

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

QUINTO CURSO PANAMERICANO DE METALURGIA

Dentro del Programa Multinacional de Metalurgia  
(Programa Regional en Ciencia y Tecnología - OEA)

METODOS MICROSCOPICOS DE OBSERVACION Y DE ANALISIS

Prof. Dr. Jean Philibert  
(I.R.S.I.D. - Francia)

Departamento de Metalurgia  
Buenos Aires - Argentina  
1969

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

QUINTO CURSO PANAMERICANO DE METALURGIA

Dentro del Programa Multinacional de Metalurgia  
(Programa Regional en Ciencia y Tecnología - OEA)

METODOS MICROSCOPICOS DE OBSERVACION Y DE ANALISIS

Prof. Dr. Jean Philibert  
(I.R.S.I.D. - Francia)

Departamento de Metalurgia  
Buenos Aires - Argentina

1969

## METODOS MICROSCOPICOS DE OBSERVACION Y DE ANALISIS

### I. INTRODUCCION

Presentaremos en este texto algunos métodos de microscopía, basados esencialmente sobre la óptica corpuscular, y eventualmente sobre la óptica de las ondas electromagnéticas. Trataremos entonces de presentar las variantes de microscopía electrónica y de las técnicas emparentadas. Esta presentación está sintetizada en la Tabla I, donde se han distinguido los modos de microscopía por transmisión, reflexión, emisión para diversos tipos de partículas incidentes (iluminación del objeto) y de partículas productoras de imágenes (observación del objeto). Una última distinción, sobre la cual volveremos más adelante, en vista de su importancia, tiene relación con los métodos secuenciales y globales (marcados "sonda" o "barrido").

Es importante destacar que es necesario sobrepasar la noción elemental de micrografía, imagen agrandada de una muestra, más precisamente de su superficie en la mayoría de los casos, o de su volumen. La micrografía óptica tradicional suministra una imagen que traduce variaciones del poder reflector, del color, de la topografía de la superficie de la muestra. Se puede en realidad reservar el nombre de micrografía a toda imagen que muestre una cierta propiedad de la superficie, o del volumen, de la muestra observada. Esta propiedad puede ser la composición química elemental o molecular, la estructura cristalina, la orientación cristalográfica, la distribución de las cargas eléctricas, de los campos magnéticos, de los campos de deformación, etc.. Según la naturaleza de las partículas que producen la imagen y de sus relaciones con las propiedades de la muestra, según la manera como se obtiene la señal y como se la trate (espectrometría, por ejemplo), se obtendrá uno u otro tipo de micrografía.

La micrografía así entendida merece ya el nombre de microanálisis: en este estado es evidentemente un análisis cualitativo, de acuerdo a lo que acabamos de indicar brevemente, pero tal análisis puede ser igualmente cuantitativo. Se hace entonces interesante obtener, aparte de la imagen de la muestra, los valores numéricos de su análisis (composición química, orientación, ...) en uno u otro punto elegido sobre las micrografías. Se hablará entonces muy exactamente de microanálisis puntual; la dimensión del punto analizado traduce el poder de resolución del método.

Es fácil comprobar que todos los métodos y modos micrográficos de la Tabla I tienen aplicaciones al microanálisis, y al microanálisis puntual. Sin embargo, para más claridad hemos preferido presentar el microanálisis en una segunda tabla (Tabla II). En esta Tabla las tres primeras columnas son idénticas a las de la Tabla I. A continuación se mencionan las aplicaciones del análisis bajo tres rúbricas: análisis químico, cristalográfico y diversos.

## II MICROSCOPIA GLOBAL O SECUENCIAL

Una imagen, cualquiera que sea su modo de producción, puede ser considerada como un conjunto de elementos individuales o "puntos imagen"; cada uno de estos elementos posee una cierta relación con un pequeño elemento de área correspondiente del objeto o "punto objeto".

Si las disposiciones geométricas de los puntos imágenes y objetos son parecidas, si existe una relación bien definida entre ciertas características de los puntos imágenes, tal como su brillo o su color, y las mismas características, u otras propiedades de los puntos objetos correspondientes (transparencia, poder reflector, masa específica, composición química, etc.) la imagen representa una vista fiel del objeto.

En la práctica esta imagen puede obtenerse de dos maneras:

- globalmente, es decir por formación simultánea de todos los puntos imagen. Es la manera natural de formación de la imagen retiniana y también la manera tradicional de proyección sobre una pantalla o sobre una placa fotográfica o de la microscopía óptica, etc.
- secuencialmente, es decir por el registro punto por punto de los elementos imagen según una trama definida.

Esta técnica se ha hecho clásica desde el desarrollo de la televisión. Para ello el objeto se explora punto por punto según la trama dada y las señales recogidas en cada punto sirven para formar una imagen según la misma trama. Es por ello que se habla de microscopía por barrido ("scanning", "raster", o "flying spot" microscopy). La imagen es generalmente reconstituida sobre la pantalla de un oscilógrafo (cuyo haz, por ejemplo, puede moverse en sincronismo con el barrido objeto) sobre la cual se observa o se fotografía. Otros modos de registro son también posibles

## III METODOS DE MICROGRAFIA

Hemos distinguido transmisión, reflexión y emisión según la manera como se obtiene la imagen del objeto.

- a) Microscopía por transmisión : En el primer caso, las partículas incidentes y las que forman la imagen son por definición del mismo tipo; la tabla cita los casos del microscopio electrónico (es el MET convencional), del microscopio protónico y del microscopio de rayos X.

Hasta el momento, solamente con los electrones ha sido utilizado el barrido; es el microscopio electrónico de barrido en transmisión,

en el cual el objeto es explorado por una sonda electrónica, es decir por un fino haz de electrones. El mismo método puede en principio utilizarse con los protones o los iones pesados, pero no con los rayos X. En efecto, las partículas cargadas pueden ser focalizadas en una fina sonda por los métodos clásicos de la óptica corpuscular, pero no ocurre lo mismo con los rayos X para los cuales no se dispone de medio refringente. La óptica de rayos X, limitada a la reflexión sobre los espejos iluminados bajo incidencia rasante, todavía se conserva muy limitada.

La canalización de las partículas pesadas (protones, alfa) que corresponden a un poder de transmisión aumentado a lo largo de ciertas direcciones cristalográficas, permite obtener micrografías sensibles a la orientación de las regiones atravesadas y a la presencia de ciertos defectos que desvían u obstruyen los canales (canaligrafía, de acuerdo a Queré)

- b) Micrografía por reflexión La microscopía por reflexión está limitada en principio al empleo de los electrones; se distingue microscopía por espejo y por reflexión según que los electrones sean reflejados antes de alcanzar la superficie (llevada a un potencial negativo conveniente) o no. En este último caso son reflejados después de haber penetrado más o menos en el blanco, como consecuencia de los choques con los átomos que provocan su retrodifusión. Es por ello que este modo puede ser rigurosamente clasificado bajo la rúbrica microscopía de emisión. En esta misma rúbrica hemos ubicado la microscopía iónica de campo ("field ion microscope" de Müller) ya que los átomos del gas que produce la imagen, luego de ionizarse en la cercanía de la superficie de la muestra (una punta llevada a muy alto potencial) son rechazados por ésta y van a impresionar la pantalla fluorescente.

La microscopía electrónica por espejo o por reflexión se presta bien al barrido por una sonda electrónica.

- c) Microscopía por emisión: En el modo emisivo es necesario distinguir métodos y aparatos primeramente por la naturaleza de las partículas emitidas, que constituyen la señal utilizada para formar imagen.
- α) Emisión electrónica: En el microscopio electrónico de emisión, los electrones pueden ser emitidos por el objeto por efecto de un bombardeo electrónico (emisión secundaria), de un bombardeo iónico (emisión secundaria o cinética), de una iluminación por los fotones UV o X (emisión fotoelectrónica), por calentamiento de la muestra (emisión termoelectrónica) o por último por acción de un campo eléctrico muy elevado (aproximadamente V/A

Vots/Angströms emisión de campo) Los cuatro primeros modos de emisión pueden obtenerse en el mismo aparato, que adquiere así una gran flexibilidad de empleo. El último es muy particular, ya que los campos necesarios pueden existir solamente en la superficie de un objeto preparado bajo forma de una punta muy fina (Microscopio electrónico de emisión de campo de Müller, no confundirlo con el microscopio iónico de campo citado anteriormente)

- β) Emisión iónica : En el caso en el cual las partículas que forman la imagen son iones emitidos por la muestra, ésta debe ser bombardeada por iones primarios o por átomos neutros de energía suficiente. Como consecuencia de las colisiones en el cristal entre partículas incidentes y átomos de la red, estos últimos pueden ser eyectados y salir de la muestra bajo forma neutra o ionizada: en el segundo caso se habla de emisión iónica secundaria. Esta está acompañada de una emisión electrónica secundaria (ver el párrafo precedente). El método global es utilizado por Castaing y Slodzian en su analizador iónico; el método por barrido ha sido igualmente puesto a punto gracias a la formación de las sondas iónicas.
- γ) Emisión electromagnética: Nos queda el caso de la emisión electromagnética. La luz visible es emitida por numerosos sólidos cristalinos no conductores cuando son bombardeados por electrones o por iones: el primero de estos fenómenos se llama "cátodoluminiscencia". La microscopía por cátodoluminiscencia se ha realizado generalmente en los microanalizadores mediante sonda electrónica o en los microscopios electrónicos de barrido especialmente adaptados a la formación de estas imágenes. Recientemente ha sido construido por un equipo de Lyon un aparato que utiliza el bombardeo iónico. Las radiaciones infrarrojas emitidas por impacto de los electrones han sido igualmente utilizadas en el estudio de ciertos semiconductores. Por último se emiten fotones X por un blanco bombardeado por fotones X o γ, protones o iones más pesados o por electrones. En el caso de la emisión X la imagen puede formarse solamente por barrido, como consecuencia de la ausencia de óptica X adecuada, lo que limita las performances del análisis según las posibilidades de formar sondas electrónicas, protónicas o iónicas (\*). No insistiremos aquí sobre el microanalizador mediante sonda electrónica o microsonda de Castaing ya que es actualmente un instrumento clásico. Recientemente Poole ha construido una sonda protónica de diámetro todavía no microscópico verdaderamente.

