiones siempre presentes en un diagrama de ED, sino ser capaz de realizar medidas de las distancias interplanares con mayor precisión y exactitud que las actuales aproximaciones usadas para conseguir el mismo objetivo. En este sentido se puede concluir tras la demostración que el método permite sortear el efecto negativo que las distorsiones puedan tener sobre los cálculos realizados.

1.- Localización del centro y transformación de coordenadas.

El análisis de los diagramas de SAED experimentales se llevó a cabo en coordenadas polares (r-θ) con las ventajas que esto supone según se ha comentado anteriormente. Se eligió el centro de coordenadas polares como el máximo de intensidad correspondiente al haz no dispersado de electrones (el transmitido) mediante el método **II**. Con ello se obtiene un mapa de intensidades donde cada píxel se localiza a partir de un radio r desde la posición del haz transmitido con respecto a un ángulo θ. La figura 5 muestra el resultado de la transformación a coordenadas polares (derecha), llevada a cabo en diagramas de SAED en coordenadas cartesianas (se presentan los negativos de las imágenes para mayor claridad) recogidos en negativos KODAK 4489 para los sistemas Au/Si e In_2O_3/Al_2O_3 (izquierda). Parte de los puntos o anillos de difracción se presentan indexados en las figuras polares. La posición de los puntos de difracción demuestra que el óxido de indio posee una alta calidad cristalina y está crecido epitaxialmente sobre el sustrato de zafiro (Ch. Yu Wang, F. M. Morales J. M. Mánuel, C. C. Röhlig, K. Köhler,V. Cimalla, R. García, O. Ambacher, *"Growth mechanism and electronic properties of epitaxial In2O3 films on sapphire"* J. Appl. Phys. 110, 093712 (2011)), por lo que ha sido fácil encontrar reflexiones alineadas asociadas a ambos materiales.

Como las placas electrónicas DITABIS dieron lugar a ficheros de mucho mayor tamaño que los generados por el escaneo de negativos fotográficos, el proceso de transformación polar del diagrama de SAED completo requiere un tiempo de cómputo mucho mayor. Con la intención de manipular ficheros de menor tamaño, se ha optado por realizar transformaciones polares únicamente de determinadas zonas en los diagramas de ED. Esas zonas se marcan delimitadas en los ejemplos de imágenes de diagramas en negativo presentados en la figura 6. En ambos casos se consiguen de forma paralela en la misma dirección radial (en la misma vertical en la imagen transformada) reflexiones alineadas de ambos materiales. El problema entonces se reduce a medir distancias relativas entre los contrastes asociados a las reflexiones de cada uno de los materiales, actuando uno de ellos como calibrador.

2.- Procesos de obtención, representación y ajuste de datos.

Tras la transformación a coordenadas polares se seleccionan una serie de nuevas regiones de interés (*region of interest*, ROI) que engloben máximos de intensidad asociados a un punto o a un anillo de difracción. Para ello se dibuja un rectángulo a su alrededor. Para la recopilación de datos incluidos en las ROI se han probado los dos métodos distintos descritos como **II** y como **CC**.

Para llevar a cabo el estudio exhaustivo de las distancias interplanares es necesario un adecuado análisis de los picos de intensidad. Existen estudios recientes donde se ha llegado a determinar el espaciado reticular con precisiones de hasta 0,0009 Å. Ello se llevó a cabo a través de un proceso de medida de distancias relativas entre píxeles asociados a máximos de reflexiones de un material patrón y de otro material problema (F. M. Morales, D. González, J. G. Lozano, R. García, S. Hauguth-Frank, V. Lebedev, V Cimalla, O Ambacher, *"Determination of the composition of $In_xGa_{1-x}N$ from strain measurements"* Acta Mater. 57, 5681 (2009)). Sin embargo las condiciones logradas en esos experimentos no siempre son accesibles, se necesitan diagramas digitalizados a alta resolución y distribuciones de intensidades con alta relación de señal respecto al ruido de fondo para poder llegar a tener una resolución de 1 píxel en un diagrama de SAED digitalizado a 2000 ppp. Los diagramas digitalizados a resolución menor, como los que pueden adquirirse con una CCD convencional o con un escáner de negativos poco sofisticado, no permitirían derivar una exactitud suficiente. Del mismo modo, en un diagrama de SAED cuyos puntos de difracción tengan una intensidad baja (poca saturación)

podría ocurrir que la presencia de un píxel intenso debido al ruido en la imagen se pueda confundir con un máximo de intensidad, llevando a conclusiones erróneas. Por otro lado, en el caso tan común de presencia de puntos o anillos sobresaturados, aparecen dificultades adicionales asociadas a la detección de sus centroides (centro de simetría de una figura geométrica) (E. Mugnaioli, G. Capitani, F. Nieto, M. Mellini, *"Accurate and precise lattice parameters by selected-area electron diffraction in the transmission electron microscope"* American Mineralogist 94, 793 (2009)). En este sentido, para poder asegurar con precisión la posición de un punto de difracción, se necesita hacer, a veces, estudios estadísticos de colecciones de distintos puntos en varios diagramas.

En relación a lo comentado, la dificultad en un correcto ajuste de tipo gaussiano incrementará en el caso de que haya píxeles en la zona de los puntos o anillos que, o (*i*) tengan muchos de ellos valores iguales de intensidad en la región central por sobre-saturación, o (*ii*) exhiban una relación señal-ruido muy baja. Por todo ello es evidente la necesidad e importancia de un adecuado ajuste para la localización de máximos. En el presente trabajo se ha optado por los métodos matemáticos no lineales de búsqueda de mínimos cuadrados debido a la robustez que muestran en el ajuste de curvas de datos (T. F. Coleman, Y. Li, *"On the convergence of interior-reflective Newton methods for nonlinear minimization subject to bounds"* Mathematical Programming. 67, 189. (1994)). Para encontrar la posición de los centros de puntos o anillos con resolución sub-píxel (denominada a partir de ahora como $\bar{X}_r$) en el caso de los datos recogidos a través del método **II**, se llevó a cabo un ajuste de los valores a perfiles tipo pseudo-Voigt (W. David, *"Powder diffraction peak shapes. Parameterization of the pseudo-Voigt as a Voigt function"* J. Appl Crystallography. 19, 63 (1986)) (PV) donde se obtienen curvas que son combinación lineal de aproximaciones gaussianas (G) y lorentzianos (L), cuyo carácter más marcado (G o L) viene dado por un parámetro combinatorio de libre elección (n). Por tanto para un conjunto de datos de característica w, el ajuste seguirá la regla $PV(w)=(1-n)G(w)+nL(w)$.

