

IT - 38/95



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN

COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

M. IPOHORSKI

"MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO"

Miguel Ipohorski

Egresado del Instituto de Física "José A. Balseiro".
Desde Marzo de 1964 pertenece al grupo de Investigadores de la Comisión Nacional de Energía Atómica, Gerencia de Desarrollo, Departamento de Materiales.
Miembro del Editorial Board de la Revista "Biocell", y del Advisory Editorial Board de la Revista "Ultramicroscopy".
Actividades: Microscopía Electrónica de Transmisión y Barrido, Microanálisis Dispersivo en Energía, Fractografía, Materiales Compuestos de Matriz Metálica, Recubrimientos, Análisis de Fallas.

Este curso forma parte de los requerimientos para obtener el grado académico de **"Magister en Ciencia Y Tecnología de Materiales"** aprobado con nivel nacional por el Ministerio de Cultura y Educación de la Nación en su Resolución N° 3314 del 16 de Diciembre de 1994.

Está organizado en el **Instituto de Tecnología**, creado el 16 de Noviembre de 1993 a través de un convenio entre la **Comisión Nacional de Energía Atómica** y la **Universidad Nacional de General San Martín**.

AGRADECIMIENTOS

Se desea expresar el reconocimiento a las siguientes personas e instituciones por la colaboración prestada :

- Al Programa Multinacional de Materiales OEA-CNEA, Proyecto Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico OEA, por su apoyo y la financiación del presente trabajo.
- Al Dr.J.R.Galvele, Director del Instituto de Tecnología UNGSM-CNEA.
- A la Dra.Alicia Sarce, Directora de la Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales del Instituto de Tecnología UNGSM-CNEA.
- Al Lic.Luis A.Quesada, Secretario Académico del Instituto de Tecnología UNGSM-CNEA.
- A las Sras.Lidia Montes de Novoa y Elida Rodríguez, a la Srta.Edith R.Laiker, y al Sr.Julio Paz, de la Secretaría del Instituto de Tecnología UNGSM-CNEA.
- Al Dr.Raúl A.Versaci y a la Dra.Irene A.Maier por las micrografías aportadas para el presente trabajo.
- Al Sr.Néstor J.Marcone por toda su asistencia técnica y colaboración.
- A las Sras.I.Susana Losada y Fabiana E.Bottini por la obtención de las micrografías y la operación del microscopio electrónico.
- A la Srta.Mónica N.Barrientos.
- Al Sr.P.N.Nieto por todo el trabajo fotográfico.

MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

INDICE

I - INTRODUCCION

II - DESCRIPCION DE UN MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO

II.1 - Filamento - Haz Electrónico

II.2 - Detectores

II.3 - Visualización

II.4 - Lentes Magnéticas - Sistemas de Barrido

II.5 - Poder de Resolución del Microscopio de Barrido

II.5.1 - Diámetro del Haz Incidente

II.5.2 - Efecto de la Interacción del Haz con la Muestra

II.5.3 - Efecto de las Fluctuaciones Estadísticas

II.6 - Magnificación - Número de Líneas

III - INTERPRETACION DE LAS IMAGENES

III.1 - Modo Emisivo y Modo Reflectivo - Electrones Secundarios y Electrones Retrodifundidos

III.1.1 - Energía de los Electrones Secundarios y Retrodifundidos

III.1.2 - Distribución Angular de la Emisión Secundaria y Reflejada

III.1.3 - Influencia de la Topografía Superficial - Analogía Óptica

III.2 - Imágenes de Composición y Topografía

III.3 - Campos Magnéticos y Eléctricos

III.4 - Contraste por Voltaje

III.5 - Conductividad Inducida

III.6 - Corriente Absorbida

III.7 - Rayos X Característicos - Electrones AUGER

III.8 - Catodoluminiscencia

III.9 - Microscopía Electrónica de Barrido por Transmisión

III.10 - El Microscopio de Campo Iónico

III.11 - El Microscopio Ambiental (ESEM)