---

(\*) Un haz de rayos X convenientemente diafragmado y de brillo muy elevado puede constituir una sonda X, de donde podría derivarse un microscopio funcionando en transmisión (absorción X) o en emisión (fluorescencia X).



#### IV METODOS DE MICROANALISIS

Nos limitaremos a un breve comentario de la Tabla II. Una observación inicial se impone el microanálisis puntual puede realizarse tanto en el caso de los aparatos que forman globalmente las imágenes como en aquel de los aparatos de barrido. En el segundo caso, es suficiente evidentemente con inmovilizar la sonda en un punto dado y medir la señal correspondiente a ese punto durante un tiempo suficiente. En el primer caso se elegirá el punto en un plano del espacio imagen en el cual el aumento sea bastante elevado para que la señal recogida por detrás de un agujero hecho en una pantalla corresponda a una muy pequeña región de la muestra.

- a) Transmisión: Comencemos nuevamente por el método de transmisión. En un microscopio electrónico de transmisión el microanálisis es posible, porque los electrones sufren pérdidas de energía al atravesar los blancos: el espectro energético de los electrones transmitidos, presentan además de un fondo continuo debido a las pérdidas por múltiples colisiones inelásticas con los átomos o los núcleos, un espectro de rayas. Estas corresponden a pérdidas características que tienen varios orígenes: un proceso individual como por ejemplo:

1. La ionización sobre un nivel profundo de los átomos, o
2. las transiciones interbandas de los electrones comprendidos en la ligadura, o
3. Procesos colectivos o excitaciones del plasma electrónico (plasmones).

Los dos últimos procesos corresponden a pérdidas de energía débiles (algunos V o decenas de V). Todas estas pérdidas de energía son características de la constitución química del blanco (de los átomos mismos o de los compuestos donde éstos se encuentran ubicados). Disponiendo un filtro de velocidad en un microscopio electrónico clásico, se forman imágenes con electrones de energía determinada, en consecuencia característica de la composición química de la muestra. Inversamente utilizando este filtro como analizador de velocidades de los electrones emitidos en un punto del objeto, se efectúa un análisis de éste gracias al espectro de pérdidas de energía.

Por último el análisis cristalográfico es posible mediante diagramas de microdifracción y de las líneas de Kikuchi.

En el comentario de la Tabla I, habíamos citado el microscopio de rayos X: el análisis elemental es evidentemente posible, ya

que la absorción de los rayos X es una función lineal de la concentración de los elementos presentes; es la microrradiografía que puede hacerse por contacto o por proyección. En este último caso el análisis es cuantitativo si la radiación transmitida se limita por un diagrama y se analiza en un espectrógrafo de rayos X.

Por último la transmisión de los protones o de cualquier otra partícula pesada está sometida al fenómeno de canalización (ver anteriormente).

Las partículas cuya trayectoria está dirigida según un "canal" cristalino tienen un recorrido bien superior al recorrido medio clásico limitado por la difusión elástica o anelástica. Los diagramas de canalización se aprovechan para la determinación de la orientación cristalina.

- b) Reflexión: La reflexión de los electrones es muy sensible a los campos eléctricos o magnéticos en consecuencia a las cargas eléctricas o a las cargas magnéticas localizadas: cargas de espacio en las uniones, paredes de dominios magnéticos o ferroeléctricos, etc...

El microscopio de espejo permite un estudio de los equipotenciales eléctricos a cierta distancia de la muestra, mientras que el microscopio de reflexión propiamente dicho permite el estudio de los diversos dominios eléctricos y magnéticos.

Una variación del microscopio iónico de campo de Müller es la "sonda atómica" del mismo autor. Por evaporación de campo un átomo dado puede, luego de haber sido observado, ser admitido, a través de una pequeña abertura, en un espectrómetro de masa a tiempo de vuelo. De allí se desprende un análisis átomo por átomo, habiéndose elegido anteriormente cada uno de éstos.

Por último, la reflexión, o quizás la retrodifusión de los protones dan lugar a diagramas de bloqueo (efecto inverso de la canalización) que han dado lugar ya a realizaciones comerciales para la orientación cristalográfica de la muestra.

- c) Emisión electrónica: La emisión electrónica, bajo las cinco formas de excitación señaladas, se presta a priori al microanálisis elemental, dependiendo el rendimiento de emisión de la naturaleza química de la muestra por intermedio del trabajo de salida. Como el trabajo de salida depende mucho de la orientación cristalina, los microscopios a emisión y en particular el microscopio de barrido son entonces sensibles a la composición y a la orientación. En realidad las aplicaciones analíticas en este campo son bastante limitadas, excepto algunos casos particulares como los diagramas de Coates o de canalización electrónica, observados



en microscopía electrónica a barrido.

Otro fenómeno se aprovecha en la espectrometría de electrones que ha sido muy desarrollada desde hace algunos años en Upsala particularmente. El espectro energético de los fotoelectrones presenta discontinuidades separadas debidas a la reabsorción de los electrones por los niveles atómicos durante su trayecto de salida del blanco. Pero con un espectrómetro de alta resolución se observa en el lugar de cada discontinuidad un pico fino e intenso que corresponde a fotoelectrones emitidos sin pérdida de energía y cuya energía es igual a la energía de los fotones X que han irradiado el blanco menos la energía del nivel atómico puesto en juego en la fotoemisión. Estos espectros electrónicos son entonces característicos de la naturaleza química del blanco igual que los espectros X (análisis elemental y de la ligadura química por medida del desplazamiento de las rayas). Se observan además las rayas correspondientes a la emisión AUGER tanto que la experiencia sea hecha por irradiación X o por bombardeo electrónico. Los espectros AUGER comenzaron a ser utilizados desde hace algunos años, sobre todo hacia las energías muy bajas (algunos voltios o decenas de voltios) para el análisis de los elementos livianos en la superficie de la muestra (una emisión muy blanda es característica de las capas completamente superficiales y aún de la monocapa superficial).

Colocaremos aparte el caso muy especial del microscopio electrónico a emisión de campo de Müller del cual hablaremos en forma más detallada.

Señalemos para terminar este párrafo que, si la imagen se forma mediante electrones de muy pequeña energía, éstos serán sensibles a los campos eléctricos o magnéticos locales, de donde provienen las numerosas aplicaciones del microscopio electrónico de barrido señaladas desde hace algún tiempo en este campo.

- d) Emisión iónica. Los iones se prestan bien a la espectrometría de masa y en consecuencia el primer objetivo de los aparatos de emisión iónica sería el análisis elemental y el análisis isotópico, como el analizador iónico de Slodzian o la sonda iónica de Long o de Liebl. Un cierto análisis molecular es posible, ya que junto con los iones elementales, se emiten iones poli-atómicos característicos de la naturaleza de los compuestos químicos presentes en la muestra o formados en su superficie (aplicación a las reacciones de superficie !). Por último, por su mecanismo íntimo, la emisión iónica es una función de la orientación cristalina.

- e) Emisión electromagnética: La emisión de rayos X bajo forma de rayas características se utiliza muy ampliamente en el análisis elemental. Según que la excitación se efectúe por electrones o por una radiación X se habla de emisión directa o de fluorescencia (o emisión secundaria).

La emisión directa se utiliza en el microanalizador mediante sonda electrónica de Castaing, quien mostró por primera vez en 1948 la aplicación de una sonda electrónica para fines analíticos. La fluorescencia X se presta mucho menos al microanálisis puntual, ya que es difícil producir por simple colimación un haz de radiación X suficientemente intenso. Por otra parte la emisión X permite el análisis químico molecular ya que los espectrómetros X son más o menos sensibles al estado de combinación en que se encuentra el átomo emisor.

La espectroscopía X por bombardeo de protones ofrece una ventaja muy notable: ausencia de espectro continuo, ya que el brems-strahlung es despreciable (frenado radioactivo, que varía como la inversa del cuadrado de la masa de la partícula incidente). Sin embargo este modo de bombardeo ha sido poco utilizado en microanálisis, como consecuencia de las dificultades para formar una sonda protónica. Por otra parte, bajo el efecto de protones, las reacciones nucleares que se producen en la muestra y la emisión de rayos  $\gamma$  que resultan permiten el análisis elemental con una muy alta sensibilidad.