En el procedimiento **CC** los datos de cada columna (primer paso) se ajustan de forma individual a un perfil gaussiano. Como se explicó, con la colección de datos generados se construye un histograma (segundo paso) que de nuevo se ajusta a una gaussiana, donde el eje de abscisas corresponde al número del píxel a lo largo de una dirección radial (X_r) y el eje de ordenadas a las cuentas correspondientes (frecuencia o número de veces que se repite el suceso de que un valor $\underline{r}$ promedio de una columna de datos esté en un rango similar). Se ha

establecido en el presente trabajo que para que el ajuste de un pico se considere válido, el histograma de frecuencias debe cumplir el test estadístico de normalidad de *Shapiro-Wilk* (S. S.Shapiro, M. B. Wilk, *"An Analysis of Variance Test for Normality (Complete Samples)"* Biometrika. 52, 591 (1965)). En caso de que no se cumpliera dicha condición se desecha la porción del fenómeno de difracción analizado, punto o anillo, y el valor calculado de la posición del centro de intensidad no se consideraría representativo ni por tanto se tendría en cuenta en las estimaciones. En consecuencia, la media obtenida de la curva de ajuste de un histograma válido es la estimación, en valor de coordenadas de píxel, de la posición axial (X_r) o distancia desde el centro del punto o anillo de difracción hasta el centro del haz transmitido o punto central del diagrama de ED.

Los errores de localización de la posición de picos Gauss y pseudo-Voigt serán el error estándar de la media y el error estándar, respectivamente. Considerando estos valores ha quedado demostrado en la mayoría de los casos la posibilidad de alcanzar la deseada y necesaria resolución sub-píxel, de la que se derivará una medida de las distancias interplanares con la precisión necesaria como para sugerir que se está realizando HRED, es decir que la dilucidación del cristal es de alta resolución.

3.- *Comparativa entre métodos de obtención y ajuste aplicados a negativo analógico y a placa electrónica.*

Las tablas I y II muestran los valores obtenidos, mediante ambos métodos de ajuste, de distancias recíprocas-polares en valores de píxel (X_r) desde el centro del diagrama hasta el centroide de las reflexiones correspondientes a los materiales Au, Si, In_2O_3, Al_2O_3. También se muestran los correspondientes parámetros reticulares derivados a través de estas medidas; y la exactitud de la medida en espacio real dada como error relativo porcentual. Los valores de las tablas son consistentes con las imágenes de las figuras 5 y 6 presentadas, y con las gráficas de la figura 7. Aunque en el siguiente apartado se analizarán en detalle los datos presentados en las tablas y se especificará cómo se han realizado las estimaciones numéricas, el presente apartado se centra en comparar los resultados obtenidos por los métodos "intensidades integradas" y "columna a columna" en función de que hayan sido aplicados a datos digitalizados provenientes de negativos fotográficos o de placas electrónicas.

La figura 7 muestra las gráficas de ajuste obtenidas para una reflexión 111 de silicio procesada en coordenadas polares. En particular en la figura 7 (a) se presentan dos ajustes

por el método gaussiano realizado en el primer paso del método **CC**, es decir, para una sola columna de píxeles de una ROI, para la reflexión registrada en película fotográfica. La diferencia entre ambas gráficas radica en la longitud o cantidad de datos (número de píxeles escaneados) que se han tomado para la columna o serie vertical, es decir, la definición de la anchura vertical de la ROI. Al comparar los datos de ajuste se observa que debido al ruido propio de los diagramas en las películas, estos dos escaneos dan lugar a un centro del pico separado un píxel de distancia, un error no admisible para los niveles de exactitud que se quieren conseguir. De la tabla I se extrae, de hecho, que el parámetro reticular derivado por **CC** es inexacto en más de un 2%. En cambio el método II permite encontrar mucho mejor el centro de los picos tal y como se muestra en la figura 7 (b) para la misma reflexión y en los datos de la tabla I muestra que los errores relativos suelen estar por debajo del 0,1%. Se puede concluir por tanto de estos ejemplos y también de observaciones en otros experimentos que el método más adecuado para procesar imágenes escaneadas de películas fotográficas es el de las intensidades integradas.

En la figura 7 (c) se realiza el mismo procedimiento que en el caso de la figura 7 (a), pero esta vez para datos recopilados en una placa electrónica. Para el método **CC** un cambio similar en la longitud de la serie de datos vertical no afecta al ajuste de la columna, en otras palabras, los máximos aparecen en la misma posición (varían en la centésima del píxel) lo que indica una mayor precisión. Es más, para los mismos pares de datos, pero habiendo eliminado los píxeles con valores centrales saturados de la misma reflexión, (figura 7 (d)), se consiguen resultados comparables a los anteriores y totalmente reproducibles hasta la centésima de píxel. Además, se ha comprobado que se logra un mejor ajuste a los parámetros reticulares de la muestra problema en el método **CC** mediante el uso de los picos no saturados lo que indica una mayor exactitud (por debajo del 0,01% según lo expuesto en la tabla II, por lo que este trabajo sugiere, y ha usado para las estimaciones, el recorte de los valores saturados de los picos. Viendo los resultados expuestos en la tabla II, se puede concluir que, incluso con la aplicación del método **II** en películas fotográficas se consiguen unos resultados de exactitud sin precedentes (menos del 0,06%). Por tanto existe una clara mejora en la determinación del centro del pico cuando se analizan diagramas de SAED obtenidos en placas electrónicas. Los errores relativos bajan en más de un orden de magnitud con respecto a las estimaciones realizadas sobre información recopilada en negativos.

La percepción general para los diagramas de SAED recogidos en películas fotográficas KODAK es que tienen menor relación señal-ruido, algo que dificulta la medición precisa y exacta de la posición de los picos por el método de **CC**, y por tanto en este caso el método **II** es el más adecuado. Dicho efecto no se reproduce en las placas electrónicas, ya que la información contenida en el diagrama es mucho mayor (en cantidad de píxeles y en rango de intensidades de esos píxeles). Por tanto el método de **CC** se muestra como el más adecuado para el procesamiento de datos adquiridos en placas electrónicas DITABIS. Estas conclusiones se extraen no sólo de la menor o mayor fiabilidad que demuestran los datos ajustados de posición de picos, sino también de los menores o mayores valores de las intensidades presentes (ver en las gráficas que el orden de magnitud cambia en gran medida de uno a otro caso).