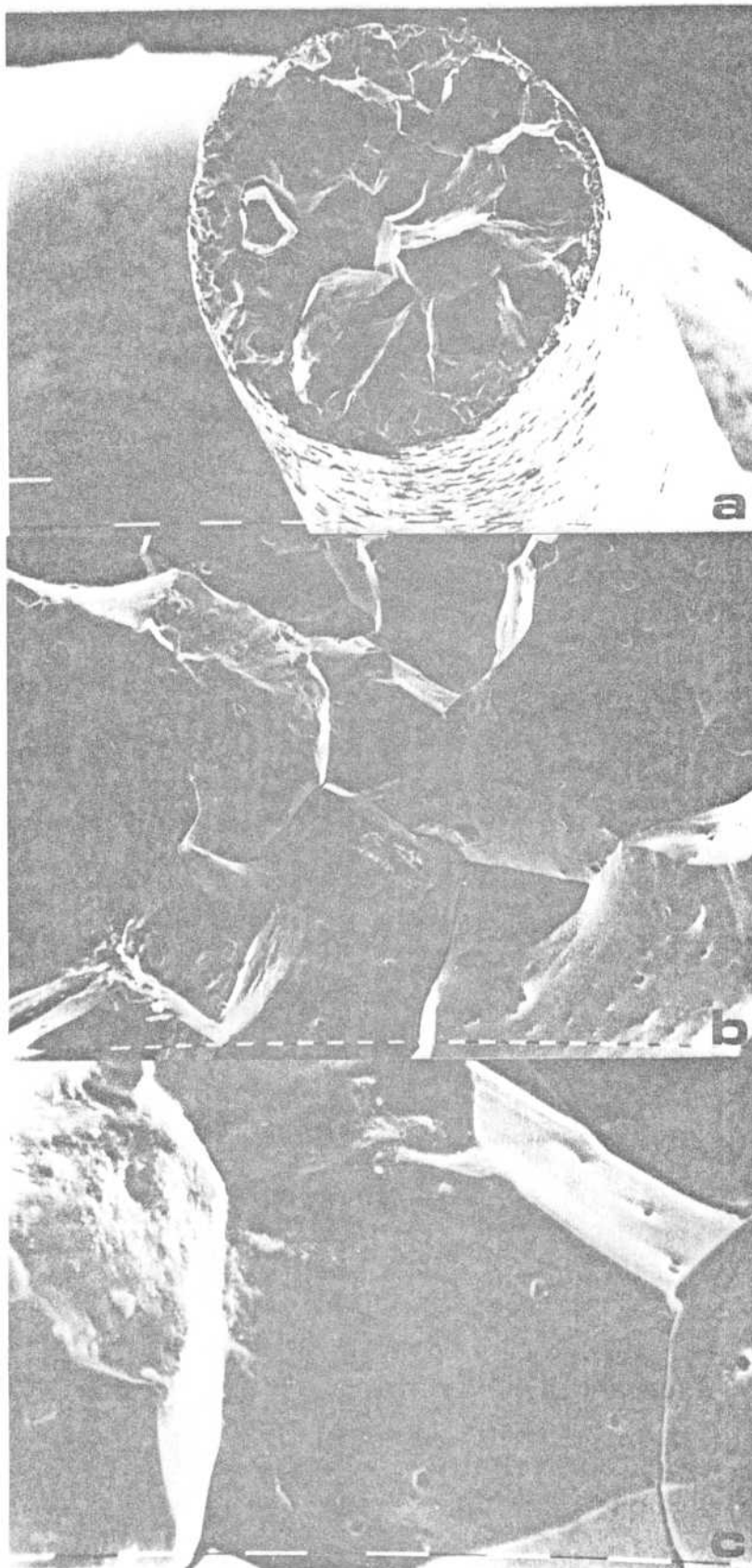


Fig.I.1 - Micrograffas obtenidas en el Microscopio Electrónico de Barrido Philips PSEM 500, correspondientes a una muestra de Ag-5%Au traccionada en KI 1M. a) M : 60x. b) M : 200x. c) M : 1000x. Atención : Irene A.Maier.

I - INTRODUCCION

El Microscopio Electrónico de Barrido (Scanning Electron Microscope SEM) es un instrumento desarrollado hace tres décadas, que permite la observación y el análisis de toda clase de superficies. Las imágenes se obtienen mediante un sistema óptico electrónico, Fig.I.2, constituido por los siguientes módulos :

- Una columna óptico-electrónica generadora de un haz de electrones finamente colimados que inciden sobre la superficie de la muestra analizada
- Un sistema de doble deflexión del haz electrónico
- Un sistema de detección de las señales originadas en la superficie de la muestra
- Un sistema electrónico de amplificación de estas señales
- Un sistema de visualización final de las imágenes (Tubo de Rayos Catódicos)

Las bobinas del sistema de deflexión desplazan el haz de electrones sobre la muestra de manera de explorar una región seleccionada de su superficie (Cuadro o Raster). Este barrido horizontal y vertical es similar al de una pantalla de televisión, como se esquematiza en la Fig.I.3. Las mismas señales que se aplican a las bobinas deflectoras se utilizan para desplazar el haz del tubo de rayos catódicos. De esta manera existe una correspondencia punto a punto entre la superficie de la muestra barrida por el haz de electrones y la pantalla fluorescente del tubo de visualización.