Por último la espectrometría luminosa se ha aprovechado para el estudio por catodoluminiscencia de problemas relativos a los óxidos y otros compuestos (problemas de centros coloreados, por ejemplo) con una aplicación eventual al análisis de elementos presentes o trazas en estos compuestos.

## V ALGUNOS MODOS DE MICROANÁLISIS

En los párrafos precedentes la palabra microanálisis ha sido utilizada con acepciones variadas. En realidad se puede distinguir varios significados de esta palabra para cada uno de los cuales pueden pensarse diversos modos de microanálisis y a los cuales corresponden técnicas experimentales diferentes.

### 1) Extensión topográfica del microanálisis

Como hemos señalado, es necesario distinguir el microanálisis (cualitativo) obtenido bajo forma de imagen (por ejemplo la imagen X de la repartición de un elemento con el MASE o la imagen filtrada con una determinada pérdida de velocidad correspondiente a un compuesto en MET), de microanálisis puntual; éste último se presta mejor al análisis cuanti-

tativo. Sin embargo las micrografías, como una carta geográfica, pueden suministrar indicaciones numéricas precisas; pueden calibrarse las diferentes gamas de gris, de blanco o negro y trazarse las curvas de nivel: hablaremos en este caso de microanálisis semi-cuantitativo.

## 2) Naturaleza del análisis

Hemos distinguido análisis químico y cristalográfico. En el primer caso, hay evidentemente necesidad de distinguir análisis elemental y molecular (sensible al tipo de ligadura química). Numerosos métodos del análisis elemental (emisión X, electrones Auger, iones poliatómicos) son sensibles al estado de combinación química en la cual se encuentra ubicado el átomo.

El análisis cristalográfico permite una medida de parámetro reticulares, así como una determinación de la orientación del cristal a muy fina escala, bajo forma cualitativa como imágenes (mostrando un "contraste cristalográfico" o de orientación), o bajo forma numérica en una región tan pequeña como sea posible (diagramas de Kossel, de Coates, de canalización ...).

Existe por último un tercer tipo de análisis es el análisis morfológico que se ocupa de los constituyentes micrográficos en sí (las "fases" de la termodinámica), de sus formas, de su repartición, de su tamaño, de su número ... Se trata de un conjunto de problemas completos, conocidos en biología bajo el nombre de estereometría y en metalurgia, de metalografía cuantitativa, o de análisis de fases, o aún de análisis de textura. La definición de las cantidades interesantes requiere un desarrollo matemático riguroso, conocido bajo el nombre de "morfolología matemática". La técnica de análisis que se desprende, generalmente aplicada a la micrografía óptica, puede extenderse con gran éxito a la micrografía electrónica, corpuscular, etc ...

## 3) Localización del análisis

Al lado del microanálisis puntual, que elige un punto sobre la superficie, y el que analiza hasta una cierta profundidad, no siempre bien determinada, el microanálisis en profundidad no debe olvidarse. En este último caso, el análisis no está limitado en extensión superficial, sino en profundidad: en el límite se trata de un análisis capa atómica por capa atómica de una cierta área de la muestra. Este tipo de análisis es fundamental en el estudio de las superficies.

## 4) Análisis de otras propiedades

Recordemos simplemente que la sensibilidad de ciertos métodos micrográficos a las cargas de espacios o a los campos magnéticos locales, han hecho un método de un tipo un poco particular que hemos señalado varias veces en nuestras tablas.

## OBSERVACION

Mientras que la microscopía electrónica ha conocido desde hace algunos años una extensión considerable, los métodos por emisión comenzaron a desarrollarse solamente hace algún tiempo: sin embargo ofrecen una ventaja considerable, que es la de permitir la observación directamente de los objetos macizos sin necesidad de preparaciones especiales, y aún de objetos macizos cuya superficie posea una forma no plana en MEB por ejemplo (aplicación a la fractografía, por ejemplo).

## VI COMPARACION DE LOS METODOS GLOBALES Y SECUENCIALES

El método de micrografía electrónica secuencial, por barrido, es casi tan antiguo como la micrografía electrónica "convencional". Si el primer MET, que utilizaba lentes magnéticos fué construido por Knoll y Ruska en 1931-1932, el primer microscopio de sonda y barrido fué construido por Von Ardenne en 1938, utilizando como señal los electrones transmitidos registrados sobre una cámara rotativa. Si el antecesor del "Elmiskope", el MET producido por Siemens data de 1939 (Von Borries, Ruska), puede decirse que el antecesor del MEB data de 1942 (Zworykin, Hillier, Snyder). La mayoría de los métodos que discutimos aquí han sido iniciados entre 1935-1945.

Quisiéramos ahora comparar de una manera más detallada los métodos globales y secuenciales.

1) La utilización de la sonda presenta a priori un inconveniente. La intensidad del haz debe ser  $n^2$  veces más fuerte que en la microscopía global para obtener una micrografía en el mismo tiempo. En efecto, si la imagen está formada de  $n \times n$  puntos, cada uno de éstos está iluminado únicamente durante  $t/n^2$ , si  $t$  es el tiempo de pose. Es entonces necesario formar una sonda muy fina que transporte una corriente muy elevada. Estas dos cantidades, o mejor sus valores óptimos no son independientes. En la práctica es bastante fácil obtener sondas electrónicas finas e intensas (con ciertos límites que precisaremos). Esto es más difícil con los iones y es solamente posible con los fotones después de la invención del laser.

Sin embargo fuentes de rayos X muy luminosas pueden ser obtenidas con una sonda electrónica particularmente intensa.

Consideremos el caso de una sonda electrónica. El cañón de electrones produce un "cross-over" de diámetro  $d_{co}$ . Este cross-over está reducido  $M$  veces por intermedio de lentes que constituyen la óptica electrónica del sistema (2 ó 3 lentes generalmente; se muestra que es necesario tener por lo menos dos lentes para trabajar en condiciones óptimas de finura y de intensidad. El diámetro gaussiano de la sonda es igual a:  $d_0 = \frac{d_{co}}{M}$

En realidad el diámetro de la sonda es más grande como consecuencia de las aberraciones del sistema y de los fenómenos de difracción. Se puede escribir para el diámetro real de la sonda, simplemente adicionando los diferentes efectos :

$$d = d_o + d_s + d_\lambda$$

donde  $d_s$  designa el diámetro de la mancha de menor confusión debido a la aberración de esfericidad (el astigmatismo puede ser corregido, y es entonces despreciable en el cálculo) y  $d_\lambda$  el diámetro de la mancha de difracción.

Se puede decir que:

$$d_s = \frac{1}{2} \cdot C_s \cdot \alpha^3$$

donde  $C_s$  es la constante de aberración esférica ( $\sim \text{cm}$ ),  $\alpha$  la abertura del lente que forma la sonda:

$$d_\lambda = 1,22 \lambda / 2 n \sin \alpha = \frac{1,22 \lambda}{2 \alpha}$$

Para calcular las condiciones óptimas, se expresa la corriente transportada por la sonda:

$$i = B \cdot \pi \cdot \alpha^2 \cdot \frac{\pi \cdot d_o}{4}$$

donde B es el brillo de la sonda, igual al del cross-over. Se encuentra que :

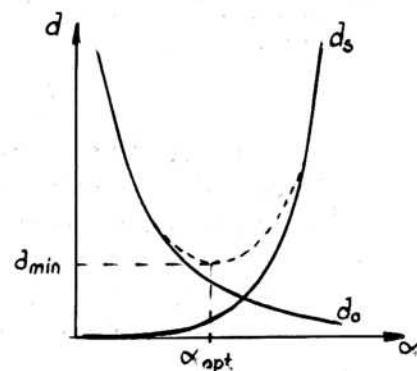
$$d_{min} = \frac{4}{3} d_o$$

y

$$d_{m\acute{o}x} = C^{te} \cdot B^2 \cdot \frac{d^{8/3}}{(2 C_s)^{2/3}}$$

Esta relación muy importante muestra los límites físicamente impuestos a la sonda.

Para aumentar la corriente es necesario aumentar la abertura y ésto tiene por efecto aumentar muy rápidamente los efectos debidos a la aberración esférica. La combinación de  $d_o$  y  $d_s$  ( $d_\lambda$  es generalmente despreciable) se muestra sobre la figura para diversos valores de corriente i. Se ve que la abertura óptima que da el mínimo de d varía bastante





poco, pero por el contrario la variación de  $i$  con  $d$  es extremadamente rápida.

La relación recuadrada muestra que se puede aumentar  $d$  por dos métodos: o bajar la constante de aberración esférica del lente que forma la sonda, o aumentar el brillo de la sonda. Es esta segunda solución la más ventajosa, por el término en  $B^2$ . El brillo de la sonda se expresa en  $\text{Amp./cm}^2$  estereorradian. Son necesarias entonces fuentes a la vez muy intensas, es decir que emiten una fuerte densidad de corriente, pero además cuya emisión se efectúa en un ángulo sólido tan pequeño como sea posible. A este respecto el filamento de tungsteno en forma de V, fuente clásica en todos los microscopios tiene características bastante pobres: la emisión se produce por efecto termiónico, efecto que varía muy rápidamente con la temperatura en la cual se calienta el filamento, pero si se quiere preservar una duración de vida explotable para el filamento,  $T$  está limitado a  $2700^\circ\text{K}$ . Por otra parte la dispersión energética de los electrones emitidos es muy grande y en consecuencia en el campo eléctrico del cañón se emite un haz en un ángulo muy ancho.