Los resultados mostrados en la tabla I y la tabla II demuestran, que trabajando en coordenadas polares y eligiendo las escalas a lo largo del mismo ángulo, se reducen los errores causados por las distorsiones tipo radial-invariante. Por tanto la principal contribución de las distorsiones se ha tenido en cuenta durante el análisis. Además el hecho de medir distancias relativas hace que esta distorsión quede compensada entre una y otra estimación. Sin embargo, aunque la distorsión angular-invariante tiene menor influencia sobre los diagramas también es deseable reducirla en la medida de lo posible.

En este sentido se ha advertido que en los diagramas de SAED de Si/Au hay una mejora de la exactitud, debida a la minimización del efecto producido por este tipo de distorsión angular invariante, en el caso de que se realicen medidas de distancias relativas entre posiciones de puntos y anillos de difracción que estén lo más cercanos posible. Esto se pudo constatar tras comparar las estimaciones de X_r de los seis valores de θ asociados a los cuatro spots {111} y los dos spots {002} del Si con respecto a la posición del anillo {111} del Au (distancias "B" o "C" en la figura 5). En estas estimaciones se tomó como escala la distancia entre los anillos cercanos {111} y {200} del Au ("A" en la figura 5). El oro relajado tiene una constante de red de $a_0 = 4{,}0789$ Å (R. Nicula, A. Jianu, U. Ponkratz, E, Burkel, *"High-pressure stability of Ti-Zr-Ni quasicrystals."* Phys. Rev. B. 62, 8844 (2000)), y como se comentó se considera el patrón interno ideal en experimentos similares a los aquí propuestos.

En el caso de los experimentos de SAED del sistema de óxidos, al indexar los diagramas se puede concluir que el plano (111) del óxido de indio es paralelo al (0001) del zafiro. Las

difracciones de ambos materiales en las orientaciones $Al_2O_3[110]//In_2O_3<110>$ (superpuestas en el mismo diagrama) dejan patente que las reflexiones {000n} del Al_2O_3 están alineadas radialmente a las {222} del In_2O_3. Este hecho supone que la cantidad de imagen sobre la que se va a realizar la transformación polar puede ser de menor tamaño, y por tanto más manipulable. El material de calibración interno elegido ha sido el zafiro, que tiene una red cristalina totalmente relajada de α-Al_2O_3 con una constante de red de c_0 = 12,99353 Å y el correspondiente espaciado interplanar $d_{000.12}$ = 1,08279 Å (D.M.Többens, N.Stüßer, K. Knorr, H.M. Mayer, G. Lampert, *"The New High-Resolution Neutron Powder Diffractometer at the Berlin Neutron Scattering Center."* Materials Science Forum. 378, 288 (2001)). En particular la distancia entre las reflexiones (0006) y (000.12) del Al_2O_3 ("C" en la figura 6) se utilizó como patrón de calibración para medir la diferencia entre las reflexiones (222) y (444) del In_2O_3 (distancia "D" en la figura 6). Con el fin de comprobar la reproducibilidad de la medida, se llevó a cabo el procedimiento anterior para las reflexiones simétricas (las que están al otro lado del haz transmitido en el diagrama). Estos resultados son consistentes y también se muestran en la última fila de las tablas I y II.

En la tabla I se muestran los parámetros de red medidos usando películas fotográficas. El espaciado obtenido para el Si y el In_2O_3 por el método **II** tiene asociados unos errores relativos porcentuales de exactitud por debajo del 0,2% al comparar con la red relajada de silicio monocristalino de a_0 = 5,4307 Å (d_{111} = 3,1354 Å y d_{002} = 2,7154 Å) (J. M. Zuo, *"New method of Bravais lattice determination."* Ultramicroscopy 52, 459 (1993)) y con el parámetro del In_2O_3 medido por HRXRD (Ch. Yu Wang, F. M. Morales J. M. Mánuel, C. C. Röhlig, K. Köhler,V. Cimalla, R. García, O. Ambacher, *"Growth mechanism and electronic properties of epitaxial In2O3 films on sapphire"* J. Appl. Phys. 110, 093712 (2011)) con a = 10,13150 Å (d_{222} = 2,92471 Å). Sin embargo los resultados de ajustes tras aplicar el método de **CC** a las reflexiones de Si indicadas en la tabla I mostraron peores resultados para los diagramas de SAED recogidos en películas fotográficas, como ya se ha mencionado.

Cuando se analiza la tabla II para los datos obtenidos de placas electrónicas se observa que la exactitud obtenida utilizando el método **CC** fue de un orden de magnitud mejor que los respectivos valores extraídos de película fotográfica, llegando al 0,009% en la medida del Si y al 0,05 % en el caso del In_2O_3. En la figura 8 se presentan los histogramas **CC** para un diagrama de SAED de la muestra In_2O_3/Al_2O_3 (promedios mostrados en la tabla II). En dichas gráficas, los ajustes gaussianos permiten determinar los centros de los puntos con

precisiones hasta la décima de píxel, en los histogramas Au/Si se llega incluso hasta la centésima (comprobar en tabla II). También el método **II** muestra errores relativos de exactitud similares, aunque las resoluciones a nivel sub-píxel de la determinación de X_r están un decimal por debajo que los resultados procesados por **CC** en el caso de ambos de los materiales, respectivamente.

Al continuar con el análisis de los resultados de las tablas I y II se confirma que los picos recopilados en placas DITABIS contienen mucha más información que los de las KODAK (mayor resolución, relación señal-ruido y rango dinámico) y de ahí la mejora en la precisión de medida. Esto permite concluir que la tecnología de placas electrónicas es la más adecuada en estos momentos para la medida de parámetros de red mediante diagramas de SAED, llegándose hasta valores sin precedentes en experimentos de este tipo. En estos momentos las placas DITABIS no tienen rival, aunque la búsqueda de otras tecnologías con el mismo fin apunta a cámaras CCD que todavía no están completamente desarrolladas para este fin puesto que deberían tener una mayor superficie de colección, un alto rango dinámico y una mayor resistencia a exposiciones largas de haces difractados. Mencionar, sin embargo, que incluso en placas electrónicas se ha detectado una diferencia de precisión de aproximadamente un orden de magnitud de una muestra a otra. Nuestra hipótesis es que la discrepancia se debe a que las reflexiones consideradas, en la muestra con óxidos, están más lejanas del centro del diagrama que las consideradas en el diagrama de SAED del sistema Au/Si, lo que supone una merma en la compensación de las distorsiones presentes.

