

PRÁCTICAS EXTERNAS II

CURSO 2019/2020

Memoria de prácticas



Realizado por:

FRANCISCO JOSÉ RODRÍGUEZ CEREZO

Índice

1. Introducción a las prácticas:	2
2. SEGAI	2
3. SIDIX	3
3.1. Fundamentos físicos de la difracción y descripción de difractogramas	3
3.2. Instrumentación en el SIDIX	4
3.2.1. Muestras monocristalinas	4
3.2.2. Muestras policristalinas	5
3.2.3. Medidas de fluorescencia	7
3.3. Actividades realizadas	7
3.3.1. Preparación de muestras	7
3.3.2. Realización de las medidas y software de control	10
3.3.3. Análisis de los resultados. Identificación de fases	11
3.3.4. Muestras patrón	13
4. SME	15
4.1. Fundamentos físicos	15
4.2. Instrumentación del SME	16
4.2.1. Microscopio electrónico de barrido (SEM)	16
4.2.2. Microscopios electrónicos de transmisión (TEM)	18
4.2.3. Equipos auxiliares	20
4.3. Actividades realizadas	21
4.3.1. Sesión en el SEM	21
4.3.2. Sesión en el TEM	22
4.3.3. Reparación del metalizador	24
4.3.4. Difracción de electrones	25
5. Valoración personal	27
5.1. Valoración de los conocimientos previos	27
5.2. Contribución de las prácticas	27
5.3. Autoevaluación y propuestas de mejora	28

1. Introducción a las prácticas:

La entidad colaboradora en la que realicé mis prácticas externas ha sido el SEGAI (Servicio general de apoyo a la investigación). Este año ha sido un poco especial dado el cambio en el plan de estudios del grado, siendo este el último curso en el que se ofertan las prácticas externas II (PEII).

Debido a esto, surgió cierta problemática con los alumnos que debíamos acogernos al plan con el que comenzamos el grado. En mi caso, había cursado las prácticas externas I y tuve que matricularme obligatoriamente este año en PEII. Esto conlleva una serie de coincidencias en horario con otras clases por lo que el horario ha sido un poco irregular. Hemos comenzado antes de lo usual las prácticas (antes tenía entendido que comenzaban a mediados de Noviembre, y yo empecé el 18 de Octubre).

Mi horario ha sido el siguiente:

Lunes	Miércoles	Viernes
09:00 - 13:00	09:00 - 13:00	09:00 - 14:00

Cuadro 1: Horario de prácticas.

Siempre sujeto a posibles cambios por citas médicas, días festivos o coincidencia con pruebas escritas de otras asignaturas. Intentando alcanzar, en la medida de lo posible, las 120 horas prácticas que se exigen.

2. SEGAI

El SEGAI (servicio General de Apoyo a la Investigación) [8] es una entidad que ofrece soporte técnico e instrumental a grupos de investigación propios de la ULL, así como a grupos de investigadores externos a la universidad y empresas privadas. Su sede encuentra en el campus de Anchieta, aunque tiene otros servicios diseminados en otros lugares entre La Laguna y Santa Cruz.



Figura 1: Sede del SEGAI.

Consta de 26 servicios entre los cuales podemos citar, por ejemplo:

- SIDIX (Servicio integrado de difracción de rayos X).
- Servicio de Calidad.
- Servicio de microscopía electrónica (SME).
- Servicio de análisis térmico.
- Etc.

Cabe destacar la certificación de excelencia europea +400 puntos de EFQM que se les ha concedido a algunos de los servicios además del certificado AENOR según la norma ISO 9001:2015.



Figura 2: Certificados de calidad.

3. SIDIX

3.1. Fundamentos físicos de la difracción y descripción de difractogramas

La difracción es un fenómeno característico de las ondas que describe como sufren desviaciones en su trayectoria al encontrar obstáculos cuyo tamaño es comparable a la longitud de onda incidente. Estas desviaciones pueden producir patrones de interferencia, tanto constructivos como destructivos. En el caso de los constructivos, la forma de este patrón dependerá de la forma que tenga el obstáculo con el que interactúa la onda. La difracción puede darse en todo tipo de ondas [10]. En nuestro caso hablaremos de difracción de rayos X ($\lambda \in [0,01nm, 10nm]$). Los cuales son ideales para estudiar la estructura de las partículas cristalinas, debido al orden de magnitud de su longitud de onda.

El fundamento de la mayoría de las técnicas empleadas en el SIDIX es la llamada *Ley de Bragg* [15], la cual deducimos a partir de las condiciones de *Laue* a través de la ecuación de red. La *Ley de Bragg* permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas. Este fundamento permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados constructivamente por un material cristalino (materiales con estructura atómica periódica).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

En la ecuación tenemos lo siguiente:

- n es un número entero.
- λ es la longitud de onda de los rayos X.
- d es la distancia entre los planos de la red cristalina.
- θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

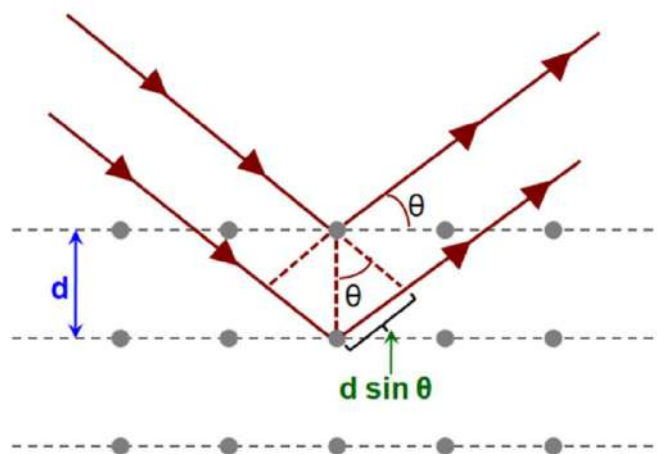


Figura 3: Deducción de la *Ley de Bragg*.

La representación de los datos medidos es lo que llamaremos un difractograma (refleja el número de cuentas que recoge el sensor frente al ángulo 2θ). Observaremos picos donde la difracción produce una interferencia constructiva, finalmente estos picos tendrán unas intensidades concretas y se encontraran en unas posiciones determinadas. Formando así un patrón que será característico del material y la fase cristalina de la muestra medida.

3.2. Instrumentación en el SIDIX

El SIDIX cuenta con cinco equipos: dos para monocristal, dos para muestras de polvo y uno para fluorescencia. Siendo este último, el único cuyo fundamento no es la difracción ni la *Ley de Bragg*.

3.2.1. Muestras monocristalinas

Los equipos de monocristal son muy similares, de hecho, comparten el mismo nombre, *Supernova* y *Supernova Ag*. La diferencia entre ellos es su "fuente", la del *Supernova Ag* es de plata (de ahí su "segundo nombre" *Ag*) y la del otro es de cobre.



Figura 4: *Supernova* (izquierda) y *Supernova Ag* (derecha)

Las muestras se colocan en un pequeño soporte de *mylar* (es un polimero "invisible" a los rayos X). Estos equipos se suelen alquilar de modo que son los propios usuarios los que hacen sus propias

medidas, por lo tanto no entraremos en mucho detalle con este tipo de muestras.

3.2.2. Muestras policristalinas

Las muestras policristalinas (o de polvo) ocuparon el grueso de nuestro periodo de prácticas en este servicio. Este tipo de muestra es, en esencia, como si tuviésemos un número "infinito" de monocristales (esto es, cada una de las partículas del polvo que medimos). Las muestras son bañadas con un haz focalizado de rayos X, haciendo variar el ángulo de incidencia. El haz se difracta en la superficie de la muestra y la parte reflejada se recoge en un detector.

La geometría de los equipos es *Bragg-Brentano*, la cual consta de un goniómetro (en cuyo centro se coloca la muestra) con sendos brazos que soportan la fuente de rayos X y el detector respectivamente. Nos referiremos al ángulo como 2θ ya que durante las mediciones, los brazos del goniómetro se mueven de modo que el cono que forman (cuyo vértice es la muestra) sea simétrico.



Figura 5: Ilustración de un equipo de *Bruker* con geometría *Bragg-Brentano* [1]

Cuando hablemos de la "óptica" del equipo, nos referimos al conjunto de rendijas que se colocan entre la muestra y la fuente (la máscara que acota la forma del haz, las rendijas de divergencia y *soller* a la salida de la fuente) así como la que se coloca antes del sensor (la rendija de *antiscatter*) cuya función es, en resumen, tener un haz acotado sobre la muestra, así como la de evitar el *scattering* que pueda darse en la entrada del sensor. La óptica viene tabulada ya que hay una correspondencia entre los tamaños de las rendijas. Esto nos permite cambiar el ancho del haz en función del tamaño de la muestra. Los equipos se llaman *Empyrean* y *Xpert pro*.



Figura 6: *Empyrean* (izquierda) y *Xpert pro* (derecha)

Las fuentes de ambos equipos son de cobre, y a pesar de que sirven para lo mismo, tienen sus diferencias. El *Empyrean* tiene la posibilidad de hacer múltiples medidas en una tanda, configurando un *batch*, la muestra en el centro rota sobre si misma (para que la orientación no sea siempre la misma). Además, contamos con un módulo para medidas de transmisión, pero en este caso no estaríamos hablando de *Bragg-Brentano* sino de una geometría distinta, llamada *Debye-Scherrer* en la cual no entraremos en detalle ya que nunca lo llegamos a usar durante las prácticas..