Desde hace algún tiempo, gracias a los trabajos de Crewe en particular, la emisión de campo ha recibido un nuevo impulso. La fuente es una pequeña y muy fina punta de tungsteno (punta hemisférica, de radio  $\leq 1000 \text{ \AA}$ ) llevada a un campo eléctrico intenso ( $\sim \text{Volt/\AA}$ ) de manera tal que los electrones son emitidos por efecto túnel. La punta no está calentada de manera que la dispersión energética es muy débil y el haz es emitido en un pequeño ángulo sólido. Han sido obtenidos brillos 10.000 mayores que con las fuentes convencionales. Su empleo no se ha generalizado todavía, ya que la estabilidad de la emisión requiere el ultra vacío ( $< 10^{-9}$  Torr). Un simple cañón de este tipo sin ninguna lente adicional suministra una sonda electrónica de 50 a  $100 \text{ \AA}$  con una corriente de  $10 \mu\text{A}$ . La tabla compara los dos tipos de fuentes.

|                                               | Emisión termiónica | Emisión de campo |
|-----------------------------------------------|--------------------|------------------|
| Temperatura de la fuente ( $^\circ\text{K}$ ) | 3.000              | 300              |
| Vacío (Torr)                                  | $10^{-4}$          | $10^{-9}$        |
| Tiempo de vida (horas)                        | 10                 | 1.000            |
| Radio de cross-over ( $\text{\AA}$ )          | $5 \times 10^4$    | 10               |
| Dispersión energética (eV)                    | 0,9                | 0,2              |
| densidad de corriente ( $\text{Amp/cm}^2$ )   | 10                 | 10               |
| Brillo ( $\text{Amp/cm}^2$ Estereorradian)    | $10^5$             | $10^{10}$        |

Desarrollos de todos los métodos que se utilizan en las sondas electrónicas deben preverse para los años próximos, ya que estos nuevos cañones se harán de uso corriente.

2) A pesar de la desventaja del barrido que hemos discutido (intensidades muy fuertes son necesarias) presenta un número de ventajas considerable:



- La simplicidad del instrumento

La simplicidad del instrumento reside en la ausencia de óptica para formar la imagen. En el límite, con una sonda formada solamente por un cañón a emisión de campo, se tiene un microscopio sin óptica ! (no exactamente ya que el cañón constituye en realidad una lente electrostática). El objeto es explorado punto por punto, la imagen es "reconstruida" sobre un oscilógrafo catódico. Esta simplicidad permite disponer numerosos accesorios, a menudo más simplemente que en un microscopio convencional: espectrometría de rayos X, filtros de velocidad, por ejemplo. Es probablemente esta simplicidad la que ha llevado a numerosos autores a reestudiar el microscopio por transmisión o de espejo, con la técnica del barrido por una sonda electrónica. Además todas las señales emitidas bajo el impacto de la sonda pueden ser utilizadas para formar la imagen, mientras que, en el método global, ésta puede obtenerse sólo con un tipo de partículas de energía bastante definidas (por ejemplo los electrones que no hayan perdido o que hayan perdido poca energía al atravesar la muestra; o por barrido: electrones de todas las energías desde algunos eV, fotones de cualquier longitud de onda, facilidad de selección energética o angular ...).

Sin embargo, esta simplicidad es solamente real en un aparato de pequeña resolución (digamos mayor de 50 Å). Se puede mostrar que el esquema óptico del microscopio electrónico y del microscopio de barrido son idénticos; es suficiente invertir el sentido de la marcha de los rayos (electrones) para pasar de un tipo al otro. Las cualidades de la óptica para un poder de resolución dado, o la observación de un tipo de contraste dado, deben ser entonces equivalentes.

- Facilidad del microanálisis local. Es bien evidente que la focalización de una sonda sobre el punto a analizar es una operación muy simple, y que permite en general un mejor poder de resolución que la selección por una abertura en el plano imagen. Los problemas de intensidad necesarios para que la relación señal/ruido sea suficientemente elevada para obtener el análisis buscado en un tiempo dado, son ipso-facto resueltos con la utilización de una sonda.

- Tratamiento de la información.

La señal destinada a formar la imagen se recibe secuencialmente puede entonces ser tratada de una manera continua, en tiempos reales, para formar una imagen más específica o más elaborada (por ejemplo las líneas de nivel), o bien colocadas en la memoria para un tratamiento más completo. En el primer caso se obtienen las imágenes semicuantitativas. En el segundo caso se puede proceder a todos los cálculos de morfología cuantitativa o conservar la imagen en un magnetoscopio (video-tape recorder). Los problemas de intensificación de brillo se resuelven de esa manera mucho más simplemente que en micrografía global. Una aplicación interesante es el regulador de intensidad, que permite regis-

trar la imagen con intensidad media constante, de manera de obtener el máximo de detalles tanto en los "negros" como en los "blancos", es decir, trabajar con un valor constante de contraste.

### 3) Poder separador

La noción de simple poder separador no es generalmente suficiente para caracterizar un método de microscopía. En realidad, se trata de distinguir dos puntos vecinos sobre la imagen. El poder separador último está dado entonces por el límite de difracción, es decir por la longitud de onda utilizada:

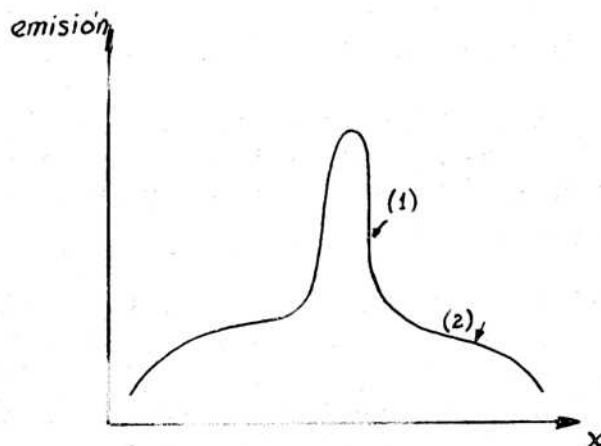
$$d \approx 1,22 \lambda / 2 n \sin u$$

según la fórmula de Abbe, para una abertura  $2n$ .

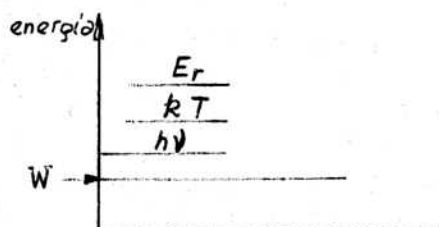
En la práctica, otros fenómenos vienen a limitar el poder separador. Son primeramente las aberraciones de la óptica: el poder separador del MET ha sido recientemente alcanzado sobre los instrumentos comerciales en los cuales llega a su valor teórico.\* En el caso del barrido, no se ha formado todavía una sonda de dimensión teórica, definida solamente por el diámetro de difracción. Además, el poder separador está a menudo limitado por la naturaleza misma de la señal recibida. Es lo que ocurre para el análisis de muestras macizas: los electrones y los fotones, son emitidos por una región más grande que el diámetro de la sonda. Es afortunado que los electrones secundarios directos den una señal mucho más intensa <sup>(1)</sup> que los electrones secundarios producidos por los retrodifundidos <sup>(2)</sup> lo que permite, con la detección de los secundarios, obtener un poder separador comparable al diámetro de la sonda. No ocurre más la misma cosa si se utiliza como señal los electrones retrodifundidos, o la señal complementaria formada por la "corriente de la muestra": la resolución es necesariamente del orden del micrón a 40 kV. Se deteriora a más alto valor de la energía de los electrones ya que su penetración aumenta. Es lo contrario de lo que se produce con las muestras delgadas: los electrones son mucho menos difundidos y siguen una trayectoria más rectilínea, cuando su energía es más elevada.

---

(\*) Para los valores muy débiles de abertura ( $\sim 10^{-3}$  radianes) impuestos por las aberraciones de las lentes, en particular la aberración esférica.



En el microscopio de emisión, el poder separador está limitado por la distribución energética de las partículas emitidas. Es necesario entonces que la energía media de la partícula a su salida sea tan baja como sea posible, para limitar la divergencia del haz correspondiente a cada punto del objeto. Se muestra bastante fácilmente que el poder separador es del orden de  $\delta \approx \bar{\varphi}_0 / E$  donde  $\bar{\varphi}_0$  es la energía media de los electrones emitidos, y  $E$  el campo eléctrico de extracción, aplicado entre el objeto y el ánodo. En el fondo esta limitación corresponde a la que está impuesta en MET por la aberración cromática. El poder de resolución no puede ser mejorado más que aumentando  $E$ , pero se está limitando rápidamente en este aspecto reduciendo  $\bar{\varphi}_0$ . En el caso de emisión de electrones por ejemplo, esto es posible si la energía de extracción sobrepasa justamente el trabajo de extracción de un electrón  $W$  de donde se desprende el interés de la fotoemisión, donde  $\bar{\varphi}_0$  es igual a  $h\nu - W$ : la frecuencia puede elegirse de manera de minimizar  $\bar{\varphi}_0$ . El poder separador será necesariamente peor en termoemisión ( $\bar{\varphi}_0 = kT - W$ ) y en emisión cinética ( $\bar{\varphi}_0 = E_r - W$ ).



