

## MICROSCOPIA ELECTRONICA Y DIFRACCION EN SUPERCONDUCTORES DE INTERCALACION COMPLEJA

Por **HUMBERTO FERNANDEZ MORAN**  
**MITSOU OHSTUKI**  
**AKEMI HIBINO**  
**CHARLES HOUGH**

### *Resumen*

Algunos complejos laminados en los cuales se intercalan metales de transición dicalogénicos, con propiedades superconductoras singulares fueron examinadas en un microscopio electrónico de alto poder de resolución y por difracción. Se lograron resolver detalles de las rejillas cristalinas y de las imperfecciones de las rejillas. Los resultados pueden correlacionarse con los datos de la difracción a rayos y con los datos químicos; y confirman y extienden los modelos postulados.

Gamble y sus colegas (1-3) descubrieron recientemente una clase nueva de complejos de intercalación laminados de metales de dicalcogénidos con propiedades unidas a superconductividad (véase también (4)). Estos complejos metálicos; cristalinos, especialmente anisotropos, son superconductores voluminosos; superconductores que pueden tener propiedades magnéticas elevadas útiles. Las características excepcionales de estos superconductores y los datos que se tienen de su composición, ofrecen condiciones favorables para otras aclaraciones de su estructura por el microscopio electrónico. La correlación de la microscopia electrónica de alta resolución con investigaciones de difracción electrónica fueron hechas en muestras representativas de estos nuevos compuestos suministrados por Gamble y sus colegas. Se requieren instrumentación de alto voltaje y preparación técnica adecuada para resolver detalles significativos de la rejilla atómica en las muestras microcristalinas de los complejos. Aquí damos los resultados de esos estudios que han permitido la primera visualización directa de la estructura laminada

de los superconductores TaS<sub>2</sub> de complejos seleccionados de intercalación TaS<sub>2</sub> (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N).

Ha sido posible también hacer determinaciones precisas de los parámetros básicos de las rejillas de un solo cristal, correlacionando las imágenes del microscopio electrónico con las áreas correspondientes, seleccionadas del resultado de difracción electrónica. La regularidad extraordinaria de las láminas metálicas dispuestas en filas paralelas y la estructura entre láminas, revelada por el microscopio electrónico, en ciertas regiones de los complejos cristalinos, confirma y extiende los modelos postulados (1, 2). Además se ha reconocido como hecho característico intrínseco de las rejillas numerosas dislocaciones y otros tipos de imperfecciones que pueden relacionarse con las propiedades superconductoras singulares de estos cristales.

Se examinaron los polvos y cristales de 2H- TaS<sub>2</sub> y de complejos de intercalación TaS<sub>2</sub> (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N) ½ TaS<sub>2</sub> (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N) ¼ preparados por Gamble *et al* (1, 2) en condiciones de ambiente limpio y con técnicas controladas. Los especímenes microcristalinos se separan de inmediato, y, diferentes de los cristales duros, pueden ser preparados en capas ultrafinas sin introducción de deformaciones visibles. Las laminillas fueron montadas directamente en películas ultrafinas de carbón en un substrato especial (5), y se tomaron precauciones para evitar la contaminación debida al agua o solventes.

Los especímenes fueron examinados por el microscopio electrónico de alta resolución, con una fuente central de energía de 75 a 100 Kv., que tienen lentes objetivos de corta longitud focal. El daño por radiación y la contaminación del espécimen se redujeron, usando microhaces de iluminación y dispositivos de enfriamiento, examinando a la temperatura del Helio líquido (4.2° K y 1.85° K).

La mayor parte de los estudios se efectuó con un microscopio electrónico de alto voltaje HU- 200E de 200 Kv., (Figura 4) que ha demostrado gran poder de penetración, aumento de precisión en difracción, y daño de radiación disminuido en las muestras de 100 a 600 Å de espesor. Se logró una resolución reproducible de 2 a 3 Å en todos los microscopios usados en condiciones óptimas (6,7) para las imágenes directas de las rejillas atómicas y en los detalles estructurales reaminados. Nosotros determinamos los parámetros de las redes de cristales captando rápidamente las secuencias de las muestras de difracciones de electrones en áreas convenientes de aproximadamente (1 miliam) de la imagen del campo del espécimen, y luego procesando cuidadosamente las emulsiones fotográficas para asegurar condiciones de reproducción para hacer medidas exactas con un comparador especial. Comparando las diferentes muestras de difracción electrónica del espécimen tipo