Sin embargo el *Xpert pro*, solo puede hacer medidas de una sola muestra cada vez. Pero cuenta con un módulo para medir a distintas temperaturas (*HTK1200n*), además de un monocromador (el cual está averiado). Un detalle curioso, es que en el *Xpert pro* solo se mueve uno de los brazos del goniómetro en conjunto con el soporte de la muestra (la cual por cierto, no rota sobre si misma como en el otro caso), quedando fijo el brazo con la fuente pero manteniendo la geometría de *Bragg-Brentano*.

El control de ambos equipos es igual desde sus respectivos ordenadores, y ambos cuentan con un filtro de níquel a la entrada del sensor que no deja pasar la componente K_β del haz incidente. La cual, no interesa porque no es tan intensa como las $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ y añade más ruido a nuestro difractograma. Además, puede producir picos en otros ángulos 2θ dando lugar a una posible confusión con los picos correspondientes a $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$.

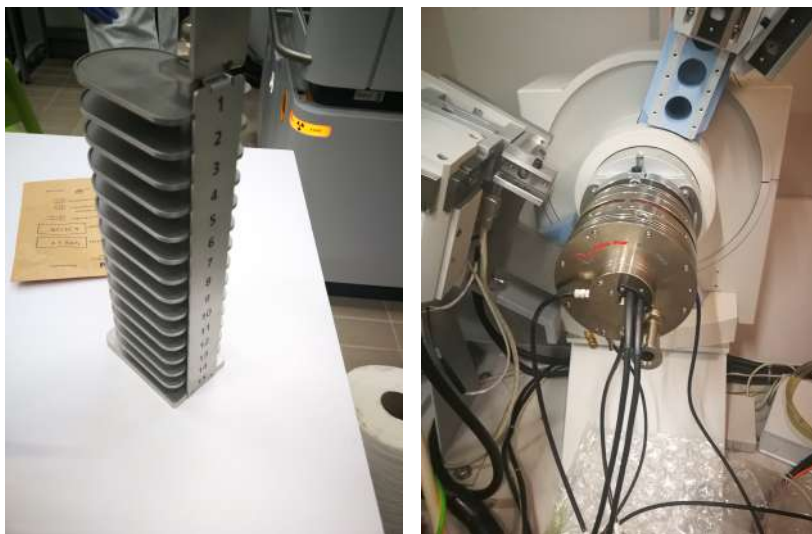


Figura 7: *Batch* (izquierda) y *HTK1200n* (derecha)

3.2.3. Medidas de fluorescencia

Para las medidas de fluorescencia contamos con un espectrómetro de la casa *Bruker* (desconozco el nombre del modelo, así que lo llamaremos *Bruker* a secas). Este equipo no lo usamos durante el periodo de prácticas, pero en resumen, se usa para determinar la composición elemental de las muestras (no su fase cristalina, sólo los elementos que contiene). De hecho, la muestra no tiene porque ser cristalina, podemos medir incluso líquidos, esto es posible ya que este equipo no se basa en el fenómeno de la difracción ni tampoco en la *Ley de Bragg*.

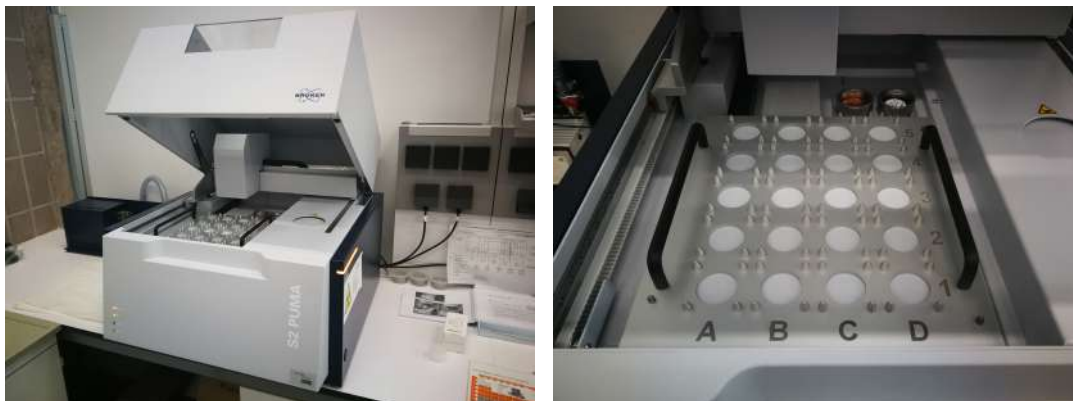


Figura 8: Equipo *Bruker* de fluorescencia.

La fluorescencia, básicamente es, la energía que emiten los electrones excitados de un átomo al volver a su estado inicial [14]. El *Bruker* excita los electrones de la capa de valencia de los átomos de la muestra, "bañándolos" en un haz de rayos X procedente de una fuente de plata. La longitud de onda de la fluorescencia emitida es característica de cada elemento. Con este equipo se puede estimar la composición química de una muestra y en qué porcentajes contiene cada elemento.

3.3. Actividades realizadas

Como ya hemos mencionado, durante el periodo de prácticas nos dedicamos, sobre todo, a las medidas de muestras policristalinas. Desde la preparación de la muestra y su medida, hasta el análisis de los resultados. Además, también dedicamos algunas horas a cuestiones de gestión interna, rellenando la información de las solicitudes de los usuarios en la base de datos y dejándolas listas para facturar.

3.3.1. Preparación de muestras

La preparación de las muestras en nuestro caso fue siempre igual (la preparación puede ser distinta si, por ejemplo, se trata de una medida de transmisión en un capilar). El tipo de portamuestra que utilizamos lo elegimos en función de la cantidad de muestra que nos proporcionó el usuario y del equipo que usamos. Excepto en dos ocasiones, siempre tuvimos solicitudes de medidas de reflexión para el *Empyrean*. Para este tipo de medidas tenemos dos portamuestras, uno de fondo "infinito", se llama así ya que la parte transmitida del haz de rayos X nunca llega al fondo del portamuestras. Estos los usaremos siempre que tengamos suficiente cantidad de muestra como para llenarlo, en caso contrario, usamos los de fondo cero (en este caso la parte transmitida si que llega a incidir sobre el portamuestras). Estos últimos son unos discos de silicio, cortados de forma que no difracten.



Figura 9: Portamuestras de fondo infinito.



Figura 10: Portamuestras de fondo cero.

Hay que cerciorarse de que la muestra esté en polvo, es decir, que no haya "piedrecitas" en cuyo caso deberíamos moler la muestra usando el mortero para tener un polvo más fino y homogéneo. Otro aspecto a tener en cuenta es que la distribución de la muestra debe ser lo más aleatoria que podamos, evitando así la orientación preferente.

En el caso del portamuestras de fondo infinito se coloca el disco delgado sobre un soporte (en la figura 9 a la izquierda del todo) de tal modo que podamos rellenar el hueco central con la muestra para luego presionarla levemente con el objetivo de dejar el polvo raso al borde y "más o menos" compacto. Luego se coloca la base del portamuestras, se le da la vuelta al soporte entero y lo soltamos. De este modo conseguimos que la parte medida de la muestra no es la que presionamos directamente sino la "cara" opuesta evitando así la orientación preferente a la vez que logramos una distribución de la muestra más homogénea (sin valles ni relieves).

Para el caso del portamuestras de fondo cero se hace similar, pero al tener menos muestra debemos ser más cuidadosos, ya que, en lugar de usar el soporte, colocamos la muestra directamente sobre un pequeño disco de silicio con una hendidura en el centro (mucho menos profunda que el hueco del de fondo infinito). Luego con mucho cuidado se presiona directamente sobre la cara que se va a medir a fin de fijar un poco la muestra al mismo. Luego se monta sobre un adaptador para el *Empyrean* con una pinza (figura 10).

Hay casos en los que podemos usar la otra cara del disco de silicio, que carece de hendidura y es totalmente lisa, cuando la cantidad de muestra es aún menor. En estos casos, la muestra se fija con un poco de *paratone* que es un compuesto invisible a rayos X con una textura similar a la miel. Otra técnica es disolver la muestra en propanol, creando una pasta para impregnar el disco y luego esperar a que el propanol se evapore quedando únicamente los cristales de la muestra.

Normalmente las solicitudes tienen varias muestras, nosotros nos organizamos colocándolas en una matriz dibujada sobre un papel, con el nombre de la muestra en cada casilla y la ID de la solicitud. Las montamos todas en sus respectivos portamuestras y las colocamos en orden en la ya mencionada torre del *batch* del *Empyrean*.



Figura 11: Muestras ya preparadas antes de medir.

Los casos de las medidas en el *Xpert pro* son similares aunque el portamuestras para polvo es distinto.



Figura 12: Portamuestras del *Xpert pro*.

