

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
GERENCIA DE AREA INVESTIGACION Y DESARROLLO
GERENCIA DESARROLLO
DEPARTAMENTO MATERIALES

TECNICAS AVANZADAS DE MICROSCOPIA ELECTRONICA

M. Ipohorski

R.A. Versaci

Buenos Aires

1990

MICROSCOPIA ELECTRONICA ANALITICA

INDICE

I. MICROSCOPIA ELECTRONICA ANALITICA

I.1. Introducción

I.2. El Microscopio Electrónico Analítico

I.3. Señales Originadas por la Interacción Haz de
Electrones - Muestra

I.3.1. Difusión Elástica

I.3.2. Difusión Inelástica

I.4. Detectores y Modos de Observación

I.5. Formación de Imágenes en el Microscopio Electrónico Analítico

I.6. Microanálisis en el Microscopio Electrónico Analítico

II. ESPECTROMETRIA EELS

II.1. Introduucción

II.2. El Espectrómetro Magnético

II.3. Aplicaciones

III. CARACTERIZACION DE MATERIALES POR MEDIO DE
TECNICAS DE MICRODIFRACCION

III.1. Introduucción

III.2. Difracción de Electrones por un Haz Convergente

III.3. Microdifracción

III.4. Identificación de Fases

III.5. Celda Unitaria, Simetría, Posiciones Atómicas

III.6. Medición de Espesores, Deformaciones, Defectos

II

IV. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE ALTA RESOLUCION

IV.1. Introduucción

IV.2. Imágenes de Columnas Atómicas en un Cristal Perfecto

IV.3. Interpretación de la Imagen

IV.4. Imagen de Defectos Cristalinos

IV.5. Estudio de Aleaciones Ordenadas

V. EL MICROSCOPIO DE EFECTO TUNEL

V.1. Introduucción

V.2. Emisión Electrónica por un Campo Eléctrico

V.2.1. El Microscopio de Efecto Túnel (STM Scanning Tunneling Microscope)

V.2.2. Microscopía Iónica de Emisión de Campo. Microsonda Atómica

V.2.3. Microscopía de Efecto de Campo. Field Ion Microscopy (FIM)

V.3. Efecto Túnel Electrónico

V.3.1. Corriente Asociada con el Efecto Túnel

V.4. Descripción del Microscopio de Efecto Túnel

V.5. Aplicaciones de la MET

APENDICE A - Espectroscopía AUGER

APENDICE B - Difracción de Electrones de Baja Energía (LEED)

I. MICROSCOPIA ELECTRONICA ANALITICA

I.1. INTRODUCCION

Las modernas técnicas de microscopía electrónica analítica, en el modo de transmisión, permiten la obtención de imágenes con una resolución mejor que $\approx 10 \text{ \AA}$, así como el microanálisis cualitativo y cuantitativo de zonas diferenciadas de la muestra, cuyas dimensiones mínimas son de unos $300 \text{ \AA}$. También es posible obtener, a través de diagramas de difracción de electrones, información sobre la estructura cristalina de la muestra y la orientación relativa respecto del haz de electrones. Con la información obtenida de esta manera es posible entonces caracterizar la microestructura de toda clase de metales, cerámicos, polímeros, materiales geológicos y biológicos, identificando además las fases presentes, precipitados, inclusiones o contaminantes, presentes en la muestra observada.

En resumen, la microscopía electrónica analítica es una de las herramientas más poderosas actualmente para el estudio de los materiales, puesto que permite la observación de imágenes directas de la microestructura, así como la obtención simultánea de información sobre la estructura y la composición química de zonas inferiores al micrón.

Desde hace más de 50 años, las técnicas tradicionales de microscopía electrónica han permitido la obtención de imágenes de resolución mucho mejor que la mejor de las observaciones ópticas. Estas imágenes dan detalles estructurales de alta resolución, permitiendo

así realmente la caracterización a escala microscópica. Pero en los últimos 30 años se han desarrollado técnicas complementarias que permiten además obtener información cuantitativa a través del análisis de las señales que se originan en la interacción del haz de electrones con la muestra. De desarrollo aún más reciente, son los espectrómetros de rayos X dispersivos en energía que se han incorporado a la columna de los microscopios electrónicos de transmisión, permitiendo el análisis de los elementos presentes en zonas del orden de los 500 Å de diámetro en la lámina delgada. Dadas estas posibilidades de obtener información cuantitativa, más la posibilidad adicional de obtener datos cristalográficos de zonas pequeñas del mismo orden de magnitud, un instrumento moderno de este tipo se denomina

MICROSCOPIO ELECTRONICO ANALITICO

y se sobreentiende que esta denominación corresponde a las últimas generaciones de los tradicionales microscopios de transmisión. El conjunto de las técnicas mencionadas se llama: "Microscopía Electrónica Analítica" [1-3].

En una de las operaciones típicas de uno de estos instrumentos, el haz de electrones es focalizado sobre la muestra delgada, y mediante un barrido horizontal y otro vertical, explora una parte de la muestra, dando origen a una imagen que se visualiza en un tubo de rayos catódicos externo. En este modo, se dice que el instrumento es un microscopio electrónico de barrido por transmisión.

I.2. EL MICROSCOPIO ELECTRONICO ANALITICO

El microscopio electrónico analítico se construye a partir

de una columna óptica-electrónica convencional, con un generador del haz de electrones (cañón electrónico), un sistema de lentes electromagnéticas para focalizar el haz sobre la muestra, un sistema de deflexión del haz sobre la muestra, y un sistema de detectores de las señales originales.

Las lentes focalizan sobre la muestra un haz de diámetro menor que unos $20 \text{ \AA}$. Un haz de electrones fijo, de estas características, origina un diagrama de difracción que se denomina de Haz Convergente, dada la alta convergencia del haz incidente. Este diagrama proviene de una zona de la muestra mucho menor que la correspondiente a un diagrama de difracción convencional obtenido en un microscopio de transmisión convencional.

Un espectrómetro de rayos X dispersivo en energía se coloca normalmente a una cierta distancia de la muestra, y permite el análisis de los rayos X característicos generados por la interacción del haz con los átomos de la muestra. De esta manera es posible determinar los elementos presentes en un volumen submicroscópico de la muestra observada. Los sistemas convencionales de análisis dispersivo en energía permiten la detección de los elementos cuyo número atómico $Z \geq 11$ (sodio).

Un detector de Si dopado con Li es montado en un criostato enfriado por nitrógeno líquido. El dispositivo incluye una ventana de berilio que es transparente a los rayos X característicos de los elementos cuyo número atómico $Z \geq 11$. La ventana tiene suficiente resistencia mecánica como para mantener un alto vacío dentro del

criostato , aún bajo una diferencia de presiones de 1 atm con el exterior. Pero recientemente se han desarrollado detectores con ventanas ultra-finas que permiten detectar elementos livianos como el carbono ($Z = 6$). Un detector de estas últimas características también consta de un cristal de Si(Li) montado en un criostato, pero la ventana no es de berilio sino de un material especialmente desarrollado.

El espesor de esta ventana es del orden de la longitud de onda de la luz visible, pero el material es opaco, no es reactivo frente a posibles agentes corrosivos, y no permite la difusión de gases. Este sistema constituye ciertamente un avance en la caracterización microestructural de los materiales, puesto que permite la determinación de carbono, nitrógeno y oxígeno, elementos contenidos en la gran mayoría de los materiales y determinantes de muchas de sus propiedades. Pero el análisis cuantitativo de los elementos livianos todavía no está suficientemente desarrollado.

Por otro lado, los electrones que atraviesan la lámina delgada pierden una pequeña parte de su energía debido a las interacciones con los átomos de la muestra. La cantidad de energía perdida depende de la naturaleza de los átomos presentes. Por lo tanto el análisis de la distribución de energías de los electrones transmitidos de información sobre los elementos presentes en el volumen irradiado por el haz. El espectrómetro para medir las pérdidas de energía se monta normalmente en el fondo de la columna óptica-electrónica. Estas técnicas son aplicables a los elementos livianos ($Z > 10$) y se denominan EELS, Electron Energy Loss Spectrometry. Constituyen un complemento de la espectroscopía dispersiva en energía, aunque todavía se están desarrollando las medidas de análisis cuantitativo.

En resumen, en un Microscopio Electrónico Analítico es posible obtener la siguiente información sobre la microestructura de la muestra

- Imagen Electrónica de Alta Resolución
- Difracción por un Area Selecta (SAD)
- Microdifracción por Haz Convergente (CBED)
- Microanálisis Dispersivo en Energía (EDS)
- Microanálisis de Elementos Livianos por Espectrometría de Pérdida de Energía (EELS).

En la Fig. I.1. se muestra esquemáticamente el principio de funcionamiento de un Microscopio Electrónico Analítico.

La fuente de electrones de alta energía, cañón electrónico, normalmente utiliza un alambre de W calentado a 2700 K por medio de una corriente eléctrica. El radio de curvatura en la punta del alambre varía de unos 5 hasta unos 100 μ . Los electrones emitidos por efecto termoiónico son focalizados en una zona de unos 50 μ de diámetro por un electrodo adicional denominado cilindro de Wehnelt. Por debajo se sitúa el ánodo acelerador propiamente dicho, polarizado positivamente a tensiones variables entre 20 y 200 KV. Las corrientes electrónicas que se obtienen con este tipo de cañón electrónico son del orden de los 100 μ A.

Los instrumentos analíticos modernos ya disponen de un filamento de hexaboruro de lantano (B_6La) como fuente más eficiente de electrones. Los cañones electrónicos de emisión de campo recién se están incorporando a los microscopios de la última generación. En

este sistema los electrones son emitidos del filamento por la acción de un fuerte campo eléctrico, que permite sobrepasar así la barrera de la función trabajo. Ambos sistemas modernos requieren sin embargo un sistema de ultra alto vacío, y son más delicados en su operación. Pero todo aumento en la intensidad del haz electrónico es de gran importancia puesto que permite la disminución del diámetro final del haz sobre la muestra, con el consiguiente aumento en la resolución espacial, tanto en las imágenes como en el mismo volumen que puede ser analizado.

El sistema de lentes electromagnéticas permite focalizar el haz sobre la muestra analizada, y un sistema de deflexión es el que permite desplazar este haz explorando así una región prefijada de la lámina.

I.3. SEÑALES ORIGINADAS POR LA INTERACCION HAZ DE ELECTRONES-MUESTRA

Las señales que son analizadas por el microscopio analítico se producen a partir de la interacción entre los electrones de alta energía incidente, y los átomos que componen la muestra observada. Estas interacciones poseen características que pueden agruparse en dos grandes grupos:

- Procesos elásticos. Afectan las trayectorias de los electrones, dando origen a los haces difractados, y a los electrones primarios o retrodifundidos.

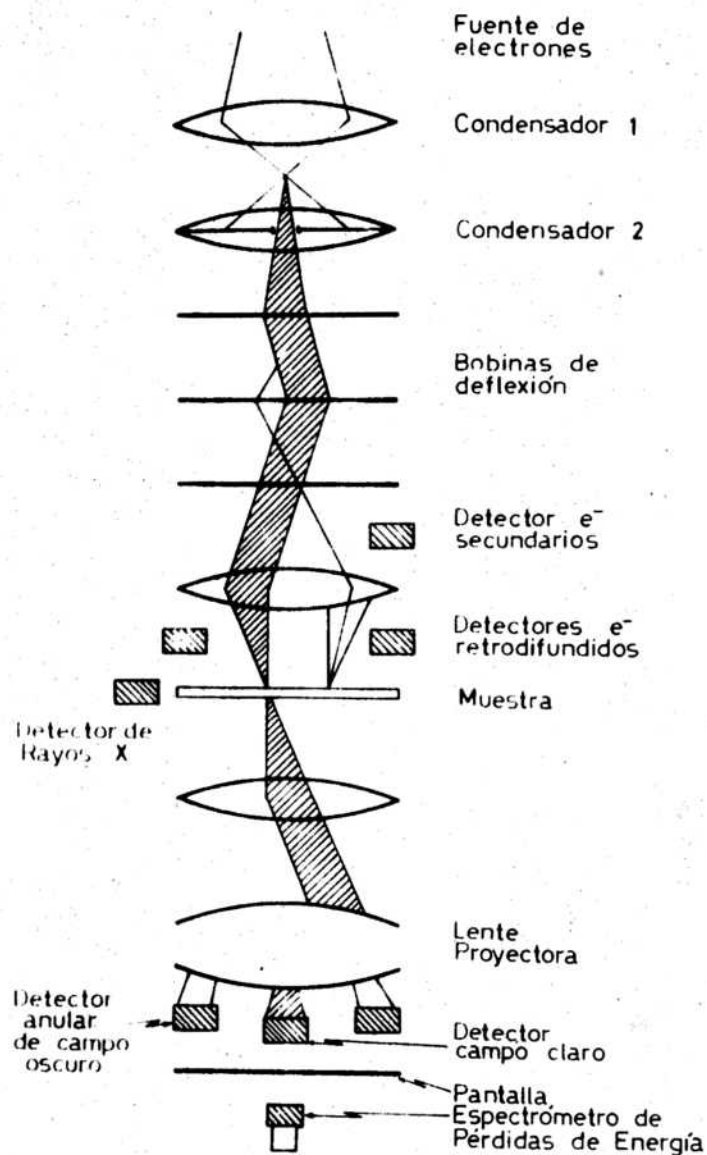


Fig.I.1 - Esquema de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido por transmisión, con facilidades para realizar microanálisis.

- **Procesos Inelásticos.** Existe una transferencia de energía al sólido con variaciones mínimas en las trayectorias, dando origen a los electrones secundarios, electrones Auger, rayos X característicos, radiación electromagnética en el ultravioleta, visible e infrarrojo, pares electrón-agujero, vibraciones de la red (fonones), oscilaciones electrónicas (plasmones).

La microscopía electrónica analítica analiza las características de estas señales, ya sea de una sola o de una combinación adecuada de ellas, y de esta manera permite obtener información sobre la microestructura cristalográfica, y composición de los materiales observados.

I.3.1. Difusión Elástica

En un proceso de difusión elástica, la dirección del vector velocidad $\vec{v}$ del electrón puede variar apreciablemente, pero no su módulo. Por lo tanto la energía cinética

$$E = \frac{1}{2} m v^2$$

no varía apreciablemente. Durante un proceso elástico se transfiere una energía mucho menor que 1 eV a los átomos de la muestra, valor que es despreciable frente a la energía del haz incidente, del orden de los 50 a 100 KV. El ángulo θ de desviación de los electrones del haz es generalmente pequeño, del orden de los 2° .

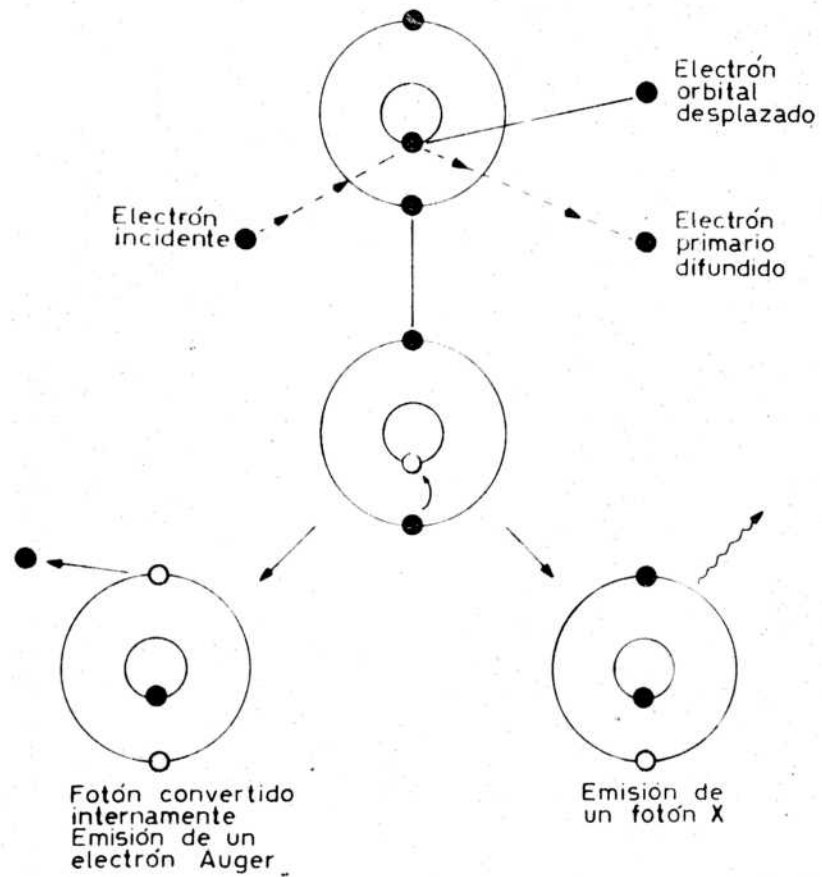


Fig. I.2 - Efectos de un electrón de alta energía incidente sobre un átomo. El átomo queda ionizado y vuelve a su estado de equilibrio por emisión de un fotón X característico o un electrón Auger.

La difusión elástica se origina en la interacción de los electrones con los núcleos atómicos de la muestra. La intensidad de estos procesos es directamente proporcional al cuadrado del número atómico Z de la muestra, y es inversamente proporcional al cuadrado de la energía de los electrones incidentes. Por lo tanto, para un dado espesor de la lámina delgada, la difusión elástica es más apreciable en materiales pesados, o para bajas energías del haz.

Los procesos de difracción a través de una lámina delgada provienen de la difusión elástica, de la misma manera que la producción de electrones retrodifundidos en muestras masivas o delgadas. Este último evento depende fuertemente del número atómico Z de la muestra, y por lo tanto las imágenes que se obtienen dan cuenta cualitativamente de la distribución de los elementos pesados. También los electrones retrodifundidos originan los llamados "electron-channeling patterns" que proveen información sobre la cristalografía de la muestra.

1.3.2. Difusión inelástica

En este caso se transfiere una cierta cantidad de energía a los átomos de la muestra, y por lo tanto disminuye la energía cinética de los electrones del haz transmitido.

Existen distintos procesos de difusión inelástica:

- Ionización de las Capas Internas

Un electrón de alta energía puede interactuar con un átomo y arrancar un electrón de las capas internas, dejando al átomo en

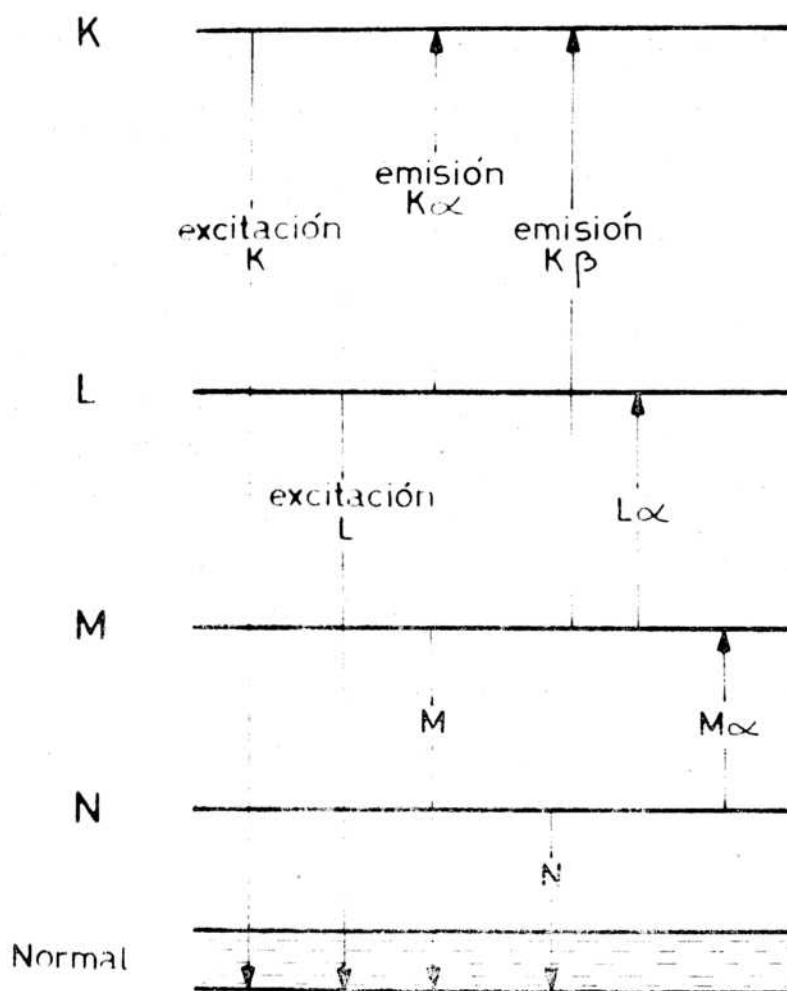


Fig.I.3 - Diagrama de niveles de energía de un átomo, donde se esquematiza la excitación de las capas K, L, M y N, y el origen de las líneas características K, $K\alpha$, $L\alpha$ y $M\alpha$.

un estado de mayor energía, Fig. I.2. Inmediatamente esta vacancia electrónica es ocupada por un electrón de las capas externas. La diferencia de energías entre ambos estados es radiada como un cuanto de radiación X característica o como un electrón liberado de las capas externas (Auger). Dado que la estructura de un átomo de un elemento dado está bien determinada, el espectro de la radiación X característica o de los electrones Auger depende directamente del elemento considerado.

La nomenclatura utilizada para determinar la radiación X característica está referida a las capas electrónicas que intervienen en su producción. En la Fig. I.3. se muestran esquemáticamente los niveles energéticos de un átomo dado, y se muestran los orígenes de algunas de las transiciones posibles. La relación entre la longitud de onda característica y el número atómico Z del elemento está dada por la ley de Moseley. Esta relación establece que la longitud de onda λ de una línea característica dada, por ejemplo la línea $K\alpha$, varía en forma inversamente proporcional al cuadrado del número atómico Z . Como cada elemento dado, está caracterizado por un espectro único de radiación X característica, el análisis de su energía (o de su longitud de onda) constituye la base del microanálisis químico cualitativo. Identificando todas las líneas de radiación X presentes es posible entonces determinar qué elementos están presentes en el volumen de la muestra a partir del cual se originaron las señales. Además, las intensidades de cada línea permiten determinar cuantitativamente la cantidad de los elementos presentes en el volumen analizado.

- Espectro continuo

Un electrón del haz incidente puede ser frenado total o par-

cialmente por el campo eléctrico de un átomo de la muestra. La energía perdida es convertida en un fotón X, cuya energía es variable, dependiendo de la intensidad del proceso de interacción. Este es el espectro continuo, o radiación de frenado (bremsstrahlung). La máxima energía de este espectro continuo es igual a la energía del electrón incidente, y corresponde al caso en el cual el electrón perdió totalmente su energía en un único proceso de interacción. El espectro continuo no depende por lo tanto de los elementos presentes en la muestra, pero debe tenerse en cuenta si se realiza una determinación cuantitativa, puesto que debe removerse del espectro total para obtener solamente las líneas características.

- Emisión de Electrones Secundarios

La interacción del haz de electrones con la muestra también puede dar origen a la liberación de los electrones débilmente ligados de la banda de conducción. La mayoría de estos electrones tienen energías cinéticas bajas, menores que 50 eV. Un máximo de la distribución de energías corresponde a unos 3 ó 5 eV, y su emisión depende fuertemente de la topografía de la superficie externa de la muestra. En un microscopio analítico la emisión de electrones secundarios da lugar a la obtención de imágenes semejantes a las que se obtienen en un microscopio de barrido. Pero estas imágenes tienen mejor resolución dado el menor volumen a partir del cual se originan estas señales, al tratarse de una lámina delgada.

- Excitación de fonones

Una gran parte de la energía de los electrones incidentes es absorbida por la muestra y transferida al sólido como oscilaciones de la red (fonones). Si la muestra es buena conductora de calor

como la mayoría de los metales, tanto la muestra como los soportes permiten la transferencia del calor generado y no ocurre mayor sobrecalentamiento. Pero en otros casos, como cerámicos o polímeros, el calor inducido por el haz puede dar origen a sobrecalentamientos, y consecuentemente a transformaciones de fase o recristalización de la muestra observada.

- Excitación de Plasmones

El haz de electrones puede excitar asimismo ondas en el gas de electrones libres del sólido, especialmente si es un metal. La excitación de plasmones es un proceso altamente probable, y en metales como el aluminio significa la transferencia de energías próximas a los 15 eV al sólido.