APLICACIÓN INDUSTRIAL.

La invención es susceptible de aplicación industrial como un método en sí mismo que resulta evidente en la descripción de la invención: determinación precisa y exacta de parámetros reticulares de materiales cristalinos mediante difracción de electrones de alta resolución. Este tiene gran importancia en el ámbito del desarrollo de nuevos materiales cristalinos a distintas escalas (macro-micro-nano).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para medir parámetros reticulares de materiales cristalinos a partir de diagramas de ED recopilados en microscopios TEM que comprende la secuencia:

A. Obtención de un diagrama de SAED, NBD o PED de dos o más materiales cristalinos electrón-transparentes dispuestos a la misma altura, uno de ellos de referencia (con constantes de red conocidas). Opción 1: En película fotográfica para TEM; Opción 2: En placa de imagen sensible a los electrones.

B. Digitalización del difractograma para obtener un mapa de bits en coordenadas cartesianas con un rango de valores proporcional a las intensidades asociadas a las características de difracción (punto o anillo). Opción 1: Escaneo a 2.400 ppp y 8 bits por punto; Opción 2: Escaneo a ~3.400 ppp y 16 bits por punto .

C. Identificación en la imagen del diagrama de ED del píxel correspondiente con el centro de simetría de la difracción en coordenadas cartesianas (x, y), el cual coincide con el centro de masas de las intensidades del haz central del diagrama (haz transmitido sin dispersión), pudiéndose definir un centro de masas de intensidades específico para cada acumulación local de haces difractados (zona de máxima intensidad en anillos o puntos de difracción)...

D. Transformación del diagrama a coordenadas polares (r, θ) referenciándolo al píxel central determinado en el paso anterior. La frecuencia de barrido por sección angular debe ser de al menos 10 pasos por grado (Opción 1) o de al menos 100 pasos por grado (Opción 2). Por tanto una transformación completa contendría desde 3.600, o 36.000 valores de unidades de θ, respectivamente.

E. Determinación con resolución subpíxel (valor promedio de r para el rango de valores de θ que contenga una reflexión) de las posiciones de puntos y anillos asociados a distancias interplanares mayores de 1 Å.

F. Derivación de los parámetros reticulares del material o materiales a los que se les desea determinar las constantes de red considerando las distancias relativas al centro de las posiciones asociadas al material de referencia con respecto a las asociadas al material problema.

2. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque el diagrama de ED debe obtenerse para una preparación de materiales cuyo plano contenido en su sección más delgada tenga una inclinación con respecto a la dirección del haz de electrones incidente menor de ±20º.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado porque los materiales no se dispongan solapados en la dirección del haz de electrones.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado porque se deposita una capa de oro policristalino (de unos 15 nm) como material patrón sobre el material a caracterizar.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado porque la localización del centro de masas de una distribución de intensidades en coordenadas cartesianas (resolución de un píxel) o en coordenadas polares (4 decimales del píxel) se realiza por el método de "intensidades integradas".

6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado porque la localización del centro de masas de una distribución de intensidades en coordenadas polares (4 decimales del píxel) se realiza por el método descrito con el nombre de "columna a columna".

7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6 caracterizado por realizar los cálculos de derivación de los parámetros reticulares a determinar utilizando al menos 4 reflexiones alineadas en una dirección vertical de las imágenes transformadas a coordenadas polares, teniendo en cuenta las distancias relativas entre dos reflexiones del material de referencia los más cercanas posibles, con respecto a la distancia entre otras dos reflexiones asociadas al material problema lo más cercanas posibles. Las magnitudes de esas distancias relativas medidas en el espacio recíproco (con resolución subpíxel con respecto a las coordenadas cartesianas), serán inversamente proporcionales a las proporciones entre las distancias interplanares del material patrón y el material problema en el espacio real.

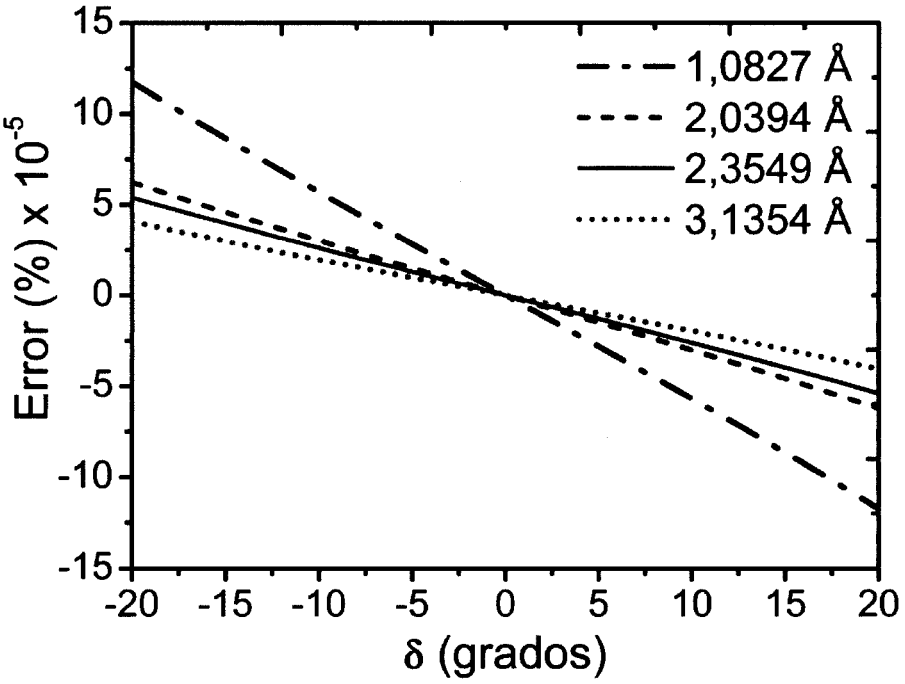
15
10
5
0
-5
-10
-15
Error (%) x 10^-5
-20
-15
-10
-5
0
5
10
15
20
δ (grados)
1,0827 Å
2,0394 Å
2,3549 Å
3,1354 Å