3.3.2. Realización de las medidas y software de control

Una vez colocadas las muestras en el equipo pasamos a su ordenador (cada equipo tiene su propio ordenador desde el cual se controla). En ambos casos se usa el *Data Collector* desde el cual se controla todo el equipo (óptica, corriente y tensión de la fuente, medidas, etc). Programamos el intervalo 2θ que se quiera medir, con el paso del ángulo y el tiempo de medida en cada uno. En esto no profundizamos mucho ya que en la mayoría de los casos, hicimos medidas rutinarias para el intervalo $2\theta \in [5^\circ, 120^\circ]$ con un tiempo total de medida entre los 12 y 15 minutos por muestra.

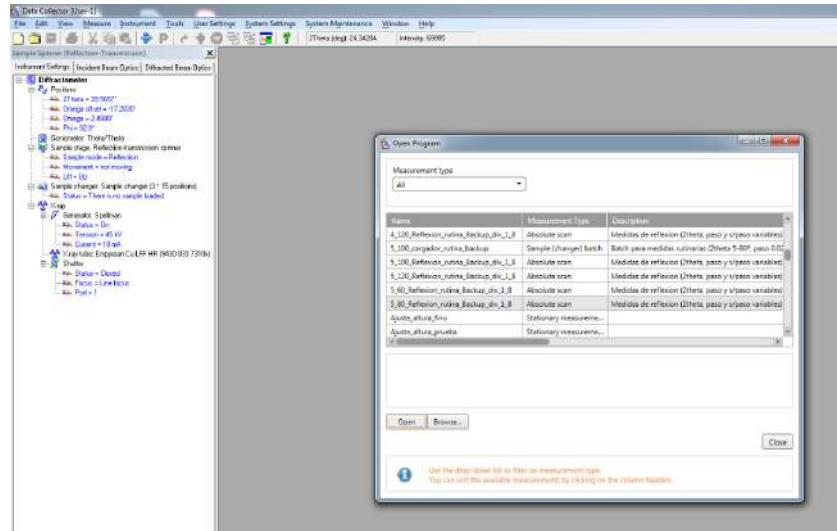
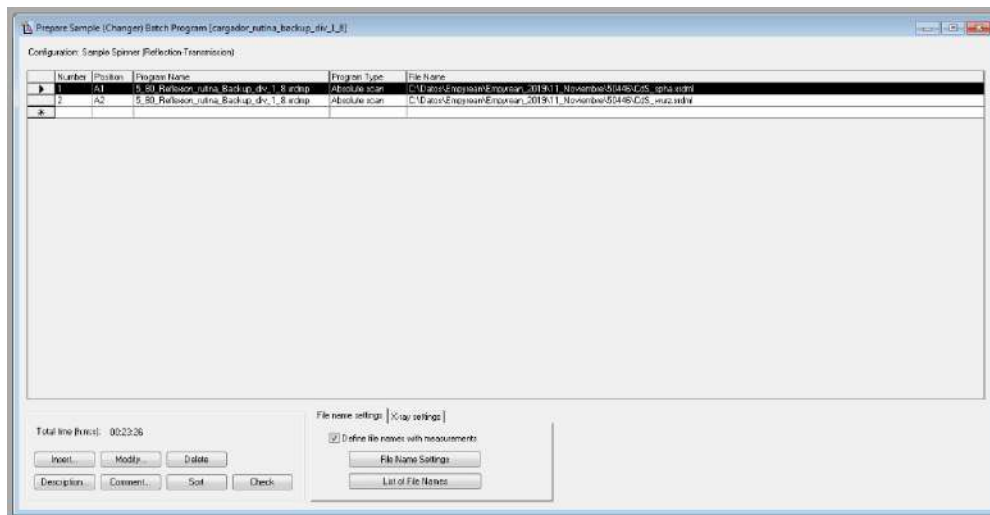


Figura 13: Selección del programa de medida en *Data collector*.

En el *Empyrean*, ya que puede medir varias muestras por tanda, se programa además un cambiador. Básicamente le indicas la posición que ocupa cada muestra en la torre del *batch* y le asignas el orden en el que quieres que se midan y con que programa de medida (el que ya habíamos hecho antes). Aunque casi siempre suele usarse el mismo programa para todas las medidas, podríamos por ejemplo decirle que haga todas con un programa y algunas muestras en concreto con otro programa distinto (con un intervalo 2θ , paso o tiempo de medida distinto por ejemplo). Por último se lanza la medida y él solo guarda los datos y pinta el difractograma.

Figura 14: Programa cambiador de muestras del *Data collector* en el *Empyrean*.



3.3.3. Análisis de los resultados. Identificación de fases

Una vez hecha la medida se nos presenta un difractograma, es decir, el número de cuentas que recoge el sensor frente al ángulo 2θ .

Pasamos este difractograma al programa usado para identificación de fases, en nuestro caso hemos usado el *Highscore Plus*. Este programa comparará nuestro difractograma con los de la base de datos, pero para ello debemos primero fijar un *background* (o fondo) que tomará de referencia para seleccionar los picos. Con el *click* derecho tenemos varias herramientas, pero lo primero será usar *set background* y se crea la línea del fondo automáticamente, luego usamos *search peaks* nos marcará los picos de nuestro difractograma, lo cual también hace de forma automática.

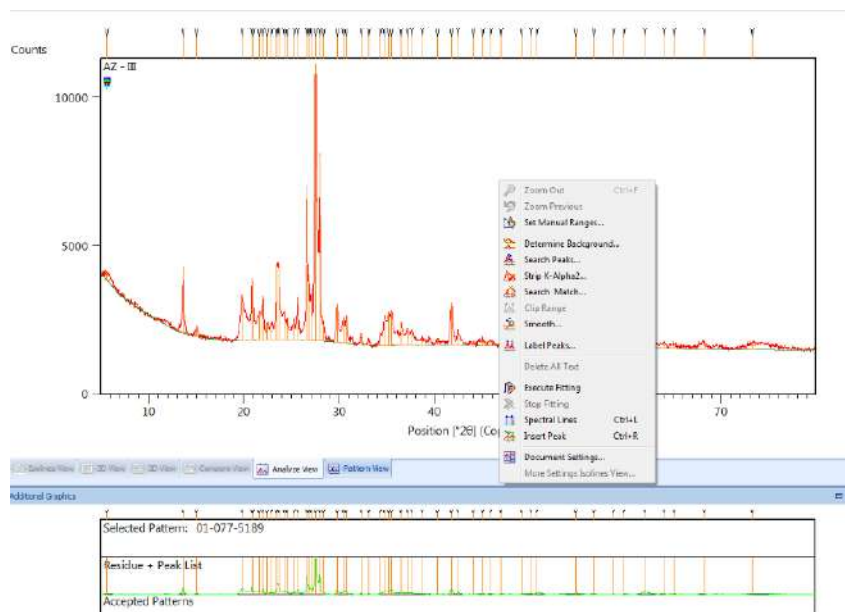


Figura 15: Difractograma con el *background* y los picos ya determinados en *Highscore Plus*.

Luego la última herramienta a usar es *search match*, que nos mostrará una ventana con varias pestañas donde podremos poner restricciones de todo tipo. Por ejemplo, sobre una tabla periódica (indicando que contenga al menos uno de estos elementos, o que sí o sí los contenga todos o también que no contenga ninguno de los que marques), también se pueden aplicar restricciones con un *string* usando el nombre general de una fase si sabes lo que buscas (por ejemplo, poniendo *granite* buscará en la base de datos fases del granito o que lo contengan). También puedes restringir la búsqueda por grupos, como minerales, compuestos naturales, sintéticos, etc.

Tras aplicar las restricciones, *Highscore Plus* comparará nuestro difractograma con los de las fases cristalinas de la base de datos y nos mostrará una lista ordenada en función de un *score* (puntuación) de modo que, a mayor *score* mayor similitud tiene esa fase con nuestro difractograma. No siempre las fases con mayor puntuación son la mejor opción, con doble *click* sobre las fases de la base de datos, se nos abre una ventanita adicional con la información de esta. Hay que fijarse en la composición y si tiene sentido o no, dependiendo de la naturaleza de nuestra muestra, ya que pueden salir fases que no tengan nada que ver con lo que estamos midiendo.

3.3.4. Muestras patrón

Las medidas de patrón sirven para calibrar los equipos. nosotros usamos el hexaboruro de lantano, el cual llamaremos LaB_6 . Esta muestra es especial ya que es muy pura y por ello se usa como patrón, ya que todas sus características son conocidas y por tanto nos permite calibrar bastante bien los equipos. Nosotros hicimos 2 mediciones con distinta óptica en el *Xpert Pro*.



Figura 18: Muestra de LaB_6 en el *Xpert pro*.