- Volumen de Difusión de los Electrones

El volumen en el cual ocurren los procesos de difusión mencionados es apreciablemente distinto según se observe una muestra masiva (microscopio electrónico de barrido) o una lámina delgada (microscopio electrónico analítico) ver Fig. I.4. (a y b). En el caso de muestras masivas los electrones son difundidos por los átomos de la muestra, y pueden ser retrodifundidos con una energía próxima a la del haz, o pueden continuar las interacciones hasta perder totalmente su energía. Normalmente el volumen en el cual ocurren los procesos mencionados preve la forma de gota esquematizada en la Fig. I.4. (b) y su diámetro es del orden de 1μ . Este diámetro depende del número atómico, densidad de la muestra, y de la energía de los electrones incidentes.

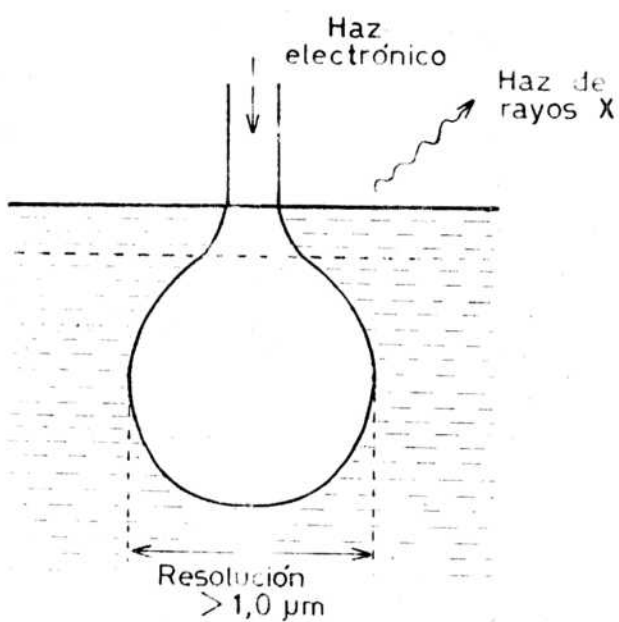
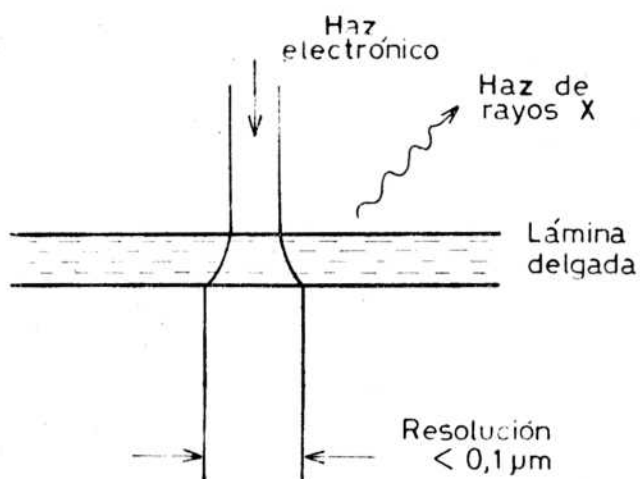


Fig.I.4 - Volumen de excitación a partir del cual se originan las señales en una muestra alcanzada por un haz de electrones de alta energía

a) Lámina delgada

b) Muestra masiva

Es inmediato que las dimensiones de este volumen de interacción determinan la resolución espacial, tanto de las imágenes como del microanálisis. Los rayos X característicos son generados en todo el volumen de interacción y por lo tanto sus dimensiones son las que determinan la mejor resolución.

No es posible por lo tanto obtener el espectro característico de una inhomogeneidad o un precipitado de dimensiones menores a $1\ \mu$. El espectro contendría en este caso la información correspondiente a esta segunda fase más la información de la matriz circundante.

I.4. DETECTORES Y MODOS DE OBSERVACION

Un microscopio electrónico analítico está equipado normalmente con un número de detectores para el análisis de las distintas señales originadas por la interacción del haz de electrones con la muestra. En el modo de microscopía de barrido por transmisión cualquiera de las señales ya mencionadas

- electrones transmitidos
- electrones difractados
- electrones retrodifundidos
- electrones secundarios
- rayos X característicos

puede ser utilizada para visualizar una imagen de la muestra en un tubo de rayos X catódicos externo. En la Fig. I.5. se muestra esquemáticamente la disposición de los distintos detectores en un instrumen-

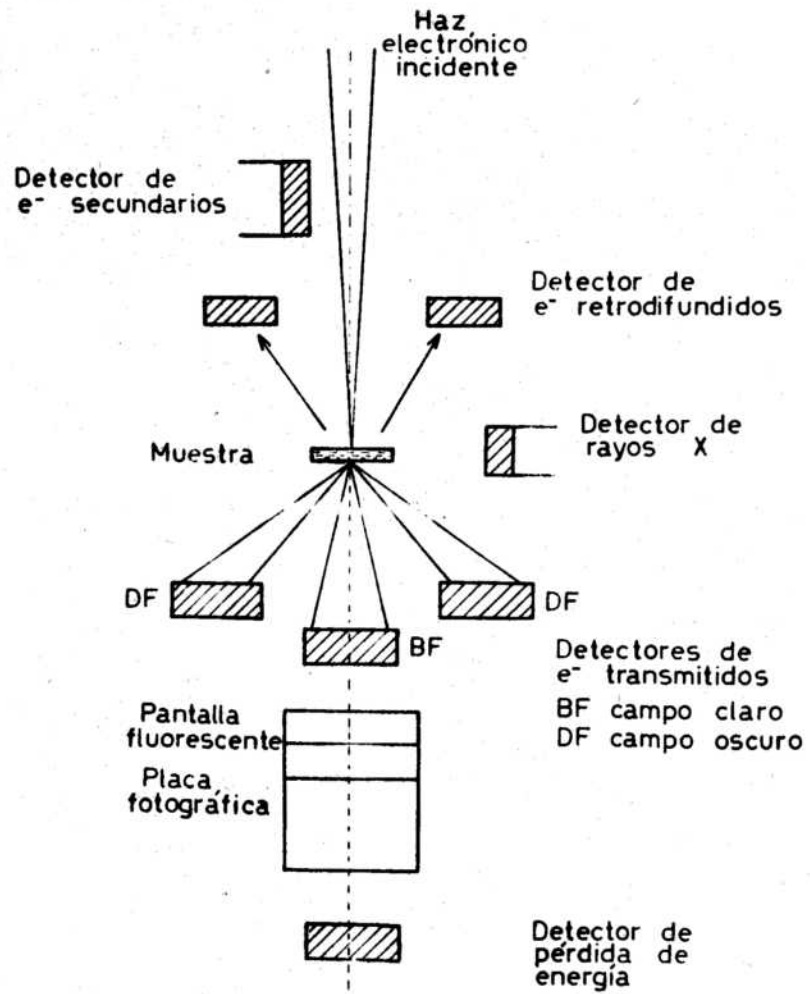


Fig.I.5 - Ubicación de los detectores en un microscopio electrónico analítico.

to analítico. A continuación se describe las características principales de cada modo de observación.

Modo TEM - Haz Transmitido y Haces Difractados

En este modo convencional toda la muestra es iluminada simultáneamente con el haz de electrones, y la imagen de campo claro o de campo oscuro pueden observarse en la pantalla fluorescente de observación y registrarse en una placa fotográfica, ver ej. referencia[4]. Un dispositivo común en los instrumentos modernos es la cámara de video que permite tanto la observación de la imagen por parte de una audiencia numerosa, como el registro de experiencias donde se producen cambios continuos en la imagen, por ejemplo: recristalización "in situ".

Modo STEM- Electrones Transmitidos y Retrodifundidos

En este modo el haz electrónico se concentra sobre la lámina delgada y barre una zona determinada de su superficie. Si se registra la intensidad transmitida por medio de un detector convencional de cristal-centellador o de estado sólido se obtiene una imagen electrónica de la lámina delgada similar al caso anterior, pero con algunas ventajas adicionales. También es posible detectar los haces difractados.

Modo STEM - Electrones Secundarios

Los electrones de baja energía emitidos por la superficie

de la muestra pueden detectarse también con un cristal centellador-fotomultiplicador y obtenerse así una imagen similar a la que se obtendría en un microscopio de barrido convencional.

Modo EELS - Análisis de Pérdida de Energía del Haz

Algunos de los electrones del haz pueden perder parte de su energía por un proceso de difusión inelástica sin mayores variaciones en su trayectoria. Estos electrones forman por lo tanto parte del haz transmitido. La cantidad de energía perdida depende del proceso particular de interacción. Estos electrones pueden dar origen a imágenes o ser utilizados en el microanálisis de elementos livianos.

Para coleccionar los electrones que han perdido parte de su energía, un microscopio analítico dispone de espectrómetro magnético en la parte inferior de la columna y un detector con cristal de centelleo y foto multiplicador. Analizando todas las posibles energías es posible obtener un espectro completo que contiene información sobre los elementos presentes en la muestra. Si el sistema se ajusta para detectar solamente una energía dada, el barrido del haz incidente sobre la muestra produce una imagen en el tubo de rayos catódicos que visualiza la presencia de un elemento dado en las distintas partes de la muestra alcanzadas por el barrido (mapa de distribución elemental).

Modo EDS - Rayos X Característicos

Los rayos X característicos producidos pueden ser detectados por un espectrómetro dispersivo en energía, seguido de un analizador

multicanal. El detector propiamente dicho es una lámina de Si dopado con Li. Una delgada capa de oro se utiliza como contacto eléctrico, y una ventana de Be de unos $7\ \mu$ de espesor aísla este sistema del resto de la columna del microscopio. Los rayos X característicos de energías superiores a los 1,5 KeV atraviesan la ventana de Be con muy poca atenuación. Al incidir sobre la lámina de Si se produce un cierto número de pares electrón-agujero que es proporcional a la energía del fotón X incidente. Tanto los electrones como los agujeros son colectados por la polarización aplicada al detector, dando origen a un pulso de tensión en un preamplificador con transistor de efecto de campo (FET). El pulso es amplificado posteriormente, y discriminado en canales por un analizador multicanal. En un tubo de rayos catódicos finalmente queda graficado el espectro de los rayos X incidentes, quedando claramente visibles los picos correspondientes a las radiaciones características de los elementos presentes, Fig. 1.6.

El análisis dispersivo en energía tiene ciertas limitaciones. Por un lado la resolución de un detector de estado sólido como el descrito, es del orden de los 160 eV, y por lo tanto es muy difícil resolver los picos característicos cuya diferencia de energía sea menor que dicho valor. Por otro lado este sistema no detecta los elementos más livianos que el Na ($Z = 11$). Los rayos X característicos emitidos por estos elementos son de energías menores que 1 KeV y son absorbidos por la ventana de Be. Recientemente se han desarrollado detectores sin ventana, o con ventanas ultra-delgadas. Aquellos detectores diseñados para trabajar sin ventana solamente pueden utilizarse en microscopios analíticos modernos con ultra alto vacío, con bombas iónicas y anillos metálicos de cierre. Las ventanas ultra finas de po-

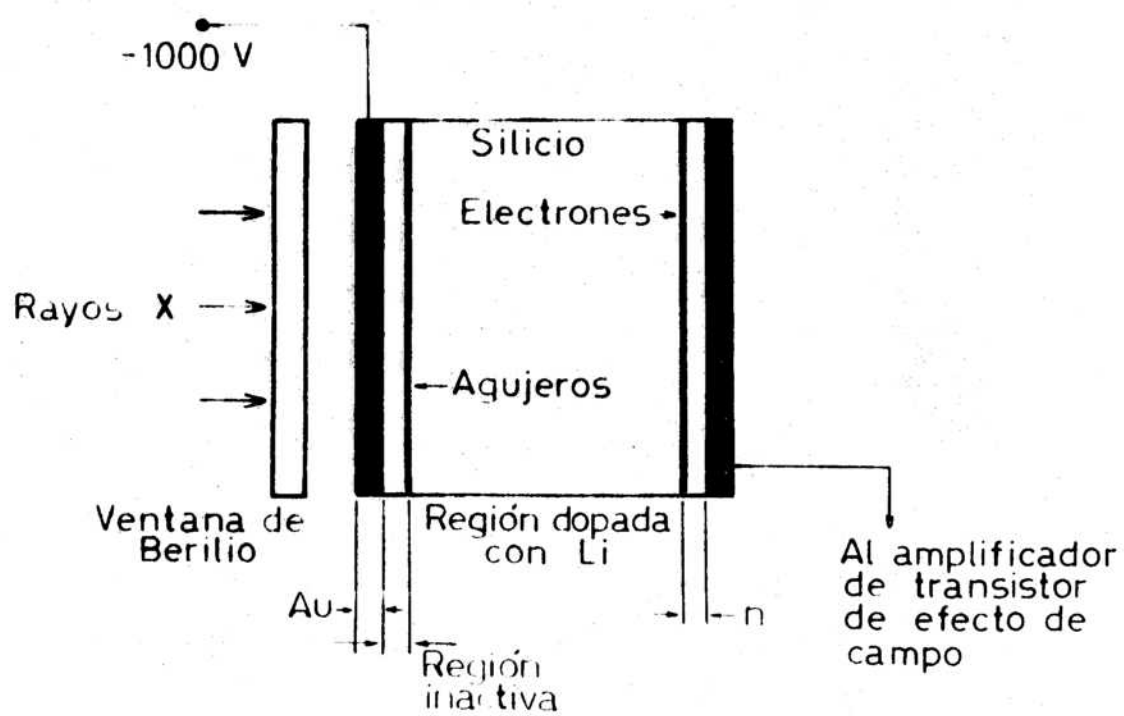


Fig.I.6 - Esquema de un detector de Si - Li .

límeros permiten el pasaje de fotones X de baja energía y tienen la suficiente rigidez mecánica como para aislar el vacío existente dentro del detector del resto de la columna del microscopio. Ambas posibilidades significaron un avance en la detección de elementos livianos, así como en el análisis cuantitativo.

I.5. FORMACION DE IMAGENES EN EL MICROSCOPIO ELECTRONICO ANALITICO

En el microscopio electrónico convencional, modo TEM, por transmisión, la imagen electrónica de la lámina delgada se hace visible en la pantalla final de observación, y puede ser registrada en una placa fotográfica. La imagen puede tomarse tanto por el haz electrónico transmitido (campo claro) como por alguno de los haces difractados (campo oscuro). El análisis de la microestructura de la muestra se realiza normalmente combinando la información proporcionada por el diagrama de difracción y las imágenes electrónicas; más detalles pueden verse en la referencia

En el microscopio electrónico convencional, parte de los electrones del haz incidente atraviesan la lámina sin que exista interacción alguna con los átomos. Estos forman la mayor parte del haz transmitido. Otros electrones pueden sufrir un proceso de difusión inelástica, sin que se altere mayormente su trayectoria, y también forman parte del haz transmitido. Si se coloca una apertura en el plano focal imagen de la lente objetivo, solamente entran a la columna del microscopio los electrones del haz transmitido, y

la imagen correspondiente de campo claro es la que se utiliza normalmente para examinar detalles microestructurales de la muestra.

Si la muestra es cristalina, muchos electrones sufren un proceso de difusión, dando lugar a uno o varios haces difractados. Cada haz difractado contiene electrones difundidos por una familia dada de planos (hkl). Si uno de estos haces entra a la columna del microscopio a través de la apertura de objetivo, la imagen visible en la pantalla final es la denominada de campo oscuro. Si en la lámina delgada existe más de una fase, el diagrama de difracción consta de la superposición de los diagramas individuales. La imagen de campo oscuro obtenida con uno de estos haces difractados, contiene solamente las partículas o fases que originaron este haz. Entonces las imágenes de campo oscuro pueden distinguir fases cristalinas que aparecen superpuestas en la imagen de campo claro y también se utilizan para distinguir regiones con diferentes orientaciones cristalográficas, por ejemplo: maclas.

Las imágenes obtenidas por el modo STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy), Microscopía Electrónica de Barrido por Transmisión, contienen en principio la misma información que las obtenidas en el modo convencional TEM (Transmission Electron Microscopy).

Si el haz de electrones incide sobre un punto de la muestra, se origina un diagrama de difracción que es el correspondiente a la estructura cristalina de la zona alcanzada por el haz.

Un detector situado en la parte inferior de la columna puede detectar entonces la intensidad transmitida o la intensidad difractada por la zona analizada. Si el haz se desplaza sobre la superficie de la muestra entonces el detector irá registrando las variaciones de la intensidad transmitida o difractada por las distintas zonas, y en un tubo de rayos catódicos externo se visualiza la imagen de campo claro o campo oscuro. Para obtener efectivamente imágenes formadas por un único haz, sea éste el transmitido o uno de los difractados, el microscopio debe operar en las condiciones KM-CBEDP donde los discos correspondientes a cada haz no deben superponerse.

Muchos instrumentos analíticos disponen de un detector anular para obtener imágenes de campo oscuro. Este detector, siempre de estado sólido, es un anillo que rodea el detector central del haz transmitido. Con este tipo de detector se obtienen imágenes de campo oscuro correspondiente a los haces difractados bajo un mismo ángulo respecto del haz central.

En general, para materiales cristalinos, las imágenes STEM no presentan mayores ventajas respecto de las imágenes convencionales TEM. Pero el sistema de barrido permite analizar una zona prefijada, fijando el haz electrónico, y obtener la misma información cristalográfica (CBED) o microanálisis (EDS, EELS). Pero en el caso de observar muestras amorfas en las cuales el contraste no se forma por un mecanismo de difracción, las imágenes STEM resultan más claras y contrastadas. Bajo condiciones especiales de alineación del instrumento, la imagen STEM se forma a partir de señales correspon-

dientes a un mayor número de electrones.

Los mecanismos mediante los cuales se produce el contraste en el microscopio analítico son tres básicamente, y se describen brevemente a continuación.

Contraste por difracción

Este es el mecanismo responsable del contraste de las imágenes de la mayoría de los materiales cristalinos. En láminas delgadas cristalinas, el proceso de interacción más probable es el de la difusión elástica coherente, mediante el cual se originan haces de la misma energía, difundidos en direcciones bien definidas. Los ángulos de difusión dependen de la orientación cristalográfica del volumen que es irradiado por el haz de electrones. Estos son los haces que forman el diagrama de difracción. Zonas que están orientadas de distinta manera, difractarán el haz incidente de manera también distinta. Por ejemplo, una región dada de la muestra puede difractar muy débilmente, dejando pasar por lo tanto una cantidad mayor de electrones en el haz transmitido. En campo claro, la zona correspondiente aparecerá brillante. De la misma manera, una zona que difracta fuertemente aparece más oscura. Distintos tipos de defectos o inhomogeneidades dan origen a desorientaciones cristalográficas que pueden hacerse visibles en una micrografía electrónica por el mecanismo de contraste por difracción.

Tal es el caso de los diferentes granos de una aleación o precipitados dentro de una matriz. De la misma manera los planos atómicos en las vecindades de una dislocación o de un precipitado

coherente están orientados de distinta manera respecto de las zonas alejadas de estos defectos. Las condiciones de difracción son por lo tanto distintas en las distintas zonas, y se produce un contraste tanto en la imagen de campo claro como en la de campo oscuro.

Contraste por Absorción

En materiales amorfos el contraste se produce debido a un mecanismo distinto. Este es el contraste por absorción, también llamado contraste de masa o espesor, responsable de la formación de imágenes en toda clase de muestras biológicas, polímeros amorfos y réplicas de superficies. El diagrama de difracción de una muestra amorfa muestra un haz transmitido, y solamente una cantidad muy pequeña de electrones difundidos en direcciones no bien determinadas. El contraste de la imagen se debe a la diferente absorción de los electrones por las distintas partes de la muestra. Zonas de mayor densidad de masa, o de mayor espesor absorben más electrones y son visibles en una micrografía como zonas más oscuras.

Algunos materiales amorfos presentan en realidad un cierto orden de corto alcance, como es el caso de los vidrios, metales amorfos y vidrios cerámicos. Al no ser cristalinos, estos materiales no presentan un ordenamiento riguroso de sus átomos, pero sí existen distancias preferenciales. El diagrama de difracción contiene un haz central y uno o dos anillos difusos. Cuando la apertura de objetivo se coloca de manera de excluir los anillos exteriores el contraste de la imagen se produce por un mecanismo combinado de absorción y difracción.

Contraste de Fase

El contraste de fase es el tercer mecanismo por el cual puede producirse una imagen en el microscopio electrónico. Los electrones que atraviesan la lámina delgada interactúan con los átomos, son difundidos, y se produce una diferencia de fase en las respectivas ondas asociadas. Entonces los haces que emergen de la superficie inferior de la muestra tienen diferencias de fases. Cuando todos estos electrones atraviesan la apertura de objetivo y entran en la columna del microscopio, son recombinados y las diferencias de fases producen variaciones en las intensidades de la imagen, y por lo tanto un contraste. El mecanismo de contraste de fase se utiliza para observar detalles estructurales en una escala del orden de los $10 \text{ \AA}$, o incluso menor. La resolución directa de planos cristalinos es un ejemplo típico de contraste de fase. Para producir una imagen de este tipo, se deja atravesar por la apertura de objetivo el haz transmitido y uno solo de los haces difractados. La interferencia entre estos dos haces produce las franjas claras y oscuras cuyo espaciado es igual al espaciado d_{hkl} de los planos cristalinos que originaron el haz difractado. Por este mecanismo es posible observar detalles en la escala atómica de bordes de grano, interfases y dislocaciones de borde. Además, bajo ciertas condiciones es posible producir imágenes periódicas en las dos dimensiones, compuestas por una disposición geométrica bidimensional de puntos claros y oscuros. En este tipo de imágenes, existe una correspondencia entre átomos individuales o columnas de átomos, y los máximos de intensidad en estas imágenes.

Existen además otras técnicas para estudiar los detalles

microestructurales de un material. Aunque normalmente las imágenes de campo claro y campo oscuro son suficientes para observar dislocaciones, precipitados o fallas de apilamiento, en otros casos el contraste entre la matriz y el defecto es pequeño, o las imágenes de defectos vecinos se superponen. Entonces es necesario recurrir a técnicas más complejas, como es el caso del haz débil. Operando en condiciones de haz débil, el contraste por difracción proviene solamente de zonas deformadas muy próximas al defecto, el ancho de la imagen electrónica es menor, y por lo tanto la resolución es mayor.

Por el mecanismo de contraste de fase también es posible examinar material magnético y obtener imágenes de dominios magnéticos. La microscopía de Lorentz es la que permite este tipo de observaciones. No es necesario disponer de un microscopio de alta resolución.

Mediante un microscopio electrónico de barrido por transmisión, con un dispositivo especial de emisión de campo, es posible visualizar imágenes de átomos individuales. Los electrones difundidos elásticamente e inelásticamente por los átomos de la muestra son colectados con el espectrómetro de pérdidas de energía y con el detector anular de campo oscuro, respectivamente. El cociente de ambas señales se utiliza para modular el tubo de rayos catódicos externo, y los átomos pueden visualizarse dado que la difusión elástica e inelástica varía de manera distinta con el número atómico de los átomos de la muestra.

I.6. MICROANÁLISIS EN EL MICROSCOPIO ELECTRONICO ANALITICO

El microanálisis que se puede realizar en un microscopio electrónico analítico permite determinar la composición de volúmenes muy pequeños de la muestra. En efecto, es posible generar y luego analizar la radiación X característica proveniente de zonas de diámetro inferior a los 500 Å. La energía de los rayos X emitidos puede determinarse por el espectrómetro dispersivo en energía, a partir de valores próximos a 1 KeV hasta unos 20 KeV. Los detectores de estado sólido modernos son 100% eficientes en el rango comprendido entre 3 y 17 KeV. Energías menores que 3 KeV son parcialmente absorbidas en la ventana de berilio y en el detector, y fotones X de mayor energía pueden atravesar directamente el cristal detector. Normalmente, en un análisis cualitativo se obtiene el espectro en el rango 1-20 KeV, y esta información es suficiente para la identificación de los elementos cuyo número atómico Z sea mayor que 11 (sodio).