Fig. 1

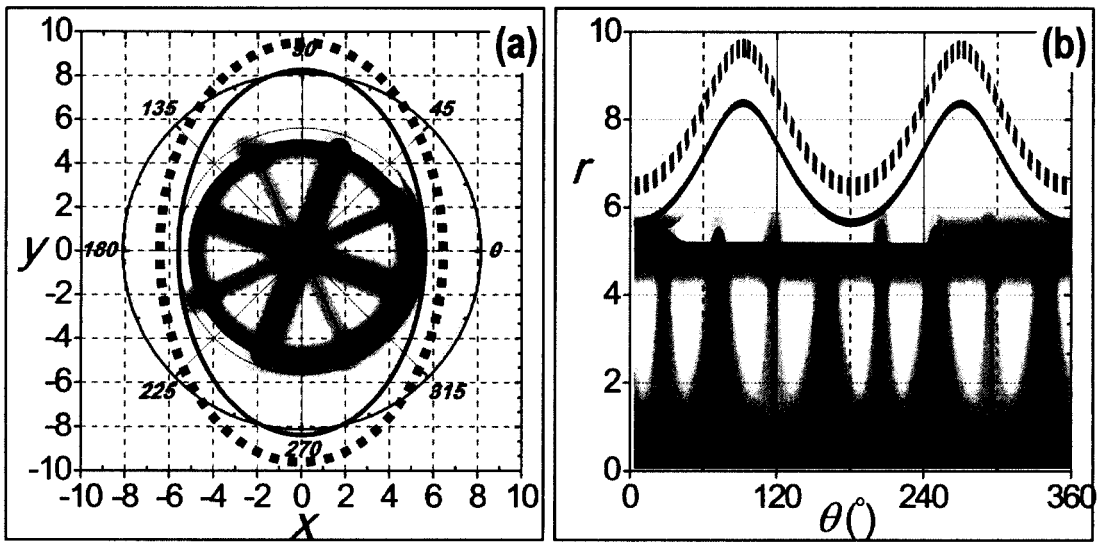
(a)
90
135
45
180
0
225
315
270
y
x
10
8
6
4
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
-10 -8 -6 -4 -2 0 2 4 6 8 10
(b)
r
θ(°)
0
120
240
360

Fig. 2

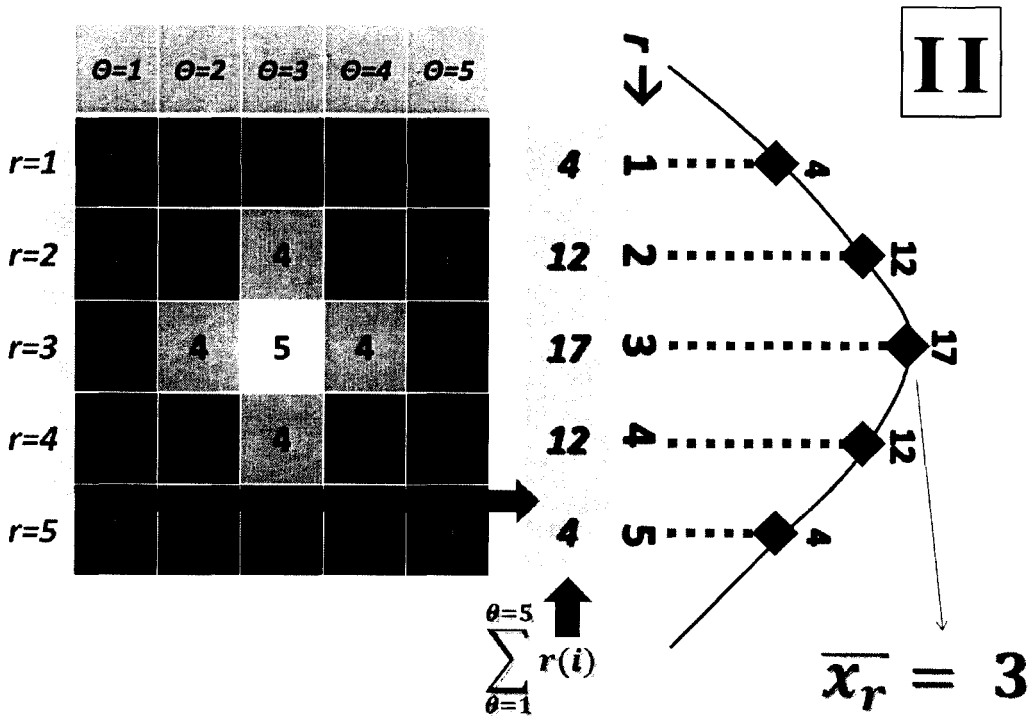
II
θ=1
θ=2
θ=3
θ=4
θ=5
r=1
r=2
r=3
r=4
r=5
4
4
5
4
4
4
12
17
12
4
1
2
3
4
5
12
17
12
4
$\sum_{\theta=1}^{\theta=5} r(i)$
$\overline{x_r} = 3$

Fig. 3

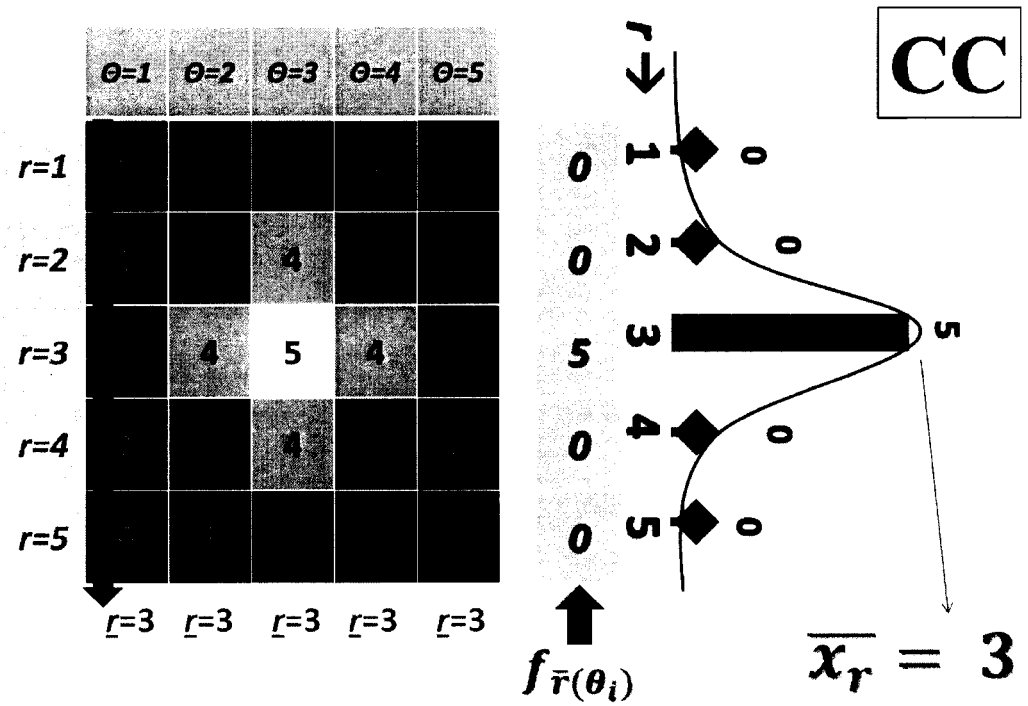
CC
Θ=1
Θ=2
Θ=3
Θ=4
Θ=5
r=1
r=2
r=3
r=4
r=5
4
4
5
4
4
r=3
r=3
r=3
r=3
r=3
r
1
2
3
4
5
0
0
5
0
0
0
0
0
0
5
$f_{\bar{r}(\theta_i)}$
$\overline{x_r} = 3$