(un solo cristal de película de oro con un plano de orientación (200) en reparaciones de  $2.04 \text{ \AA}^\circ$ ) captando en iguales condiciones y repitiendo las observaciones con un comparador de precisión, fuimos capaces de determinar los espacios medios de la malla en los especímenes cristalinos con un error probable de  $0,005 \text{ \AA}^\circ$ . Estos valores de rejilla están razonablemente de acuerdo con los datos disponibles de difracción a rayos X (2) deducidos de agregados de cristales policristalinos compuestos de millones de planos atómicos, en tanto que los datos de difracción electrónica se refieren directamente a especímenes microscópicos de regiones menores de 100 capas de espesor atómico. Los resultados que aquí se dan se basan en la evaluación detallada de 4000 micrografías electrónicas y muestras de difracción. Los especímenes muy puros de complejos de segundo grado  $\text{TaS}_2 (\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) \frac{1}{4}$  dan en el microscopio electrónico dos capas de  $\text{TaS}_2$  separados por piridina intercalada, revelan un dibujo característico de líneas densas separadas por capas claras con un período de  $18 \text{ \AA}^\circ$  (Fig. 1D) que comprende a un valor medio de  $17.639 \text{ \AA}^\circ$  en áreas seleccionadas de muestras de difracción electrónica. El espacio de las capas está en concordancia con la refracción correspondiente de rayos X (véase 4). Como se ve en la Fig. 1D, la línea intermedia aparece regularmente en la región central de la capa pálida. En ambos complejos  $\text{TaS}_2 (\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) \frac{1}{4}$ , y  $\text{TaS}_2 (\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) \frac{1}{2}$  esta capa pálida tiene aproximadamente 8 a  $10 \text{ \AA}^\circ$  de espesor y por lo tanto representa una componente mayor de la estructura laminada. Estas dimensiones y el de las líneas están relacionadas con las moléculas intercaladas de piridina, relativamente transparentes a los electrones, que reparan las capas  $\text{TaS}_2$  opacas a los electrones; en esos compuestos organometálicos se necesitan más trabajos para determinar la orientación de las moléculas de piridina. El ligero aumento del eje x en las intercalaciones, como se confirma con las medidas de difracción de rayos x y de electrones merece otras investigaciones.

Una característica significativa revelada por la microscopía electrónica es el número relativamente grande de imperfecciones en las rejillas de los complejos intercalados, van siendo desde una serie de dislocaciones de borde y fallas asociadas de unión (Fig. 2,A y B) en varios y alternancias sin orden con regiones del primer grado con las de 2º grado (Fig. CyD) especialmente  $\text{TaS}_2 (\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) \frac{1}{4}$ . El efecto de las imperfecciones de la rejilla en las propiedades físicas de este nuevo tipo de compuestos muy anisótropos no se ha investigado. Sin embargo está claro que por lo menos algunas de las imperfecciones de mallas tendrán que ser eliminadas o reducidas especialmente antes que la anisotropía intrínseca pueda lograrse.

Estos resultados muestran el valor único de la microscopía electrónica para la visualización de la estructura de las mallas cristalinas de los com-

puestos de capas intercaladas hasta su nivel atómico, que pueden ser ulteriormente cristalizados hasta el estudio directo de los materiales en el estado superconductor. El microscopio crioelectrónico a la temperatura del helio líquido (6,10), también puede usarse para observar el flujo atrapado por la técnica de decoración de las figuras de Tráuble y Essmann (11). Se ve directamente la distribución magnética (10,12) y se determina la continuidad regular de las líneas de flujo en películas delgadas de los superconductores del tipo II por medio de difracción electrónica (13).

Finalmente, la demostración de delgadas capas metálicas de espesor atómico separadas por una barrera orgánica, tiene también interés en la solución con el problema general de efecto túnel de superconductividad (14). Las estructuras multilaminadas de dimensiones atómicas aquí descritas están bien dentro de la amplitud de los fenómenos de efecto túnel y pueden manifestar características relacionadas con el efecto túnel de Josephson (15), deducidas por un nuevo método de sólo la configuración tridimensional de los complejos intercalados laminados superconductores.