El microanálisis dispersivo en energía cualitativo puede realizarse de distintas maneras. Un problema frecuente es el de conocer la composición de un pequeño precipitado o inclusión dentro de una matriz. Para detectar el espectro proveniente de este volumen el microscopio puede operarse tanto en el modo convencional TEM como en STEM. El haz electrónico incidente se focaliza sobre la zona a analizar. También pueden obtenerse los mapas de distribución de un elemento dado sobre la muestra, conocidos como X Ray Mapping. En un instrumento moderno estos mapas pueden obtenerse en el

modo analógico o en el modo digital. Este último es el que proporciona mejor contraste y mejor definición en las micrografías resultantes.

El análisis cuantitativo de una zona dada de la lámina delgada es otra de las posibilidades de un microscopio electrónico analítico. Para poder determinar la composición química es necesario cuantificar la información provista por el detector y el multicanal. La intensidad de cada pico de rayos X característicos medida por el espectrómetro depende de la eficiencia del detector. Para rayos X comprendidos entre 2 y 18 KeV, la intensidad medida es una función lineal de la intensidad real emitida por la muestra. Para energías menores que 2 KeV debe considerarse la corrección por absorción en el detector. Los rayos X característicos cuyas energías son superiores a los 18 KeV no son utilizados, en general, en el análisis cuantitativo.

La intensidad de los rayos X en la muestra está relacionada directamente con el número de átomos del elemento considerado (fracción atómica) que interactúan con el haz de electrones, así como con la eficiencia de la emisión característica considerada. Si este factor de eficiencia es conocido, entonces con el conocimiento de las intensidades, la fracción atómica de cada elemento debería poder calcularse fácilmente. En el caso de las láminas delgadas, la intensidad emitida es prácticamente igual a la intensidad generada.

Cliff y Lorimer [5] propusieron una manera simple para de-

terminar las proporciones relativas de los elementos presentes en una muestra delgada. Sugirieron considerar los cocientes entre las intensidades medidas experimentalmente, para tener certeza de que efectivamente las variaciones de intensidad correspondan a variaciones de composición, y no a posibles variaciones en el espesor de la lámina. La expresión propuesta es

$$\frac{c_A}{c_B} = K_{AB} \frac{I_A}{I_B}$$

donde:

c_A, c_B : concentración de los elementos A, B.

I_A, I_B : intensidad emitida por los elementos A, B (corregida por fondo continuo)

K_{AB} : factor de sensibilidad

Además, para aleaciones binarias

$$c_A + c_B = 1$$

En este caso simple la ecuación de Cliff y Lorimer puede resolverse aritméticamente, conociendo previamente K_{AB} . Si la lámina delgada contiene más de dos elementos, entonces para cada par de elementos es válida la relación de Cliff y Lorimer, con las respectivas constantes $K_{AB}, K_{AC}, K_{AD} \dots$. La ecuación adicional

$$c_A + c_d + c_D + \dots = 1$$

permite resolver el sistema de ecuaciones por medio del álgebra matricial.

El valor del factor de sensibilidad K puede determinarse

experimentalmente con una precisión del 2 ó 3 %. También pueden calcularse teóricamente los valores de K_{AB} , pero el error en estos casos es mayor. Los valores teóricos obtenidos pueden estimarse con un error del 10% para las líneas $K\alpha$. Para determinaciones más precisas es necesario utilizar muestras patrones y determinar así los factores K_{AB} correspondientes a las mismas condiciones experimentales.

Pero a pesar de la aparente simplicidad del análisis cuantitativo en láminas delgadas, deben tenerse en cuenta algunas limitaciones del método. En primer lugar la ventana de Be del detector absorbe los rayos X característicos de los elementos más livianos que el Na. Por otro lado el detector de estado sólido del EDS (Espectrómetro Dispersivo en Energías) tiene una resolución no mejor que 150 eV, y no permite por lo tanto separar picos cuyas diferencias de energía sean iguales o menores que dicho valor. Otros efectos que limitan este tipo de determinaciones provienen de las posibles interacciones entre la muestra y los rayos X característicos emitidos por la misma.

Picos Adicionales

En el espectro de rayos X dado por el sistema EDS pueden aparecer picos que no corresponden en realidad a ningún elemento presente en la muestra. Tal es el caso de los picos suma, picos de escape, y picos de fluorescencia del Si. El análisis cuantitativo requiere que todas las líneas del espectro, reales o adicionales, queden bien identificadas.

Fluorescencia y Absorción de Rayos X

La ec. de Cliff y Lorimer supone que el cociente de las intensidades es igual al cociente de las radiaciones realmente emitidas. Esta hipótesis es válida si no existe ningún proceso de absorción o fluorescencia en la muestra misma. Las muestras en las cuales no existen apreciables efectos de absorción o fluorescencia cumplen con la condición llamada de "lámina delgada". Si el cociente de las intensidades medidas difiere en más del 5% del cociente de las intensidades generadas, no se cumple la condición mencionada. El espesor a partir del cual se deja de cumplir, puede calcularse a partir de los coeficientes máxicos de absorción, la densidad de la muestra, y la longitud atravesada por los rayos X en la muestra. Este espesor límite resulta así una función de los elementos contenidos en la muestra, por ejemplo, es de unos 100 a 200 Å para el Ni-Al, y puede llegar a ser igual a varios micrones en otros sistemas.

La fluorescencia de rayos X (emisión secundaria de rayos X excitados por los rayos X característicos) es un fenómeno que normalmente no se presenta en láminas delgadas. Este efecto se hace detectable en muestras que contienen Fe o Cr. En general conviene buscar zonas más delgadas de la misma muestra para disminuir este efecto.

Resolución Espacial

La resolución de una determinación EDS está directamente relacionado con el volumen a partir del cual se originan los rayos

X característicos. Es inmediato que no es posible analizar la composición de una partícula de dimensiones menores que el volumen de excitación. En el caso de analizarse muestras masivas, por ejemplo en el microscopio electrónico de barrido, el volumen a partir del cual se generan las señales tiene la característica forma de gota de diámetro próximo a $1\text{ }\mu\text{m}$. La difusión de los electrones del haz dentro de la muestra es la que determina la resolución espacial, y no el diámetro del haz de electrones incidente. Pero en el caso de analizar láminas delgadas en el microscopio analítico, la difusión de los electrones tiene lugar en un volumen mucho más pequeño, ver Fig. I.4.(a). Por ejemplo, para un haz de unos $50\text{ }\text{\AA}$ ó $100\text{ }\text{\AA}$ de diámetro incidente sobre una lámina de acero de $1500\text{ }\text{\AA}$ de espesor, el volumen de generación de rayos X tiene dimensiones del orden de los $400\text{ }\text{\AA}$. En general, es posible determinar la composición de partículas, precipitados o inclusiones de hasta unos $500\text{ }\text{\AA}$ mediante las técnicas AEM-EDS. En microscopios analíticos modernos que pueden generar haces extremadamente finos, de hasta $5\text{ }\text{\AA}$ de diámetro, y en láminas muy delgadas, es posible examinar zonas de dimensiones próximas a los $100\text{ }\text{\AA}$. El volumen de generación de rayos X en una lámina delgada puede medirse experimentalmente o también calcularse teóricamente. Los cálculos más precisos se han realizado con métodos de Monte Carlo. Todos los datos obtenidos sobre volúmenes de excitación son de suma importancia en el estudio de materiales, puesto que indican el límite de evaluación de la microestructura. En realidad es posible analizar partículas de dimensiones inferiores, siempre que puedan ser removidas de la matriz, por ejemplo, mediante una réplica de extracción de carbono. En este caso, el hecho de que algunos electrones sean difundidos y alcancen a la lámina, no afecta las mediciones.

Límite de Detección

Las siguientes definiciones y abreviaturas son las utilizadas corrientemente en la literatura.

MMF Minimum Mass Fraction - Es la mínima concentración detectable de un elemento dado.

MDM Minimum Detectable Mass - Es la mínima cantidad detectable de un elemento químico dado, por ejemplo una partícula de ese elemento

Ambos valores por supuesto tienen un significado estadístico, es decir que disminuyen al contar un gran número de cuentas.

El número total de cuentas generadas por una lámina delgada es siempre menor que en el caso de probetas masivas analizadas en el microscopio de barrido. Este hecho es debido a que es menor el volumen analizado en una lámina delgada, y a que la corriente del haz electrónico es también menor en el microscopio analítico. En láminas delgadas puede alcanzarse un valor de MMF próximo a 0.1% peso siendo 0.3 a 0.5% peso valores promedio. El valor de MMF es mayor para los elementos livianos en una matriz más pesada. Inversamente, MMF disminuye para los elementos pesados. En cuanto a la mínima cantidad de masa detectable (MDM) un valor típico correspondiente a un metal en una lámina delgada metálica es $\approx 5 \times 10^{-18}$ gr.

Precisión de una Determinación Cuantitativa

Se define como la diferencia entre la composición medida y

la composición real de un elemento dado. Como en todo análisis cuantitativo, la precisión está relacionada con la estadística del conteo. Siendo el número total de cuentas menor en el método AEM-EDS que en el caso de un microscopio de barrido, la precisión de las medidas es inferior.

El error en una determinación dada depende del error de I_A , I_B y K_{AB} . Normalmente K_{AB} se puede determinar al $\pm 3\%$ y el cociente de intensidades hasta un 2 ó 3%. Se puede estimar entonces un error total próximo al 5%. Pero esta precisión no es alcanzada en la práctica puesto que en general no se dispone de tiempo suficiente para contar un número suficiente de cuentas, y además la presencia de picos superpuestos limita el análisis cuantitativo. Un valor normal de la precisión se acerca más bien a un 10 o un 15%.

II. ESPECTROMETRIA EELS

II.1. INTRODUCCION

Al atravesar la muestra, los electrones del haz pueden reaccionar con los átomos mediante un proceso de difusión inelástica, y perder una parte muy pequeña de su energía sin mayores variaciones en su trayectoria. La espectroscopía de pérdidas de energía se basa precisamente en el análisis de la distribución de energías de los electrones del haz transmitido que interaccionaron con la muestra por los mencionados procesos de difusión inelástica. Mediante estas técnicas es posible realizar un análisis cuantitativo de los elementos livianos. En teoría se podría detectar hidrógeno, pero en la práctica alcanzan a detectarse elementos de número atómico igual o mayor que el boro, ver referencias [1-3].

En una determinación de EELS se colectan todos los electrones difundidos inelásticamente y por lo tanto la señal detectada es mucho mayor que en el caso EDS. Además, la resolución espacial del análisis es mucho mayor, y se aproxima a las dimensiones del haz incidente. Pero a pesar de estas ventajas el análisis por EELS no se desarrolló suficientemente debido a dificultades experimentales. Por ejemplo, no es posible determinar carbono o nitrógeno en aceros mediante estas técnicas. El análisis por EELS debe tomarse como una técnica complementaria de EDS, fundamentalmente para la detección de los elementos livianos.

II.2. EL ESPECTROMETRO MAGNETICO

El detector EELS es un espectrómetro magnético que discrimina las energías de los electrones del haz que atraviesa la muestra, Fig. II.1. Electrones con diferentes energías son desviados de manera distinta por el campo magnético del espectrómetro siguiendo trayectorias de distintos radios de curvatura. Una vez separados, los electrones pueden ser detectados y la señal respectiva puede ser procesada. El espectrómetro EELS permite la identificación de los elementos presentes en la zona atravesada por el haz, así como un análisis cuantitativo de los mismos, o la obtención de mapas de distribución de elementos si el microscopio se opera en el modo STEM.

Un espectro EELS típico se muestra en la Fig. II.2. Se notan tres regiones bien determinadas, cada una de ellas originada por una interacción distinta entre los electrones y la muestra.

Zona 1, 0-10 eV

Corresponde a los electrones que no han sido difundidos, los dispersados elásticamente, y los electrones que excitaron fonones en la muestra. La pérdida de energía debida a la excitación de un fonón de la red es del orden de los 0,02 eV, valor que no puede medirse con el espectrómetro magnético. El pico de energía cero es el más intenso de todo el espectro EELS, conteniendo más del 70 % del número total de electrones. No contiene información de utilidad para el microanálisis, pero se utiliza para la calibración de la escala de energías del espectrómetro.

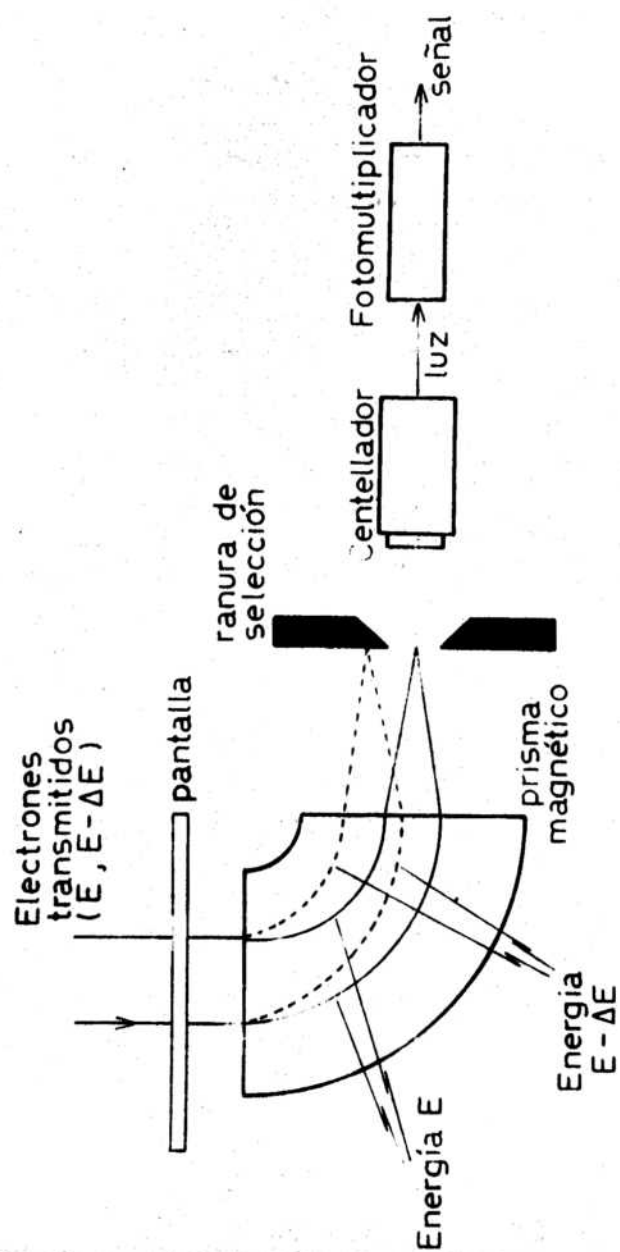


Fig.II.1.1 - Esquema del espectrómetro magnético y de los detectores utilizados en la técnica de pérdida de energía electrónica (EELS).

Zona 2, 10-60 eV

Corresponde a bajas pérdidas de energía. El número total de electrones en esta zona es del orden del 5 al 10 % de la zona anterior. El pico se origina en el proceso de interacción con plasmones, y su intensidad aumenta con el espesor de la muestra. Este hecho ha permitido la puesta a punto de métodos para la determinación de espesores. La composición química puede determinarse a partir de esta zona del espectro solamente en algunos sistemas metálicos con alto número de electrones libres. Se utiliza también para determinar composiciones de materiales orgánicos, puesto que el espectro de plasmones es muy sensible a las interacciones de los electrones incidentes con los orbitales moleculares.

Zona 3, > 60 eV

Este es el rango del espectro que se utiliza normalmente en el microanálisis. En esta zona la señal es muy débil y debe amplificarse de 50 a 100 veces para poder ser utilizada. Los picos que en realidad son cantos, provienen de las interacciones entre el haz incidente y los electrones de las capas internas de los átomos de la muestra. Cuando un electrón incidente ioniza un átomo, pierde una cantidad específica de energía, que es precisamente la pérdida de energía ΔE que se mide en la espectroscopía EELS. Conociendo el valor de ΔE es posible conocer qué tipo de ionización tuvo lugar. Como cada tipo de átomo posee una estructura electrónica bien determinada, las pérdidas de energía de los electrones también son definidas y por lo tanto el tipo de átomos presentes en la muestra. Enton-

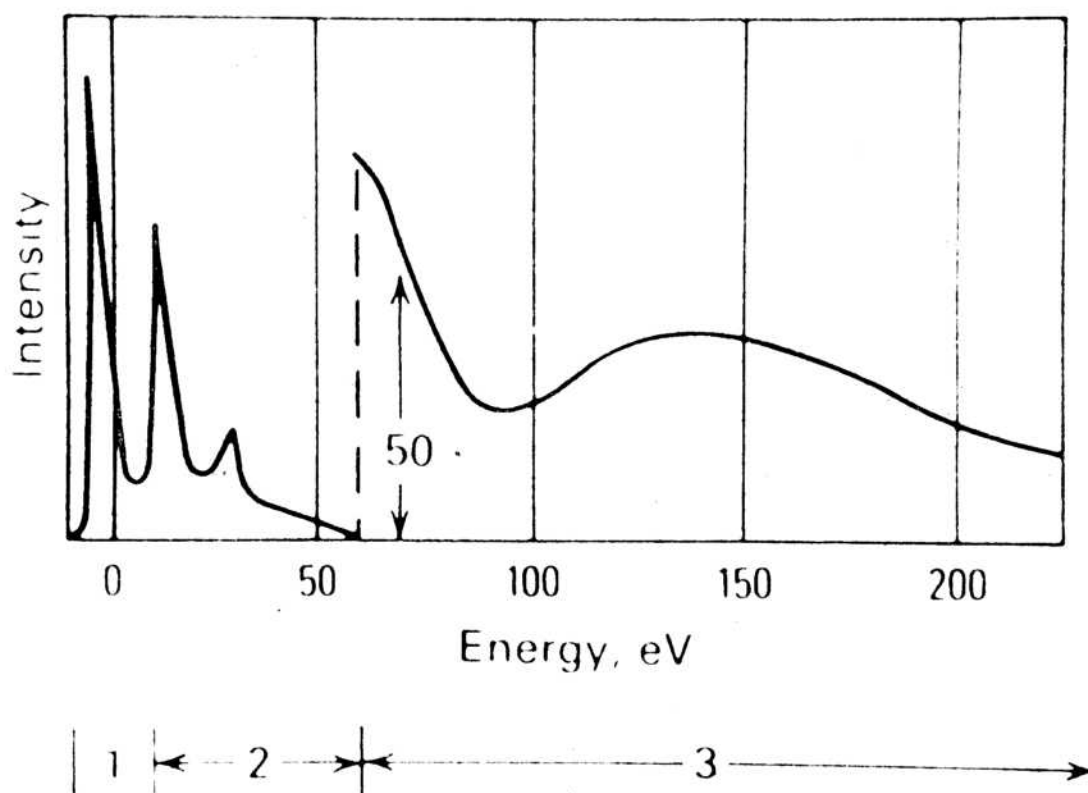


Fig.II.2 - Espectro típico de pérdida de energía de electrones (EELS). Se notan tres regiones bien determinadas, originadas en distintas interacciones.

ces cada elemento químico produce una serie de cantos de ionización en el espectro EELS. Un análisis más detallado de los cantos de ionización presentes en el espectro muestra una estructura fina, con un canto de pre-ionización para energías menores, y un canto de post-ionización para valores mayores de ΔE . Este último canto es el que se utiliza en el análisis de materiales. Todos los detalles de la curva de post-ionización se denominan Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS), dada la analogía con la estructura de absorción que aparece después de un canto de absorción de rayos X.

II.3. Aplicaciones

Las técnicas AEM-EELS se han utilizado para determinar la composición de precipitados que contienen elementos livianos que no pueden ser detectadas por las técnicas EDS convencionales. En particular en el estudio de metales es de suma importancia diferenciar carburos, nitruros y carbonitruros. La obtención de datos cuantitativos a partir de experiencias EELS requiere tres operaciones. En primer lugar es necesario sustraer el fondo en los cantos de ionización, luego hay que integrar el área para determinar las intensidades, para finalmente determinar la composición química.

Estas técnicas no son las que más se han extendido dentro de todas las posibilidades que ofrece la microscopía analítica moderna. Uno de los factores limitantes es el espesor de la muestra, puesto que el fondo existente debajo de cada canto de ionización crece rápidamente con el espesor. Este incremento se debe a que al

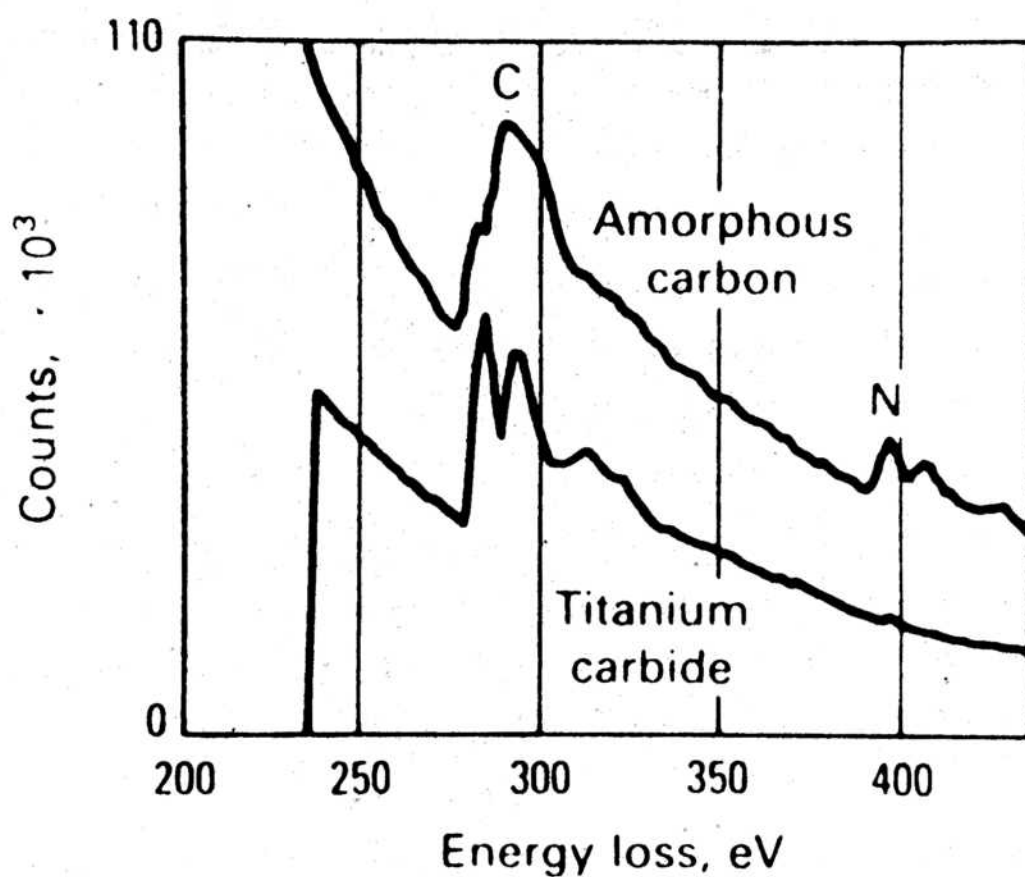
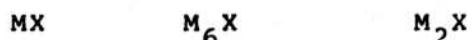


Fig.II.3 - Espectro característico de pérdida de energía de electrones (EELS) para una muestra de carbono amorfo y carbono en un carburo metálico.

atravesar mayores espesores aumenta la probabilidad de que un electrón sufra más de un proceso de difusión. Por ejemplo, para un metal liviano como el aluminio, el análisis por EELS es posible en muestras cuyo espesor no sea mayor a los $200 \text{ \AA}$, mientras que para aceros el espesor límite es aún menor. El desarrollo de microscopios analíticos de alto voltaje, ya disponibles comercialmente, permite realizar experiencias con muestras más gruesas.