Por otro lado es un fenómeno bien conocido que todo punto de la superficie de una muestra alcanzado por un haz de electrones de alta energía (20 - 30 Kv) da origen a un conjunto de señales, Fig.I.4, que pueden ser detectadas independientemente, convertidas en pulsos electrónicos y luego amplificadas convenientemente.

Si con alguna de estas señales amplificadas se modula la intensidad del haz del tubo de rayos catódicos, se tendrá en la pantalla un registro visual de las variaciones de la señal elegida, para los puntos de la muestra que son barridos por el haz electrónico. Las zonas claras y oscuras sobre esta pantalla constituyen así la imagen que proporciona el microscopio electrónico de barrido. Cada una de las imágenes correspondientes a la diferentes señales lleva algún tipo de información sobre la superficie y la estructura de la muestra analizada, ver más adelante Capítulo III.

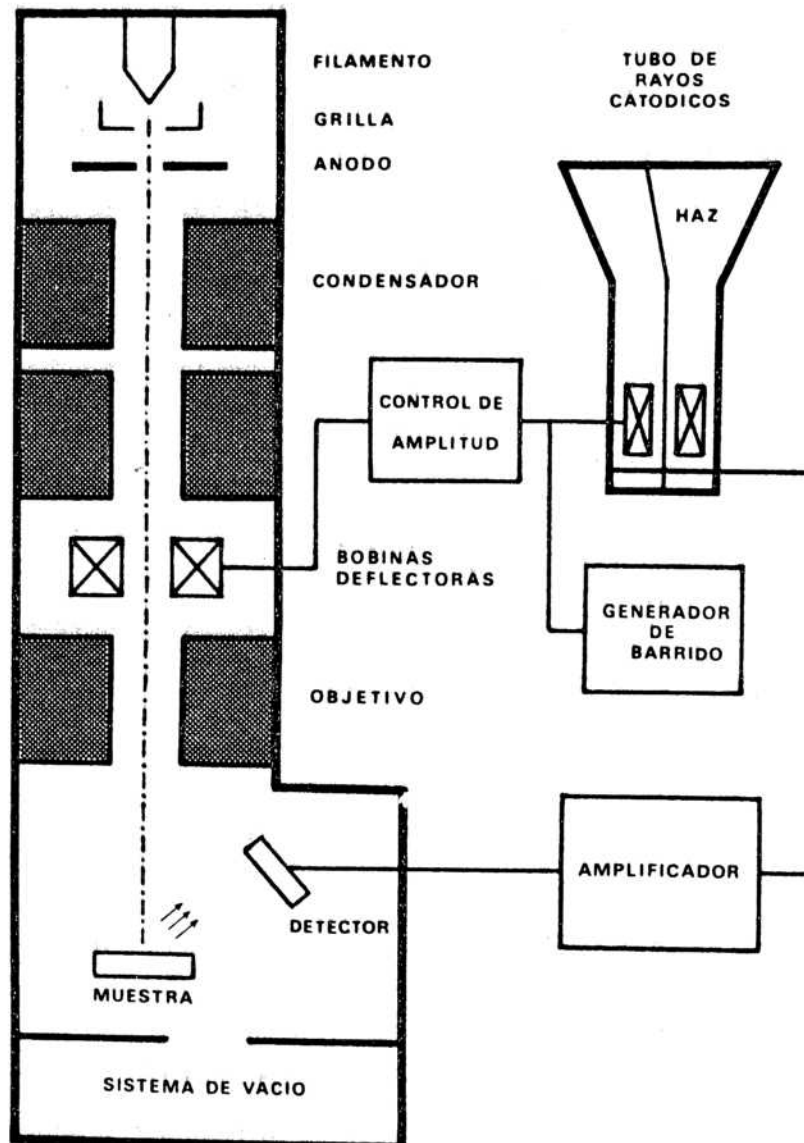


Fig.1.2 - Esquema de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido. El instrumento está compuesto por una columna óptico-electrónica, un sistema de doble deflexión del haz de electrones, un detector de la señales originadas en la muestra, un amplificador electrónico, y un tubo externo de rayos catódicos para la visualización final de las imágenes.