La máquina no "ve" el difractograma como nosotros, sino que usa las cuentas medidas y los ángulos a los que tomó esos datos para "pintarlo". La forma en la que se pintan los picos vendrá dada por una expresión analítica que transforma los datos. En nuestro caso usamos la fórmula de *Thompson-Cox* con asimetría por divergencia axial. Estos picos tienen una componente gaussiana ($FWHM_G$) y otra lorentziana ($FWHM_L$).

$$FWHM_G = \sqrt{U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W + \frac{P}{\cos^2(\theta)}} \quad (2)$$

$$FWHM_L = X \tan(\theta) + \frac{Y}{\cos(\theta)} \quad (3)$$

Lo que hicimos fue importar nuestros datos a un programa llamado *FullProf* [2], con ello obtenemos un fichero en formato *pcr* donde podemos manipular los parámetros que gobiernan el cálculo del difractograma. Con esto, realizamos un refinamiento *Rietveld* y posteriormente, usamos los parámetros obtenidos para hacer un ajuste de perfil (el cual se usa para calibrar los equipos). Básicamente "jugamos" con los parámetros de las componentes de la forma de los picos, en este caso, hablamos de los X, Y, Z, U, V, W y P descritos anteriormente en las fórmulas de *Thompson-Cox* (2) y (3). También refinamos los coeficientes de asimetría de los picos, ya que presentan una "cola" en la base de los mismos que no es igual por ambos lados. Lo que buscamos es que pinte el difractograma de forma matemática hasta hacerlo coincidir con los datos experimentales.

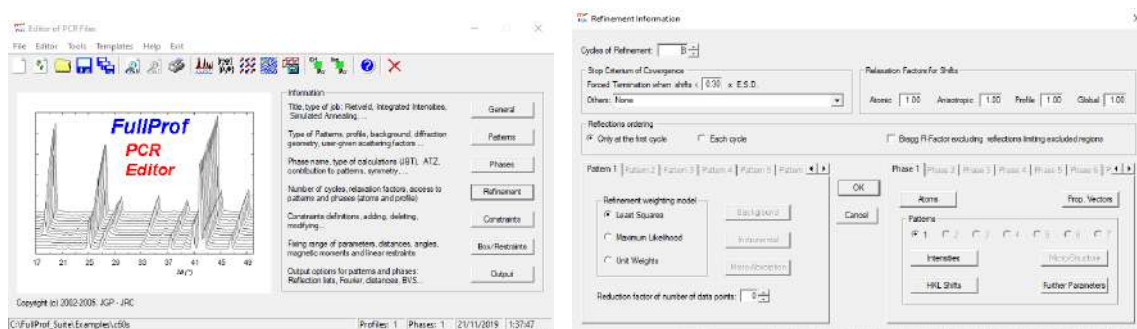


Figura 19: Editor del *pcr* (izquierda) y ventana de ajuste de perfil de *FullProf* (derecha).

No es usual tener que refinar el *zero* del equipo ni el *displacement* de los picos ya que los equipos suelen venir de fábrica ya calibrados, pero en nuestro caso lo hicimos ya que el resultado era mejor. Tampoco es normal tener que refinar los parámetros de celda de la muestra, ya que al ser ua muestra patrón, se suponen conocidos con exactitud aunque, nuevamente, vimos que en nuestro caso mejoraba notablemente el ajuste.

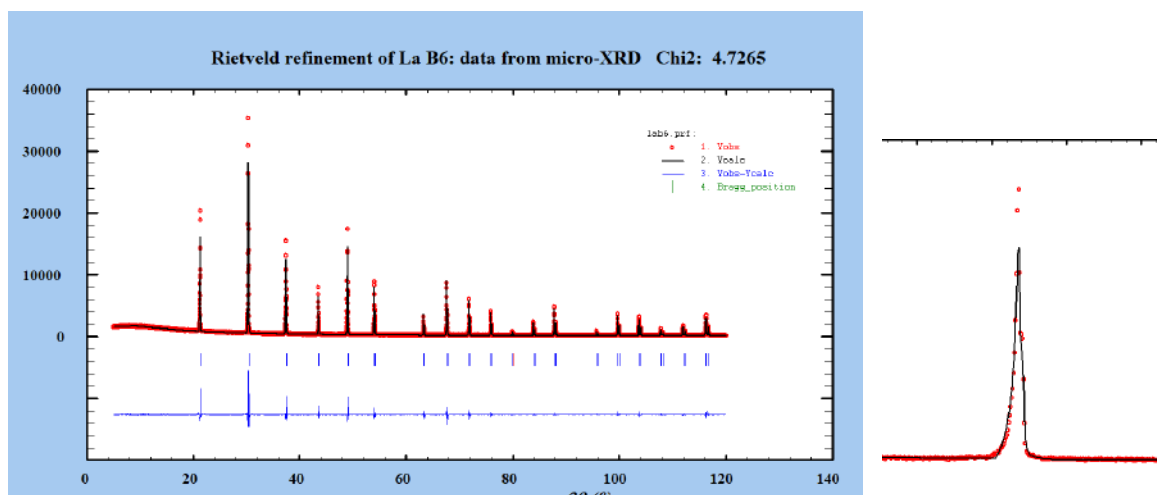


Figura 20: Ajuste de perfil del LaB_6 usando *FullProf*.

Durante el ajuste de perfil debemos fijarnos en que coincidan cada vez más los picos calculados (línea negra en la figura 20) con los datos medidos (puntos rojos). También tenemos como referencia una línea azul debajo de nuestro difractograma que representa la diferencia entre los picos calculados y medidos. Por último, para cuantizar de algún modo la calidad de nuestro ajuste de perfil, nos fijamos en el valor de *Chi2* (en la figura 20 aparece arriba a la derecha, fuera del *plot*), que es un parámetro estadístico el cual nos indica la desviación entre los difractogramas calculado y medido. Cuanto menor sea este valor, mejor será nuestro ajuste de perfil.

Quisiera destacar que antes de proceder al ajuste de perfil, es necesario hacer una serie de ajustes previos en *FullProf* en los cuales no quise entrar en mucho detalle con el fin de no alargar más de lo necesario el documento que aquí se presenta. También tuvimos que tomar un *background* que se puede generar de forma automática siguiendo distintos métodos de interpolación, o bien, tomando los puntos "a mano" (uno a uno) con las herramientas de *WinPlotR* en *FullProf*.

4. SME

4.1. Fundamentos físicos

La microscopía electrónica, como su propio nombre indica, usa los electrones para formar imágenes en lugar de la luz visible. La ventaja radica en la longitud de onda asociada al haz de electrones, la cual es mucho menor que en el caso de la luz del espectro visible y, por lo tanto, podemos obtener imágenes con mucho más aumento que en el caso de un microscopio óptico [12]. Sabemos que las ondas sólo interactúan con objetos cuya dimensión es comparable a su longitud de onda, por esta razón una longitud de onda menor supone mayor poder resolutivo.

La imagen se forma mediante la interacción de los electrones con la materia. Al incidir el haz de electrones sobre la muestra, estos pueden ver afectada su trayectoria mediante varios procesos:

- El electrón atraviesa la muestra sin interactuar con sus átomos (electrón transmitido).
- El electrón pasa cerca del núcleo de un átomo de la muestra y es atraído por su carga, sufriendo una desviación en su trayectoria mayor de 90° sin pérdida de energía (dispersión elástica). A estos electrones se les dice retrodispersados.
- El electrón primario se desvía perdiendo energía (dispersión inelástica).
- El electrón primario choca con un orbital interno del átomo y arranca un electrón del mismo (electrón secundario). El hueco que deja el electrón secundario es ocupado por otro de un orbital más externo dejando un excedente de energía, el cual se puede resolver de dos formas:
 - Expulsando un electrón de la capa externa, denominado *electrón Auger* [9].
 - Emitiendo un fotón de rayos X para liberar la energía dispersada (como en fluorescencia [14]).

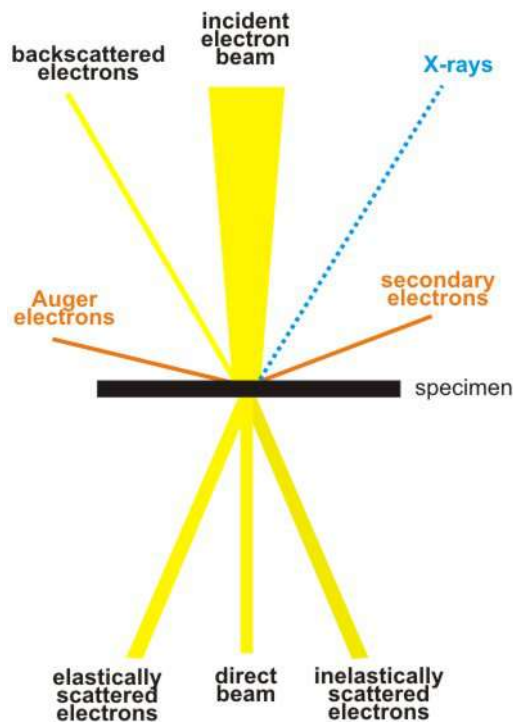


Figura 21: Diagrama de la interacción de los electrones con la muestra en un microscopio electrónico.

Las aplicaciones de la microscopía electrónica son muy variadas, desde el análisis de materiales, toxicológico y farmacéutico, hasta el uso forense o el estudio de la difracción electrónica en estructuras cristalinas [11].

4.2. Instrumentación del SME

El SME cuenta con tres microscopios, uno de barrido y dos de transmisión. El tipo estudio que se quiera realiza, y la naturaleza de la muestra, determinan el equipo a utilizar en cada caso. Aunque los tres microscopios se basen en el mismo fundamento descrito anteriormente, el funcionamiento de ellos y la obtención de la imagen no es la misma en los tres. Normalmente se utilizará el microscopio de barrido (SEM) para estudiar la superficie de las muestras, y los de transmisión (TEM) para estudiar el interior de las mismas.