Un ejemplo típico de aplicación de las técnicas EDS y EELS es la identificación de precipitados en aceros inoxidables a través de la detección de los elementos livianos presentes. El acero estudiado fue del tipo 316 modificado. Las imágenes de microscopía de transmisión convencional TEM mostraron la presencia de precipitados inferiores al micrón, y los respectivos diagramas de difracción por área selecta SADP confirmaron la existencia de tres tipos de precipitados. Las partículas eran carburos o nitruros del tipo



donde M corresponde a uno o más metales de transición, y X puede ser un átomo de carburo, nitrógeno y a veces también boro. La combinación de las técnicas EDS-UTW con ventana ultradelgada, y EELS, permite la identificación de los elementos livianos y pesados presentes en las partículas, y discriminar sin lugar a dudas entre carburos y nitruros. El instrumento utilizado fue un microscopio electrónico de barrido por transmisión dotado de una fuente de emisión de campo, un detector dispersivo en energía con ventana ultrafina, y un espectrómetro EELS magnético. El microanálisis de carburos en particular requiere una muestra sumamente limpia y un dispositivo de anticontaminación eficiente, puesto que toda capa de hidrocarburos

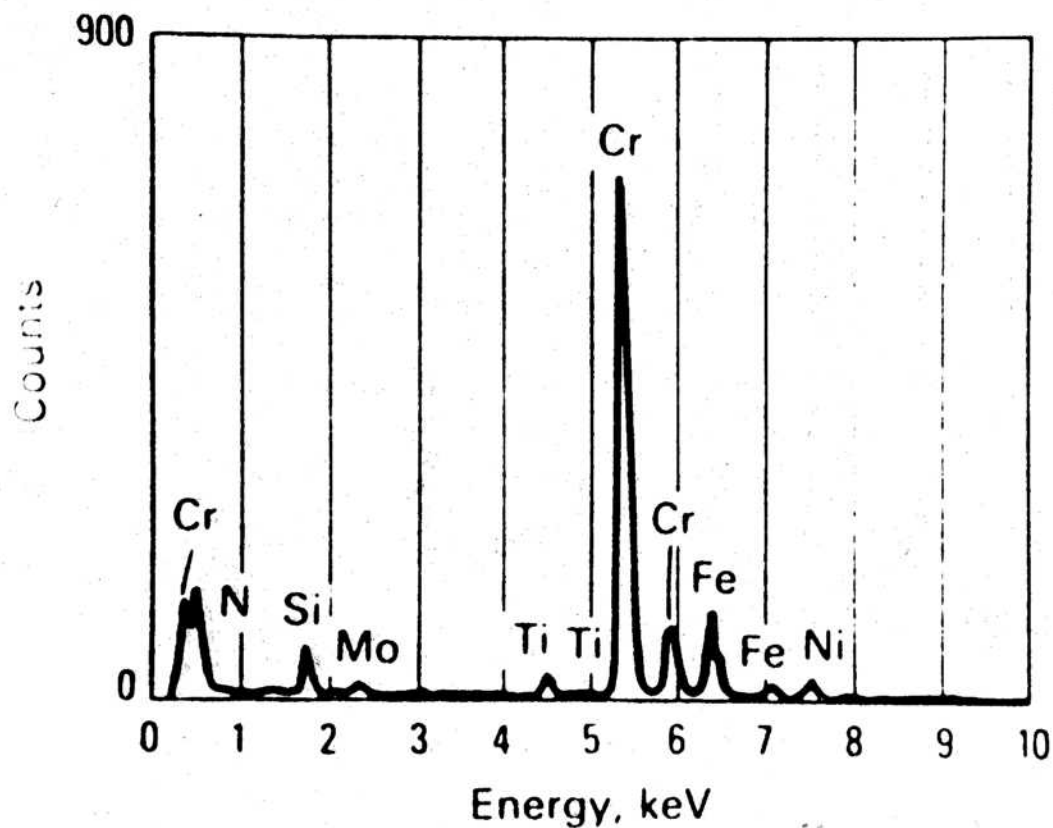
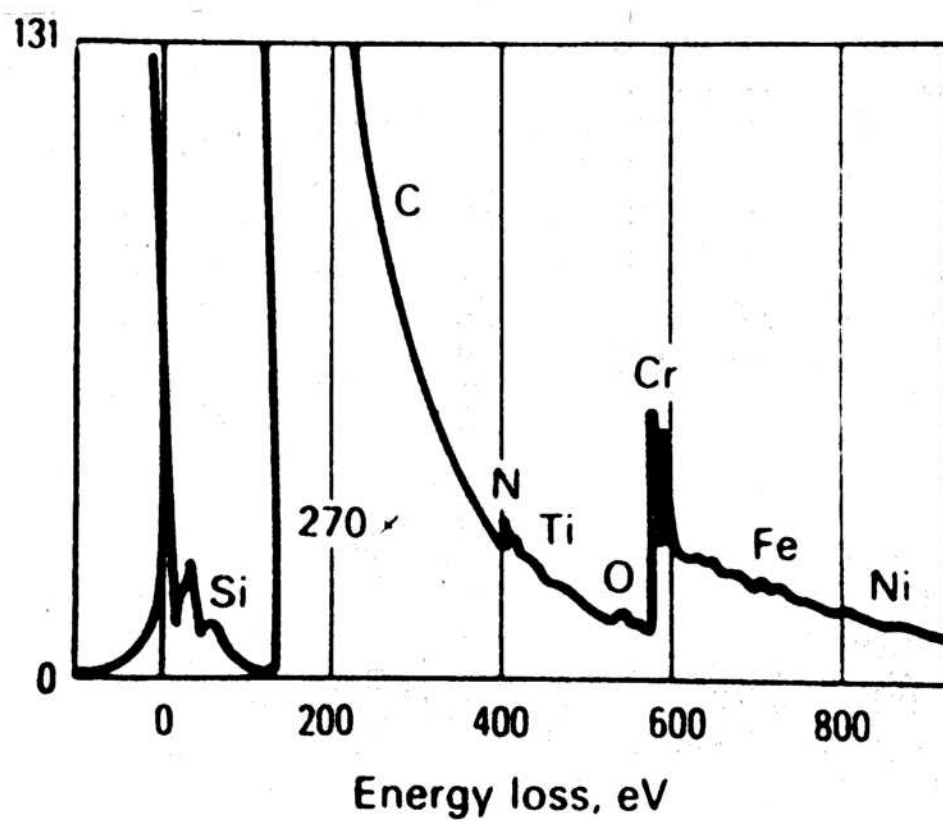


Fig.II.4 a) Espectro EDS de un precipitado tipo M₂X de un acero inoxidable 316 modificado (Ti) .



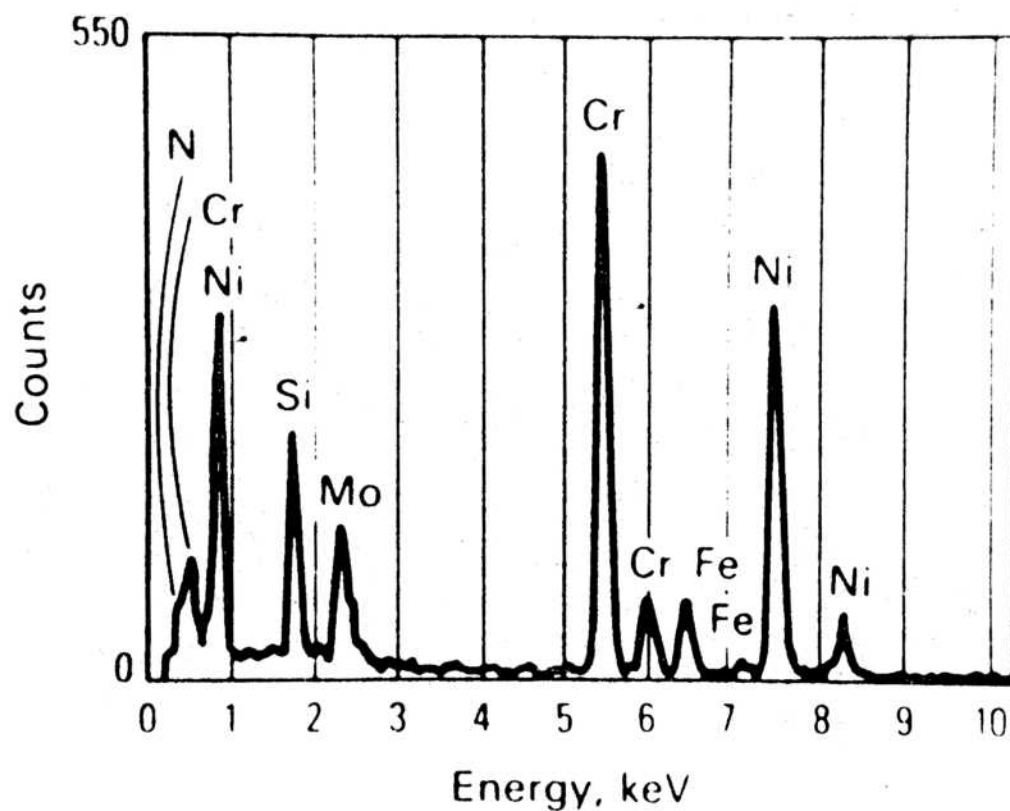
(b)

Fig.II.4 b) Espectro EELS de un precipitado tipo M₂X de un acero inoxidable 316 modificado (Ti) .

depositada sobre las superficies da origen a una señal de carbono que se superpone a la proveniente exclusivamente de la partícula analizada. En realidad la forma típica del espectro EELS de pérdida de energía permite distinguir entre el carbono ligado de la muestra y el carbono amorfo de la capa de contaminación, tal como se muestra en la Fig. II.3. Los espectros EDS y EELS obtenidos simultáneamente muestran que todas las partículas analizadas son nitruros. El espectro proveniente de una partícula MX_2 indica que es un nitruro de cromo con concentraciones menores de hierro, titanio, níquel, molibdeno y silicio, Fig. II.4.(a) y II.4.(b). No se encontró ningún vestigio de carbono en esta fase. La presencia del canto correspondiente al oxígeno se atribuyó a una delgada capa de óxido superficial sobre la muestra. Respecto de las partículas tipo M_6X los espectros EDS-EELS combinados indican que correspondían a un siliciuro de cromo-níquel-molibdeno conteniendo nitrógeno y posiblemente algo de carbono, Fig. II.5.(a) y (b). Un análisis más detallado reveló también la presencia de partículas de nitruro de aluminio en la muestra, provenientes de contaminación durante la fabricación.

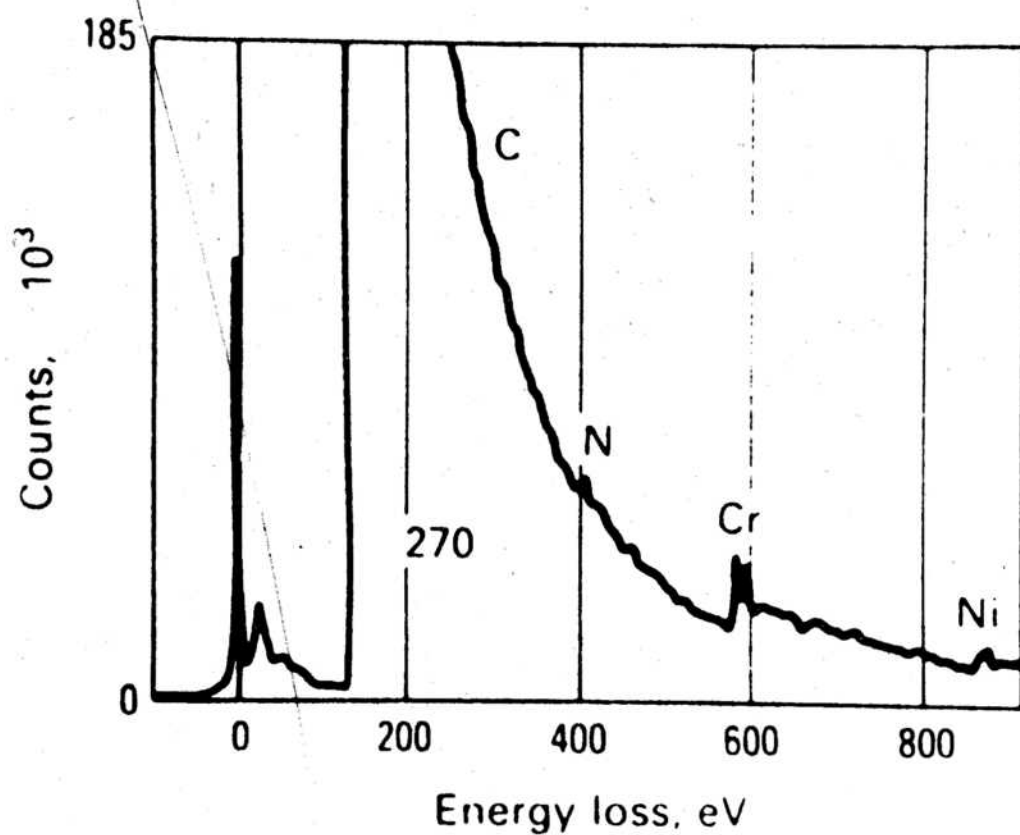
Este ejemplo muestra cómo la combinación de las técnicas EDS-EELS puede contribuir a resolver un problema típico de materiales. En realidad cualquiera de las dos técnicas podría haber identificado la presencia de contaminación de nitruro de aluminio, pero la combinación de las técnicas hubiera sido esencial en el caso de existir un proceso de carburización. En efecto, la técnica EELS es la única que hubiera podido detectar carbono ligado en las partículas, y diferenciar además cualquier presencia de carbono debida a contaminación. También otras técnicas, espectroscopía Auger, XPS

o RBS(Rutherford Back Scattering), hubieran dado respuesta a este problema específico.



(a)

Fig.II.5 a) Espectro EDS de un precipitado tipo M6X de un acero inoxidable 316 modificado (Ti) .



(b)

Fig.II.5 b) Espectro EELS de un precipitado tipo M₆X de un acero inoxidable 316 modificado (Ti) .

III. CARACTERIZACION DE MATERIALES POR MEDIO DE TECNICAS DE MICRODIFRACCION

III.1. Introducción

En un material interesan conocer sus propiedades mecánicas, térmicas, químicas, eléctricas o acústicas. La caracterización se refiere comunmente a su morfología, composición y estructura.

La medición de las propiedades macroscópicas se realiza normalmente en forma también macroscópica, pero la caracterización microscópica se realiza por medio de una serie de técnicas microscópicas, algunas de ellas bien conocidas desde hace décadas, y otras de reciente puesta a punto.

Entre los instrumentos modernos que permiten la microcaracterización, ciertamente el microscopio electrónico de transmisión TEM es el más poderoso puesto que permite la observación de imágenes con resolución mejor que unos $10 \text{ \AA}$, y además permite la incorporación de técnicas espectroscópicas para el análisis de la misma muestra que está siendo observada. De esta manera es posible determinar tamaño y forma de polvos o distribución de fases en materiales. En el caso de muestras cristalinas, es posible además determinar la naturaleza y distribución de defectos contenidos en su estructura.

Las imágenes electrónicas obtenidas por transmisión TEM

constituyen entonces una técnica bien establecida, y corresponden al modo de operación más común de un microscopio de transmisión. Pero además constituyen el primer paso para las otras técnicas de desarrollo reciente. En efecto, es en la imagen electrónica convencional donde se localizan e identifican las áreas que serán luego analizadas por las técnicas más avanzadas.

III.2. Difracción de Electrones por un Haz Convergente

En un microscopio analítico el haz de electrones puede concentrarse de tal manera, que el diámetro final sobre la muestra sea muy pequeño, del orden de los $20 \text{ \AA}$. Este hecho permite tanto la obtención de imágenes de barrido por transmisión, como la obtención de diagramas de difracción por haz convergente. En este último modo es posible obtener información cristalográfica en una escala submicroscópica. Estas técnicas de microdifracción permiten analizar volúmenes de la muestra inferiores a los $0,5 \mu$ de diámetro. La técnica más común de microdifracción es la de haz convergente CBED (Convergent Beam Electron Diffraction), [6][7].

En el microscopio de transmisión convencional, modo TEM, la muestra es iluminada por un haz paralelo de electrones, produciendo así en el plano focal imagen de la lente objetivo, el diagrama de difracción tradicional, donde cada haz difractado es focalizado como un punto. En el modo STEM el diagrama de difracción también es producido por el haz, cuando éste es fijado en una zona particular de la muestra. Pero en este caso, dada la convergencia del haz primario, ver Fig. III.1. , el diagrama de difracción consta de una serie de discos, siendo el diámetro de cada uno de ellos proporcional

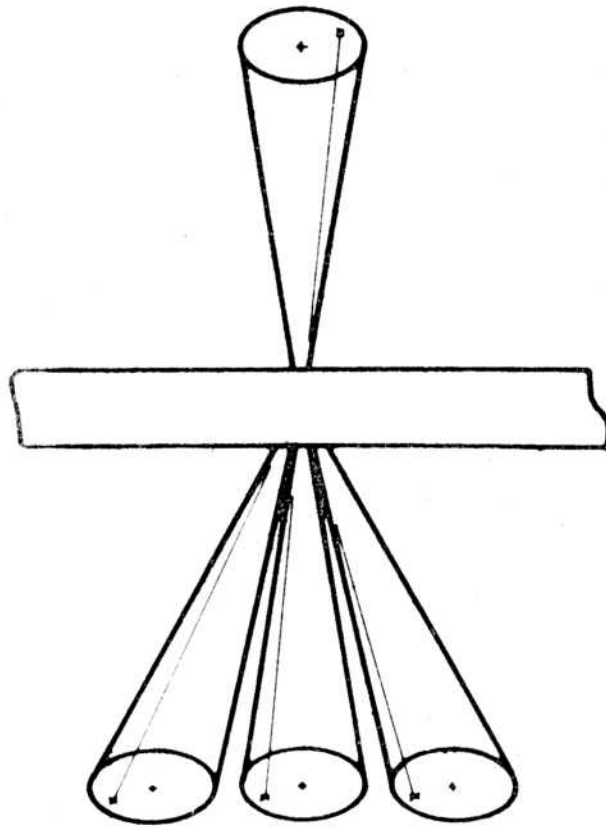


Fig.III.1 - Esquema de obtención de un diagrama de haz convergente. Un haz convergente de electrones incide sobre la lámina delgada y da origen a un diagrama de difracción consistente en una disposición geométrica de discos. Cada disco está asociado a una reflexión de Bragg en una familia dada de planos.

al ángulo de convergencia del haz. Estos diagramas se conocen por las siglas ZOLZ-CBEDP (Zero Order Laue Zone-Convergent Beam Electron Diffraction Patterns). La geometría de estos diagramas es la misma que la de los diagramas convencionales, y el procedimiento para su indexado es también el mismo.

Se puede obtener información cristalográfica cuantitativa sobre la muestra a través de los diagramas CBEDP. La aplicación más inmediata de la técnica es el análisis de la naturaleza de pequeños volúmenes en la lámina delgada, por ejemplo, pequeños precipitados. Los diagramas obtenidos corresponden solamente a la pequeña partícula alcanzada por el haz. El volumen analizado en una lámina delgada es del orden de los 500 Å de diámetro. Los diagramas CBEDP en sí no contienen información distinta de la producida por un diagrama convencional, pero con esta nueva técnica se eliminan los haces producidos por la matriz o por otras zonas que son normalmente alcanzadas en el modo convencional. Entonces es posible determinar la estructura y los parámetros de red de zonas muy pequeñas.

Información adicional puede en realidad obtenerse si se realizan las observaciones en condiciones particulares. Mediante aperturas apropiadas en las lentes condensadoras es posible obtener diagramas ZOLZ-CBEDP constituidos por grandes discos pero sin que exista superposición entre un disco dado y su vecino. Si la región analizada en la lámina delgada es suficientemente gruesa, aparece una distribución de intensidades, o contraste, en cada uno de los

discos, por ejemplo es posible observar franjas de igual espesor en cada uno de ellos. Esta forma de diagramas se conoce como Kossel-Mollenstaedt (K-M).

Si se aumenta el diámetro de la apertura de condensador, y se ajustan adecuadamente las corrientes de la lente condensadora y de la lente objetivo, aumentando el ángulo de convergencia del haz incidente, aumenta el diámetro final de los discos en el diagrama. Cuando los discos se superponen, el diagrama se denomina de Kossel, dada la analogía con el fenómeno de difracción de rayos X que origina los diagramas de Kossel. Los diagramas de difracción por haz convergente también contienen líneas de Kikuchi, que son variaciones en el fondo continuo que permiten la orientación precisa de zonas muy pequeñas de la lámina delgada, por ejemplo de los pequeños precipitados mencionados anteriormente.

Si el ángulo de convergencia del haz incidente es suficientemente grande, aparecerá en el diagrama de difracción los órdenes sucesivos de difracción correspondientes a $n = 2, 3, \dots$ en la ecuación de Bragg. Estos órdenes corresponden a la segunda, tercera... zona de Laue en la construcción de Ewald, [2][3]. Es decir que un único diagrama de haz convergente es posible tener información tridimensional sobre el espacio recíproco de la muestra. Los órdenes sucesivos aparecen como anillos alrededor del diagrama correspondiente a la primer zona de Laue. La nomenclatura utilizada es la siguiente

HOLZ	Higher Order Laue Zones
FOLZ	First Order Laue Zone

Normalmente aparece solamente el diagrama FOLZ, y en algunos casos es visible un anillo de discos a su alrededor correspondiente a HOLZ. Los diagramas de difracción de alto orden se obtienen operando el microscopio en las condiciones K-M, con ángulos de convergencia del orden de los 12° . Los discos de difracción dentro de los HOLZ así como el disco central (000) pueden contener líneas HOLZ, que son extensiones de las líneas de Kikuchi de los diagramas ZOLZ. Estos últimos permiten la determinación de parámetros de red con una precisión de $5 \times 10^{-3} \text{ \AA}$. El análisis detallado de las intensidades de los discos ZOLZ, de la distribución de discos de los HOLZ, y de las líneas HOLZ permite la determinación del grupo puntual y espacial de la red cristalina correspondiente a la muestra.

III.3. Microdifracción

Las técnicas convencionales de difracción permiten obtener diagramas de difracción mediante el método del área selecta. Las dimensiones mínimas de la zona a partir de la cual es posible obtener un diagrama sin superposiciones, son del orden de 1 micrón. Esta limitación es debida fundamentalmente a la aberración esférica de la lente objetivo [2]. En los últimos años esta limitación ha sido superada, y es así que se ha desarrollado un conjunto de técnicas conocidas con el nombre de microdifracción, que permiten obtener diagramas de difracción de zonas del orden de los $100 \text{ \AA}$. Utilizando un cañón electrónico de emisión de campo, pueden analizarse zonas de $10 \text{ \AA}$ de diámetro.

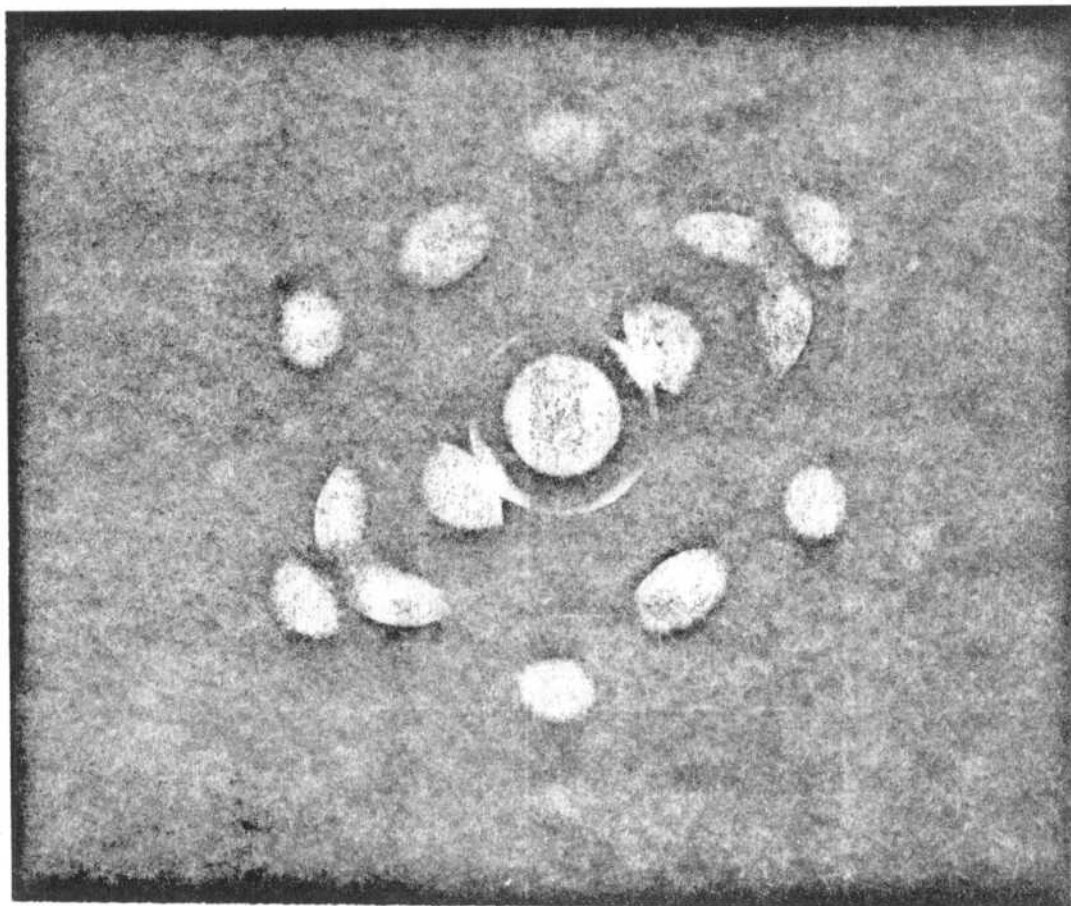


Fig.III.2 - Diagrama de haz convergente de una lámina delgada de Ni_3Al obtenido en una zona delgada de cristal sin defectos. De referencia [6].