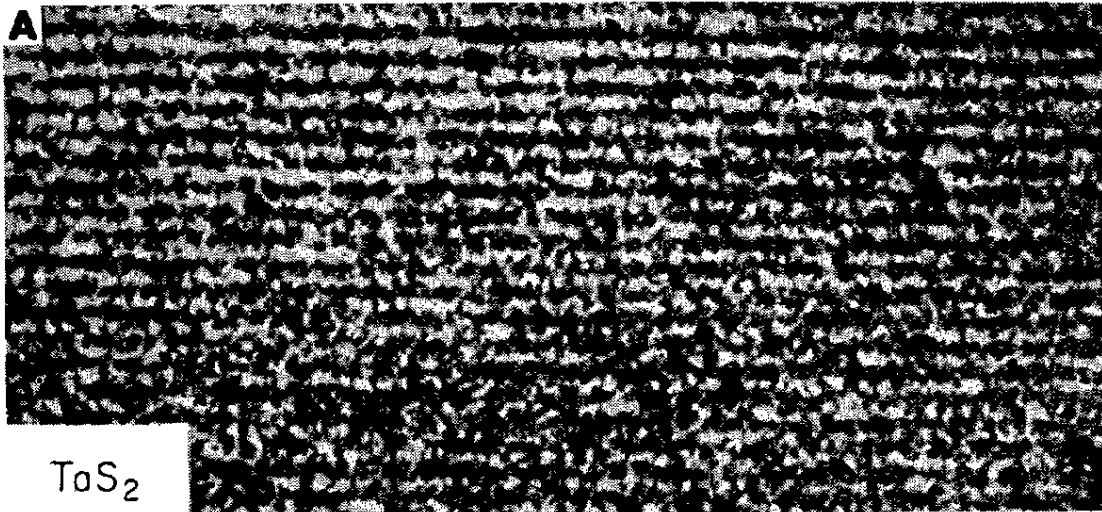
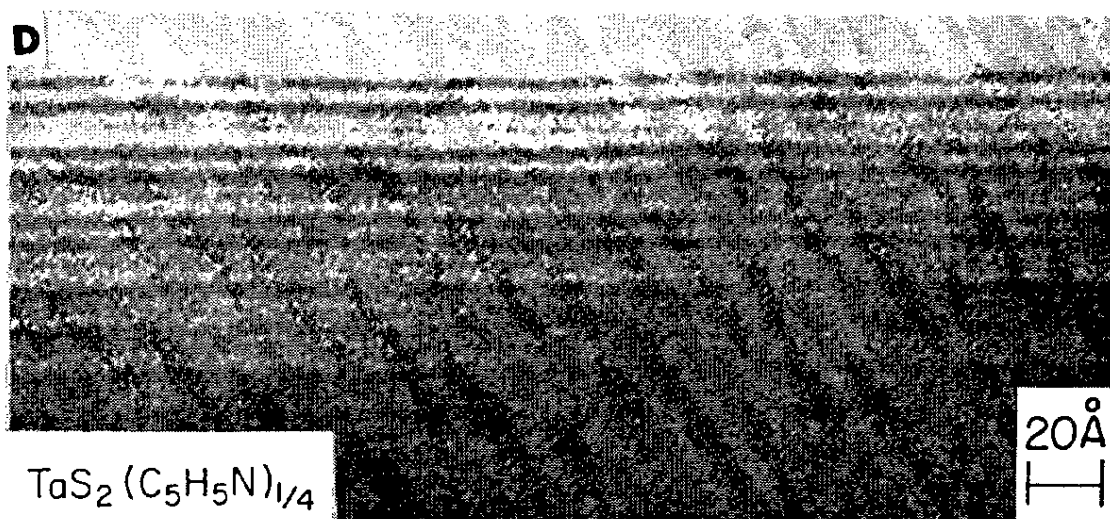