4.2.1. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

En un microscopio electrónico de barrido (SEM) [16] es necesario acelerar los electrones para aprovechar su comportamiento ondulatorio. Esto se logra con una diferencia de potencial sobre un filamento, que puede ser de wolframio o incluso tener engarzado un monocristal de hexaboruro de lantano (LaB_6). Cuanto mayor sea esta diferencia de potencial, los electrones irán más rápido y su longitud de onda asociada será menor, lo que se traduce en un poder resolutivo mayor (y por lo tanto poder trabajar a mayores aumentos).

En su recorrido, el haz atraviesa una serie de lentes magnéticas (básicamente, son imanes dispuestos de una forma específica), las lentes condensadoras y las lentes objetivo. Estas lentes enfocan el haz sobre la muestra reduciendo la imagen del filamento, obteniendo así un haz lo más "fino" posible para poder discriminar mejor los detalles más pequeños de la muestra. En el siguiente tramo se encuentran las bobinas deflectoras, estas producen un campo magnético que podemos manipular para poder dirigir el haz de electrones a conveniencia. Con esto podemos barrer la superficie de la muestra punto por punto, línea por línea.

Entre los distintos fenómenos que pueden producirse entre los electrones de la fuente y los átomos de la muestra, el más común de ellos es el que genera los electrones secundarios (que son "arrancados" de la muestra) y que se recogen en el detector (en este caso un *CCD* como el de las cámaras fotográficas). También es muy común que se produzcan rayos X, por lo que algunos equipos cuentan con un detector de rayos X para aprovechar este fenómeno y hacer un análisis espectrográfico aprovechando la fluorescencia de la muestra [14] (similar al *Bruker* del *SIDIX*).

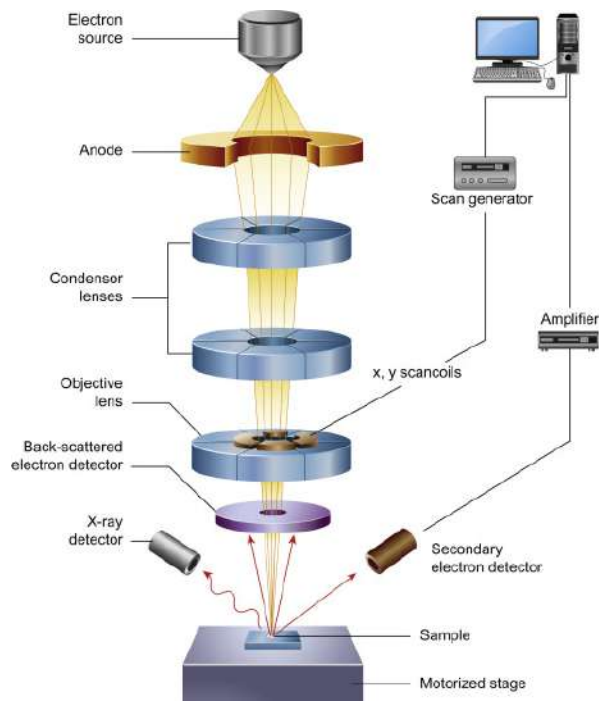


Figura 22: Diagrama de un SEM.

En el SME del SEGAI disponen del *Carl Zeiss EVO 15* [19] que funciona con un filamento con monocristal de LaB_6 . Las dimensiones de su cámara permiten medir muestras de hasta $250mm$ de diametro y $135mm$ de alto. Puede acelerar los electrones hasta los $30kV$ y posee una resolución máxima de $2nm$.



Figura 23: *Carl Zeiss EVO 15* (izquierda) y filamento con LaB_6 de la fuente (derecha).

4.2.2. Microscopios electrónicos de transmisión (TEM)

El funcionamiento de un microscopio electrónico de transmisión (TEM) [18] es similar al de un SEM. La principal diferencia es que, en este caso, la mayoría de los electrones primarios atraviesan la muestra e interactúan con los átomos de la muestra en función del espesor y la naturaleza de la misma. La imagen observada se obtiene de la dispersión de los electrones primarios al atravesar la muestra (esto implica un diseño interno un poco diferente con respecto al SEM).

En un TEM tenemos, los mismos componentes que en un SEM: una cámara de vacío, un cañón de electrones, unas bobinas deflectoras para manipular el haz (si cuenta con el modo *STEM*), el detector de rayos X y el *CCD*, el soporte para la muestra y, además, las lentes proyectoras (las cuales no tiene el SEM). La diferencia de diseño está en que en este caso el haz primero pasa por las lentes condensadoras, atraviesa la muestra, luego los electrones dispersados atraviesan las lentes objetivo y proyectoras que enfocan finalmente la imagen sobre el detector, que está paralelo a sendas lentes y a la muestra también.

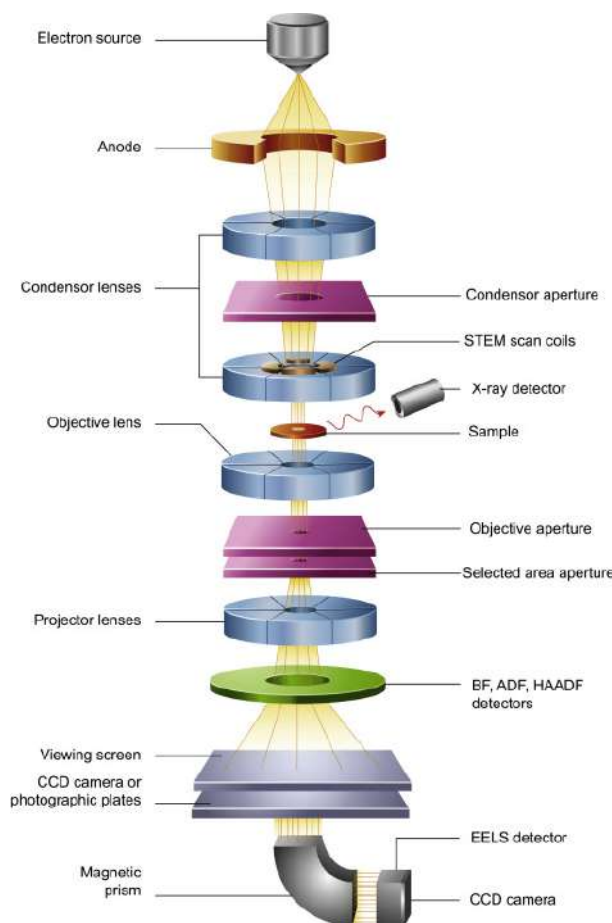


Figura 24: Diagrama de un TEM.

En el SME del SEGAI tenemos dos TEM, el *JEM 2100* [5] y el *JEM 1010* [6], ambos de la casa *JEOL*. Actualmente el *JEM 1010* se encuentra fuera de servicio.



Figura 25: *JEM 2100* (izquierda) y *JEM 1010* (derecha).

Característica	JEM 2100	JEM 1010
Aceleración de los electrones	80kV – 200kV	40kV – 100kV
Resolución máxima	0,19nm	0,45nm
Filamento	Wolframio o LaB_6	Wolframio

Cuadro 2: Especificaciones de los TEM del SEGAI.

Debido a la geometría de este tipo de microscopios, podemos obtener patrones de difracción con los electrones que atraviesan muestras cristalinas. Otro dato a señalar es la posibilidad de trabajar en los modos DF (*dark field*) o BF (*bright field*). Estos modos de contraste sirven para poder obtener imágenes de muestras más gruesas o cuyos átomos son más pesados y que, por lo tanto, los electrones son incapaces de atravesar. En este caso se "recogen" los electrones difractados.

4.2.3. Equipos auxiliares

El SME cuenta con una serie de instrumentos en los que apoyarse además de los microscopios electrónicos. Cuenta con un microscopio óptico, lupas, un corta cuchillas de vidrio (las cuales se usan para cortar las muestras), etc. Sin lugar a dudas, el único equipo realmente interesante para entrar en detalle es el metalizador.



Figura 26: Metalizador y muestras listas para metalizar.

El metalizado de las muestras es necesario para mejorar la conductividad de los electrones de la misma. Esto se traduce en mayor nitidez en la imagen y en poder aumentarla aún más sin perder detalle. El equipo recubre la muestra con una fina película de plata (u oro) con un espesor del orden de 15nm o 20nm . Este proceso solo se lleva a cabo en SEM.

El metalizador consta de una cámara en la que se depositan las muestras ya fijadas y "listas" para observar. Esta cámara cierra herméticamente y se le hace vacío, luego se llena con gas argón. En la parte superior de la cámara se encuentra el disco de plata u oro (siempre usamos plata porque es más barato) el cual se somete a una diferencia de potencial suficiente como para arrancar los electrones del mismo. Los electrones viajan por el argón hacia la parte inferior de la cámara generando un plasma violeta (en este sentido, el funcionamiento recuerda al de un tubo fluorescente típico). Durante este proceso, los átomos de plata se depositan sobre la superficie de la muestra.



Figura 27: Metalizador en funcionamiento.