Fig. 4

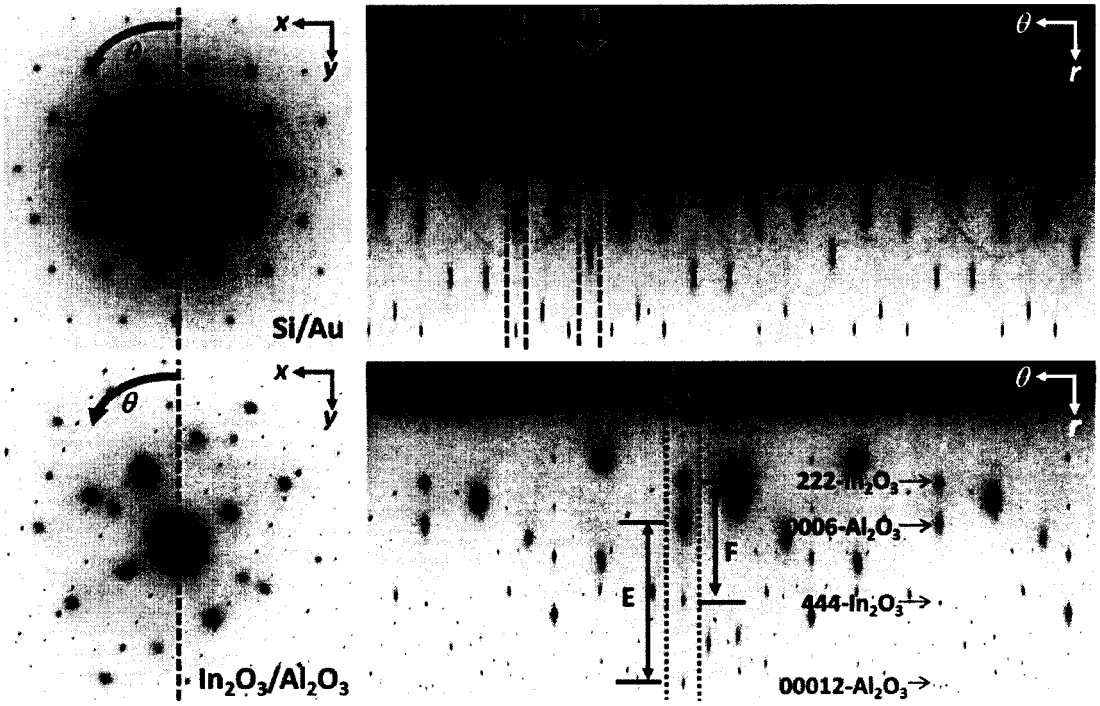
x
y
θ
Si/Au
θ
r
x
y
θ
In2O3/Al2O3
θ
r
222-In2O3
0006-Al2O3
F
E
444-In2O3
00012-Al2O3

Fig. 5

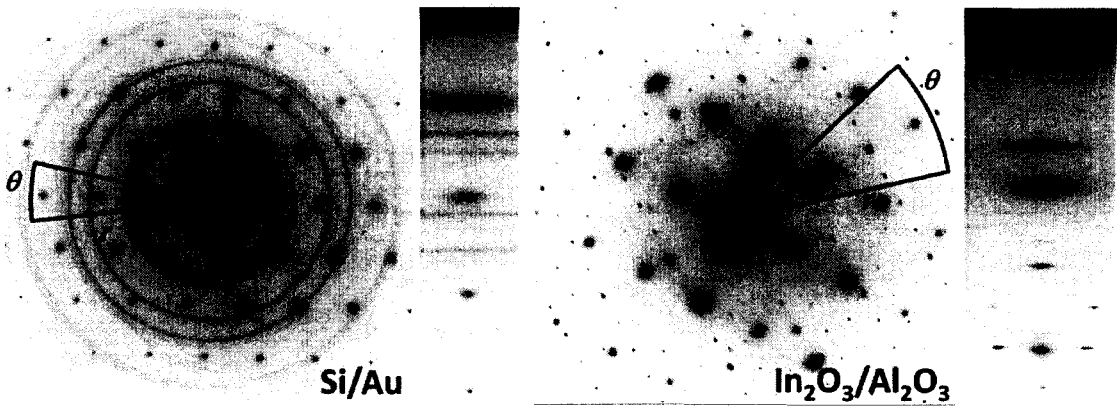

Fig. 6

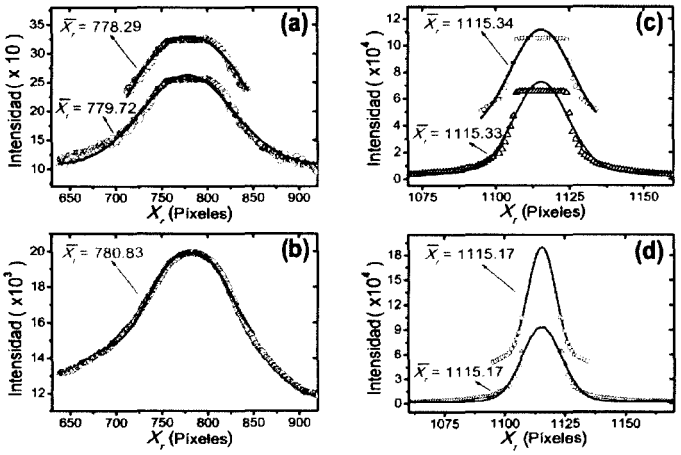
(a)
$\bar{X}_r$ = 778.29
$\bar{X}_r$ = 779.72
Intensidad (x 10)
X_r (Pixeles)
(b)
$\bar{X}_r$ = 780.83
Intensidad (x10^3)
X_r (Pixeles)
(c)
$\bar{X}_r$ = 1115.34
$\bar{X}_r$ = 1115.33
Intensidad (x10^4)
X_r (Pixeles)
(d)
$\bar{X}_r$ = 1115.17
$\bar{X}_r$ = 1115.17
Intensidad (x10^4)
X_r (Pixeles)