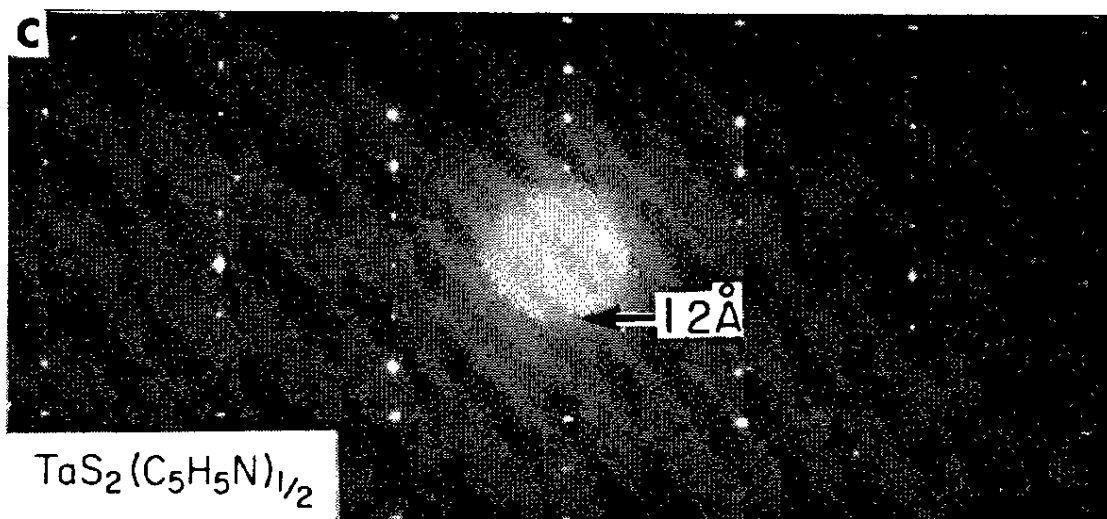
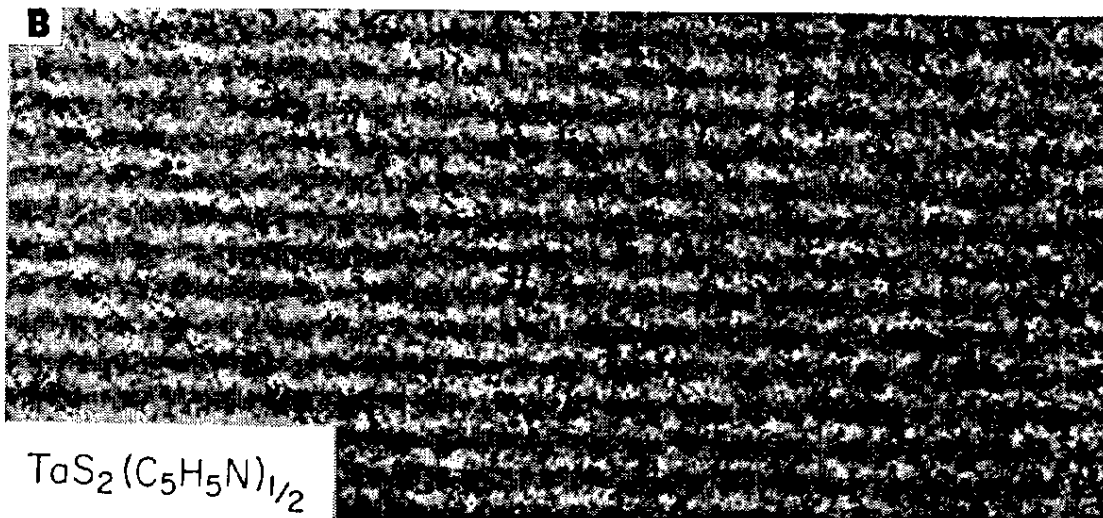