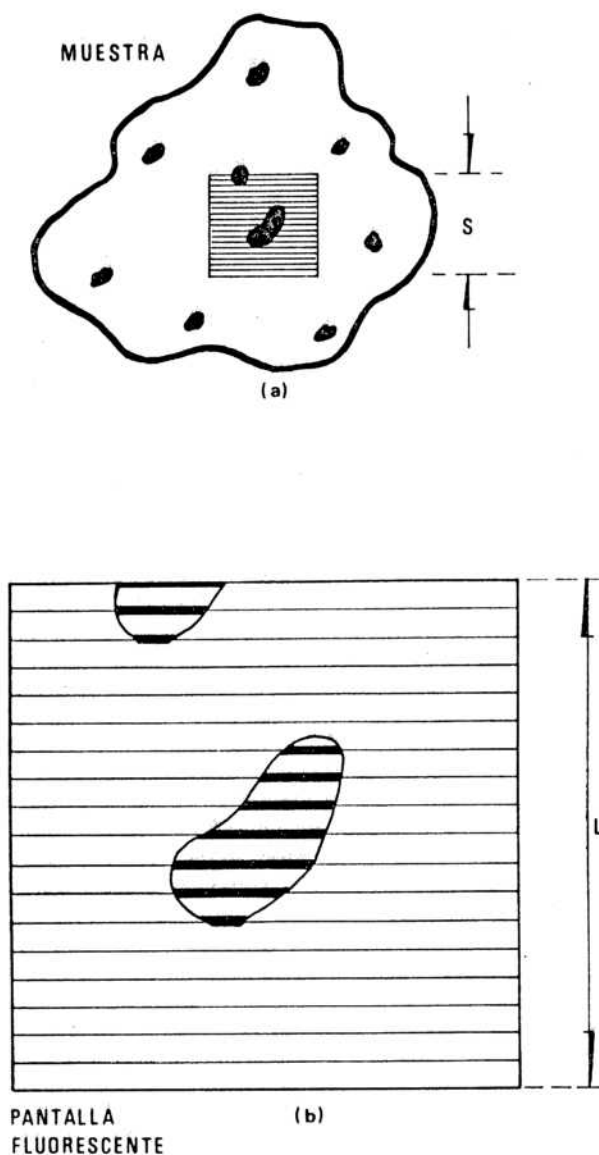


Fig.I.3 - Esquema de formación de imágenes en un microscopio electrónico de barrido.

a) El haz de electrones explora una región elegida de la superficie de la muestra mediante un barrido horizontal y vertical.

b) En la pantalla del tubo de rayos catódicos se visualizan las variaciones de la emisión de electrones secundarios por los distintos puntos de la muestra. Las zonas claras y oscuras dan sensaciones de relieve (elevaciones y depresiones) que corresponden a la topografía de la superficie analizada.

En el modo de operación más utilizado, denominado "emisivo", la señal que se detecta corresponde a los electrones secundarios emitidos por la superficie de la muestra. La imagen en el tubo de rayos catódicos resalta en este caso los puntos de la muestra caracterizados por una alta emisión secundaria, es decir

Puntos Brillantes $\equiv$ Alta Emisión de Electrones

Las variaciones de intensidad sobre la pantalla sugieren al observador sensaciones de relieve (elevaciones y depresiones) que corresponden a la topografía de la superficie analizada, ver p.ej. la Fig.1.5. Las imágenes son entonces semejantes a las que se obtendrían en un microscopio óptico iluminando la muestra con una luz lateral.

Otro modo de operación del microscopio electrónico de barrido se basa en la radiación X característica correspondiente a alguno de los elementos químicos presentes en la muestra. Si se detectan estas señales, entonces en la pantalla de observación se obtienen los llamados Mapas de Rayos X (X-Ray Mapping), que visualizan las zonas de la muestra donde se encuentra el elemento químico elegido.

En la Fig.1.4 se detallan las señales que se originan cuando un haz de electrones de alta energía (20 - 30 Kv) incide sobre la superficie de una muestra. Cada una de estas señales puede ser detectada separadamente y visualizada sobre la pantalla de observación. En la Tabla 1.1 se describen los distintos "modos" en los cuales puede operar un microscopio electrónico de barrido, la información estructural que proporcionan cada tipo de imagen, así como la resolución máxima de cada uno de ellos.

La facilidad de interpretación de las imágenes, particularmente en el modo emisivo, ha sido uno de los factores de la rápida extensión de la microscopía electrónica de barrido al estudio de toda clase de superficies, tanto lisas como irregulares, correspondientes a muestras biológicas o a materiales de todo tipo. Además de la gran mejora en la resolución espacial, unos 100 Å en el modo emisivo, otra de las características favorables de un instrumento de barrido es la facilidad de preparación de las muestras, que normalmente se reduce a una metalización de su superficie con oro.