Fig. 7

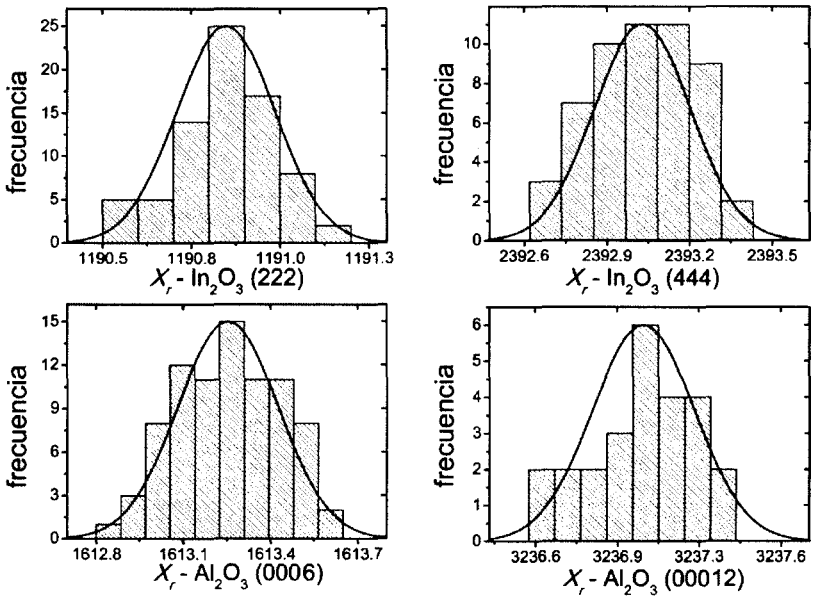
frecuencia
25
20
15
10
5
0
1190.5
1190.8
1191.0
1191.3
X_r - In_2O_3 (222)
frecuencia
10
8
6
4
2
0
2392.6
2392.9
2393.2
2393.5
X_r - In_2O_3 (444)
frecuencia
15
12
9
6
3
0
1612.8
1613.1
1613.4
1613.7
X_r - Al_2O_3 (0006)
frecuencia
6
5
4
3
2
1
0
3236.6
3236.9
3237.3
3237.6
X_r - Al_2O_3 (00012)

Fig. 8

RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE DIAGRAMAS DE SAED RECOPILADOS EN NEGATIVOS FOTOGRÁFICOS "KODAK 4489"

Au/Si: Sistema bifásico de oro policristalino depositado sobre silicio

Método de colección	$\overline{X_r}$ Au 002	$\overline{X_r}$ Au 111	$\overline{X_r}$ Si 002 o Si 111	Espaciado *d* estimado para el silicio (Å)	Error relativo (%)
II	1216,5623±3,2487	1051,9170±3,7402	910,1456±0,0592	d_{002}=2,7170	0,0581
	1214,9011±0,3608	1052,1751±0,5846	912,2907±0,0718	$d_{00\bar{2}}$ =2,7163	0,0324
	1220,5685±0,8000	1051,5541±0,2180	780,8275±0,4400	$d_{\bar{1}\bar{1}1}$ =3,1310	0,1415
	1221,1171±2,2842	1051,9532±0,0442	780,1191±0,1332	$d_{1\bar{1}\bar{1}}$ =3,1343	0,0360
	1211,7190±2,7177	1049,8492±0,0407	788,1742±0,2471	$d_{\bar{1}\bar{1}1}$ =3, 1405	0,1630
	1212,5543±0,2440	1056,8527±0,2640	806,1826±0,0853	$d_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}$ =3, 1362	0,0261
CC Gaussian	1195,7177±0,3009	1042,8377±0,1160	780,0319±0,0572	$d_{\bar{1}\bar{1}1}$ =3,2083	2,3262
CC Lorentzian	1197,2764±0,3024	1043,4469±0,1173	778,6151±0,0456	$d_{\bar{1}\bar{1}1}$ =3, 2101	2,3815
CC pse-Voigt	1148,2027±0,0307	991,1717±0,0245	685,2923±0,0079	$d_{\bar{1}\bar{1}1}$ =3, 3710	7,5127

In_2O_3/Al_2O_3: Heteroepitaxia óxido de indio sobre zafiro (sólo para el método de colección **II**)

$\overline{X_r}$ In_2O_3 222	$\overline{X_r}$ Al_2O_3 000 6	$\overline{X_r}$ In_2O_3 444	$\overline{X_r}$ Al_2O_3 000 12	Espaciado *d* estimado para el In_2O_3 (Å)	Error relativo (%)
845,4093±0,0923	1134,4552 ±0,1425	1686,9694 ±0,1077	2274,1836 ±0,1060	d_{222}=2,9334	0,2966
847,0491±0,1079	1142,1705 ±0,1932	1700,7672 ±0,0490	2298,5700 ±0,6770	$d_{\overline{222}}$ =2,9328	0,2788

Tabla I

RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE DIAGRAMAS DE SAED RECOPILADOS EN PLACAS ELECTRÓNICAS DE IMAGEN "DITABIS"