#### 4) Contraste y Resolución

Nuestra discusión se ha limitado hasta ahora al poder separador ideal: ¿se pueden distinguir dos manchas vecinas? En la práctica estas "manchas" no aparecen como dos simples puntos negros (con sus anillos de difracción) sino en realidad como dos manchas más o menos definidas sobre un conjunto de puntos distribuidos aleatoriamente (ruido de fondo), o aún como una mancha un poco más blanca sobre un fondo un poco más gris. Toda imagen está en efecto afectada por un cierto "ruido

de fondo". Ella está constituida de puntos, cuya densidad media sobre una pequeña superficie define una región "resoluble". Pero esta densidad de puntos está afectada de fluctuaciones estadísticas.

Puede preguntarse entonces no si el poder de resolución es suficiente, sino si el contraste es suficiente, para distinguir una pequeña área en la cual la intensidad de gris difiera de una cantidad deseable sobre el fondo que la rodea.

Este problema es común para la microscopía global y para la microscopía secuencial. Se presenta posiblemente con más agudeza en este último caso, ya que no es siempre posible obtener la misma iluminación media del objeto en los dos casos (la sonda debería ser  $n^2$  veces más intensa que el haz de iluminación, si el objeto es explorado por  $n \times n$  puntos sucesivos). Es esa la razón por la cual este problema se ha presentado especialmente en televisión, donde las imágenes no deben ser afectadas por el ruido de fondo (la "nieve" de los telespectadores).

Si en un punto de la imagen la señal está constituida de  $p$  impulsiones (correspondientes a la detección de  $p$  electrones o  $p$  iones, emitidos por el punto correspondiente del objeto), los valores de la iluminación de este punto estarán distribuidos de manera gaussiana alrededor del valor medio  $\bar{p}$  con una desviación standard de  $\sqrt{\bar{p}}$ .

La fluctuación relativa  $\sqrt{\bar{p}}/\bar{p} = 1/\sqrt{\bar{p}}$  será tanto más débil, y el contraste mejor, si  $\bar{p}$  es más elevado, es decir si el tiempo de registro de este punto es más largo. Pero la mejora de contraste "se paga caro" ya que varía con la raíz cuadrada del tiempo de registro. En la práctica se tratará entonces de obtener una señal con un contraste suficiente en un tiempo dado para una sonda de intensidad dada. Esto define el número de partículas necesarias, en consecuencia la amplitud del área de emisión, es decir el poder de resolución. El poder de resolución no están entonces definido en forma absoluta, sino para un tiempo dado y un nivel de contraste impuesto. (se distinguirá por ejemplo un área dada si la señal allí es tres veces superior al ruido de fondo  $\sqrt{\bar{p}}/\bar{p}$  de la región en la cual se encuentra). De allí se desprende el interés de tener sondas tan intensas como sea posible (bajo un diámetro justamente inferior al poder de resolución) para obtener una emisión local que tenga una relación señal/ruido tan elevada como sea posible.

Las consideraciones precedentes pueden ser traducidas cuantitativamente de manera bastante simple. Sea  $B$  la densidad de emisión del objeto (luminosidad). El contraste  $C$  está definido por la variación relativa de señal sobre la imagen:  $\Delta I/I = \Delta B/B$ . Sea  $\alpha$  el diámetro angular del punto imagen. Se encuentra fácilmente

$$B.t.c^2.\alpha^2 = \text{cte}$$

si  $t$  es el tiempo de registro o de emisión.

Se admite generalmente que el umbral de contraste para que el punto imagen sea reconocido es  $\Delta B/B_{\min} = 5$  veces la desviación standard  $\sigma$  :  $k = 5\sigma$ . Se ve que para una luminosidad dada  $B$  del objeto, es decir una emisión dada de partículas recogidas, el umbral de contraste es inversamente proporcional al diámetro angular de resolución. El contraste mínimo, y el diámetro de resolución son inversamente proporcionales a la raíz cuadrada de la luminosidad del objeto y a la raíz cuadrada del tiempo de registro. Se ha supuesto hasta ahora un rendimiento del sistema de detección igual a la unidad, todas las partículas emitidas originan una señal, lo que está lejos de ser el caso con excepción posiblemente de la emisión de electrones secundarios con un detector apropiado.

En la práctica, se busca primeramente aumentar el rendimiento de recolección de las partículas ésto lo hace el ojo, o el telescopio aumentando la abertura del sistema, y es lo que se hace en microscopía disponiendo de un detector con eficacia de recolección máxima.

Se puede entonces, dentro de ciertos límites, aumentar el tiempo de exposición (ésto no es posible para el ojo, o la cámara de televisión), aumentar la luminosidad del objeto (es por ello que las tomas de televisión se efectúan bajo iluminación tan violenta), aumentar la emisión recogida gracias a un intensificador o un multiplicador, que para cada partícula emitida, produce  $q$  partículas que servirán para formar la señal (ésto equivale a multiplicar por  $q$  la luminosidad del objeto).

En el caso en el cual las partículas emitidas pertenecen al objeto, resulta un límite físico de poder de resolución. En el analizador iónico, por ejemplo, la luminosidad  $B$  necesaria corresponde a la emisión de un cierto número de iones, y en consecuencia de átomos (ésto último es mucho más elevado, ya que la mayoría de las partículas emitidas son neutras), es decir a la pulverización de una cierta cantidad de materia del objeto; es esta cantidad la que define el poder de resolución final del método de observación o de análisis

Por último, el problema de la resolución se complica algo en todos los casos en que un fondo continuo se superpone al espectro de rayas utilizado: al ruido de fondo propio de la emisión de la raya, se agrega necesariamente el del fondo continuo, lo que limita seriamente la sensibilidad del análisis del lado de las muy pequeñas señales (pequeñas concentraciones, por ejemplo).

## VII ORIGEN DEL CONTRASTE EN MICROSCOPIA ELECTRONICA DE EMISION

Consideremos los principales orígenes del contraste observado



sobre las imágenes formadas mediante el microscopio de emisión, tanto en un aparato de microscopía global (como el "Metioscope" de Balzers) o en un microscopio de barrido (como el "Stereoscan", primer MEB comercializado desde hace algunos años por una compañía inglesa).

### 1) Emisión termoelectrónica

Según la ley de Richardson-Dushman, la densidad de corriente emitida por un cátodo calentado a la temperatura  $T$  ( $^{\circ}\text{K}$ ) está dada por:

$$j_e \propto T^2 \exp(-\phi/kT)$$

donde  $\phi$  es el trabajo de extracción.

El contraste puede tener 2 orígenes

- Variación del rendimiento de la emisión. Este depende del trabajo de extracción  $\phi$  de acuerdo a la relación anterior donde  $\phi$  es una función de:

- La orientación cristalina de la superficie, de donde se obtiene un contraste que muestra los diversos granos;

- La naturaleza del cátodo, de donde se obtiene un contraste de las diferentes fases que constituyen la muestra.

- Efectos topográficos se trata de un simple efecto geométrico si la superficie emisiva está inclinada un ángulo,  $\theta$ , la emisión en el área unidad proviene de un área igual a  $1/\cos \theta$  en consecuencia se tiene una densidad de corriente:

$$j = j_e \cdot \sec \theta$$

Como  $\theta$  es generalmente pequeño, para no perder el poder separador por distorsión del campo eléctrico extractor

$$\Delta i \sim (\Delta \theta)^2 / 2$$



y en consecuencia una gran sensibilidad en los efectos topográficos.

## 2) Emisión cinética

Se trata de la emisión bajo efecto de un bombardeo iónico. El contraste puede tener varios orígenes

### - Variación del rendimiento de la emisión.

El rendimiento depende de:

- la orientación cristalográfica: la penetración de los iones varía mucho con la orientación como consecuencia de los efectos de canalización. Fert y Fagot han mostrado la relación entre la emisión de los electrones y la "opacidad" de la red cristalina.

De ésto deriva un contraste de orientación, que revela los diferentes granos de la muestra.

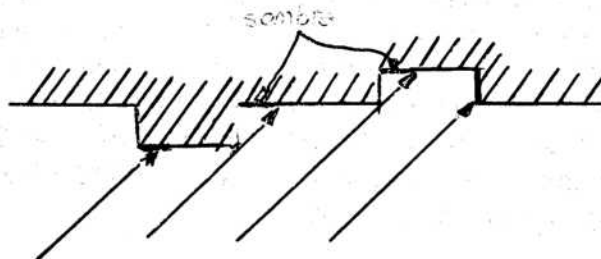
- La naturaleza química de la muestra. La emisión es debida a colisiones inelásticas con los átomos de la red. La sección eficaz es evidentemente función de  $Z$ , número atómico de la muestra.