La profundidad de foco es también mayor que en el caso óptico, pudiéndose obtener imágenes "en foco" de todos los puntos de una superficie irregular, como una superficie de fractura, ver Fig.1.5. Por último, entre todas las ventajas de un microscopio electrónico de barrido, debe mencionarse el extenso rango de los aumentos posibles (12 a 50000x) y la facilidad de pasaje de un aumento a otro.

TABLA I.1

MODOS DE OPERACION DEL MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO

MODO	SEÑAL DETECTADA	INFORMACION	RESOLUCION
EMISIVO	Electrones Secundarios	Topografía Voltaje Campos Eléctr. y Magnéticos	100 Å 1000 Å 1 μm
REFLECTIVO	Electrones Retrodif.	Composición Topografía	1000 Å
CATODO LUMINISC.	Fotones	Composición	1000 Å
ABSORCION	Corriente Absorbida	Topografía	1 μm
CONDUCTIVO	Corriente Inducida	Conductividad Inducida	1000 Å
RAYOS X	Rayos X Caracter.	Composición	1 μm
TRANSMISION	Electrones Transmitidos	Cristalogr. de la Muestra	10 Å
AUGER	Electrones	Composición	1 μm

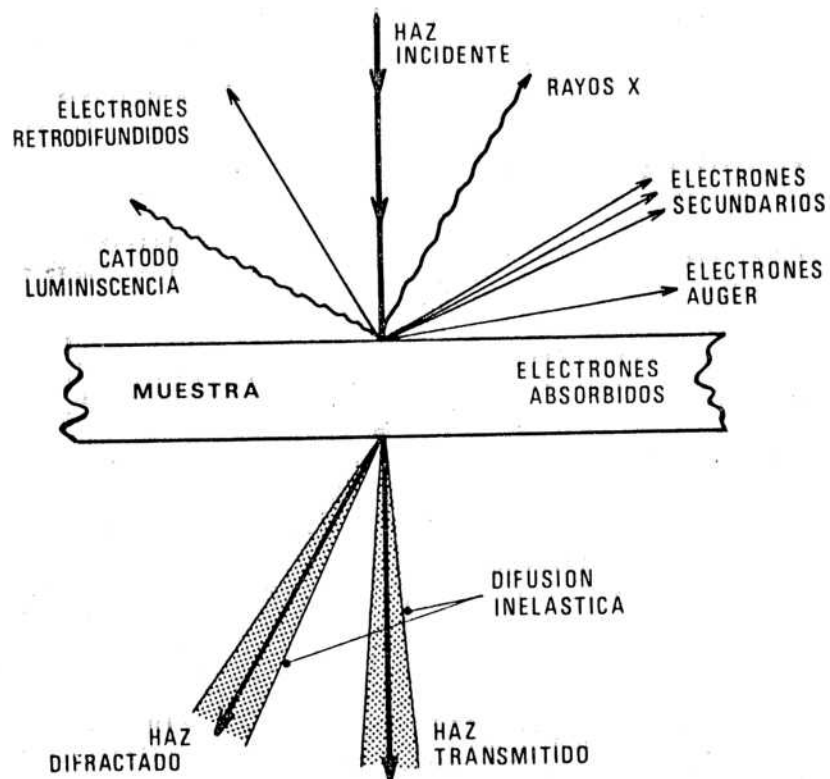


Fig.I.4 - Señales que se originan en la superficie de una muestra como resultado de la interacción con un haz de electrones de alta energía (≈ 25 Kv).