También se puede utilizar con un filamento de carbono, que es más barato y se suele utilizar en casos que no requieran muchos aumentos para el tipo de imágenes que solicita el usuario.

4.3. Actividades realizadas

Mi estancia en el SME fue mucho más breve que en el SIDIX, además, el SME no es un servicio que realice mediciones todos los días. Esto se debe a que el usuario debe estar presente durante la sesión, ya que el técnico no sabe lo que se busca exactamente en la muestra. Por estas razones, durante mi periodo en este servicio me limite a observar como se trabaja con los equipos y como se gestiona a nivel interno, sin llevar a cabo ninguna tarea en concreto.

4.3.1. Sesión en el SEM

Las muestras las trae el usuario ya montadas, en algunos casos debemos montarlas en el porta-muestras nosotros mismos. Luego se procede a metalizar, se introducen las muestras con cuidado, se elige el programa adecuado y se inicia (este proceso suele tardar unos tres minutos). Luego se retiran y se apaga el metalizador, llevamos las muestras al cuarto del SEM. El microscopio siempre tiene la cámara al vacío, pero al abrirse para introducir las muestras obviamente se llena de aire de nuevo. Por lo que tras esto y antes de ponerlo en marcha se debe volver a generar el vacío, lo cual puede tardar varios minutos ya que también depende de la cantidad de oxígeno que tengan las muestras (algo que sobretodo se nota en la muestras de origen biológico). Una vez tengamos la cámara con un vacío aceptable, se pone en marcha el SEM.

La cámara del SEM permite introducir varias muestras en una tanda, en estos casos (que suele ser la mayoría) el técnico fija tres puntos de referencia a modo de *gps* para moverse más fácil y rápidamente sobre las muestras. Se elige una muestra cualquiera, y tras una vista general, se procede a realizar un enfoque mecánico. Se le dice mecánico, ya que lo que se hace es elevar o bajar la plataforma donde se sitúan las muestras para llevarlas al punto focal del haz. Luego se realiza un breve enfoque digital sobre la marcha cada vez que se requiera cuando se observan distintos aspectos de la muestra en diferentes aumentos.

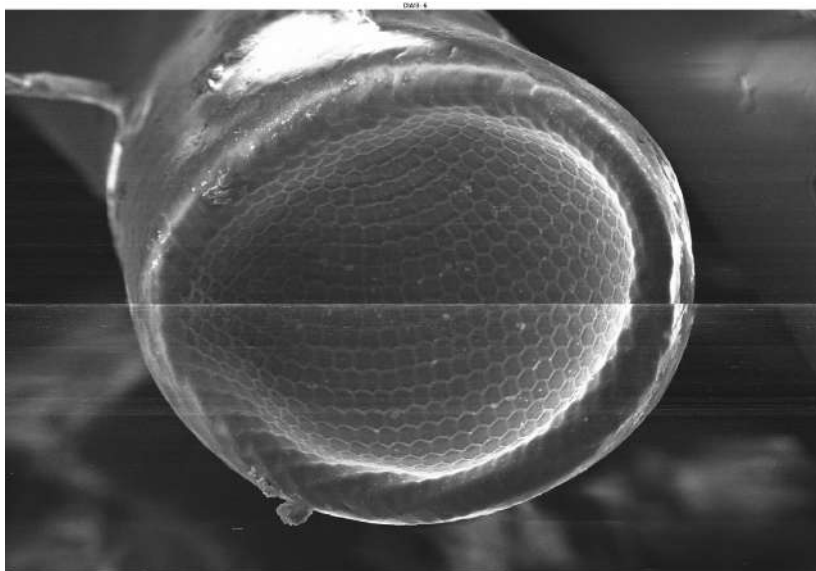


Figura 28: Imagen tomada con el SEM (globo ocular de un cangrejo ermitaño) [4]

Durante la sesión, el técnico y el usuario inspeccionan las muestras, sacando las imágenes que quiera el usuario y haciendo un *EDX* cuando este lo solicite. Un *EDX* es un análisis de la composición elemental de la muestra en base a la fluorescencia de la misma (un espectrograma de rayos X). Cuando se ven estructuras similares a lo que se busca, por ejemplo, células vivas, se suele hacer este tipo de análisis para descartar cualquier posible confusión. Si en nuestro ejemplo de las células vivas, vemos una estructura similar a lo que buscamos pero el *EDX* nos dice que apenas hay carbono y oxígeno en su composición, podemos concluir que no es lo que buscamos. Cuando el usuario queda satisfecho con las imágenes de sus muestras y los datos de *EDX* se da por terminada la sesión y el usuario se marcha. Luego el técnico es el encargado de enviar las imágenes y los datos por correo al usuario.

4.3.2. Sesión en el TEM

Las muestras hay que colocarlas sobre una rejilla de cobre (cuyo orden es de micras), en el caso de las muestras sólidas (sin ser en polvo) se hace un corte y se coloca sobre la rejilla. Pero en el caso de las muestras líquidas o de polvo, se deben diluir en etanol y colocar una gota de la solución sobre la rejilla, luego se el etanol se evapora y sólo queda la muestra. El TEM es un instrumento bastante más delicado y "manual" que el SEM, por lo que hay que hacer una serie de comprobaciones y ajustes antes de iniciar la sesión. Tras comprobar el vacío, temperatura y humedad del interior y dar el visto bueno se procede a configurarlo para la sesión. Se colocan las muestras en el brazo del microscopio, este brazo puede tener montadas hasta cuatro muestras en una sola sesión. Luego se introduce en el TEM en dos pasos, primero se inserta hasta la precámara de vacío, se le dice al microscopio que haga vacío ahí dentro y una vez finalizado nos lo indicará. Luego se gira (como una llave) y se termina de introducir hasta la cámara del propio microscopio. Esto se hace para que nunca se pierda el vacío dentro del TEM el cual se mantiene gracias al sistema de válvulas y bombas de vacío que posee.



Figura 29: Panel del TEM y brazo portamuestras.

Una vez dentro se procede a alinear las lentes del microscopio. Para ello se utiliza la pantalla que hay justo debajo de las muestras, la cual es de fósforo y al excitarse con el haz de electrones se ilumina en verde (fosforescencia). Se ajustan las lentes siguiendo una serie de pasos descritos en un manual interno del servicio, el objetivo es alcanzar a ver la sombra de las muestras en la pantalla sin distorsionarse (este proceso es bastante complejo y puede llevar bastante tiempo con muestras complejas). Una vez alineado, podemos iniciar la sesión.

La sesión transcurre de forma similar al SEM, la diferencia aquí es que para cambiar entre muestras se gira un mando numerado en el extremo del brazo (el cual sobresale), por lo que no son necesarios los puntos de referencia que se configuraban en el SEM a modo de "gps". Se realiza un enfoque mecánico y entre el usuario y el técnico buscan las imágenes de interés de la muestra y las guardan. Una vez finalizada la sesión, las muestras se retiran y se podrían desechar, pero el técnico las guarda y archiva por si hiciera falta revisarlas o para realizar prácticas si se trata de muestras curiosas. Se procede a retirar el brazo en dos pasos, primero a la precámara sellando la conexión con el interior del TEM, se llena de aire hasta alcanzar la presión atmosférica y se termina de retirar (a la inversa que cuando empezamos la sesión). Este proceso es el más delicado de todos, ya que la fuerza del vacío dentro del TEM podría succionar el brazo de forma brusca y dañar algún componente además de perder el vacío en el interior, algo que es muy tedioso de conseguir y mantener. Por ello es importante tener un mantenimiento al día en el brazo portamuestras (juntas, engrasado, limpieza, ...) y realizar esta maniobra con sumo cuidado.

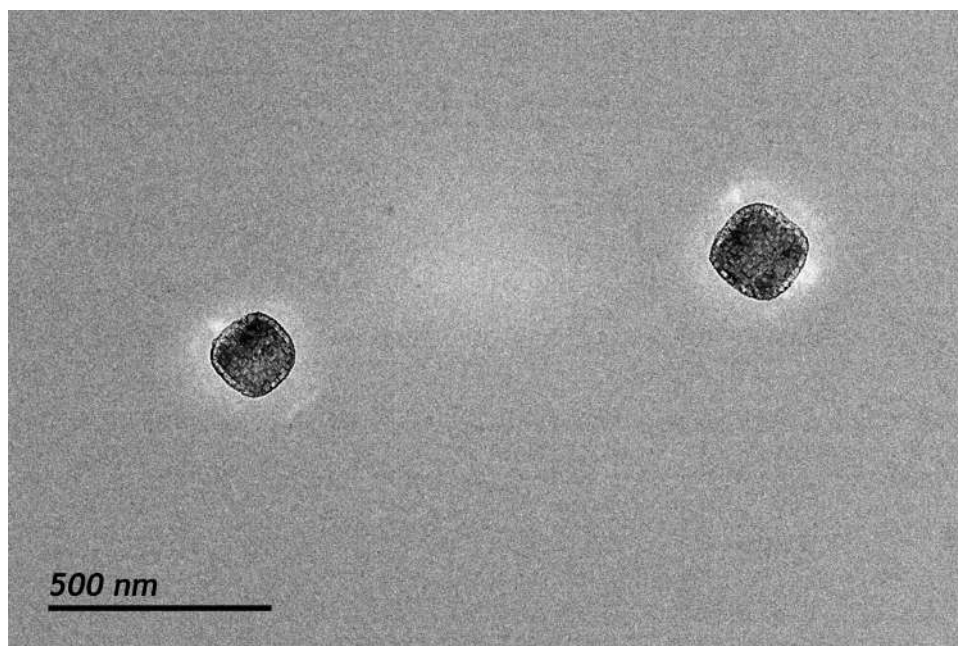


Figura 30: Imagen tomada con el TEM (cristales de $NaCl$).