Este efecto tiene un inconveniente: las diversas partes de la muestra son pulverizadas a diferentes velocidades, lo que modifica progresivamente su topografía. Las superficies toman aspectos variados (escalones en muchas direcciones, conos, etc...).

### - Variación topográfica.

La densidad de corriente recibida varía evidentemente con la inclinación  $\theta$  de la superficie emisiva como en el caso precedente (emisión termoelectrónica). Así se origina el contraste "topográfico".

Pueden encontrarse "efectos de sombra" como consecuencia de



Pueden encontrarse "efectos de sombra" como consecuencia de la incidencia de iones primarios.

### 3) Fotoemisión

#### - Variación del rendimiento de la emisión fotoeléctrica.

Es proporcional a:

$$\tau^2 f \left[ (h\nu - e\phi) / kT \right]$$

Depende en consecuencia de la frecuencia y del trabajo de extracción  $\phi$ . Es entonces sensible por mediación de  $\phi$  a la orientación cristalográfica.

Además la fórmula muestra que la emisión puede ser muy sensible - más sensible que la termioemisión - ya que la energía incidente  $h\nu$  puede ser elegida muy vecina a  $\phi$ . Así han podido seguirse pequeñas variaciones de la orientación y en consecuencia aplicaciones al estudio de la deformación y de la recristalización.

Las diferencias de  $\phi$  permiten igualmente un buen contraste entre las diversas fases que constituyen el objeto (aplicación a las aleaciones, cerámicas, rocas, etc...)

#### - Variación topográfica

Estos efectos son los mismos que en los dos casos precedentes.

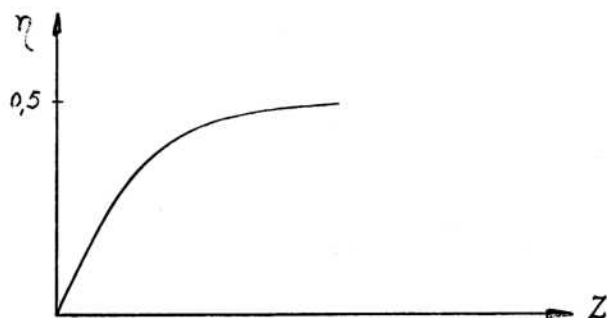
OBSERVACION: La fotoemisión produce con una frecuencia conveniente electrones muy blandos, ( $\lesssim 1 \text{ eV}$ ) y las imágenes caracterizan una muy pequeña capa superficial (menos de  $50 \text{ \AA}$ ).

### 4) Emisión electrónica secundaria

Distingamos inmediatamente electrones retrodifundidos y secundarios. En el microscopio de emisión, este modo de excitación es poco utilizado. Por el contrario es la base del microscopio electrónico de barrido. En éste se captan electrones secundarios, electrones retrodifundidos, o proporcionales variables de estos dos tipos. Puede utilizarse también la corriente de muestra, señal complementaria de la emisión total. Como a 20 - 50 kv, la emisión retrodifundida es más intensa que la emisión secundaria, la imagen "corriente de muestra" es vecina a la "imagen electrones retrodifundidos" desde el punto de vista del contraste.

a) Electrones retrodifundidos

Variación del rendimiento de la emisión. El rendimiento varía con el número atómico del blanco  $Z$  y con el ángulo de incidencia del haz. La variación con  $Z$  es muy importante y permite poner en evidencia fácilmente los diversos constituyentes de la muestra, como así también pequeñas diferencias de composición química.

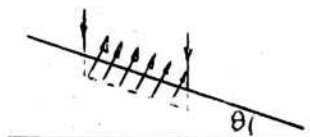


El rendimiento de retrodifusión aumenta si el ángulo de incidencia se aparta de la normal: se trata de un simple efecto geométrico, pues si la superficie está inclinada los electrones difundidos, bajo un cierto ángulo no muy grande, pueden abandonar la muestra. Este efecto es muy sensible y en consecuencia se tiene un fuerte contraste topográfico, el cual puede aprovecharse totalmente en el MEB, cosa que no es posible en microscopía de emisión donde el campo acelerador exige una superficie relativamente plana. Se ha propuesto separar contraste de composición y contraste topográfico colocando dos detectores simétricamente a uno y otro lado de la sonda y reconstituir la imagen, con la señal suma o sino con la señal diferencia de las señales recibidas por los dos detectores. Cuando se utiliza un detector exterior, se agrega a este contraste los efectos de sombra; por último en todos los casos, las cavidades pueden comportarse como jaulas de Faraday y dar lugar a "efectos ficticios" (señal mínima o máxima sin detalles internos, según que se utilice un detector externo o la corriente de la muestra)

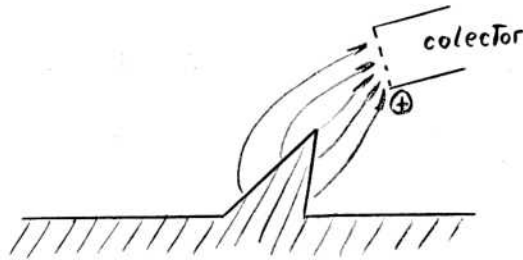
b) Electrones secundarios- Variación del rendimiento de la emisión  $\Delta$ 

Varía poco con el número atómico, con las energías incidentes utilizadas corrientemente.

Por el contrario,  $\Delta$  varía claramente con el ángulo de incidencia: se trata una vez más de un simple efecto geométrico, ya que la energía



de los electrones secundarios es muy baja ( $< 50$  eV, modo 2 eV) de manera que los electrones secundarios emitidos son producidos en una capa de pequeño espesor (algunos Å): este volumen varía como  $\sec \Theta$ . Es éste el origen del contraste topográfico; en la vecindad de la incidencia a  $45^\circ$  un  $\delta \Theta$  de  $1^\circ$  representa una variación de 2% de la emisión. Esta es por lo tanto muy sensible al contraste topográfico. La emisión está todavía modificada localmente, por efecto de jaula de Faraday en las cavidades o bien por exaltación de la emisión en las aristas y puntos (simple efecto geométrico).

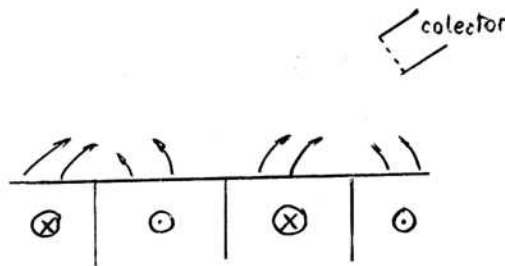


Este último efecto está particularmente acentuado cuando los electrones secundarios son recolectados con la ayuda de un campo eléctrico obtenido por una grilla polarizada a 200 ó 300 voltios frente al colector ("luminosidad" de puntos y aristas).

#### - Contraste de recolección.

El contraste puede ser obtenido por variación del rendimiento de recolección de los electrones: éste depende de la polarización del detector y de las posiciones respectivas de la superficie y del detector.

Además los electrones secundarios son desviados en los campos eléctricos y magnéticos locales de donde se origina una variación del rendimiento de recolección.



Se han podido así observar los dominios magnéticos del cobalto y de ciertas ferritas, los dominios ferroeléctricos, las uniones en los semiconductores. En este último caso este contraste permite la observación y el control de todos los microcircuitos realizados a partir de semiconductores. Por la aplicación de tensiones en las diferentes entradas y salidas de estos circuitos sus diversos elementos pueden ser puestos en evidencia selectivamente. En el caso de señales alternadas, la visualización puede ser selectiva desde el punto de vista fase lo que origina observaciones estroboscópicas del comportamiento eléctrico.



### c) Contraste cristalográfico

Cualquiera que sea la señal utilizada, retrodifundidos, secundarios, corriente de la muestra, se observa un contraste ligado a la orientación cristalográfica de dicha muestra. Las imágenes revelan los diversos granos, las maclas, etc. De la misma forma ocurre en el caso de la microscopía por fotoemisión.

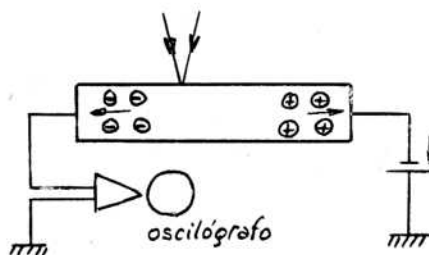
La variación de la emisión electrónica responsable de este contraste es probablemente debida a las variaciones de la penetración y de la difusión de los electrones incidentes: son éstos efectos de absorción anormal de la teoría dinámica, los que permiten una "canalización" de los electrones que caen bajo la incidencia de Bragg para los planos cristalinos bastante compactos.

Estos efectos se estudian sólo hace poco tiempo. Ellos deben permitir la determinación de muy pequeñas desorientaciones cristalográficas de muestras macizas ( $\approx 20^\circ$ ), como las producidas por deformación plástica.

Este contraste metalográfico puede igualmente manifestarse por un nuevo tipo de diagramas (estudiados desde 1968) descubiertos por Coates y llamados corrientemente "diagramas de canalización de electrones". Estos diagramas son de aspecto muy parecido a los diagramas de Kikuchi, conocidos desde 1928, y de utilización corriente en MET. Esto ofrece a la MEB una posibilidad de determinar muy localmente la orientación cristalina de la muestra.