En el caso convencional de la difracción por un área selecta, una amplia zona de la muestra está constantemente iluminada por el haz de electrones, y la zona que constituye el diagrama de difracción se selecciona mediante una apertura ubicada en el plano imagen de la lente objetivo. Con las técnicas modernas de microdifracción el sistema de iluminación se utiliza para focalizar todo el haz incidente en una zona muy pequeña de la muestra. Esto no se podría hacer en los microscopios tradicionales puesto que las lentes condensadoras no podrían producir un haz tan fuertemente focalizado sobre la muestra, y además la contaminación iría deteriorando rápidamente las condiciones de visibilidad. Precisamente en los microscopios de última generación se pueden obtener las dos condiciones necesarias para una experiencia de microdifracción.

El factor instrumental que limita el diámetro del haz electrónico sobre la superficie de la muestra sigue siendo la aberración esférica de las lentes, pero en realidad el límite está dado más bien por el volumen que contribuye a la microdifracción debido al ensanchamiento del haz dentro de la muestra. De todas las técnicas de microdifracción desarrolladas en los últimos tiempos, son las llamadas técnicas de haz convergente las más utilizadas y las que pueden interpretarse más confiablemente.

En una experiencia de difracción con haz convergente, el haz de electrones focalizado se fija sobre una zona de la muestra y el diagrama de difracción resultante se observa sobre el plano focal imagen de la lente objetivo, ver Fig. III.1. Para obtener este tipo de diagrama no hace falta nada más que obtener mediante el sistema de lentes condensadoras este haz fuertemente focalizado sobre el plano de la muestra. La geometría de este tipo de diagrama-

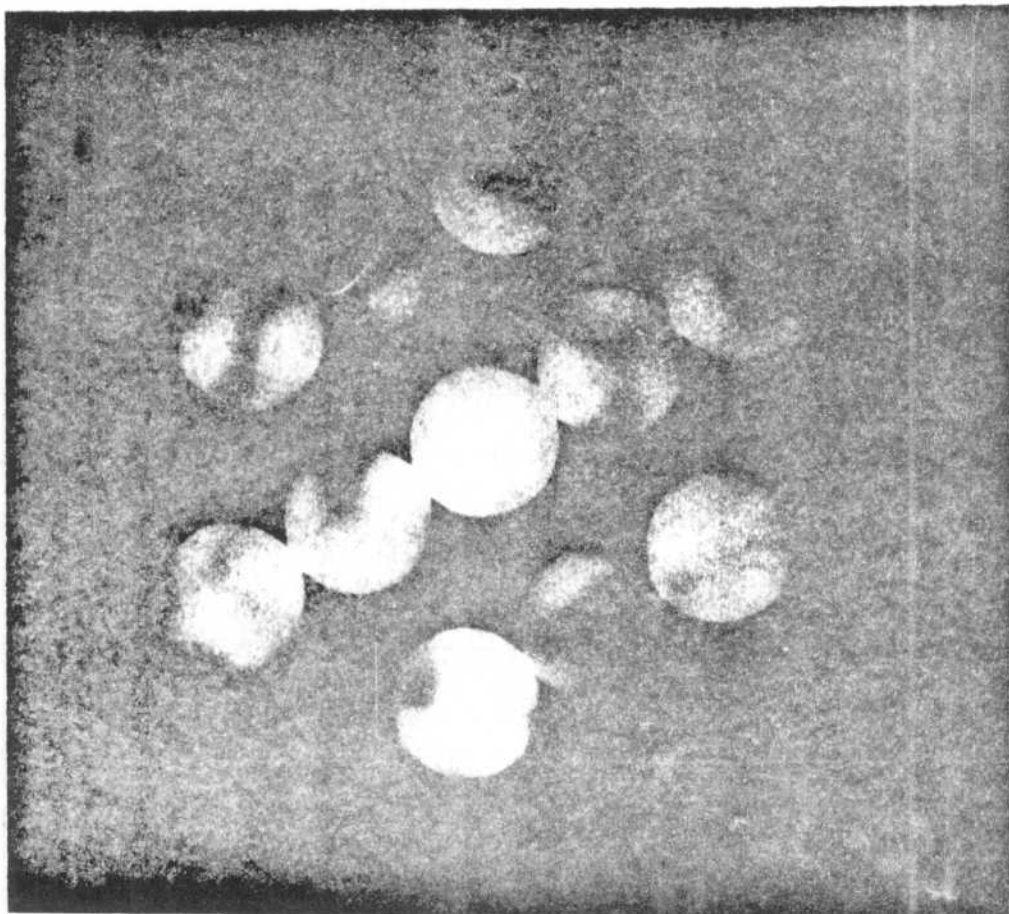


Fig.III.3 - Diagrama de haz convergente de una lámina delgada de Ni_3Al obtenido en una zona conteniendo una dislocación. De referencia [6] .

mas es tal que el haz transmitido y cada uno de los haces difractados da origen a un disco en el diagrama. Cada punto dentro de un disco dado corresponde a un ángulo dado de incidencia del haz de electrones sobre la muestra. La distribución de intensidades corresponde a un mapa de la variación de las intensidades difractadas en función del ángulo que forman los electrones incidentes con la estructura cristalina. Esta técnica, así como las otras técnicas de microdifracción, proporciona una valiosa información para la caracterización de materiales cristalinos, pero todavía no está clara su utilidad en el caso de materiales amorfos.

En materiales cristalinos se puede obtener la siguiente información

- Identificación de fases conocidas
- Celda unitaria, simetría y posiciones atómicas en fases no observadas previamente
- Espesor, estado de deformación y defectos

III.4. Identificación de Fases

Una vez conocidos los diagramas correspondientes a una fase dada, ésta puede ser identificada en cualquier muestra en la que esté presente.

Los diagramas de haz convergente, aún los obtenidos en cristales imperfectos, son característicos de cada fase. Este es el

hecho que permite la identificación comparable de las fases presentes en una muestra. Las limitaciones de este método de identificación provienen de los siguientes factores:

- El conocimiento de los diagramas patrón con los cuales luego se comparan los diagramas de las fases desconocidas.
- La muestra analizada debe contener un solo grano en todo su espesor.
- La limitación debida al mínimo volumen de cristal que puede permitir la identificación. En efecto, el haz de electrones debe interaccionar con un volumen mínimo de varias celdas unitarias. Para que sean visibles las variaciones de intensidad dentro de cada disco, la muestra debe tener un espesor igual a una distancia de extinción.

III.5. Celda Unitaria, Simetría, Posiciones Atómicas

Celda Unitaria

A partir de un diagrama de haz convergente es posible determinar la celda unitaria de un cristal, con el único requisito de que el haz debe interactuar con un volumen cuyas dimensiones deben ser superiores a varias celdas en cada una de las tres direcciones. Hasta ahora se ha desarrollado este método para los casos simples de cristales caracterizados por celdas ortogonales o cúbicas.

Simetría

A partir de los mismos diagramas es posible determinar también la simetría de la muestra observada. Los grupos puntuales y espaciales pueden obtenerse fácilmente y además en la mayoría de

las muestras éste es el método más sensible y preciso. La determinación no necesita de métodos de computación pues utiliza solamente las simetrías de los diagramas y la observación de la distribución de intensidades dentro de los discos. En estos aparecen ciertas figuras características como cruces negras (dark crosses), líneas negras (black bars), extinciones dinámicas (dynamical extinctions), y líneas de Gjonnes-Moodie. Solamente hay que tener en cuenta que la simetría de un diagrama de haz convergente puede alterarse por campos de deformaciones en la lámina observada, o defectos, o una defocalización del haz convergente. Es decir que la simetría del diagrama refleja la simetría de la muestra observada, que es irregular y finita, y no la simetría del cristal que es perfecto e infinito. Sin embargo en la mayoría de las observaciones que se utilizan en el laboratorio, con muestras libres de defectos o deformaciones, es correcto suponer que la simetría de los diagramas de difracción por haz convergente refleja la simetría del cristal.

Posiciones Atómicas

Un diagrama de difracción, además de proporcionar la simetría y la celda unitaria, contiene suficiente información como para determinar las posiciones atómicas dentro de la celda. Sin embargo, todavía no es posible la determinación de la estructura cristalina a partir de la distribución de intensidades en los diagramas. Algunos grupos de trabajo han conseguido determinar los factores de estructura de bajos índices por medio de la observación de las líneas de Kikuchi, y los correspondientes factores de altos índices por medio de las intensidades relativas de las líneas HOLZ. También está demostrada la posibilidad de obtener todos los factores de es-

estructura a partir de un único diagrama de Kossel, que en realidad corresponde a un diagrama de haz convergente con un gran ángulo de convergencia.

III.6. Medición de Espesores, Deformaciones, Defectos

Medición del Espesor

En muchas experiencias de microscopía electrónica es necesario conocer el espesor de la lámina delgada observada. Si la muestra es cristalina, entonces es posible determinar su espesor mediante el análisis de las franjas que aparecen en el disco del diagrama de haz convergente, obtenido en condiciones de "dos haces". El método es simple, y permite determinar el espesor de la muestra con un error de 3 a 6%.

Deformaciones

En los diagramas de difracción por haz convergente obtenidos en las vecindades de un eje de zona, es posible observar cerca del centro del diagrama, una serie de líneas oscuras, denominadas HOLZ (High Order Laue Zones). Estas están asociadas a reflexiones de Bragg de altos índices. La posición de estas líneas es muy sensible al espaciado de los correspondientes planos atómicos, y por lo tanto es posible determinar la deformación de la muestra observada. Mediante esta técnica se ha podido determinar variaciones de espaciados atómicos de 1 parte en 1000. Pero es necesario tener en cuenta que la deformación medida corresponde a la deformación existente en la lámina delgada que está siendo observada. Esta deformación

no es la misma que la de la muestra masiva original. Además para observar líneas HOLZ bien definidas la muestra debe tener un espesor mayor que la distancia de extinción correspondiente, por ejemplo mayor que $1000 \text{ \AA}$. Por las dos razones mencionadas es necesario trabajar con láminas más bien gruesas, pero entonces el ensanchamiento lateral del haz de electrones limita la resolución lateral a unos $200 \text{ \AA}$, con lo cual la deformación medida es un promedio correspondiente a la zona que interactúa con el haz.

El corrimiento de las líneas HOLZ permite calcular variaciones en los parámetros de red, pero no los valores absolutos. En la Fig. III.2. se muestra un diagrama de haz convergente originado en una región delgada de una lámina de Ni_3Al . La Fig. III.3. corresponde a la misma muestra, pero en este caso el haz de electrones fue focalizado sobre una dislocación. La Fig. III.4. es un diagrama de haz convergente de una lámina de Ni_3Mo . No presenta simetría respecto de la línea horizontal debido a la presencia de deformaciones en la lámina.

Defectos

Si la muestra observada bajo un haz convergente contiene defectos, el diagrama de difracción resulta afectado. Esta información es sumamente valiosa, pero en general es solamente cualitativa. Por ejemplo es posible detectar una falla de apilamiento horizontal, paralela a las superficies de la lámina, que normalmente es invisible en una micrografía TEM. También, la medición de la separación de las líneas HOLZ se puede utilizar para determinar el vector de Burgers de dislocaciones. Los diagramas de haz convergente son también sensibles al grado de desorden en un cristal.

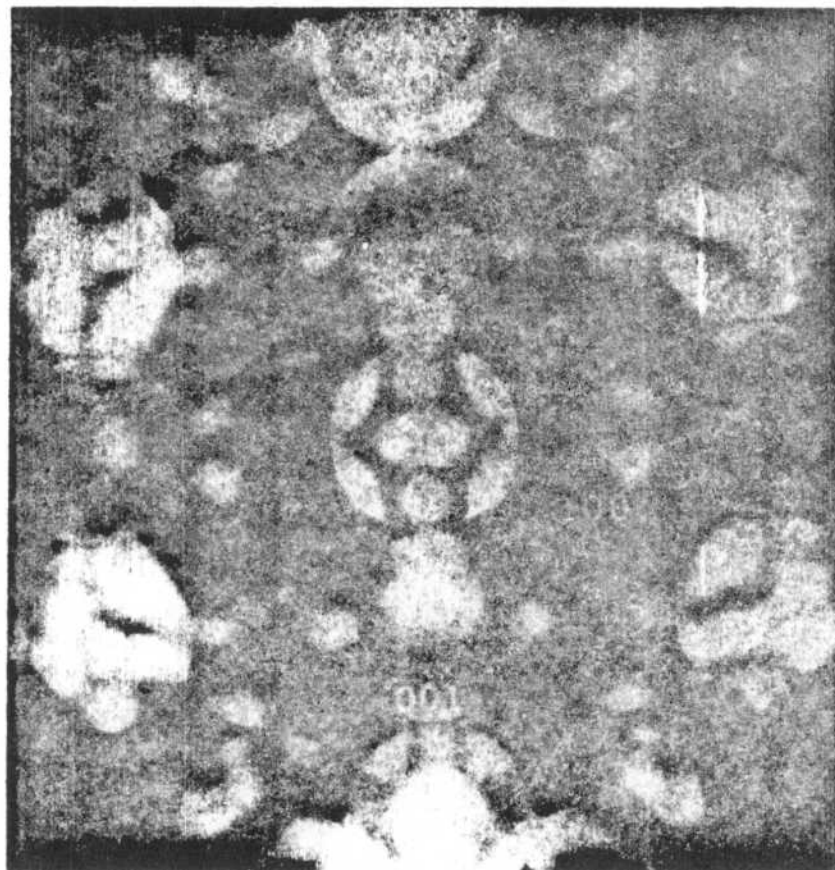


Fig.III.4 - Diagrama de haz convergente de una lámina delgada de Ni_3Mo . El diagrama no presenta simetría respecto de la horizontal, debido a la presencia de deformaciones en la lámina. De referencia [6] .

Al igual que una falla de apilamiento horizontal, como se ha mencionado, toda interfase horizontal afecta el correspondiente diagrama de haz convergente. Esto es una vetaja, puesto que para ser visible por los métodos convencionales de TEM, toda interfase debe estar en una orientación más bien perpendicular a las superficies libres de la lámina, existiendo entonces un riesgo apreciable de alteraciones debido a la relajación superficial.

IV MICROSCOPIA ELECTRONICA DE ALTA RESOLUCION

IV.1

INTRODUCCION

Las primeras imágenes directas de planos atómicos de un cristal fueron obtenidas en 1956 mediante técnicas de microscopía electrónica de alta resolución [8]. Pero recién en la década de 1970 se pudieron visualizar e interpretar estructuras cristalinas, determinando la ubicación precisa de los átomos con respecto al contraste blanco-negro de la imagen, pues el contraste depende fuertemente de la interacción electrón-cristal y de la función transferencia del microscopio. Sin embargo, en ciertas condiciones, es posible determinar la estructura del cristal observado. La imagen debe calcularse primeramente en forma teórica a partir de un modelo de estructura, y luego compararse en la imagen obtenida en el microscopio. Se procede así mediante prueba y error hasta que se encuentra un modelo que origina una imagen igual a la imagen obtenida experimentalmente.

Se verá más adelante que si la muestra es suficientemente delgada, si las distancias interatómicas son suficientemente grandes, y la tensión de aceleración de los electrones es suficientemente alta, las imágenes de alta resolución pueden interpretarse más fácilmente.

IV.2

Imágenes de Columnas Atómicas en un Cristal Perfecto

Consideraremos aquí el caso de un cristal perfecto infinito. Se verá que es posible obtener imágenes de la red cristalina fácilmente interpretables, sea intuitivamente o a través de un cálculo, solamente en condiciones bien precisas de orientación de la lámina delgada con respecto al haz de electrones incidente. También se verá cuáles son las condiciones para poder obtener imágenes directamente interpretables, sin cálculo alguno de contraste. El caso general será tratado solamente a través de un ejemplo.

Intensidad de la Imagen

Función de Onda Transmitida

La amplitud y la fase de la onda transmitida y de las ondas difractadas pueden calcularse a partir de la teoría dinámica de difracción [2]. Entonces, en la superficie de salida del haz electrónico, puede escribirse

$$\psi_0(\vec{x}_0) = \sum_{\vec{g}} a_{\vec{g}} e^{i\rho_{\vec{g}}} \exp 2\pi i(\vec{g} + \vec{q}_k) \cdot \vec{x} \exp i k \cdot \vec{z}$$

El vector de onda de los electrones incidentes es

$$\vec{k}' = \vec{k}_0 + 2 \vec{q}_k$$

Es claro que si $\vec{q}_k = 0$ el haz es paralelo al eje óptico. El cristal se considera de caras paralelas, y los vectores de difracción

$$\vec{g} \quad \text{con} \quad |\vec{g}| = \frac{1}{d_{hkl}}$$

son paralelas a las caras de la lámina delgada.

Función de Onda sobre el Plano Imagen

El efecto de las aberraciones del microscopio electrónico afecta la función de onda ψ_0 de tal manera que

$$\hat{\psi}(\vec{U}) = \hat{\psi}_0(\vec{U}) \cdot P(\vec{U}) \cdot D(\vec{U})$$

donde $P(\vec{U})$ es la función transferencia del instrumento, $D(\vec{U})$ es la función apertura del objetivo y $\psi_0(\vec{U})$ está dado por

$$\hat{\psi}_0(\vec{U}) = \exp ikz \sum_{\vec{g}} a_{\vec{g}} e^{i\rho_{\vec{g}}} \delta(\vec{U} - (\vec{g} + \vec{q}_k))$$

la función transferencia tiene la forma

$$P(\vec{U}) = \exp - i\gamma(\vec{U})$$

donde

$$\gamma(\vec{U}) = \frac{2\pi}{\lambda} \left(c_s \frac{\lambda^4 U^4}{4} + \Delta z \frac{\lambda^2 U^2}{2} \right)$$

La función de onda sobre la imagen, para una magnificación igual a 1, es la transformada de Fourier inversa de $\psi(\vec{U})$, es decir

$$\psi(\vec{x}_i) = e^{ikz} \sum_{\vec{g}} a_{\vec{g}} e^{i\rho_{\vec{g}}} P(\vec{g} + \vec{q}_k) \exp 2\pi i (\vec{g} + \vec{q}_k) \cdot \vec{x}_i$$

donde la suma se extiende sobre todos los vectores $\vec{g}$ admitidos por la apertura $D(\vec{U})$. Se ha supuesto aquí que el módulo de la función de transferencia es igual a 1 para todo valor de $\vec{U}$. En realidad, distintos factores instrumentales limitan la transferencia de frecuencias, es decir la resolución. Estos factores son:

- el ángulo de divergencia del haz incidente
- la dispersión de energías de los electrones emitidos

- inestabilidad de la tensión de aceleración
- variaciones en la focalización provenientes de la inestabilidad de la corriente de la lente objetivo.

Intensidad de la imagen

La intensidad de la imagen se expresa por

$$I(\vec{X}_i) = \psi(\vec{X}_i) \cdot \psi^*(\vec{X}_i)$$

$$I(\vec{X}_i) = \sum_g \sum_{g'} a_g a_{g'} e^{i(\varphi_g - \varphi_{g'})} P(\vec{g} + \vec{q}_k) P^*(\vec{g}' + \vec{q}_k) \exp 2\pi i (\vec{g} - \vec{g}') \cdot \vec{X}_i$$

Se ve entonces que la distribución de intensidades de la imagen depende de

- la inclinación del haz incidente, a través de q_k
- el espesor de la muestra, a través de a y $\vec{g}$
- la focalización, a través de $P(\vec{U})$
- el diámetro de la apertura de objetivo.

Además de los parámetros experimentales mencionados, que pueden variarse en una observación al microscopio electrónico, la distribución de intensidades en la imagen depende de

- la energía de los electrones incidentes
- las aberraciones del microscopio (C_s)
- los parámetros de red del cristal observado.

Veremos a continuación la influencia de los parámetros citados anteriormente.

Influencia de la Inclinação del Haz Incidente

Caso de dos haces, $o, \vec{g}$

Si solamente dos haces son admitidos por la apertura de objetivo,

$$I(\vec{X}_i) = a_o^2 + a_g^2 + 2 a_o a_g \cos (2\pi \vec{g} \cdot \vec{X}_i + \varphi_g - \varphi_o + \gamma_{q_k} - \gamma_{g+q_k})$$

En este caso la posición de los máximos de I puede estar desfasada con respecto a los planos atómicos.

$$X_i = 0, \frac{1}{g}, \frac{2}{g}, \dots$$

debido a los desfases del cristal y del microscopio, y lo mismo sucede si se minimizan los efectos de las aberraciones inclinando el haz incidente de manera tal que

$$\gamma_{q_k} = \gamma_g + q_k = \gamma_{g/2}$$

Sin embargo este método no proporciona imágenes que permitan obtener información fácilmente interpretable.

Caso de tres haces, $-\vec{g}, o, \vec{g}$

Este caso corresponde al haz incidente paralelo al eje óptico, y paralelo a un eje de zona del cristal, y un total de tres haces admitidos por la apertura de objetivo. La intensidad resulta

$$I(\vec{X}_i) = a_o^2 + 2a_g^2 + 4a_o a_g \cos 2\pi \vec{g} \cdot \vec{X}_i \cos(\varphi_o - \varphi_g + \gamma_g) + \\ + 2a_g^2 \cos 4\pi \vec{g} \cdot \vec{X}_i$$

y se puede ver fácilmente que la imagen es un sistema de franjas donde los máximos de intensidad están directamente relacionados con la ubicación de los planos atómicos. El contraste depende del factor

$$T = \cos (\varphi_0 - \varphi_g + \gamma_g)$$

Esta configuración simétrica debe utilizarse siempre.

Aproximación de la Red de Fase

En general, la intensidad sobre la imagen no guarda una relación simple con la estructura del cristal y la interpretación no es posible a menos que se calculen las intensidades teóricas de los haces transmitido y difractados (teoría dinámica de N haces). Sin embargo, en ciertos casos la interpretación puede ser intuitiva. Estos son los casos correspondientes a objetos que pueden considerarse como objetos de fase pura. La función de onda a la salida del cristal puede escribirse entonces

$$\psi(X_0) = \psi^{(0)} \exp i \sigma \Phi_p(X_0) \cdot z$$

donde

$$\Phi_p = \frac{1}{z} \int_0^z \Phi(X_0, z) dz$$

siendo

z : espesor del cristal

Φ_p : potencial promedio a lo largo del espesor z

$$\sigma = \frac{\pi}{\lambda V}$$

V : tensión de aceleración de los electrones incidentes

Esta aproximación es válida solamente para electrones incidentes de alta energía o cristales sumamente delgados, y potencial cristalino lentamente variable. La resolución estará entonces limitada a valores

$$d > \sqrt{\lambda z}$$

Para 100 kV donde la aproximación de la red de fase es válida para cristales de espesor $z = 50 \text{ \AA}$, d es superior a $1.4 \text{ \AA}$.

Siempre que la función de propagación $P(U)$ cumpla la aproximación parabólica

$$P(U) = 1 - i \Delta z \pi \lambda U^2$$

y que el microscopio no tenga aberración esférica

$$C_s = 0$$

el contraste en la imagen es proporcional a la densidad total de carga del objeto

$$I(X_i) = 1 + \Delta z \sigma \frac{\lambda}{2 \pi} z \nabla^2 \phi_P$$

De esta expresión resulta que el contraste es nulo para $\Delta z = 0$. Para una subfocalización los átomos son más oscuros que el fondo, y para una sobrefocalización este contraste se invierte.