Fig. 1.—Micrografía electrónica (200Kv) mostrando estructuras laminadas muy ordenadas, de espesores atómicos, en cristales orientados convenientemente de: (A)  $Ta S_2$ , (B)  $Ta S_2$  ( $C^3 H_5 N$ )  $1/2$ , (C) tipo de difracción en un área seleccionada con (001) láminas de 12 Å de separación indicadas por la flecha, D  $Ta S_2$  ( $C_5 H_5$ )  $1/4$ . (Aumento, x 3600000)



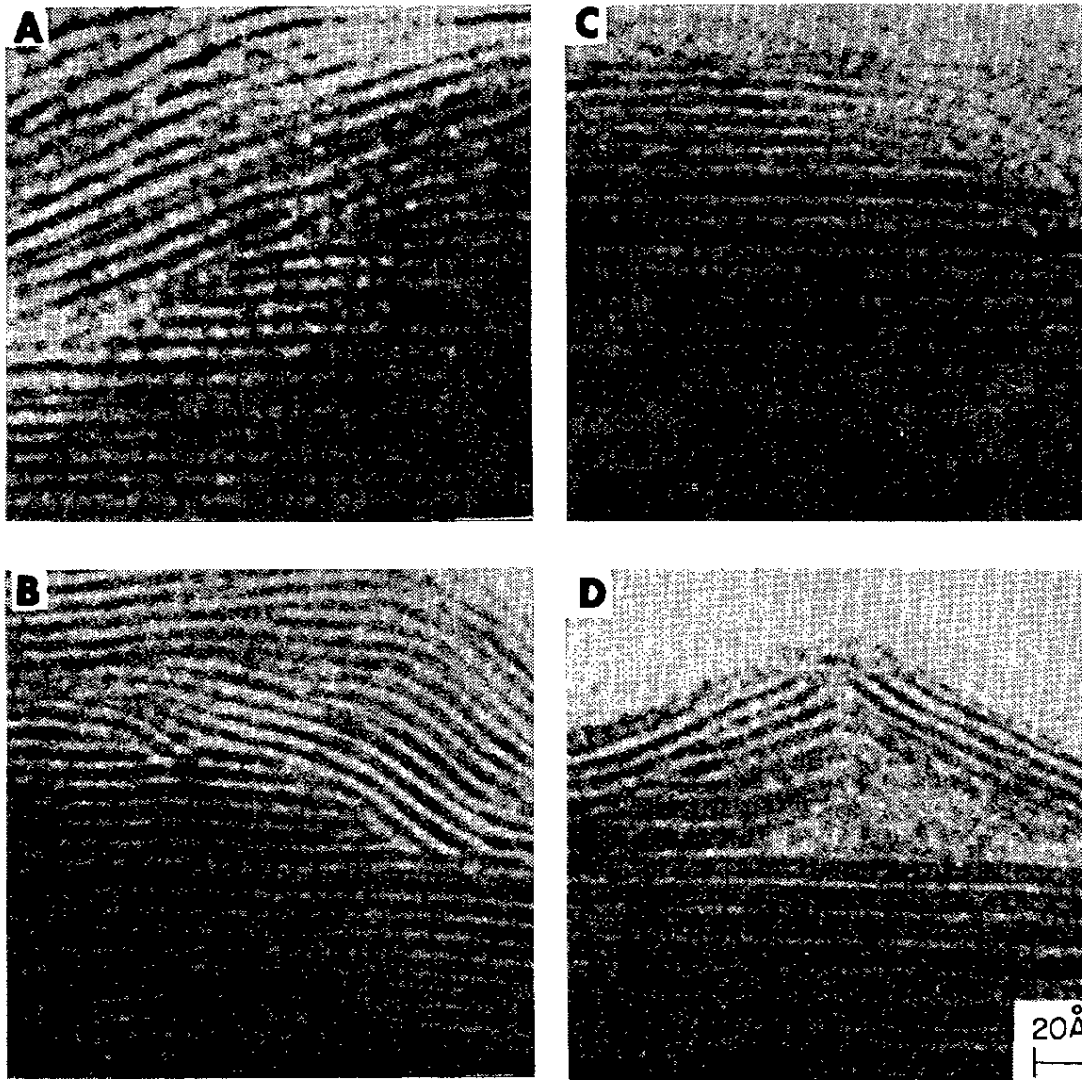


Fig. 2.—Dislocaciones y otras imperfecciones en las rejillas de cristales, reveladas directamente por el microscopio electrónico en nuestras delgadas (A y B) de  $\text{Ta S}_2 (\text{C}_5 \text{H}_5 \text{N}) 1/2$ , que indican dislocaciones de borde, fallas asociadas, y régimes de primer grado alternando con regiones de segundo grado (C y D)  $\text{Ta S}_2 (\text{C}_5 \text{N}) 1/2$ . (Aumento 1 2250000)