Es importante mencionar que antes de cada sesión se rellena de nitrógeno líquido el compartimento destinado a la refrigeración del microscopio. Es importante mantener el interior frío, incluso la sala donde se encuentra (con un aire acondicionado) ya que de esta forma los átomos vibran menos (menor energía cinética a menor temperatura) y las imágenes salen más nítidas. Se introduce el nitrógeno líquido en dos tandas, ya que tiende a formarse una burbuja de aire debido a la evaporación del mismo. Una vez finalizada la sesión hay que retirar el exceso de nitrógeno y el vapor de agua, para ello se abre el compartimento, y se introduce una resistencia con un tubo, la cual se calienta evaporando y expulsando cualquier residuo de nitrógeno o vapor de agua. Luego se retira con cuidado y se cierra el compartimento.

El técnico (Marcos) hizo una analogía entre el SEM y el TEM donde el primero era como pilotar un avión comercial, casi todo en automático y de forma sencilla. Mientras que el TEM era más como un avión de guerra, hay que saber muy bien lo que se hace ya que casi todos sus controles son manuales. Esto en el TEM te da mucha libertad, pero a la vez se debe proceder con mucha cautela y concentración, no solo en su manejo, sino también, en su mantenimiento y puesta a punto ya que es muy fácil cometer un error y dañar el equipo.

4.3.3. Reparación del metalizador

Uno de los primeros días lo dedicamos a reparar el metalizador, llevaba un tiempo que solo funcionaba con carbono, pero con oro o plata no generaba el plasma (a veces si, y a veces no) lo cual llevaba retrasando bastante el trabajo. Decidimos abrir el metalizador y cambiarle la placa base y la fuente de alimentación que enviaron de repuesto los fabricantes, ya que la empresa no quería mandar técnicos a reparar el equipo en Canarias. Fue una labor algo tediosa, pero entretenida. La mayor dificultad que encontramos fue que el esquema del equipo que nos enviaron era distinto al equipo que teníamos, además de algunos tornillos que no pudimos retirar porque estaban fijados con algún pegamento o silicona. Tras el cambio de piezas funcionaba correctamente y el plasma que generaba la plata era más intenso que antes.

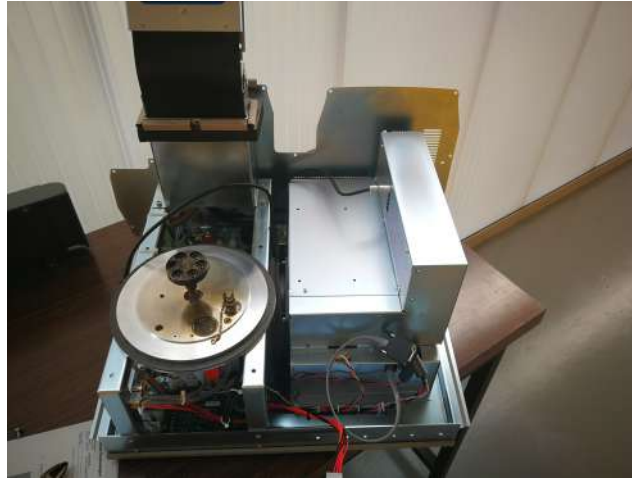


Figura 31: Metalizador abierto.

4.3.4. Difracción de electrones

Algo interesante que se puede hacer con un TEM es la difracción de electrones. El fundamento es el mismo que el de la difracción del SIDIX, con la diferencia de que en este caso trabajamos con electrones, la longitud de onda asociada a ellos es mucho menor que en el caso de rayos X por lo que la *esfera de Ewald* [13] tendrá entonces un radio mucho mayor. Este radio será muy grande en comparación con la distancia entre el detector y la muestra, de modo que el patrón de difracción nos llega como ondas planas a la *CCD* y obtenemos un patrón sin distorsionar.

$$R = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (4)$$

Hicimos la difracción de electrones para una muestra de *NaCl* que tiene una estructura cristalina conocida (cúbica centrada en las caras, *fcc*) y pudimos comprobar que la geometría del patrón de difracción obtenido concuerda con la forma de los cristales de *NaCl*. Así mismo nos apoyamos en un simulador japonés llamado *ReciPro* [7] que permite simular el patrón de difracción para distintas muestras cristalinas, así como ver la disposición de la celda del compuesto elegido.

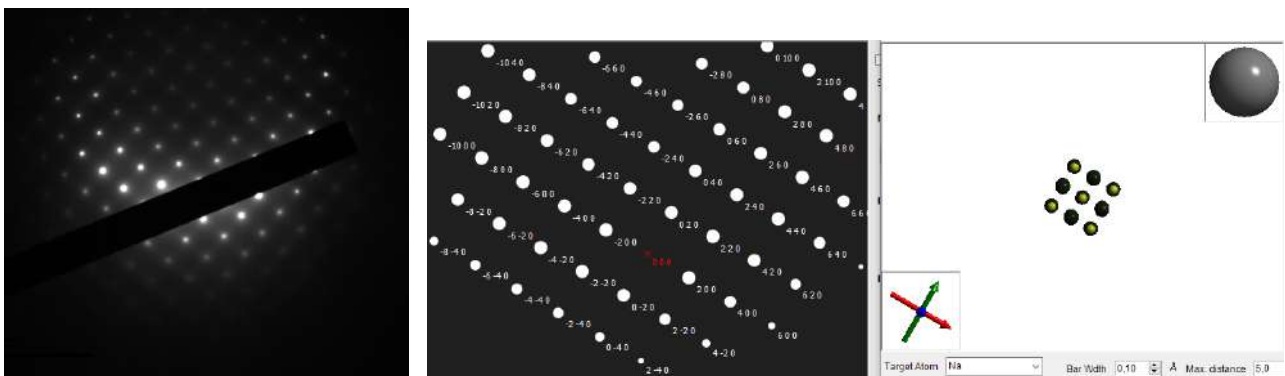


Figura 32: Patrón obtenido (izquierda) patrón simulado (derecha).

Si comparamos el patrón obtenido con el simulado, podemos concluir que se tratan de un compuesto con la misma estructura cristalina, cúbica en este caso (*NaCl*). El siguiente paso era medir la distancia entre los puntos del patrón obtenido, los cuales corresponden a la red recíproca del compuesto y calcular los parámetros de celda del mismo. Esperábamos obtener una coincidencia, la cual no logramos.

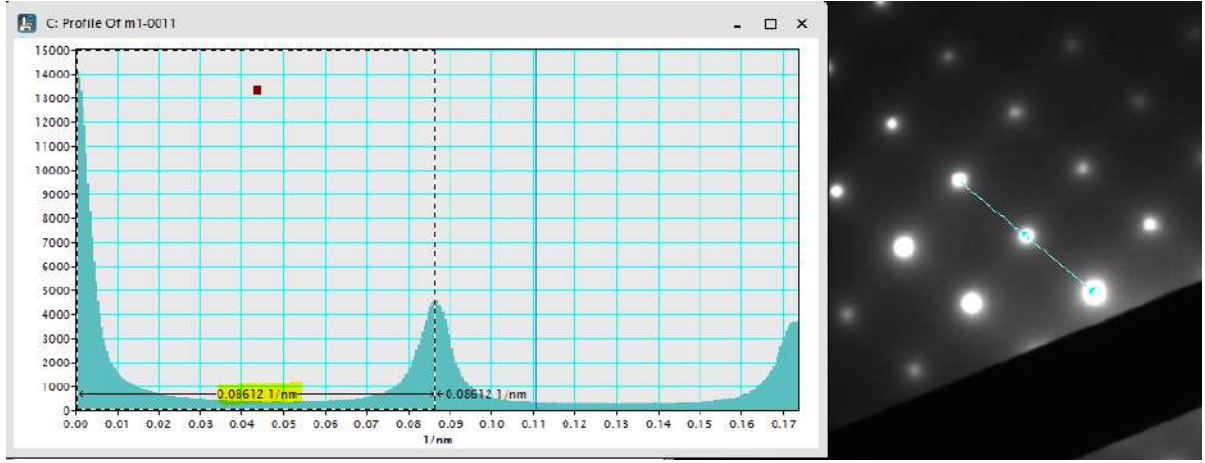


Figura 33: Distancia entre puntos del patrón obtenido.