La función $P(U)$ impone una limitación adicional. Para $\Delta z = -100 \text{ \AA}$ no se puede esperar una resolución mejor que $2.8 \text{ \AA}$ dentro de la aproximación de la densidad de carga. Además, la aberración esférica limita aún más el dominio de validez de esta aproximación.

A una tensión de 100 kV la imagen de un cristal suficientemente delgado puede imaginarse como la imagen de la densidad de carga vista a través de una lente de coeficiente de aberración esférica $C_s = 1.8 \text{ mm}$ hasta una resolución de $3.5 \text{ \AA}$ en el rango de focalización - 300 a - 700 $\text{\AA}$. Esta aproximación no puede aplicarse a cristales donde el parámetro de red es grande, pues el contraste no puede relacionarse directamente con la densidad de carga. Sin embargo, el contraste puede relacionarse intuitivamente con la ubicación de los átomos o de los grupos de átomos mediante una focalización adecuada.

Caso General

Consideremos ahora que el cristal no es delgado ($z \geq 50 \text{ \AA}$) y la distancia entre planos atómicos es inferior a $3.5 \text{ \AA}$. En este caso general es necesario un cálculo detallado de la imagen. Para ilustrar el procedimiento tomaremos el ejemplo de un cristal de silicio en el cual el eje [011] es paralelo al haz electrónico incidente. Consideremos los planos (111) del cristal, cuyo espaciado es $d = 3.14 \text{ \AA}$. El diafragma de objetivo permite el paso de 4 haces difractados del tipo {111}.

$$g_1 = g_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}} \quad g_2 = g_{\bar{1}\bar{1}1}$$

$$a_{g1} = a_{g2} = a_{g-1} = a_{g-2}$$

$$\varphi_{g1} = \varphi_{g2} = \varphi_{g-1} = \varphi_{-g2}$$

$$\gamma_{g1} = \gamma_{g2} = \gamma_{-g1} = \gamma_{-g2}$$

La intensidad de la imagen se expresa ahora

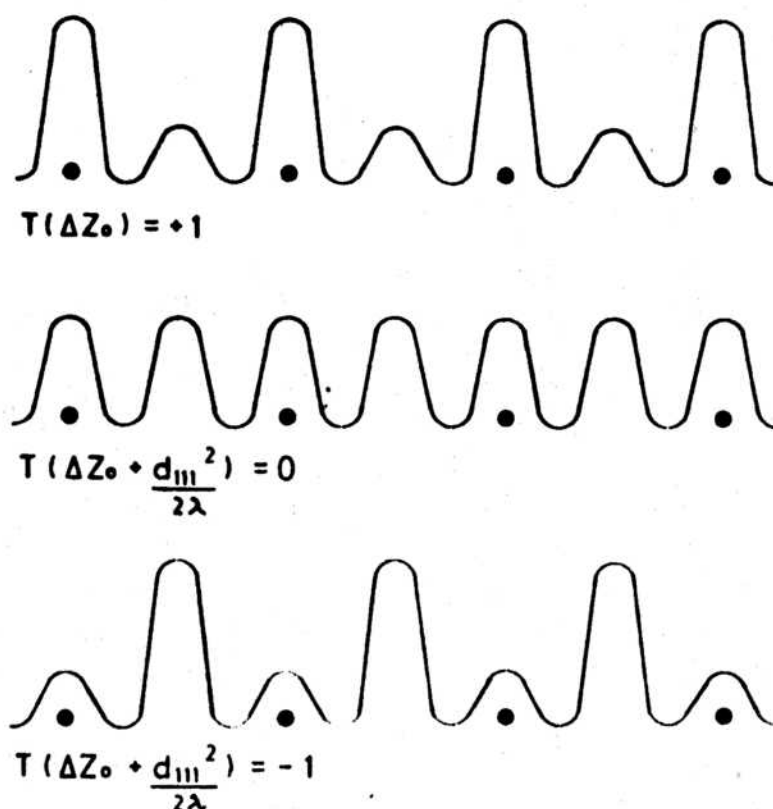


Fig.IV.1 - Variación del contraste de la imagen de una lámina delgada de silicio, orientación (110), en función del valor de la focalización Δz .

$$\begin{aligned}
I(X_i) = & a_0^2 + 4a_g^2 + 4a_0 a_g \cos(\varphi_0 - \varphi_g + \gamma_g) (\cos 2\pi \vec{g}_1 \cdot \vec{X}_i + \\
& + \cos 2\pi \vec{g}_2 \cdot \vec{X}_i) + 2a_g^2 (\cos 4\pi \vec{g}_1 \cdot \vec{X}_i + \cos 4\pi \vec{g}_2 \cdot \vec{X}_i) + \\
& + 4a_g^2 (\cos 2(\vec{g}_1 - \vec{g}_2) \cdot \vec{X}_i + \cos 2\pi (\vec{g}_1 + \vec{g}_2) \cdot \vec{X}_i)
\end{aligned}$$

La intensidad, como función de X_i , comprende términos constantes que contribuyen al fondo de la imagen, términos correspondientes a las frecuencias fundamentales

$$\cos 2\pi \vec{g} \cdot \vec{X}_i$$

y términos correspondientes a frecuencias dobles

$$\cos 4\pi \vec{g} \cdot \vec{X}_i$$

así como términos de frecuencias de intermodulación. Se ve que solamente los términos fundamentales son afectados por la función

$$T = \cos(\varphi_0 - \varphi_g + \gamma_g)$$

cuando $T = \pm 1$ el contraste es máximo, de tal manera que los átomos se ven

$$\text{blancos} \quad T = +1$$

$$\text{negros} \quad T = -1$$

Cuando es $T = 0$ no aparecen las frecuencias fundamentales, y solo las frecuencias dobles y la intermodulación aparecen en la imagen. Esta no guarda relación con la estructura del cristal. Es necesario notar que, aunque la resolución parecería mejorar debido a las frecuencias dobles, la imagen en realidad es un efecto de

interferencia y no debe confundirse con una mejora real del poder de resolución del instrumento. Los parámetros que hacen variar la función T son

- espesor de la muestra, a través del desfase dinámico $\varphi_0 - \varphi_g$
- la defocalización, a través del desfase γ_g , dado que en un microscopio dado los valores de λ y C_s son constantes.

El espesor de la muestra afecta tanto la amplitud como la fase de los haces difractados. El contraste de la imagen es una función periódica de la defocalización, siendo el período

$$\Delta z = 2 \frac{d_{111}^2}{\lambda}$$

Cada 1/2 período el contraste tiene el mismo sentido, y cada 1/4 de período es $T = 0$. Las variaciones de contraste en función de la defocalización Δz se muestran en la Fig.IV.1.

IV.3.

Interpretación de la Imagen

Habiendo calculado los desfases $\varphi_g - \varphi_0$ se puede construir un ábaco, en el cual se grafica el lugar geométrico de los puntos para los cuales es

$$T = \pm 1 \quad \text{y} \quad T = 0$$

en función del espesor z y la defocalización Δz . Una imagen se puede interpretar solamente si se conoce el espesor de la muestra y la defocalización de la micrografía. De esta manera se puede saber, a

partir del ábaco, si el contraste de los átomos es blanco o negro. La defocalización se obtiene a partir de un diagrama de difracción óptica de la imagen, en un banco laser. En la Fig.IV2 se muestra un ábaco de este tipo, correspondiente a la lámina de Si mencionada, a una tensión de aceleración de 200 kV, y con un valor de $C_s = 1.05$ mm. En la condición $T = +1$ cada mancha blanca de la micrografía correspondiente representa la proyección de dos columnas separadas $1.38 \text{ \AA}$, que resultan de la proyección de la estructura cúbica diamante del silicio sobre el plano (011). No es necesario introducir más haces dentro de la apertura de objetivo, como se podría pensar, por ejemplo, en los haces difractados (400) y $(\bar{4}00)$. Esto es así puesto que por un lado la aberración cromática de las lentes corresponde a una apertura ficticia que corta las frecuencias espaciales altas, y por otro lado la introducción de haces suplementarios con distintos desfases perturba la imagen de la estructura real. Por lo tanto es necesario controlar cuidadosamente en cada caso la información que pasa por la apertura de objetivo para construir la imagen. Esto es esencial cuando se estudian defectos cristalinos.

IV.4.

Imagen de Defectos Cristalinos

Como se ha visto anteriormente, la microscopía electrónica de alta resolución permite visualizar la proyección de las columnas atómicas de la lámina delgada observada. Para observar defectos cristalinos, es necesario que éstos sean invariantes con la coordenada z , es decir, deber ser perpendiculares a las caras de la lámina y paralelos al haz electrónico incidente.

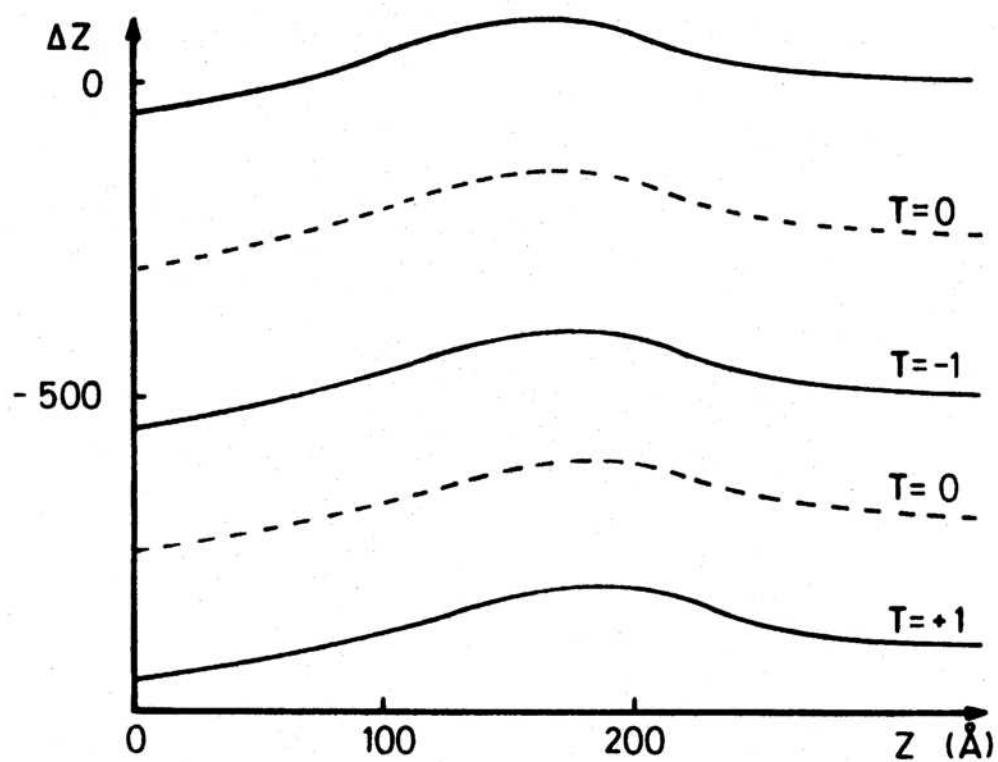


Fig.IV.2 - Variación del contraste de columnas atómicas en función del espesor z de la muestra, y la defocalización Δz de la micrografía.

La microscopía de alta resolución ha contribuido apreciablemente al estudio de los defectos cristalinos al proveer información estructural muy localizada. Tal es el caso de los compuestos no estequiométricos, aleaciones ordenadas, defectos en minerales. Los bordes de grano y las dislocaciones han podido ser estudiados con una resolución mejor que $3 \text{ \AA}$. En el caso de que la aproximación de red de fase sea válida, la interpretación de la imagen puede hacerse de manera intuitiva. En caso contrario será necesario calcular la imagen para determinar la posición exacta de las columnas atómicas, pero aquí se presenta el problema de la no periodicidad del potencial cristalino. En este caso se construye una super red a partir de una celda donde el motivo atómico es el modelo que se supone válido para el defecto cristalino que se estudia. El cálculo de la imagen de un cristal perfecto se puede aplicar entonces a esta super red. Para asegurar que la imagen no quede afectada por esta periodización es necesario considerar una celda suficientemente grande.

La información sobre un defecto cristalino puede traducirse en un amplio espectro de frecuencias espaciales. La imagen se forma entonces a partir de un espectro que es "a priori" desconocido. Su contribución a la imagen se puede expresar, dada la periodicidad introducida.

$$\psi_D = \sum_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}} e^{i(\varphi_{\mathbf{q}} - \gamma_{\mathbf{q}})} \exp 2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_i$$

donde la suma se extiende sobre todos los puntos del espectro admitidos dentro de la apertura de objetivo. Por ejemplo, un modelo óp-

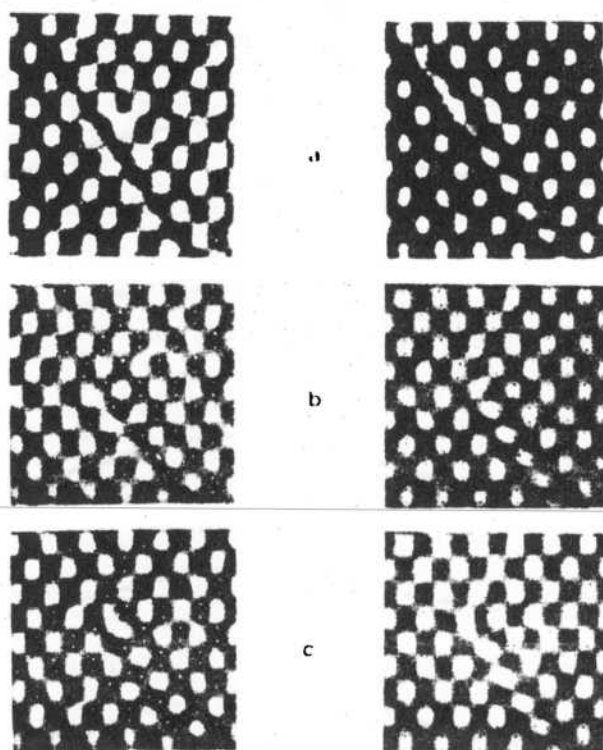


Fig.IV.3 - a) Imágenes de alta resolución de una dislocación parcial en una lámina de silicio de orientación (011) en dos focalizaciones diferentes.

b) y c) Imágenes calculadas teóricamente a partir de dos modelos diferentes de configuraciones atómicas de la dislocación. Nótese que el modelo utilizado para calcular b) predice correctamente la imagen obtenida experimentalmente.

tico de una dislocación de borde en la estructura del silicio, produce en un banco laser un espectro óptico que corresponde al cuadrado de la expresión de la amplitud ψ_D . En este espectro las manchas de difracción correspondientes a las frecuencias fundamentales, aparecen expandidas.

La intensidad de la imagen está dada por la expresión $\sum \psi_D^2$ donde la suma se extiende sobre todos los puntos $\vec{q}$ del espectro del defecto. Las frecuencias espaciales superiores a

$$\frac{1}{2.8} \text{ \AA}^{-1} \quad \text{para } V = 100 \text{ kV}, \quad C_s = 0.7 \text{ mm}$$

más recortadas por los efectos de aberración cromática, o por la divergencia del haz incidente. En cuanto a las frecuencias inferiores, su transferencia depende del valor de

$$T = \cos (\varphi_q - \varphi_0 - \gamma_q + \gamma_0)$$

El caso ideal correspondería a un desfase igual para todas las frecuencias del defecto y del cristal perfecto, y que el espesor no afecte demasiado los desfases dinámicos φ_q . Cuanto mayores sean las frecuencias espaciales a transferir, tanto mayor deberá ser la tensión de aceleración del instrumento, y menor el espesor de la muestra.

En la Fig. IV3 se muestra el ejemplo de una dislocación parcial en una lámina de Si con orientación (011). No siendo conocida la estructura del "core" de la dislocación, se calculan las imágenes correspondientes a diferentes modelos de posiciones atómicas,

y se comparan luego con las imágenes obtenidas experimentalmente. Para determinar exactamente la estructura del defecto, por ejemplo comprobar si existe una columna atómica en el "core", son necesarias por lo menos dos micrografías obtenidas con dos defocalizadores diferentes, donde en una de ellas los átomos son blancos y en la otra los átomos aparecen negros. Se deduce por comparación que el modelo de dislocación de la Fig.IV.3 b) es el que coincide mejor con las imágenes obtenidas en el microscopio, Fig.IV.3 a). De esta manera, la interpretación de las imágenes juntamente con el cálculo teórico, permite la determinación de la estructura del "core" de la dislocación determinando las posiciones atómicas.

Es interesante notar que es posible caracterizar numerosos defectos cristalinos sin cálculos teóricos, y solamente mediante una simple observación de la imagen. De esta manera se pueden determinar vectores de Burgers, disociación de dislocaciones, presencia de precipitados en el "core" de una dislocación, micromaclas, interfases, etc. La posición exacta de los átomos puede determinarse luego mediante cálculos teóricos de imágenes por medio de la aproximación de red de fase. En el caso de compararse la imagen obtenida con la imagen calculada teóricamente, es fundamental controlar los parámetros de los cuales depende la imagen. Para que la interpretación sea lo más simple posible es recomendable obtener imágenes tomadas en condiciones bien definidas, donde la estructura estudiada sea realmente paralela al haz incidente. En el caso de visualizar defectos cristalinos es necesario encontrar las condiciones en las cuales la imagen sea estable frente a posibles variaciones de parámetros experimentales, como espesor de la lámina y defocalización.

IV.5. Estudio de Aleaciones ordenadas

La microscopía electrónica de alta resolución ha sido aplicada intensamente al estudio del orden de largo alcance y diversos efectos de ordenamiento en aleaciones, puesto que es la única técnica que proporciona información detallada sobre orden localizado y microtextura. Bajo ciertas condiciones es posible obtener imágenes de los átomos que constituyen el componente minoritario de una aleación binaria. Si estos átomos son además más livianos que los del componente mayoritario, entonces las imágenes correspondientes son manchas blancas bien destacadas del resto de la imagen. En una aleación binaria ordenada según una red conocida, el conocimiento de la posición de los átomos minoritarios es suficiente para deducir la estructura completa así como para visualizar posibles defectos en el ordenamiento. De esta manera estructuras caracterizadas por dominios de antifase periódicos pueden determinarse directamente a partir de las imágenes de alta resolución. Anteriormente el ordenamiento de corto alcance se estudiaba solamente en el espacio recíproco, pero con el desarrollo de la microscopía de alta resolución se puede actualmente visualizar las configuraciones atómicas que caracterizan este tipo de ordenamiento [9,10].

A título ilustrativo consideraremos las imágenes de algunas superestructuras simples que aparecen en la estruc-

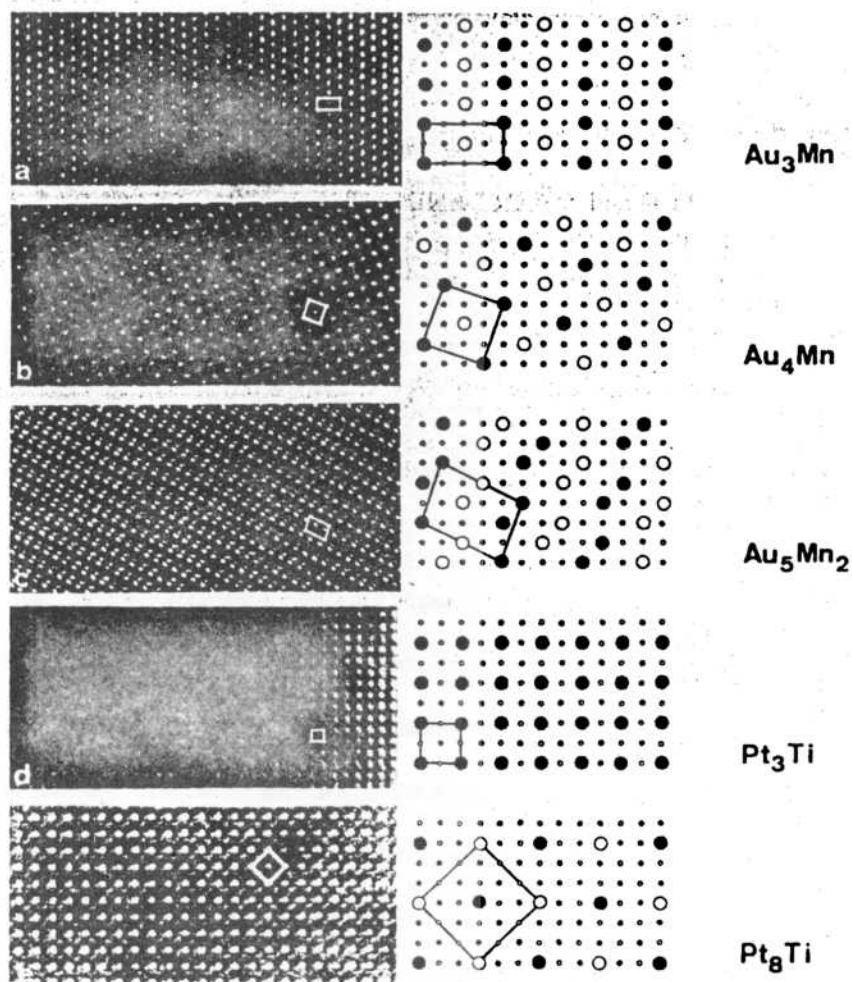


Fig.IV.4 - Diferentes estructuras básicas de aleaciones ordenadas. En todos los casos las condiciones de focalización de las imágenes son las correspondientes para obtener puntos brillantes en las columnas de átomos minoritarios.

tura cúbica de caras centradas. En la Fig.IV.4 se muestran cinco ejemplos de imágenes de campo claro, así como los modelos estructurales correspondientes. En todos los casos, las orientaciones cristalográficas se eligieron de manera de tener estructuras columnares, es decir, que a lo largo de la dirección de observación, cada columna contiene solamente átomos de una única especie. Las imágenes fueron obtenidas haciendo pasar por la apertura de objetivo los haces difractados por la red fcc y los haces correspondientes a la superestructura. Paralelamente se calcularon teóricamente las imágenes que se observarían para diferente defocalizaciones y diferentes espesores de las láminas. Se encontró que para un espesor dado y una defocalización negativa determinada, los átomos del componente minoritario pueden aparecer en la imagen como puntos brillantes. Para espesores muy pequeños se visualiza la estructura fcc básica, es decir que se observan todas las columnas atómicas, y no se diferencian las correspondientes a los átomos minoritarios. A medida que aumenta el espesor de la lámina, los átomos minoritarios se observan más brillantes y se puede determinar su posición con respecto a la red básica fcc. Para espesores mayores solamente se observan los átomos minoritarios, visualizados como puntos brillantes. Para cada aleación varían las condiciones en las cuales se observan estos puntos brillantes, pero el comportamiento general es similar al ejemplo de la red fcc considerado aquí.