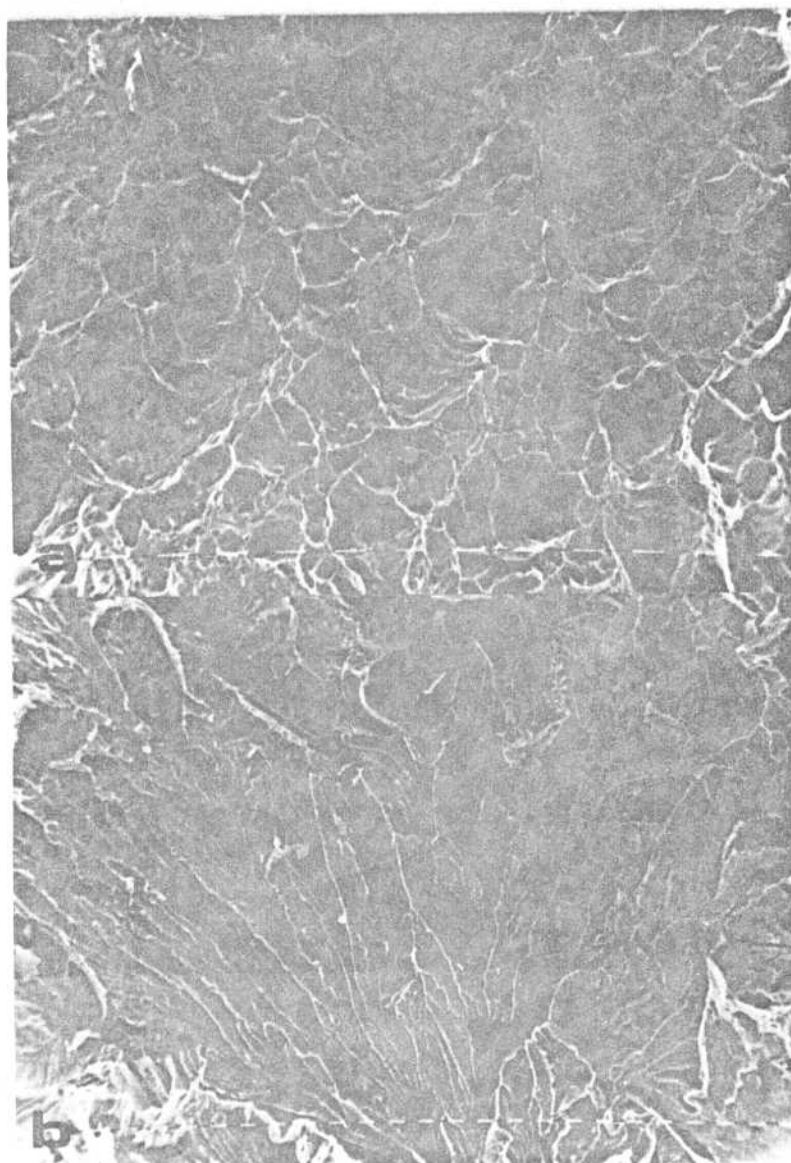


Fig.1.5 - Micrografías obtenidas en el Microscopio Electrónico de Barrido, Modo Emisivo, en las cuales se observa la topografía de las muestras.

- a) Superficie de Fractura Dúctil. Escala : $10\ \mu$
- b) Superficie de Fractura Frágil. Escala ; $10\ \mu$

II - DESCRIPCION DE UN MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO

En este capítulo se describen brevemente los elementos básicos que componen un microscopio electrónico de barrido, así como los principios en los cuales se basa su funcionamiento. El conocimiento de estos principios es necesario para poder ajustar las condiciones de observación en cada caso en particular, así como analizar luego la información obtenida.

El instrumento está compuesto por una columna de vacío ($\approx 10^{-5}$ Torr) dentro de la cual se ubica el filamento emisor de electrones, las lentes magnéticas, las bobinas deflectoras, la muestra, y los detectores para las distintas señales. Los sistemas de amplificación, pantallas de visualización, circuitos electrónicos y cámaras fotográficas están situados en consolas exteriores.

II.1 - Filamento - Haz Electrónico

En la Fig.II.1 se muestra esquemáticamente la fuente de electrones más utilizada hasta el presente, denominada cañón electrónico de tipo triodo. Consiste en un filamento muy delgado de tungsteno, que actúa como cátodo, calentado al rojo blanco por una corriente eléctrica. El ánodo es una pieza con una apertura por la cual emerge el haz de electrones acelerados. La alta tensión se aplica entre el filamento y este ánodo. Existe además un electrodo adicional de control, llamado Cilindro de Wehnelt, polarizado negativamente respecto del filamento.

Los electrones se emiten por efecto termiónico desde el filamento caliente (cátodo) y son acelerados por la alta tensión aplicada al ánodo. Por efecto del campo eléctrico producido por el cilindro de Wehnelt, son focalizados en un punto de entrecruzamiento (cross-over) situado en un punto ubicado entre el cilindro y el ánodo, ver Fig.II.1. Todos los electrones emitidos por las zonas calientes del filamento pasan por este punto, que constituye la fuente emisora efectiva para todo el sistema óptico electrónico.