### 5) Recolección de carga

Efectos particulares pueden ser utilizados en los no conductores. Bajo la influencia del bombardeo electrónico se producen pares electrón-agujero electrónico: en presencia de un campo eléctrico estos portadores de carga se separan y dan origen a una corriente. Toda recombinación



local de los portadores de signos opuestos dan lugar a una señal; se puede así detectar los defectos cristalinos internos, los centros donadores o aceptores, etc.

El campo eléctrico puede ser eventualmente el campo interno pro-

ducido por una unión n - p.

Este efecto de recolección de carga es muy sensible, pues considerando la débil energía de producción de un par, cada electrón incidente produce a 20 kV aproximadamente  $10^3$  pares. Por ello se obtiene una corriente recolectada  $10^3$  veces mayor que la corriente incidente; la señal correspondiente a la señal electrónica es entonces despreciable.

### PROFUNDIDAD DE CAMPO

En microscopía electrónica se está obligando a utilizar haces electrónicos de muy pequeña abertura (especialmente debido a la aberración esférica). Resulta por ello una gran profundidad de campo: se forma una imagen fina no solamente de la parte del objeto situado exactamente en el plano objeto, sino también de las partes que se encuentran a bastante distancia a un lado y otro de dicho plano.

#### Cálculo de la profundidad de campo

Sea  $Q_0$  la imagen del punto  $P_0$ . El punto conjugado de  $P_1$  es  $Q_1$ . Este rayo corta al plano imagen  $Q_0$  en  $Q'_1$ . Si  $Q_0 Q'_1$  es inferior al poder de resolución en el plano imagen, queda focalizado para  $P_1$ . Es suficiente para esto que  $P_0 P'_1$  sea inferior al poder de resolución sobre el plano objeto. Sea  $\delta_0$  el poder separador objeto: la condición:

$$P_0 P'_1 < \delta_0 \quad \text{con} \quad P_1 P_0 = h = \frac{P_0 P'_1}{\tan \alpha}$$

$$\boxed{h = \frac{\delta_0}{\tan \alpha}}$$

y en microscopía electrónica

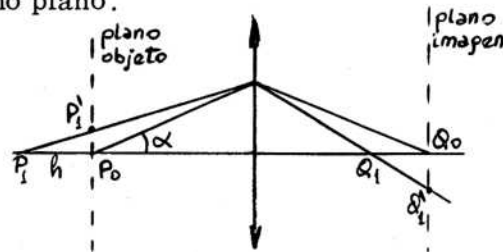
$$h \approx \frac{\delta_0}{\alpha}$$

Este cálculo ha sido efectuado en el caso de la transmisión. Se mantiene válido en emisión, por aplicación del principio de la inversión rayos "luminosos". Consideremos por ejemplo el caso de una sonda: se ve que ésta queda definida en los límites del poder separador (disco de menor confusión d) si:

$$h = d / \tan \alpha$$

La profundidad de campo es inversamente proporcional a la abertura y directamente proporcional a la resolución. Será por consiguiente tanto más grande cuando el "aumento útil" sea más pequeño. Con  $\alpha = 5 \times 10^{-3}$  radianes, se tiene que :

$$h = 200 d$$



Para  $d = 5 \text{ \AA}$ ;  $h = 1000 \text{ \AA}$  y estamos en el caso del MET.

Para  $d = 100 \text{ \AA}$  (MEB a gran aumento  $\sim 50.000$ )  $h = 1/2 \mu$

Para  $d = 1 \mu$  (MEB con aumento de un microscopio óptico  $\sim 500$ ),  
 $h = 0,2 \text{ mm}$ .

Así con una imagen de 20 cm de lado, la profundidad de campo es casi igual al diámetro de la región observada.

Esta cualidad es extremadamente preciosa en microscopía de barrido, donde un "efecto de zoom" permite aumentos variables continuamente de 50 a 50.000, con profundidades de campo bien adaptados a objetos de forma cualquiera (aplicación a la microfractografía). Es suficiente comparar con un microscopio óptico; para una resolución de  $1 \mu$  se tiene  $h = d/tg \propto = 1/3,5 = 0,3 \mu$  aproximadamente 1000 veces menos que con el microscopio de barrido.

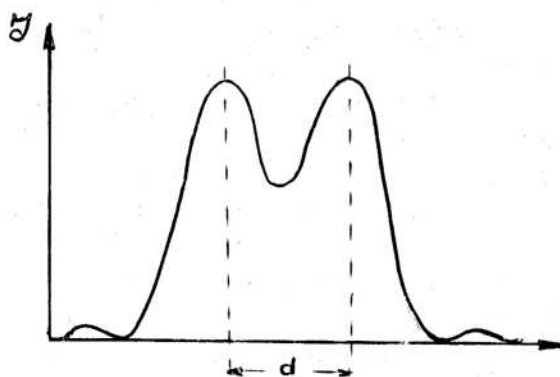
OBSERVACION: En el microscopio de emisión estas grandes profundidades de campo no pueden ser alcanzadas pues el objeto constituye uno de los electrodos de la primera lente; los accidentes en la superficie perturban el campo extractor, lo que impone un límite a la profundidad de campo. Pero a muy grandes resoluciones, la profundidad de campo calculada es muy superior a este límite: a grandes aumentos el microscopio de emisión y el microscopio de barrido tiene por lo tanto profundidades de campo comparables.

A N E X ONOTAS COMPLEMENTARIAS SOBRE EL PODER SEPARADOR

El cálculo clásico del poder separador está fundado sobre la figura de difracción de una pequeña abertura: la distancia mínima que permite reconocer dos puntos luminosos es igual a la distancia del máximo al primer mínimo de la mancha de AIRY.

$$d = \frac{1,22 \lambda}{2 \alpha}$$

En efecto, hace falta tener en cuenta en el cálculo, no solamente la difracción, sino el hecho de que los rayos luminosos no convergen en un punto (aproximación de Gauss) pero siguiendo una "caustica" característica de la aberración esférica del sistema. Un cálculo aproximado permite escribir



$$\delta = 0,4 C_s \cdot \alpha^3 + \frac{0,6 \lambda}{\alpha}$$

que toma un valor mínimo para

$$1,2 C_s \alpha^2 = 0,6 \lambda / \alpha^2$$

siendo :

$$\alpha_{opt} = \left( \frac{\lambda}{2 C_s} \right)^{1/4}$$

$$\delta_{min} = 0,95 \lambda^{3/4} \cdot C_s^{1/4}$$

a 50 kV, se tiene :

$$\lambda = 5,35 \times 10^{-10} \text{ cm}$$

con

$$C_s = 0,25 \text{ cm}$$

$$\alpha_{opt} = 6 \times 10^{-3} \text{ rad}$$

$$d_{min} = 7 \text{ Å}$$

Para la formación de una sonda electrónica, el cálculo es idéntico puesto que se agrega para formar la sonda el diámetro de Airy y el diámetro del círculo de confusión. Se obtiene así el diámetro de una sonda, el cual es igual por definición al poder separador, dado por

la misma fórmula anterior. Pero a estos valores de  $\delta_{min}$  se debe agregar el diámetro gaussiano de la sonda (diámetro de la fuente dividido por el factor de reducción). El cálculo del diámetro mínimo para un valor máximo de corriente conduce a una fórmula un poco más complicada:

$$d_{\text{min Sonda}} = 1,3 C_s^{1/4} \lambda^{3/4} \left[ 1 + 7,92 \frac{i \cdot T}{I_0} \right]^{3/8}$$

donde  $i$  es la corriente de la sonda en Amperes,  $T$  la temperatura (°K) e  $I_0$  la densidad de corriente (amp/cm<sup>-2</sup>) del cátodo emisor.

#### Algunos casos particulares:

- 1.) Microscopios de barrido. En estos el poder separador es generalmente más grande que el diámetro de la sonda, siendo los electrones emitidos, reflejados o transmitidos por una región de diámetro superior a la sonda (difusión en la muestra, ver anteriormente).
- 2.) Microscopio de reflexión. (modo global). Se forma la imagen con los electrones difundidos por la muestra; como sufren en el curso de los procesos de difusión pérdidas de energía de valor medio  $\overline{\Delta E}$ , resultan una dispersión energética, que produce una pérdida de resolución seguida de aberraciones cromáticas, salvo que se agregue un filtro de velocidades !

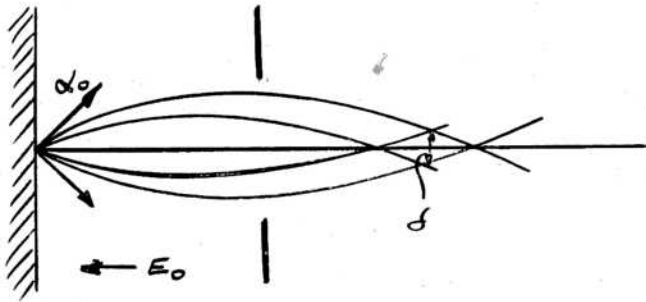
$$d = C_c \propto (\overline{\Delta E}/E)$$

donde  $C_c$  es la constante de aberración cromática de valor cercano a la distancia focal. En los aparatos estudiados  $d \approx 300 \text{ \AA}$ .