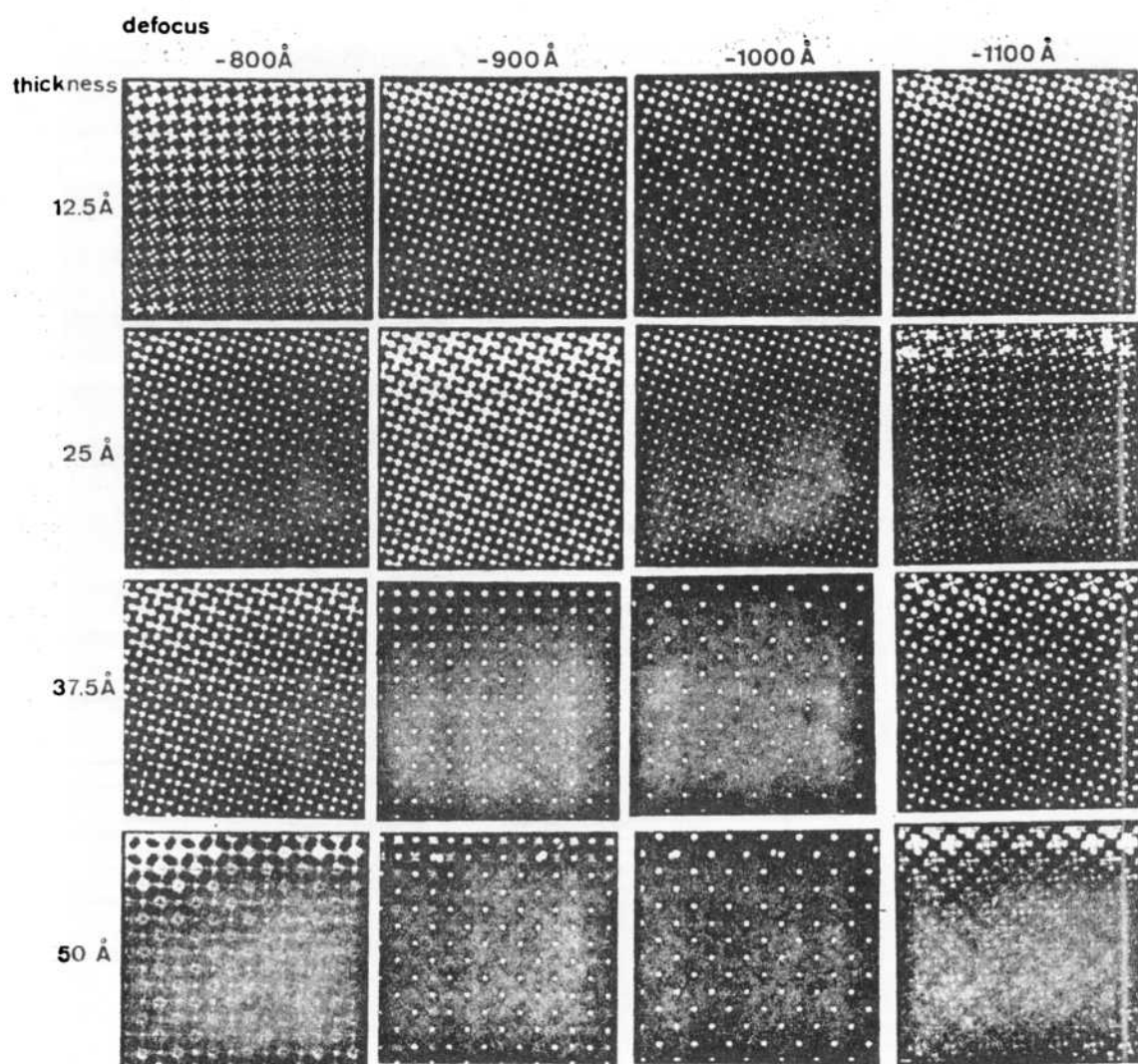


Fig.IV.5 - Influencia del espesor de la lámina delgada y del grado de defocalización sobre las imágenes de alta resolución de aleaciones ordenadas.

En la Fig.IV.4 se reproducen las imágenes calculadas para el caso de la aleación Au_4Mn , donde no se han tenido en cuenta los efectos del ángulo de incidencia y de la distribución de energías del haz electrónico.

En la parte rica en Au del sistema Au-Mn se pueden presentar tres superestructuras simples, basadas en la red cúbica de caras centradas. La Fig.IV.4.a muestra la zona [100] de la estructura tetragonal de la estructura Au_3Mn siendo el eje c paralelo a la dirección de observación. La Fig.IV.4.c muestra la estructura monoclinica Au_5Mn_2 caracterizada por la presencia de pares contiguos de columnas de manganeso, que pueden ser resueltas en una buena micrografía de alta resolución. En las tres estructuras mencionadas, la celda unitaria tiene un espesor de una unidad de parámetro de red fcc en la dirección de observación. En la Fig.IV.5 se muestra la influencia del espesor de la lámina delgada y el grado de defocalización sobre las imágenes de alta resolución de aleaciones ordenadas.

V. EL MICROSCOPIO DE EFECTO TUNEL

V.1. Introduccion

El microscopio de efecto túnel (MET) desarrollado recientemente por Binnig y Rohrer [11-12] es un instrumento que en realidad sintetizó un conjunto de técnicas de microscopía electrónica que fueron poniéndose a punto en las dos últimas décadas. En efecto, este microscopio conocido también como STM (Scanning Tunneling Microscope) constituye la materialización práctica del fenómeno físico de la "emisión de campo" (field emission). El microscopio STM combina así la sensibilidad que tiene la emisión de electrones frente a un campo eléctrico, con el desarrollo de técnicas mecánicas de alta precisión de desplazamiento y barrido de un electrodo o punta exploradora.

Asimismo la obtención de puntas sumamente delgadas fue constantemente mejorada para la construcción del microscopio electrónico de emisión de campo (Field Electron Microscope, FEM) como para el microscopio iónico de emisión de campo (Field Ion Microscope, FIM). El microscopio de efecto túnel se ha desarrollado así en base a las ideas mencionadas, haciendo uso de las modernas tecnologías electrónicas.

Entonces consideraremos las dos técnicas espectroscópicas fuertemente relacionadas entre sí, y las técnicas de observación microscópica derivadas:

- Emisión electrónica de campo $\longrightarrow$ Microscopio electrónico de campo
- Emisión iónica de campo $\longrightarrow$ Microscopio iónico de campo
- Efecto túnel $\longrightarrow$ Microscopio de efecto túnel

Las tres técnicas de microscopía, que pueden considerarse de alta resolución, están así asociadas a tres técnicas espectroscópicas de alta sensibilidad.

V.2. Emisión Electrónica por un Campo Eléctrico

Las dos primeras experiencias que verifican la existencia de un efecto túnel confirmaron la ecuación de Fowler-Nordheim [13] para un conductor

$$J \approx F^2 \exp [-\phi^{3/2}/AF]$$

donde

J (A/m^2) = densidad de corriente emitida por efecto del campo F .

F (volt/n) = campo eléctrico aplicado.

ϕ (eV) = función trabajo

A = constante

Como en una experiencia de laboratorio es

$J \approx I$ (corriente)

$F \approx V$ (tensión)

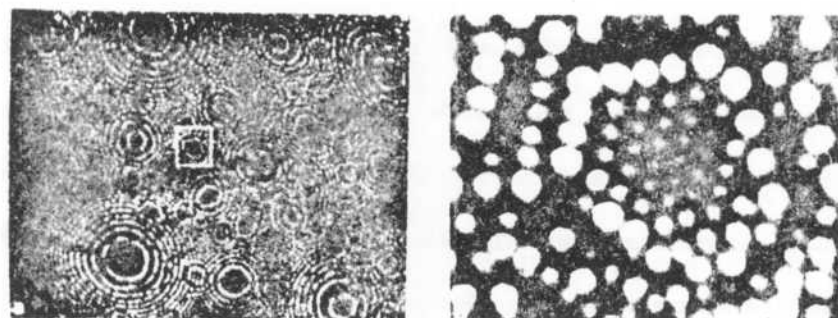


Fig. V.1.- Imagen de campo iónico de una aleación Ni_4Mo completamente ordenada, en dos magnificaciones diferentes.

se tiene

$$\log I = \text{constante} - \phi^{3/2}/AV$$

y a partir del gráfico de $\log I$ en función de $1/V$ es posible obtener entonces ϕ . En una primera interpretación, se consideró el valor de ϕ como el de la función trabajo característica del metal observado, independiente del estado de la superficie y de la orientación. Pero actualmente ϕ se interpreta en términos de una barrera local a la emisión de electrones por efecto túnel. Es decir que los valores medidos de ϕ dependen de la disposición de los átomos en la superficie (estructura) y de la naturaleza de los mismos (composición). Es a través de esta barrera que los electrones son arrancados de la muestra. Es claro entonces que la emisión electrónica es dependiente de la orientación y la estructura atómica superficial, es decir de la orientación. Toda diferencia en la estructura superficial a nivel atómico da origen a variaciones en la cantidad de electrones emitidos por efecto de campo. De esta manera es posible obtener proyecciones de puntas muy agudas sobre una pantalla fluorescente o placa fotográfica, que son precisamente las imágenes del microscopio de emisión de campo (FEM). Se han obtenido imágenes con resoluciones del orden de los 20 Å en este tipo de instrumento. El contraste por "Composición" debido a impurezas naturales o depositadas a propósito sobre la superficie es entonces uno de los modos de operación del microscopio de emisión de campo. Se origina directamente en la variación local de la función trabajo ϕ en función de las variaciones de composición. La sensibilidad del microscopio permite incluso detectar moléculas individuales adsorbidas, y da una idea de la potencialidad de la técnica. Dado que la cristalografía local, el grado de perfección y orden afectan el valor local de ϕ , se desarrollaron originalmente métodos de "aperturas" para medir la corriente emiti-

da por una región bien delimitada de la superficie. Es decir que esta apertura permitía solamente el pasaje y registro posterior de los electrones emitidos dentro de un ángulo sólido muy pequeño, y se podía desplazar en distintos puntos de la imagen. Una curva I-V se podía obtener así a partir de los centros de cada plano, dando en cada caso diferentes valores de Φ . Más adelante, se desarrollaron técnicas de medición de la distribución de energías de los electrones emitidos por medio de espectrómetros adecuados. Para superficies estables y limpias, la distribución de energía puede conducir al conocimiento de los estados electrónicos, dado que la corriente túnel está relacionada directamente con la cantidad disponible de electrones en cada estado de energía. Puede deducirse también la estructura de bandas del emisor. De esta manera se han estudiado metales y semiconductores. Incluso, en condiciones favorables, se ha detectado la presencia de átomos individuales adsorbidos sobre la superficie, dado que todo elemento extraño sobre la superficie del emisor afecta la corriente túnel emitida. Entonces la emisión electrónica de campo constituye una técnica espectroscópica de alta sensibilidad y a su vez una técnica submicroscópica con muy buena resolución lateral, del orden de los 20 Å.

V.2.1. El Microscopio de Efecto Túnel (STM Scanning Tunneling Microscope)

El microscopio de efecto túnel es una adición reciente a todo un conjunto de técnicas analíticas de alta resolución espacial, como las mencionadas anteriormente.

Se puede considerar como una evolución natural de las técnicas de emisión electrónica por campo. Desde su presentación en 1982 el MET se ha convertido en un instrumento que permite obtener imágenes de la topografía superficial con una resolución lateral en la escala atómica y una resolución normal a la superficie aún mejor.

En este instrumento, la imagen se construye a partir de la información que proviene de la corriente túnel originada cuando un electrodo agudo (punta exploradora), polarizado positivamente se desplaza y barre la superficie a observar manteniéndose a una distancia constante próxima a los $10 \text{ \AA}$. La intensidad de la corriente emitida por efecto de campo tiene una dependencia exponencial con la distancia entre la punta exploradora y la superficie de acuerdo a la expresión cuántica. Como los electrones pueden pasar solamente de estados ocupados a estados vacíos, la corriente túnel en realidad depende de la estructura de ambos electrodos, punta exploradora y muestra. Pero si la punta tiene una estructura electrónica estable, y no tiene rasgos topográficos sobresalientes, entonces mediante esta técnica es posible estudiar la estructura electrónica de los átomos de la superficie, incluso de algún átomo aislado adsorbido sobre la misma, análogamente al caso del microscopio electrónico de emisión de campo.

Un microscopio de efecto túnel no es extremadamente caro, ni tampoco necesita de equipos auxiliares de alto vacío. Los principios en los que se basa la obtención de imágenes son básicamente los de la emisión electrónica de campo. Cuando dos electrodos, uno extremadamente agudo (punta exploradora) y otro plano (muestra) se aproxi-

man a una distancia suficientemente pequeña, y con potenciales de polarización incluso muy pequeños, los electrones pasan de uno a otro por efecto túnel. En el caso anteriormente descrito de la microscopía electrónica de emisión de campo (FEM) los potenciales utilizados son del orden de los kV mientras que en MET es suficiente aplicar tensiones de algunos mV. La posición de la punta exploradora se controla en forma extremadamente precisa por medio de los brazos constituidos con material piezoeléctrico, y de esta manera se puede mantener fija la distancia z respecto de la muestra, así como controlar el barrido de la superficie en las direcciones x - y .

En una observación práctica, la punta exploradora se acerca a la muestra de tal forma de registrar un valor conveniente de corriente del orden de 1 nA. Entonces se activa el circuito de realimentación de corriente constante. Cuando la punta se desplaza lateralmente a una nueva posición sobre la muestra, la corriente varía puesto que ha variado la separación s entre la punta exploradora y la superficie. La unidad de control detecta esta variación, y automáticamente varía la tensión aplicada al control z del elemento piezoeléctrico que controla la variable z , y restablece la distancia s a su valor original. Mediante este mecanismo la punta siempre recorre la superficie a una distancia s constante y es así que el microscopio de efecto túnel puede ir explorando la topografía superficial a escala atómica. Un registro de la tensión aplicada al elemento piezoeléctrico z , para cada una de los puntos (x,y) explorados sobre la superficie de la muestra, puede entonces ser convertida directamente en una imagen de la topografía superficial.

Normalmente, en las condiciones más comunes de operación de un MET, la corriente túnel varía en un factor ≈ 10 por cada $10 \text{ \AA}$ de variación de la distancia s . Esta gran sensibilidad es una de las razones de la capacidad que tiene un MET de resolver detalles en la escala atómica. La corriente túnel, en efecto, puede aumentar (o disminuir) varios órdenes de magnitud sobre distancias del orden de un diámetro atómico. Además, siendo la distancia s tan pequeña, la probabilidad de que un electrón emitido por efecto túnel sea dispersado es prácticamente nula, y por lo tanto no es necesario mantener un alto vacío entre los dos electrodos.

En resumen, la corriente túnel es debida a un pasaje neto de electrones entre un estado de mayor energía potencial, a otro estado de menor energía potencial, a través de una barrera, tal como se esquematiza en la Fig. V. 2. Los resultados obtenidos son realmente sorprendentes, teniendo en cuenta la simplicidad del campo básico en el cual se basa el funcionamiento del microscopio de efecto túnel.

Un ejemplo típico de la potencialidad de la técnica es la observación de la superficie de un cristal de GaAs donde es posible distinguir entre los dos elementos constitutivos. En efecto, una polarización positiva de la punta exploradora permite la interacción con los estados electrónicos no ocupados del Ga, y una polarización negativa permite la interacción de la punta con los estados ocupados del As. Entonces para cada posición (xy) sobre la superficie es posible determinar cuál de las dos especies atómicas está presente.

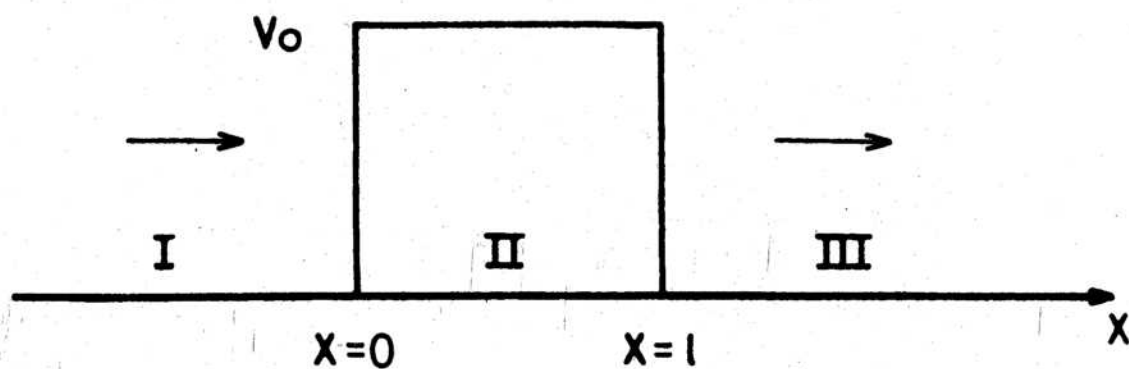


Fig. V.2.- Esquema de una barrera de potencial cuadrada. Los electrones inciden desde $x = -\infty$ con una energía $E < V_0$.

Las posibilidades futuras de aplicación de las técnicas de MET cubren un amplio espectro de la ciencia de los materiales. Por un lado, puesto que el MET puede operar en un medio dieléctrico, tal como nitrógeno o helio líquido, es ideal para el estudio de materiales a bajas temperaturas. Una aplicación inmediata es el estudio de superconductores. Por otro lado es de esperar un rápido desarrollo de las técnicas de MET aplicadas al estudio de materiales aislantes. También se ha observado la difusión superficial de oxígeno en níquel, detectando variaciones en la estructura electrónica en escalones superficiales. Las técnicas de espectroscopía de efecto túnel (STS) son una herramienta natural para el estudio de la cinética de crecimiento de películas delgadas, epitaxia, etc. La tabulación de los estados electrónicos de los diferentes elementos, determinados por espectroscopía STS, también permitirán un análisis químico no destructivo de las superficies, por medio de un análisis efectuado átomo por átomo.

V.2.2. Microscopía Iónica de Emisión de Campo. Microsonda Atómica

El principio de funcionamiento es similar al de la espectroscopía de emisión de campo o microscopía de efecto túnel. Pero en todos los casos la microsonda atómica AP (Atom Probe) analiza los átomos (iones) de la muestra misma en forma de iones, y no los electrones emitidos por efecto túnel por el emisor. Si además se agrega un gas, y se mantiene el potencial por debajo del de evaporación por efecto de campo, entonces los átomos de la superficie se pueden observar en proyección por las trayectorias que describen los iones

con una resolución lateral (x,y) del orden de $\approx 2 \text{ \AA}$. La resolución en profundidad (z) es comparable a la del MET.

V.2.3. Microscopía de Efecto de Campo - Field Ion Microscopy (FIM)

Un microscopio de efecto de campo es básicamente una cámara de ultra alto vacío, un soporte portamuestras enfriado y polarizado positivamente a tensiones altas (20 KV) y una válvula que permite la introducción de gas a presiones variables entre 1 y 10^{-5} Torr. La muestra, que es el emisor, se prepara por pulido electrolítico hasta obtener una punta muy aguda de radio de curvatura 200-1000 $\text{\AA}$. La tensión positiva aplicada a la muestra origina un campo eléctrico del orden de 1 a 5 volt/ $\text{\AA}$ que ioniza las moléculas de gas ubicadas en todas las salientes a nivel atómico, por ejemplo los planos atómicos emergentes sobre la superficie. La ionización se produce cuando un electrón del átomo de gas pasa a ocupar, por efecto túnel, un estado electrónico no ocupado en la superficie de la muestra. El ión positivo así resultante es repelido por la muestra y su trayectoria es registrada en una pantalla de observación o placa fotográfica. La información cristalográfica se obtiene directamente de las imágenes amplificadas así obtenidas, analizando la simetría y los ángulos que forman las distintas zonas entre sí, Fig. V.1.

Cuando se aumenta la tensión aplicada al emisor, y el campo eléctrico resultante es mayor que el de la obtención de imágenes, los átomos de la superficie se ionizan positivamente, y son por lo tanto "emitidos" o "evaporados" por efecto del campo eléctrico. La evaporación por efecto de campo puede controlarse por medio de la tensión aplicada, o también incrementando la temperatura por medio

de un pulso de laser y simultáneamente aplicando una tensión continua. Una evaporación controlada a partir de una punta aguda constituye el mecanismo mediante el cual se obtienen los iones que luego son analizados por la microsonda iónica [14].

V.3. Efecto Túnel Electrónico

El siguiente desarrollo fue extraído del trabajo de A.J. Arvía [15].

Supongamos una barrera de potencial de valor V_0 , en una región comprendida entre $x=0$ y $x=l$, siendo x la variable unidireccional que describe la posición de una partícula cuya energía cinética es E . El potencial en toda la extensión del eje x es por lo tanto

Región I	$V(x) = 0$	para $x < 0$
" II	$V(x) = V_0$	para $0 < x < l$
" III	$V(x) = 0$	para $l < x$

La solución clásica de este tipo de problema es muy simple. Si la partícula incide desde $x = -\infty$ con una energía $E < V_0$ entonces rebotará al llegar a la barrera de potencial. Si su energía es $E > V_0$ entonces superará la barrera y continuará hacia $x = +\infty$ con la misma velocidad y energía.

La solución cuántica del problema es distinta, pues es necesario resolver la ecuación de Schroedinger en las tres regiones.

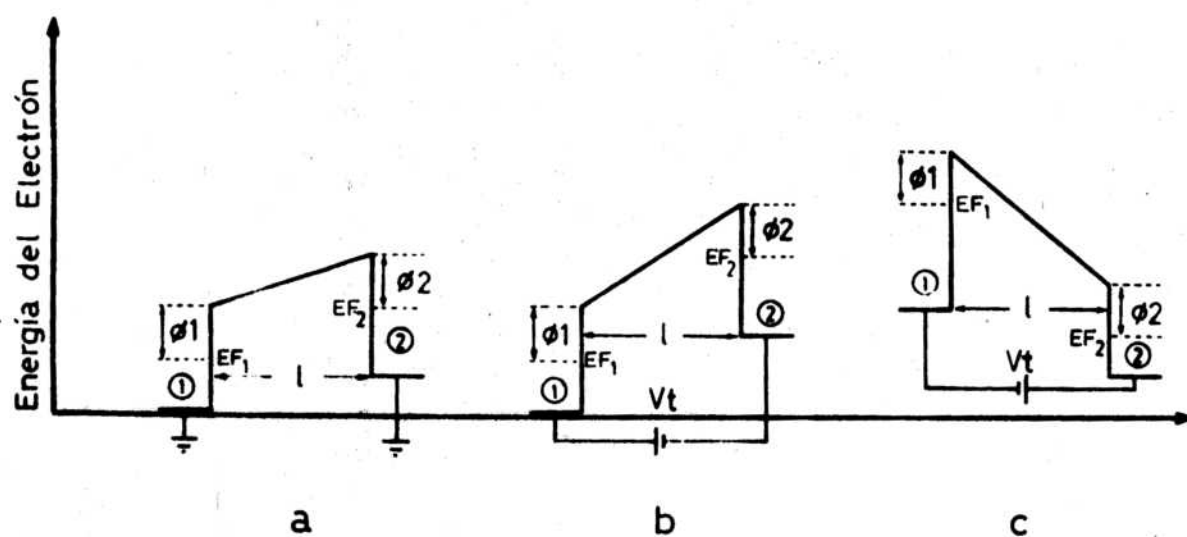


Fig. V.3.- Diagramas de energía para dos metales separados por una distancia l .
 ϕ_1 y ϕ_2 son las respectivas funciones trabajo.
 a) Ambos metales conectados a tierra
 b) Efectos de una polarización externa
 c) Situación inversa a la anterior

Consideremos primero el caso $E > V_0$. En la región I la función de onda $\psi_1(x)$ que descubre la probabilidad de encontrar la partícula en una zona de coordenada x está dada por

$$\psi_1(x) = A_1 \exp(ik_1x) + A'_1 \exp(-ik_1x)$$

siendo

$$k_1 = \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2}$$

$\hbar$ = constante de Planck/ 2π

m = masa de la partícula

El exponencial positivo describe el movimiento de la partícula en el sentido positivo del eje x , y el exponencial negativo el movimiento inverso (onda reflejada). Análogamente, para la región II es

$$\psi_2(x) = A_2 \exp(ik_2x) + A'_2 \exp(-ik_2x)$$

con

$$k_2 = \left(\frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2}\right)^{1/2}$$

En la región III la función de onda es

$$\psi_3(x) = A_3 \exp(ik_3x)$$

donde

$$k_3 = k_1$$

En esta región existe solamente una onda transmitida en el sentido de la coordenada x .