La eficiencia del cañón electrónico, que determina también en gran parte la del todo el instrumento, está dada por el brillo B de la fuente de electrones. El brillo se define como la densidad de corriente emitida por unidad de ángulo sólido

$$B = \frac{i_c}{\pi \beta^2}$$

(II.1)

donde i_c es la densidad de corriente en el punto de entrecruzamiento, y β es el

ángulo de semiapertura, ver Fig.II.1. Por otro lado, si J es la corriente total del haz en el punto de entrecruzamiento, de diámetro d , y suponiendo una densidad de corriente uniforme, entonces

$$J = \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 i_c = \frac{\pi^2 d^2}{4} \beta^2 B \quad (II.2)$$

El brillo B tiene un valor máximo dado por la fórmula de Langmuir, que da el valor máximo de la densidad electrónica i_c máx que puede ser focalizada en una zona de entrecruzamiento

$$(i_c)_{\max} = i_o \frac{e V \beta^2}{k T_o} \quad (II.3)$$

donde i_o es la máxima densidad de corriente que puede ser emitida por el filamento, T_o la temperatura absoluta del mismo, V la tensión de aceleración del haz, e la carga del electrón, y k la constante de Boltzmann. Reemplazando (II.3) en (II.1) se obtiene finalmente la expresión del máximo brillo de una fuente electrónica

$$B_{\max} = i_o \frac{e V}{\pi k T_o} \quad (II.4)$$

Se puede ver en esta última expresión que el brillo depende de la naturaleza del filamento. Para filamentos de tungsteno caliente, los valores típicos de los parámetros que intervienen en (II.4) son

$$T_o = 2700 \text{ K} \quad i_o = 2 \times 10^4 \text{ A m}^{-2} \quad V = 100 \text{ kV}$$

y entonces resulta un brillo máximo

$$B \approx 10^9 \text{ A m}^{-2} \text{ esterad}^{-1}$$

Para mejorar el brillo máximo obtenible es necesario modificar la naturaleza del cátodo emisor. La búsqueda de fuentes que pudieran emitir mayor cantidad

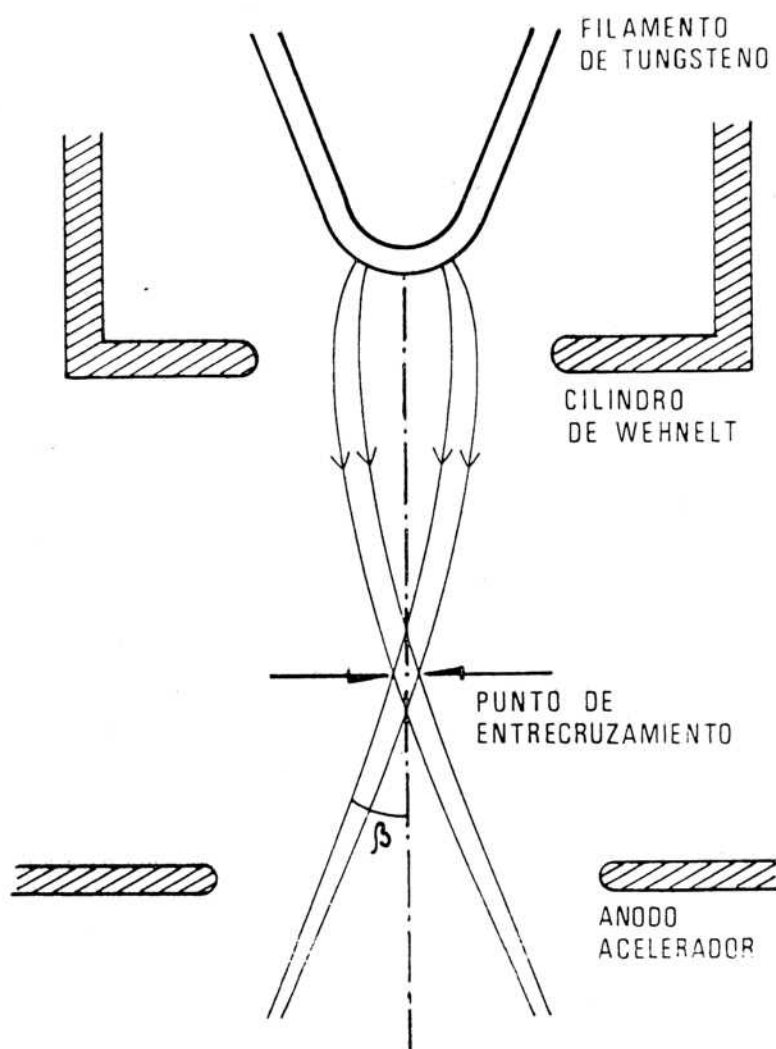


Fig.II.1 - Esquema de una Fuente de Electrones tipo triodo. Consta de un filamento caliente, un electrodo de control denominado cilindro de Wehnelt, y un ánodo acelerador.