Repetimos esta medición para varios puntos, y también en la otra dirección pero siempre obtuvimos aproximadamente el mismo valor $0,086 \frac{1}{nm}$ que al calcular su inversa nos devuelve un valor de $11,62nm$ para su parámetro de celda (al ser cúbica, los tres parámetros a , b y c son iguales). Los parámetros de celda para el $NaCl$ son $a = b = c = 0,564nm$ [17]. Desconocemos si el valor tabulado que consultamos es erróneo (lo cual parece poco probable) o si la muestra se encontraba en una fase cristalina distinta al $NaCl$ "estándar". Desconozco como fue hecha la síntesis del cristal de la muestra o si sufrió alguna alteración en su tránsito o durante su preparación para ser medido en el TEM.

La idea era lograr una coincidencia satisfactoria, y repetir el proceso para la muestra patrón de LaB_6 . Con el patrón de difracción de electrones medir su parámetro de celda (que también es cúbica) y comparar su valor con el obtenido mediante el refinamiento *Rietveld* hecho en el SIDIX para el ajuste de perfil del *Xpert Pro* (este valor figura en el *pcr* del *FullProf*). Debido a la falta de tiempo y el resultado inesperado de la medición del parámetro de celda para el $NaCl$, nunca se llevo a cabo la difracción de electrones para el LaB_6 .

Por último, mencionar que el *software* usado para visualizar las imágenes de los microscopios es el *GMS 3* de la casa *Gatan* [3] el cual, también nos ha permitido medir distancias entre puntos de una forma muy cómoda y teniendo en cuenta, de forma automatizada, la escala de la imagen y la distancia .

5. Valoración personal

5.1. Valoración de los conocimientos previos

La "cultura general" en ciencia que te brinda el paso por el grado es bastante útil para poder comprender lo que se hace en un centro como el SEGAI, también te ayuda a tener cierta "intuición" en el proceder de las tareas de un laboratorio. En especial, creo que la formación recibida en las asignaturas de *técnicas experimentales* I, II y III son las que me han resultado más útiles. El conocimiento teórico de las asignaturas básicas también, aunque en general no tienen una relación directa con lo que he hecho en las prácticas.

Me gustaría destacar algunas asignaturas teóricas en concreto, como lo son *óptica geométrica*, *óptica física* y *física del estado sólido*, cuyos temarios si que han estado directamente relacionados con mi paso por los servicios del SIDIX y el SME del SEGAI. Además, quisiera mencionar otras asignaturas teóricas. En este caso las optativas *técnicas de obtención y caracterización de materiales* y *espectroscopia óptica y láser*, las cuales no he cursado, pero de seguro hubieran sido muy relevantes en mi formación de cara al trabajo que se desempeña tanto en el SIDIX como en el SME.

5.2. Contribución de las prácticas

Las prácticas me han permitido tener una visión más directa de lo que supone el mundo laboral en la ciencia e investigación. Muchas veces es cuestión de insistir, y otras entra en "juego" el factor de la "suerte" de cara a conseguir una beca o una plaza en un centro. Me han mostrado que hay que tener cierta metodología para todo, que los plazos son algo importante y que detrás del conocimiento técnico y teórico de la ciencia, también hay una importante carga de trabajo burocrático. También me ha servido para confirmar de primera mano algo que ya conocía de antemano, la investigación en España está mal pagada y la labor de los técnicos poco reconocida. A pesar de lo "amargo" que pueda suponer esto último, estoy muy agradecido de todo lo que he aprendido en el SEGAI y, en un futuro, no me importaría trabajar durante una temporada en un centro o institución de este tipo.

Gracias a mi paso por el SEGAI, el mercado laboral de la investigación no me parece algo tan lejano como antes. Pero sobre todo, he descubierto que la labor científica es algo más cotidiano de lo que pensaba. No sólo existe a nivel de investigación, sino también, a nivel empresarial. Muchas empresas y asociaciones externas a la universidad y la ciencia solicitan servicios del SEGAI. En alguna ocasión, cierta empresa solicitó un análisis a muestras de cemento, y otra empresa distinta quería analizar el asfalto que estaban produciendo. Me consta que los farmacéuticos también se apoyan en algunos servicios del SEGAI. También en el SIDIX hicimos algunos análisis de tierra de posibles yacimientos arqueológicos buscando alguna evidencia que lo confirmase. Durante las jornadas del SEGAI, se destacó su implicación en el análisis de ciertas obras artísticas a través de distintas técnicas que se llevan a cabo en la institución, todo ello para realizar una correcta labor de restauración no destructiva para las obras.

Por último me gustaría comentar mi sorpresa en cuanto a la falta de personal que hay en el SEGAI y como siguen recortando más y más en gastos. Tanto es así, que ahora no tienen personal de seguridad propio y una única empleada encargada de la limpieza. Incluso hay servicios con su lugar y equipos asignados pero que no funcionan debido a la falta de personal. Desconozco si la falta de personal se debe a la falta de interesados en los puestos, o porque la universidad no quiere contratar a más gente. Es algo "triste" ya que no se le está sacando todo el potencial que podría estar ofreciendo. Aún así, la labor del SEGAI es impecable y cuenta con un servicio de calidad excelente.

5.3. Autoevaluación y propuestas de mejora

En general, creo que siempre he sido puntual, y he podido desempeñar bien todas las tareas que se me han asignado. También he mostrado la atención requerida en cada momento y por otra parte he satisfecho mi curiosidad frente a las preguntas que me surgían mientras aprendía el funcionamiento de los equipos o la técnica de los servicios. Es cierto que en el SIDIX tuve un par de errores "tontos" nombrando mal a dos muestras a las cuales intercambié, sin querer, sus códigos de identificación. Por suerte pude darme cuenta y solucionarlo. Durante mi paso por el SME no lleve a cabo ninguna tarea y me limité a observar como ya he explicado en su correspondiente sección.

Me voy contento por la gran oportunidad que he tenido de estar en dos servicios distintos, algo novedoso frente a otras promociones que han pasado por el SEGAI durante su periodo de prácticas externas. Quizás hubiese ajustado mejor la distribución de tiempo entre ambos servicios, ya que pasé mucho más tiempo en el SIDIX que en el SME. Es por esta razón que tengo mucho más que contar sobre el SIDIX que sobre el SME, a pesar de lo interesante que resulta este servicio. Aún así, también coincidieron en el calendario muchos días festivos, y eso, sumado al cambio en el plan de estudios del grado (y la situación ya descrita en la introducción de esta memoria), ha hecho que no haya podido alcanzar las 120 horas que se supone que tuve que haber hecho.

Me hubiese gustado conseguir un resultado satisfactorio para los parámetros de celda del $NaCl$ en la difracción de electrones, para luego haber podido medir el LaB_6 e "hilar" así las medidas de la misma muestra patrón en ambos servicios. Aún así, me voy muy contento de mi paso por el SEGAI. Quisiera agradecer a mis compañeros de prácticas, así como al personal del SEGAI que siempre me hicieron sentir como uno más. Pero, sobre todo, a mis tutores externos, María del Pino y Celso en el SIDIX y Marcos en el SME, los cuales siempre estuvieron dispuestos a cualquiera de mis propuestas y preguntas. Además de todo lo que me han enseñado, también agradecer la "convivencia" que he tenido con ellos, la cual siempre fue muy amena, relajada y amigable. Por último, agradecer también a mi tutora de prácticas María Cristina, que siempre me atendió amablemente y con entusiasmo.

Referencias

- [1] *Bruker corporation en YouTube: What is X-ray Diffraction?* URL: <https://www.youtube.com/watch?v=QHMzFUoONL8>.
- [2] *FullProf*. URL: <https://www.ill.eu/sites/fullprof/>.
- [3] *Gatan*. URL: <https://www.gatan.com/>.
- [4] *Imagen cedida por los profesores María Alfayate y Ricardo Reyes del máster de biología marina*.
- [5] *JEOL: JEM 2100*. URL: <https://www.jeol.co.jp/en/products/detail/JEM-2100.html>.
- [6] *Northeastern University: JEOL JEM 1010*. URL: https://www.northeastern.edu/emcenter/?page_id=142.
- [7] *ReciPro*. URL: http://pmsl.planet.sci.kobe-u.ac.jp/~seto/?page_id=19&lang=ja.
- [8] *SEGAI*. URL: <https://www.ull.es/servicios/segai/>.
- [9] *WIKIPEDIA: Auger effect*. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Auger_effect.
- [10] *WIKIPEDIA: Diffraction*. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Diffraction>.
- [11] *WIKIPEDIA: Electron diffraction*. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Electron_diffraction.
- [12] *WIKIPEDIA: Electron microscope*. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Electron_microscope.
- [13] *WIKIPEDIA: Esfera de Ewald*. URL: https://es.wikipedia.org/wiki/Esfera_de_Ewald.
- [14] *WIKIPEDIA: Fluorescencia*. URL: <https://es.wikipedia.org/wiki/Fluorescencia>.
- [15] *WIKIPEDIA: Ley de Bragg*. URL: https://es.wikipedia.org/wiki/Ley_de_Bragg.
- [16] *WIKIPEDIA: Scanning electron microscope*. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope.
- [17] *WIKIPEDIA: Sodium chloride*. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_chloride.
- [18] *WIKIPEDIA: Transmission electron microscope*. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Transmission_electron_microscopy.
- [19] *Zeiss: SEM EVO*. URL: <https://www.zeiss.com/microscopy/int/products/scanning-electron-microscopes/evo.html>.