Planteando la continuidad de la función de onda y de su derivada en $x = 0$ y $x = \ell$ es posible calcular el coeficiente de reflexión dado por

$$R = \left(\frac{A'_1}{A_1} \right)^2 = \frac{(k_1^2 - k_2^2) \sinh^2(k_2 \ell)}{4 k_1^2 k_2^2 + (k_1^2 - k_2^2)^2 \sinh^2(k_2 \ell)}$$

Análogamente, siendo A_3 la amplitud de la onda ψ_3 que se desplaza en la región III, se puede encontrar la expresión del coeficiente de transmisión T de la barrera, dado por

$$T = \left(\frac{A_3}{A_1} \right)^2 = \frac{4 k_1^2 k_2^2}{4 k_1^2 k_2^2 + (k_1^2 - k_2^2) \sinh^2 k_2 \ell}$$

Esta última ecuación muestra que la transmisión T varía en forma periódica con ℓ , de acuerdo a los valores que tomen E y V_0 . Consideraremos ahora el caso $E < V_0$. Se denina la constante ω_2 dada por

$$\omega_2 = \left(\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2} \right)^{1/2}$$

resultando entonces

$$T = \left(\frac{A_3}{A_1} \right)^2 = \frac{4 k_1^2 \omega_2^2}{4 k_1^2 \omega_2^2 + (k_1^2 - \omega_2^2) \sinh^2 \omega_2 \ell}$$

Esta última expresión para el caso

$$\omega_2 \ell = \ell [2m(V_0 - E)/\hbar^2]^{1/2} \gg 1$$

que correspondería por ejemplo a

$$V_0 - E = 10 \text{ eV}$$

$$\ell = 10 \text{ \AA}$$

toma entonces la forma

$$T \approx 16 \frac{E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0}\right) \exp(-2\omega_2 \ell)$$

Esta última expresión muestra que, aunque la energía E de la partícula sea menor que V_0 , existe una probabilidad diferente de cero de atravesar la barrera, y éste es precisamente el llamado efecto túnel.

V.3.1. Corriente Asociada con el Efecto Túnel

El elemento sensor de un MET es un sistema de dos electrodos metálicos, uno de ellos un filamento agudo de tungsteno, y el otro la muestra. Cuando los electrodos se acerca hasta una separación ℓ y se conectan a tierra, sus niveles de Fermi se igualan, ver Fig. V.3.a. Si ahora se aplica un potencial V_t , el diagrama de energías se modifica, resultando una barrera de potencial similar a la de la Fig. V.2.b. a través de la cual se espera un comportamiento exponencial de la transmisión T con el potencial V .

La corriente túnel neta J que fluye por unidad de tiempo entre dos electrodos planos y una barrera de potencial cuadrada está dada por la expresión

$$J = J_0 [\phi \exp(-A\sqrt{\phi}) - (\phi + eV_t) \exp(-A\sqrt{\phi + eV_t})]$$

$$J_0 = \frac{e}{2\pi\hbar} \beta A \delta \ell \quad \beta \approx 1 \quad \phi = \frac{1}{\ell} \int_0^\ell \Phi(x) dx$$

donde ϕ es la altura media de la barrera. La expresión de la corriente túnel se puede simplificar según el rango de voltaje V_t aplicado a los electrodos, como se verá a continuación.

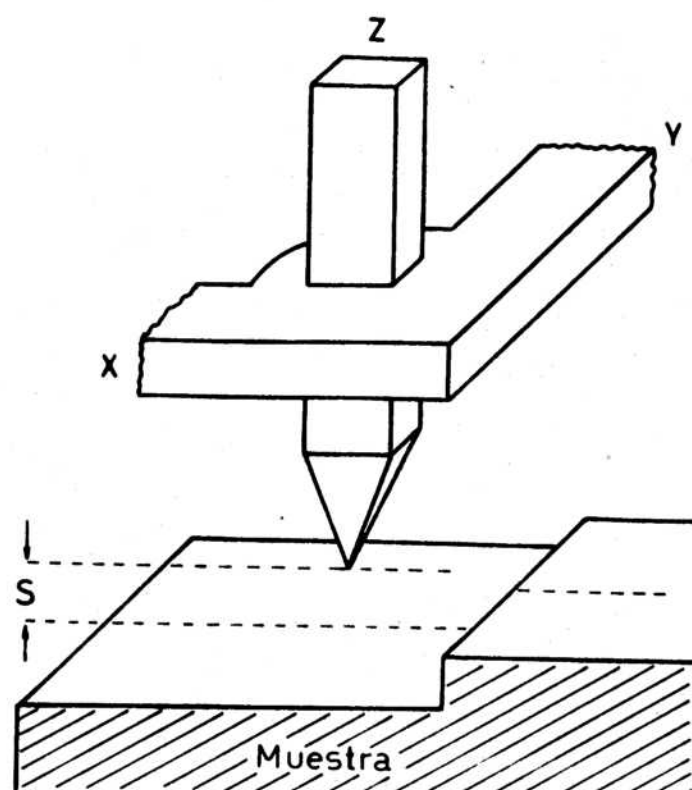


Fig. V.4.- Esquema de la relación entre la punta exploradora y la muestra en un microscopio de efecto túnel. La punta recorre la superficie conservando constante la distancia s . De esta manera es posible explorar la topografía superficial a escala atómica.

Bajos voltajes

$$eV_t \rightarrow 0 \text{ y adem\'as } \Phi \gg eV_t$$

Resulta as\'ı

$$J = J_0 eV_t \left[A \frac{\sqrt{\Phi}}{2} - 1 \right] \exp(-A\sqrt{\Phi})$$

y si adem\'as es

$$A \sqrt{\Phi} \gg 1$$

entonces

$$J = J_L \sqrt{\Phi} V_t \exp(-A\sqrt{\Phi})$$

$$J_L = \frac{\sqrt{2m}}{\delta_L} \frac{e}{h^2}$$

Por lo tanto, para tensiones bajas J depende linealmente de V_t . La resistividad t\'unel est\'a dada por

$$\rho_T = \frac{V_t}{J} = \frac{\exp A\sqrt{\Phi}}{J_L \sqrt{\Phi}}$$

Altos Voltajes

La corriente t\'unel del electrodo 2 al 1 no se establece, pues E_t est\'a debajo del l\'ımite de la banda de conducci\'on del metal 1, y por lo tanto s\'olo contribuyen a la corriente los electrones que atraviesan la barrera desde la banda de conducci\'on a la energ\'ıa de Fermi.

Entonces resulta

$$J = \frac{e\Phi}{h\delta l^2} \exp(-A\sqrt{\Phi})$$

que es la ecuación que da la corriente de emisión de campo de un electrodo metálico.

Para el caso de una barrera de potencial rectangular de altura ϕ_0 se puede demostrar que

$$J \approx \frac{e^3 V_t^2}{4h\phi_0 l^2} \exp \left(- \frac{c}{\phi_0^{3/2} V_t} \right)$$

donde

$$c = \frac{8\pi l \sqrt{2m}}{2.96 h e V_t} \phi_0^{3/2}$$

y la dependencia de J con V_t es exponencial, a diferencia de la dependencia lineal en el caso límite de bajos potenciales. Las ecuaciones anteriores muestran una fuerte dependencia de J con la distancia entre electrodos, y por lo tanto la sensibilidad de la MET con la topografía de la superficie de la muestra. Por cada cambio de una unidad en l , la corriente túnel varía aproximadamente en un orden de magnitud. Por ejemplo cuando l varía de 9 a 11 Å, la corriente J varía de 10^{-3} a 10^{-5} mA.

V.4. Descripción del Microscopio de Efecto Túnel

El microscopio de efecto túnel (MET) consta de la unidad túnel propiamente dicha, y los circuitos electrónicos de control. La unidad túnel a su vez está compuesta por

- 1) La punta de tungsteno, sujeta a tres cerámicos piezoeléctricos orientados a 90° entre sí, que permiten el movimiento de la punta en forma paralela y perpendicular a la superficie de la muestra, Fig. V.4.

2) La unidad LOUSE que desplaza la muestra hasta distancias del orden del milímetro, en saltos menores que 1 micrón.

3) El sistema de amortiguación de las vibraciones mecánicas.

Los cerámicos piezoeléctricos varían su longitud con la diferencia de potencial aplicado entre dos de sus caras. Si esta diferencia de potencial es positiva, los piezos se contraen, siendo su retracción, o estiramiento en el caso inverso, del orden de 10⁻⁶ A/Volt. Todo movimiento de los piezos se traduce en un desplazamiento de la punta de tungsteno.

La unidad louse es también un cerámico piezoeléctrico, pero es triangular con vértices truncados sostenidos por tres patas de acero inoxidable asentadas sobre tres placas circulares, apoyadas éstas sobre una placa de acero inoxidable, formando un condensador de placas paralelas. Una secuencia de potenciales aplicados a las patas o los piezos, hace desplazar la unidad louse según el programa elegido.

Para obtener una "imagen" de la superficie la punta de tungsteno y la muestra se separan una distancia fija l . Para ello es claro que deben eliminarse todas las vibraciones exteriores mediante montajes adecuados.

La electrónica del MET consta de una unidad de control compuesta por un amplificador logarítmico, un filtro y un integrador-derivador proporcional que mantiene constante la corriente túnel

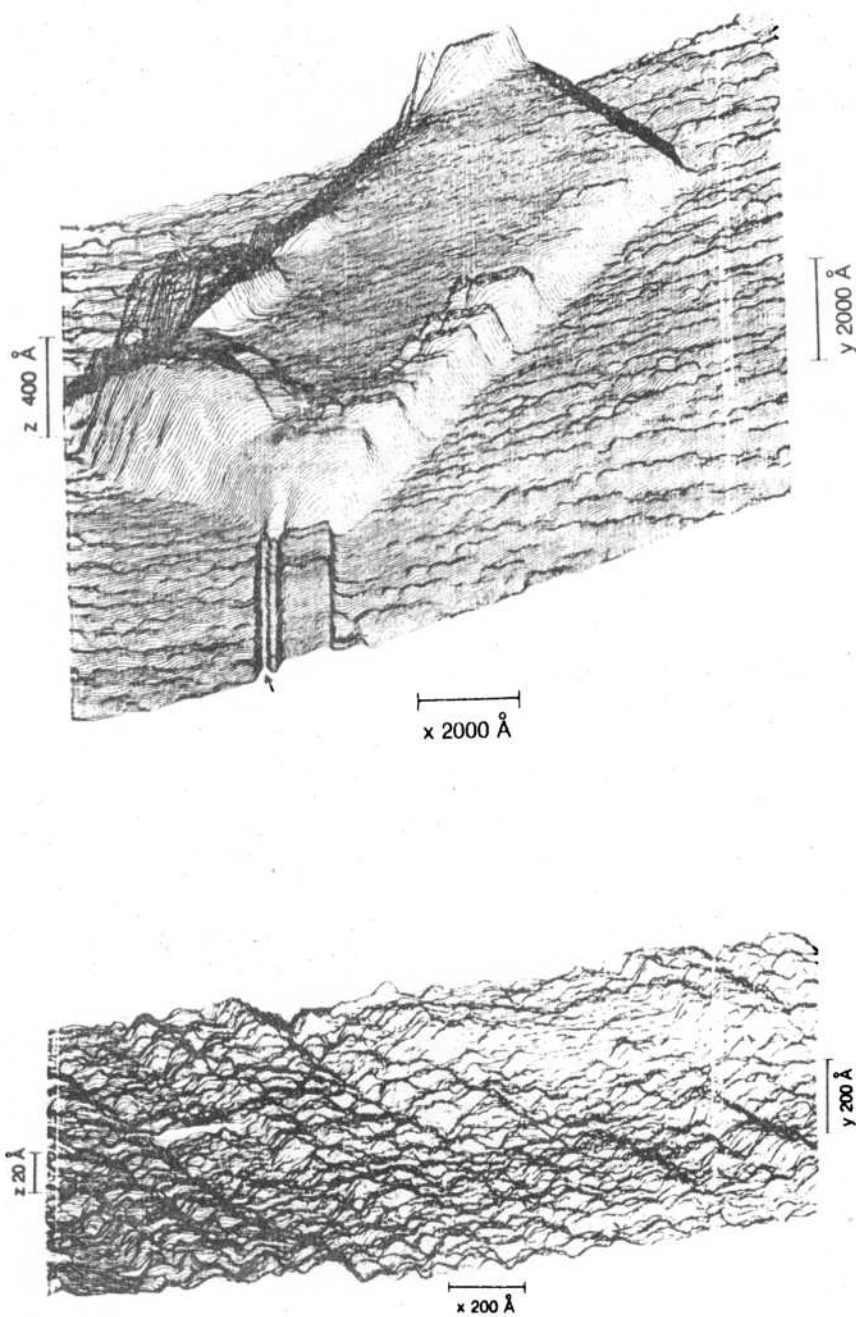


Fig. V.5.- a) Imagen obtenida con el Microscopio de Efecto Túnel (MET) de un sustrato de cristal natural de grafito, recubierto con una película de 25 Å de Pt.
b) Imagen ampliada de la anterior.

que llega de la muestra convertida en una señal de voltaje. La amplificación programada de la señal que sale de la unidad de control permite el movimiento en el eje z mediante contracciones y expansiones del piezo z. Esta señal entra a un registrador analógico y alimenta la computadora. A través de un convertidor analógico-digital la computadora se comunica con el sistema experimental. Se toman los datos, se realiza el correspondiente análisis y finalmente, mediante el procesamiento de la imagen, se puede obtener la imagen real filtrada de ruidos, y las curvas de nivel correspondientes.

V.5. Aplicaciones de la MET

La MET proporciona información sobre la topografía de toda clase de muestras sólidas, materiales conductores o semiconductores, tanto en atmósfera controlada como en vacío, y a cualquier temperatura. Para una resolución en la escala de los nm es necesario trabajar a baja temperatura y en ultra alto vacío. En todos los casos, el potencial aplicado entre la punta exploradora y la muestra es muy bajo, inferior a 1 V, y por lo tanto la MET se puede considerar como una técnica no destructiva de obtención de imágenes.

Las primeras experiencias de MET fueron las de observación de la topografía de sólidos cristalinos a escala atómica, particularmente monocristales de silicio, oro, platino, permitiendo la determinación de la concentración superficial de todo tipo de defectos, (Ver por ej. Fig. V.5.).

En realidad, la corriente túnel es debida al pasaje de electrones que ocupan estados de mayor energía potencial a estados de menor energía potencial a través de una barrera. Como la punta exploradora está conectada a la muestra a través del circuito externo, la punta y la muestra estarán en equilibrio al mismo potencial, a menos que se aplique una tensión de polarización entre ambas. Esta técnica de polarización es en realidad la manera más conveniente de imponer las condiciones para establecer una corriente constante de electrones. Cuando la muestra se polariza positivamente, su nivel de Fermi disminuye con respecto al de la punta exploradora y entonces los electrones de la punta dejan los estados ocupados y por efecto túnel ocupan los estados libres de la muestra. Lo opuesto sucede si la muestra se polariza negativamente. La magnitud de la corriente túnel depende fuertemente de la barrera de potencial así como de su ancho, y de la densidad local de estados ocupados y libres disponibles. Por ejemplo consideremos el caso simple de una muestra semiconductor y una punta exploradora metálica. Como no hay estados electrónicos en niveles de energía dentro del gap del semiconductor, solamente los electrones de la banda de conducción podrán pasar por efecto túnel hacia los estados no ocupados ($E \geq E_F$) de la punta, para pequeñas tensiones de polarización. Si esta tensión se hace más negativa la banda de valencia del semiconductor sube por encima del nivel de Fermi de la punta. Entonces el número de electrones disponible para pasar por efecto túnel aumenta considerablemente así como la corriente túnel.



BIBLIOGRAFIA

- [1] Metals Handbook, 9th Edition, Volumen 10, Materials Characterization, ASM, 1986.
- [2] G. Thomas and M.J. Goringe, Transmission Electron Microscopy of Materials, John Wiley and Sons, 1979.
- [3] D.B. Williams, Practical Analytical Electron Microscopy in Materials Science, Philips Electronic Instruments, Inc., Mahwah, N.J., 1984.
- [4]. Microscopía Electrónica de Láminas Delgadas, M. Ipohorski, Programa Multinacional de Metalurgia OEA-CNEA, PMM/A-203, Buenos Aires 1976, reimpresión 1988.
- [5] G. Cliff and G.W. Lorimer, Proceedings of the 5th European Congress on Electron Microscopy, The Institute of Physics, Bristol and London, 1972, p. 41.
- [6] J.A. Eades, Microdiffraction's Contribution to Microcharacterization, Ultramicroscopy 24 (1988) 143-154, North Holland.
- [7] J.C.H. Spence and R.W. Carpenter, Electron Microdiffraction in: Principles of Analytical Electron Microscopy, Eds. D.C. Joy, A.D. Romig and J.I. Goldstein (Plenum, New York, 1986), p.301-352.
- [8] J.C.H. Spence, Experimental High Resolution Electron Microscopy, Clarendon, Oxford, 1981.
- [9] S. Amelinckx, Chem. Scripta 14 (1978-79) 197.
- [10] S. Amelinckx, G. Van Tendeloo and J. Van Landuyt, High Resolution Studies of Order and Disorder in Alloys, Ultramicroscopy 18 (1985) 395-414.

- [11] G. Binning, H. Rohrer, *Helv. Phys. Lett.* 55, 726 (1982); *Surf. Sci.* 126, 236 (1983); *Scient. Amer.* 8.40, agosto 1985.
- [12] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, *Phys. Rev. Letters* 49 (1982) 57.
- [13] R.H. Fowler and L.W. Nordheim, *Proc. Roy Soc. (London)* A 119 (1928) 173.

APENDICE A

ESPECTROSCOPIA AUGER

Información

- Determinación de la composición de todos los elementos, excepto H y He, en zonas de hasta unos 30 Å de profundidad.
- Perfiles de composición en función de la profundidad.
- Análisis de películas delgadas.
- Análisis químico superficial con alta resolución en zonas ≥ 1000 Å.
- Análisis en bordes de grano y otras interfases.

Aplicaciones

- Análisis de contaminación superficial en materiales, y su influencia en la corrosión, desgaste, emisión de electrones secundarios, catálisis.
- Identificación de productos de reacciones químicas, por ejemplo en oxidación o corrosión.
- Evaluación de la composición en función de la profundidad, en toda clase de películas, recubrimientos, tratamientos superficiales y en microelectrónica.
- Análisis de la química de bordes de grano, segregación, precipitación intergranular, y su influencia en las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión.

Muestras

- Sólidos orgánicos, metales, cerámicos, con bajas tensiones de vapor ($< 10^{-8}$ Torr) a temperatura ambiente. Materiales de mayor tensión de vapor pueden estudiarse previo enfriamiento.

- Partículas de hasta 1 μm de diámetro pueden ser analizadas. El tamaño máximo de las muestras depende del instrumento.
- La superficie a analizar debe ser plana. Superficies rugosas pueden analizarse en pequeñas zonas ($\approx 1 \mu\text{m}$) o promediando zonas grandes (0,5 mm).
- Las muestras en general no requieren preparación previa. Debe evitarse todo resto de aceites, marcas, o elementos de alta tensión de vapor.

Limitaciones

- No se puede detectar H ni He.
- El análisis cuantitativo tiene una precisión de $\pm 30\%$ cuando se utilizan datos tabulados. Se puede alcanzar un $\pm 10\%$ utilizando patrones de composición próxima a la de la muestra.
- El haz electrónico incidente puede dañar muestras orgánicas o material biológico.
- Los efectos de carga eléctrica de muestras aislantes pueden limitar el análisis.
- Para la mayoría de los elementos, el límite de detección está comprendido entre 0.1 y 1 at%.

Los electrones Auger son producidos cuando una radiación incidente (fotones, electrones, iones, átomos) interactúa con un átomo dado, con una energía superior a la necesaria para remover un electrón de una capa interna (K, L, M, ...). Esta interacción deja al átomo en un estado excitado, con una vacancia electrónica en la capa correspondiente. Este estado es inestable, y el átomo pasa a un estado más estable mediante la emisión de un fotón X y un electrón denominado electrón Auger. Por ejemplo, cuando un fotón interactúa con un electrón de la capa K de un átomo, este electrón es emitido hacia el exterior. El átomo pasa a una configuración estable mediante la emisión de un fotón X de energía característica

$$(E_K - E_L)$$

También puede pasar a una configuración estable mediante la emisión de un electrón Auger de energía crítica

$$E_k = E_K - E_L - \phi$$

donde la función trabajo ϕ de la muestra, representa la energía cinética que perdió el electrón al escapar a través de la superficie de la muestra (energía de Fermi). Como la generación de un electrón Auger requiere la participación de tres electrones como mínimo, el análisis por espectroscopía Auger no puede detectar H o He.

La des-excitación por emisión de un fotón X es más probable en el caso de orbitales fuertemente ligados, mientras que la emisión de un electrón Auger es más probable en orbitales de baja energía. Como la mayoría de los átomos tiene varias capas y subcapas electrónicas

nicas, puede producirse la emisión de varios electrones. Las tablas de energías Auger para los distintos elementos, dan el listado de las energías con las cuales se emiten los electrones Auger para cada número atómico Z , así como las intensidades correspondientes.

La excitación de los átomos de la muestra puede realizarse mediante la incidencia de distinto tipo de partículas energéticas. Normalmente se utiliza un haz de electrones de energías comprendidas entre 1 y 30 kV. La facilidad de generar así como de focalizar y deflectar un haz de electrones, es una de las razones por las cuales su uso es muy generalizado. Además con esta excitación también se pueden obtener imágenes de electrones secundarios y localizar así fácilmente las zonas de interés. En la técnica XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) la excitación de los átomos se efectúa con un haz de rayos X, originándose un fotoelectrón y un electrón Auger. La emisión de un electrón Auger también puede producirse por iones energéticos, pero las intensidades emitidas son sólo apreciables para algunos elementos, como el aluminio, y en el rango de 0-100 eV del espectro.

APENDICE B

DIFRACCION DE ELECTRONES DE BAJA ENERGIA

Low Energy Electron Diffraction (LEED)

Aplicaciones

- Estudio de microestructura y cristalografía superficial
- Identificación de fases superficiales (adsorción, segregación)
- Análisis de procesos dinámicos superficiales (cinéticas de crecimiento, vibraciones térmicas)
- Determinación de posiciones atómicas superficiales con una precisión de $0.1 \text{ \AA}$
- Estudio de superficies de metales y semiconductores
- Análisis de reacciones químicas superficiales
- Influencia de la estructura superficial en procesos catalíticos
- Evolución de la estructura cristalina en el crecimiento epitáxico
- Determinación del tamaño de grano de películas delgadas orientadas

Muestras

- Metales y semiconductores sólidos, en algunos casos aisladores. Monocristales o películas delgadas orientadas. En algunos casos se pueden analizar muestras policristalinas de tamaño de grano grande.
- Dimensiones de la muestra, entre 1 mm^2 y 25 cm^2
- Las muestras deber ser cuidadosamente preparadas. Los posibles contaminantes superficiales deben removerse mediante recocidos

en vacío, recocidos en atmósferas oxidantes o reductoras para limpiar químicamente la superficie a analizar, limpieza iónica o recocido "in situ". Algunas muestras pueden ser clivadas según determinados planos cristalográficos "in situ", y en este caso no es necesaria ninguna limpieza adicional.

Limitaciones

- Las muestras deben ser eléctricamente conductoras
- Es necesario un alto vacío
- La determinación del tamaño de regiones ordenadas (granos, islas, terrazas) está limitada a valores menores que unos 5000 Å
- La preparación de la superficie a analizar es en general dificultosa

Las técnicas de difracción de electrones de baja energía (LEED) permiten determinar la cristalografía de superficies o de capas superficiales adsorbidas sobre superficies. La energía de los electrones incidentes está normalmente comprendida entre 30 y 500 volts. Dada la baja penetración de un haz electrónico de estas energías, estas técnicas permiten obtener información sobre las primeras capas atómicas de la muestra.

El haz electrónico de baja energía es entonces difractado por la superficie, debido al ordenamiento periódico de los átomos. Este ordenamiento puede visualizarse como una disposición de filas atómicas paralelas entre sí, de manera análoga a las líneas de una red de difracción óptica. Entonces, en la técnica LEED, la difracción se produce por filas de átomos, así como en rayos X la difracción se produce por planos atómicos. Los distintos haces electrónicos difractados se originan en la superficie de la muestra, y los ángulos de difracción corresponden a las direcciones en las cuales es positiva la interferencia de las ondas originadas por las distintas filas atómicas. Este diagrama de difracción, así como el registro de las respectivas intensidades, proporciona información sobre la posición de los átomos en la superficie, y los posibles defectos en su ordenamiento periódico. De esta manera, las técnicas LEED permiten determinar la existencia de fases depositadas sobre una superficie, así como la determinación de su estructura y el posible ordenamiento de la misma.

Las técnicas LEED son las más conocidas y utilizadas para determinaciones cristalográficas superficiales, pero existen otras

técnicas de difracción para análisis de superficies. Por ejemplo la Difracción de Electrones de Alta Energía, Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED) se utiliza para estudiar el crecimiento de películas epitáxicas. También, en ciertas condiciones, la difracción de Rayos X puede utilizarse para estudiar la cristalografía superficial.