Fig. 3.—Fotografía micro-electrónica de la fase 2H del disulfido de tantalio. Se hace evidente un alto grado de ordenamiento. El período del ordenamiento es de 6 angstroms



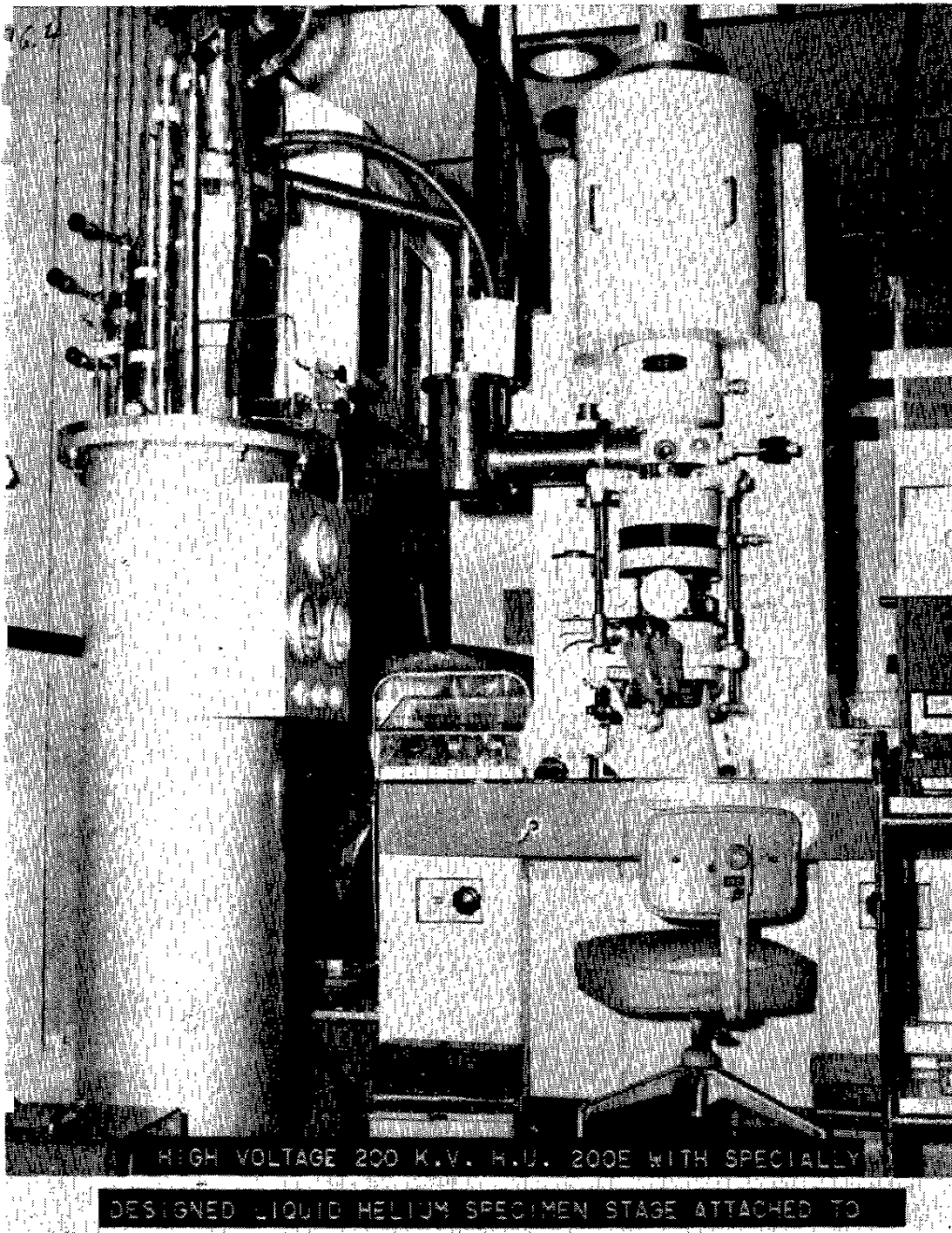


Fig. 4.—Sistema Collins de ciclo cerrado de helio superfluido. Microscopio electrónico. Laboratorio Fernández Morán. Universidad de Chicago.