- 3.) Microscopio de emisión. Se dice que el objetivo es a "inmersión", pues como el objeto es una de las partes del mismo, está a un potencial diferente del que posee el plano imagen (microscopio electrónico de fotoemisión, termoemisión, analizador iónico de Castaing-Slodzina, etc.).

También la aberración cromática limita la resolución: las partículas son emitidas con una cierta dispersión energética, y en particular, un cierto componente tangencial de la energía. Sea  $\phi_0$  la energía media de las partículas emitidas y  $E_0$  el campo eléctrico acelerador. Se encuentra para las partículas emitidas con un ángulo  $\alpha_0$  respecto del eje, un disco de aberración cromática (en el plano objeto).

$$\delta \sim \frac{\phi_0}{E_0} \sin \alpha (1 - \cos \alpha_0)$$



Tomando el caso más desfavorable  $\alpha_0 = \pi/2$  y  $\delta \sim \phi_0/E_0$   
 Ejemplo:  $E_0 = 50.000 \text{ Volt/cm}$ , la emisión termoeléctrica  $\phi_0 = kT_2/2 = 0,1 \text{ eV}$   
 a  $1100^\circ\text{K}$  y  $\delta = 2000 \text{ \AA}$

En emisión secundaria

$$\phi_0 \approx 2 \text{ eV}, \delta = 0,4 \mu$$

Para mejorar el poder separador, reduciendo los efectos cromáticos se puede:

- . Operar sobre  $\phi_0$  (bajar  $T_1$ , utilizar la fotoemisión).
- . Incrementar  $E_0$  (difícil: riesgos de rotura, acción de  $E_0$  sobre las partículas incidentes si éstas están cargadas).
- . Limitar  $\alpha_0$ , es decir detener a las partículas rápidas que son emitidas bajo un ángulo elevado, colocando un diafragma en el plano imagen (en detrimento de la luminosidad del sistema). Así se han obtenido resoluciones mejores que  $100 \text{ \AA}$  con el microscopio de fotoemisión.



TABLA : EXAMEN DE METALES

|                      | Microscopio<br>óptico                 | Microscopio<br>termoeléctrico | Microscopio de<br>fotoemisión        | Microscopio elec-<br>trónico por trans-<br>misión        | Microscopio<br>electrónico de<br>barrido                                             | Microscopio iónico<br>de campo            |
|----------------------|---------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Aumentos             | 2 a 2.500                             | 7 a 6.000                     | 10.000                               | 2.000 - 200.000<br>(1.000.000)                           | 50 - 50.000                                                                          | $\sim 10^6$                               |
| Resolución<br>óptima | 2.500 Å                               | 250 - 1.000 Å                 | 150 a 300 Å                          | 3 Å                                                      | 100 Å (10 A?)                                                                        | 2 Å                                       |
| Temperatura          | Ambiente<br>( $< 100^\circ\text{C}$ ) | $> 450^\circ\text{C}$         | Ambiente y<br>$< 1000^\circ\text{C}$ | Ambiente<br>( $4^\circ\text{K}$ a $1100^\circ\text{C}$ ) | Ambiente-bajas<br>temperaturas-al-<br>tas temperaturas<br>( $< 1000^\circ\text{C}$ ) | $-253^\circ\text{C}$ a $25^\circ\text{C}$ |
| Muestra              | Maciza                                | Maciza                        | Maciza                               | Lámina delgada                                           | Maciza                                                                               | Punta $< 1000$ Å                          |
| Preparación          | Pulido metalo-<br>gráfico             | Idem                          | Idem                                 | Adelgazamiento                                           | Cualquiera                                                                           | Electrolítica                             |

TABLA I - MICROGRAFIA -

| Modo                     | Partícula incidente                                               | Partícula que produce la imagen                                                                       | Método                             |                      |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|----------------------|
|                          |                                                                   |                                                                                                       | Global                             | Sonda (barrido)      |
| Transmisión              | electrones<br>protones<br>fotones X                               | Electrones<br>Protones<br>Fotones X                                                                   | M.E.T.                             | M.E.B.T.             |
|                          |                                                                   |                                                                                                       | M.P.T.                             | -                    |
|                          |                                                                   |                                                                                                       | M.R.X.                             | -                    |
| Reflexión                | electrones<br>electrones<br>átomos                                | Electrones<br>Electrones<br>Iones                                                                     | M.E.R.                             | M.E.B.R.             |
|                          |                                                                   |                                                                                                       | M.E. de espejo                     | M.E.B.M.             |
|                          |                                                                   |                                                                                                       | M. iónico de campo                 | -                    |
| Emisión electrónica      | electrones<br>fotones U.V.<br>iones (o átomos neutros)<br>kT<br>- | (secundarios<br>retrofundidos<br>fotoelectrones<br>secundarios<br>termoelectrones<br>emisión de campo | M.E. Emisión                       | M.E.B.               |
|                          |                                                                   |                                                                                                       | M.E. Emisión (posible)             | M.E.B.               |
|                          |                                                                   |                                                                                                       | M.E. Emisión                       | M. de sonda iónica   |
|                          |                                                                   |                                                                                                       | M.E. Emisión                       | -                    |
|                          |                                                                   |                                                                                                       | M.E. Emisión de Campo (Müller)     | -                    |
| Emisión iónica           | iones<br>átomos neutros                                           | iones secundarios<br>iones secundarios                                                                | M. Iónico (analizador iónico)<br>" | M. de S. Iónica<br>- |
| Emisión electromagnética | electrones<br>iones<br>protones<br>electrones                     | fotones X<br>fotones X<br>fotones X<br>fotones visibles<br>U.V., I.R.                                 | -                                  | M.A.S.E.             |
|                          |                                                                   |                                                                                                       | -                                  | Sonda iónica         |
|                          |                                                                   |                                                                                                       | -                                  | Sonda protónica      |
|                          |                                                                   |                                                                                                       | M. de Cátodo luminiscencia         | M.A.S.E.             |

TABLA II  
- MICROANÁLISIS -

| Modo                | Partícula incidente   | Partícula que produce la imagen | Análisis químico                          |                                     | Análisis cristalográfico |                            | Varios                       |
|---------------------|-----------------------|---------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|----------------------------|------------------------------|
|                     |                       |                                 | Posibilidad                               | Modo                                | Posibilidad              | Modo                       |                              |
| Transmisión         | electrones            | electrones                      | elemental }<br>molecular }<br>elemental } | pérdidas de energía                 | sí                       | - difracción               |                              |
|                     | fotones X             | fotones X                       |                                           | absorción                           | sí                       | - Kikuchi                  |                              |
|                     | protones }<br>iones } | protones }<br>iones }           |                                           |                                     | sí                       | - Lonsdale                 |                              |
| Reflexión           | electrones            | electrones                      | - elemental                               | espectro de masa<br>(sonda atómica) |                          | canalización               |                              |
|                     | átomos                | iones                           |                                           |                                     | -                        | - directo                  | Campos $\vec{E}$ y $\vec{H}$ |
|                     | protones }<br>iones } | protones }<br>iones }           |                                           |                                     | sí                       | bloqueo                    | -                            |
| Emisión electrónica | electrones            | secundarios                     | elemental                                 | rendimiento                         | sí                       | - Coates                   | Campos $\vec{E}$ y $\vec{H}$ |
|                     | fotones               | retrodispandidos                | -                                         | electrones Auger                    | sí                       | rendimiento }<br>emisión } | Campos $\vec{E}$ y $\vec{H}$ |
|                     | iones                 | fotonelectrones                 | -                                         |                                     | sí                       |                            | Campos $\vec{E}$ y $\vec{H}$ |
|                     | kT                    | secundarios                     | -                                         |                                     | sí                       |                            | Campos $\vec{E}$ y $\vec{H}$ |
|                     |                       | termoelectrones                 | -                                         |                                     | sí                       | -                          | -                            |
|                     |                       | em. de campo                    | -                                         |                                     | sí                       | -                          | -                            |

TABLA II - MICROANÁLISIS (continuación)

| Modo                      | Partícula incidente | Partícula que produce la imagen                | Análisis químico                    |                   | Análisis cristalográfico |          |        |
|---------------------------|---------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------|--------------------------|----------|--------|
|                           |                     |                                                | Posibilidad                         | Modo              | Posibilidad              | Modo     | Varios |
| Emisión iónica            | iones               | iones                                          | isotópico<br>elemental<br>molecular | espectr. de masa  | -                        |          |        |
|                           |                     |                                                |                                     | espectr. de masa  | -                        |          |        |
|                           |                     |                                                |                                     | espectr. de masa  | -                        |          |        |
| Emisión electro-magnética | electrones          | fotones X                                      | elemental                           | espectr. X        | sí                       | - Kossel |        |
|                           | iones               | fotones X                                      | molecular                           | espectr. X        | -                        |          |        |
|                           | protones            | fotones X                                      | elemental                           | espectr. X        | -                        |          |        |
|                           | electrones          | fotones $\gamma$<br>fotones: visible<br>UV, IR | elemental<br>sí<br>(impurezas)      | espectr. $\gamma$ | -                        |          |        |

N.B. - "microsonda laser"

- microanálisis por reacción nuclear