Au/Si: Sistema bifásico de oro policristalino depositado sobre silicio

Método de colección	$\overline{X_r}$ Au 002	$\overline{X_r}$ Au 111	$\overline{X_r}$ Si 002 o Si 111	Espaciado *d* estimado para el silicio (Å)	Error relativo (%)
CC	1717,9901±0,0249	1487,0100±0,0201	1288,7900±0,0119	d_{002}=2,7156	0,0063
	1713,0865±0,0249	1484,3414±0,0154	1288,0798±0,0269	$d_{00\bar{2}}$=2,7155	0,0031
	1717,5301±0,0127	1486,6924±0,0156	1115,2787±0,0172	$d_{\bar{1}\bar{1}1}$=3,1356	0,0063
	1713,1726±0,0254	1482,9399±0,0189	1112,4876±0,0130	$d_{11\bar{1}}$=3,1356	0,0074
	1713,1689±0,0101	1483,2986±0,0162	1113,4077±0,0123	$d_{\bar{1}1\bar{1}}$=3,1357	0,0094
	1718,0826±0,0419	1487,1278±0,0094	1115,5216±0,0213	$d_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}$=3,1356	0,0067
II	1717,8957±0,0351	1486,8557±0,5745	1288,6931±0,0284	d_{002}=2,7153	0,0021
	1713,0577±0,4421	1484,3150±0,1846	1287,9294±0,1040	$d_{00\bar{2}}$=2,7158	0,0130
	1717,5206±6,8290	1486,6742±0,0272	1115,9963±0,1613	$d_{\bar{1}\bar{1}1}$=3,1335	0,0605
	1712,89710,3189	1482,7360±0,1490	1112,5599±0,0894	$d_{11\bar{1}}$=3,1352	0,0070
	1713,9382±0,1379	1483,6545±0,4765	1113,5123±0,0627	$d_{\bar{1}1\bar{1}}$=3,1345	0,0276
	1718,2478±0,0935	1487,1256±0,1564	1115,4899±0,1355	$d_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}$=3,1349	0,0147

In_2O_3/Al_2O_3: Heteroepitaxia óxido de indio sobre zafiro (sólo para el método de colección **CC**)

$\overline{X_r}$ In_2O_3 222	$\overline{X_r}$ Al_2O_3 000 6	$\overline{X_r}$ In_2O_3 444	$\overline{X_r}$ Al_2O_3 000 12	Espaciado *d* estimado para el In_2O_3 (Å)	Error relativo (%)
1190,8479±0,0159	1613,2539±0,0197	2393,0232±0,0498	3237,0417±0,0394	d_{222}=2,92506	0,01264
1206,9729±0,0153	1623,2431±0,0295	2406,9201±0,0212	3244,0090±0,0408	$d_{\bar{2}\bar{2}\bar{2}}$=2,92508	0,01188

Tabla II

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201101342

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 16.12.2011

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) **Int. Cl. :** ***G01N23/20*** (2006.01)
G06T7/60 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	(56) Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	EP 1424721 A2 (HITACHI HIGH-TECHNOLOGIES CORP.) 02.06.2004, resumen; párrafos [0007]-[0013],[0015]-[0018],[0023]-[0029],[0032]-[0039]; figuras 1-4(c),14(a)-15(b).	1-3,5,6
A	WO 2010052289 A1 (NANOMEGAS SPRL et al.) 14.05.2010, todo el documento.	1-3,5,6
A	US 4553030 A (TOKIWAI, M. et al.) 12.11.1985, todo el documento.	1-3,5,6
A	US 20030168593 A1 (HART, H.) 11.09.2003, resumen; párrafos [0001]-[0013],[0022]-[0024],[0027]-[0035].	1-3,5,6
A	US 20030139890 A1 (HART, H. et al.) 24.07.2003, todo el documento.	1-3,5,6
A	JP H07282769 A (SHIMADZU CORP.) 27.10.1995, todo el documento.	1
A	US 20100237242 A1 (SCHWARZER, R.) 23.09.2010	

Categoría de los documentos citados
X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica
O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe	Examinador	Página
23.10.2013	Ó. González Peñalba	1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

G06T, G01N, H01J, H04J

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, INSPEC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 23.10.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-7	**SI**
	Reivindicaciones		**NO**
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	1-7	**SI**
	Reivindicaciones		**NO**

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	EP 1424721 A2 (HITACHI HIGH-TECHNOLOGIES CORP.)	02.06.2004
D02	WO 2010052289 A1 (NANOMEGAS SPRL et al.)	14.05.2010

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

Se ha considerado, dentro del plazo de tiempo establecido al efecto, que la invención definida en las reivindicaciones 1-7 de la presente Solicitud tiene novedad y actividad inventiva por no estar comprendida en el estado de la técnica ni poder ser deducida de este de un modo evidente por un experto en la materia.

Se han encontrado en el estado de la técnica documentos que describen el tratamiento de imágenes de difractogramas electrónicos generados por TEM, tanto en su versión sobre película fotográfica como en los obtenidos en placa sensible a los electrones, para la investigación de las propiedades cristalinas de materiales objeto del análisis, transparentes a los electrones. Así, por ejemplo, el documento D01, citado en el Informe sobre el Estado de la Técnica (IET) con la categoría A y considerado el antecedente tecnológico más próximo al objeto definido en dichas reivindicaciones, describe un procedimiento de comparación entre difractogramas obtenidos de muestras problema y difractogramas recopilados de materiales conocidos. Dicha comparación se realiza, como en la invención, previo paso a coordenadas polares de los datos significativos del difractograma con el fin de eliminar las variaciones producidas por el simple giro u orientación angular diferente de los cristales. Dicha comparación, sin embargo, a diferencia de la invención, no se realiza entre difractogramas obtenidos de forma simultánea, uno de muestra y otro de referencia, para determinar parámetros reticulares desconocidos al contrastarlos con otros conocidos, sino entre datos problema y patrones ya almacenados, para determinar un material en función del grado de aproximación de los datos obtenidos a los de referencia. Tal diferencia es, por tanto, esencial y distintiva de la invención, posibilitando a esta resolver problemas que D01 no resuelve (como es la determinación por cálculo directo de parámetros reticulares de una muestra) y confiriéndole, en consecuencia, novedad y actividad inventiva respecto a dicho documento según los Artículos 6 y 8 de la vigente Ley de Patentes.

También el documento D02, citado igualmente con la categoría A en el IET, como mero reflejo del estado de la técnica en el campo de la difractometría electrónica de materiales cristalinos, describe un procedimiento de barrido de haz electrónico para obtener un conjunto de difractogramas que se utilizan para la determinación de parámetros cristalinos por comparación aproximativa con materiales de referencia. El procedimiento, sin embargo, no recurre al paso a coordenadas polares de los datos, por lo que carece de las ventajas de esta etapa intermedia esencial de la invención y no afecta, en consecuencia, ni a la novedad ni actividad inventiva de la presente invención, según los citados Arts. 6 y 8 LP.