de electrones por unidad de superficie condujo al desarrollo del cátodo de Hexaboruro de Lantano (LaB_6). Dado que este material no es trefilable, es necesario recurrir a técnicas de calentamiento indirecto, y para la operación estable del cátodo se necesita un vacío del orden de 10^{-6} Torr. De esta manera se pueden obtener fuentes con brillos del orden de

$$B \approx 10^{10} \text{ A m}^{-2} \text{ esterad}^{-1}$$

El Cátodo Frío, o de Emisión de Campo, constituye el último avance en la construcción de fuentes electrónicas intensas. Aunque era bien conocido el fenómeno de emisión de electrones bajo la acción de un fuerte campo eléctrico, recién en 1970 se aplicó a la fuente emisora de un microscopio electrónico. El cátodo frío es una punta muy aguda de tungsteno, radio de curvatura $\approx 600\text{-}2000 \text{ \AA}$, próxima a un ánodo polarizado positivamente. El campo eléctrico resultante, de unos 10^7 volt/cm , es suficiente para arrancar electrones de la punta aguda. Los brillos que se pueden obtener con este tipo de cañón electrónico son unas 50 veces mayores que los obtenibles con un cátodo de emisión termoiónica.

II.2 - Detectores

En la Fig.II.2 (a) se muestra el esquema de un detector de electrones secundarios y retrodifundidos del tipo de Everhart & Thornley.

En este tipo de componente, para detectar los electrones secundarios (baja energía) la grilla se polariza positivamente a unos 250 volts. Los electrones secundarios emitidos por la muestra son acelerados hacia el detector por el campo eléctrico resultante, y nuevamente acelerados por un potencial más elevado (10 kV) hacia el cristal centellador. Se origina aquí un pulso luminoso (fotón) por cada electrón incidente. Cada uno de estos fotones pasa por una guía de luz hacia el fotomultiplicador. La cascada de fotones resultante es convertida en un pulso eléctrico por el detector final, y este pulso se amplifica por medio del sistema electrónico subsiguiente.

Para detectar electrones retrodifundidos (alta energía) se utiliza el mismo dispositivo, pero llevando a cero el potencial de la grilla, de manera que solo los electrones retrodifundidos puedan llegar al cristal centellador.

La detección de la catodo-luminiscencia (luz) se realiza suprimiendo el cristal centellador y la guía de luz. La radiación visible originada por el fenómeno de catodoluminiscencia incide así directamente sobre el fotomultiplicador. Se suele mejorar la eficiencia de este sistema con lentes o espejos adecuados.

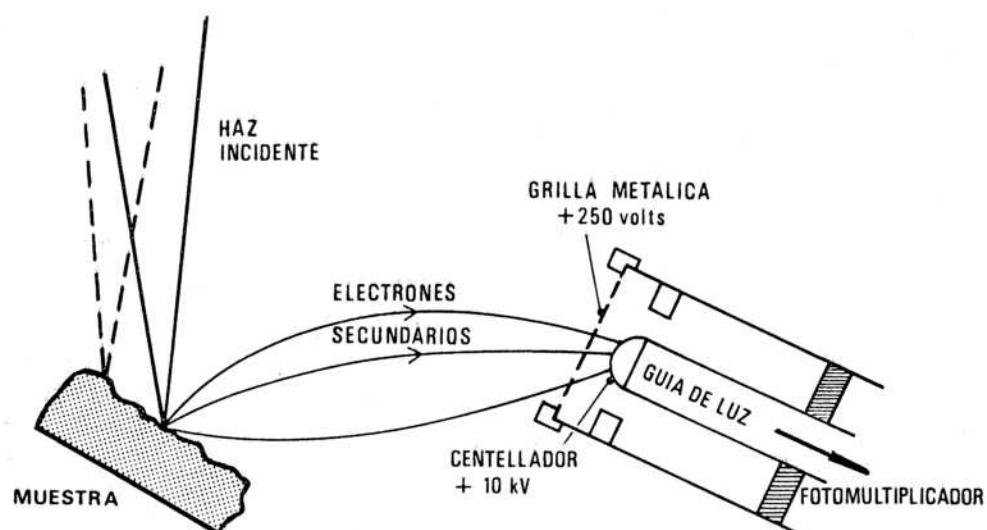


Fig.II.2 (a) - Esquema de un Detector de Electrones Secundarios Tipo Everhart & Thornley. Los electrones son acelerados por la grilla hacia el cristal centellador. Se originá así un pulso luminoso que pasa por una guía de luz hacia el fotomultiplicador. La cascada de fotones resultante es convertida en un pulso eléctrico por el detector final. Este pulso es amplificado por el sistema electrónico.

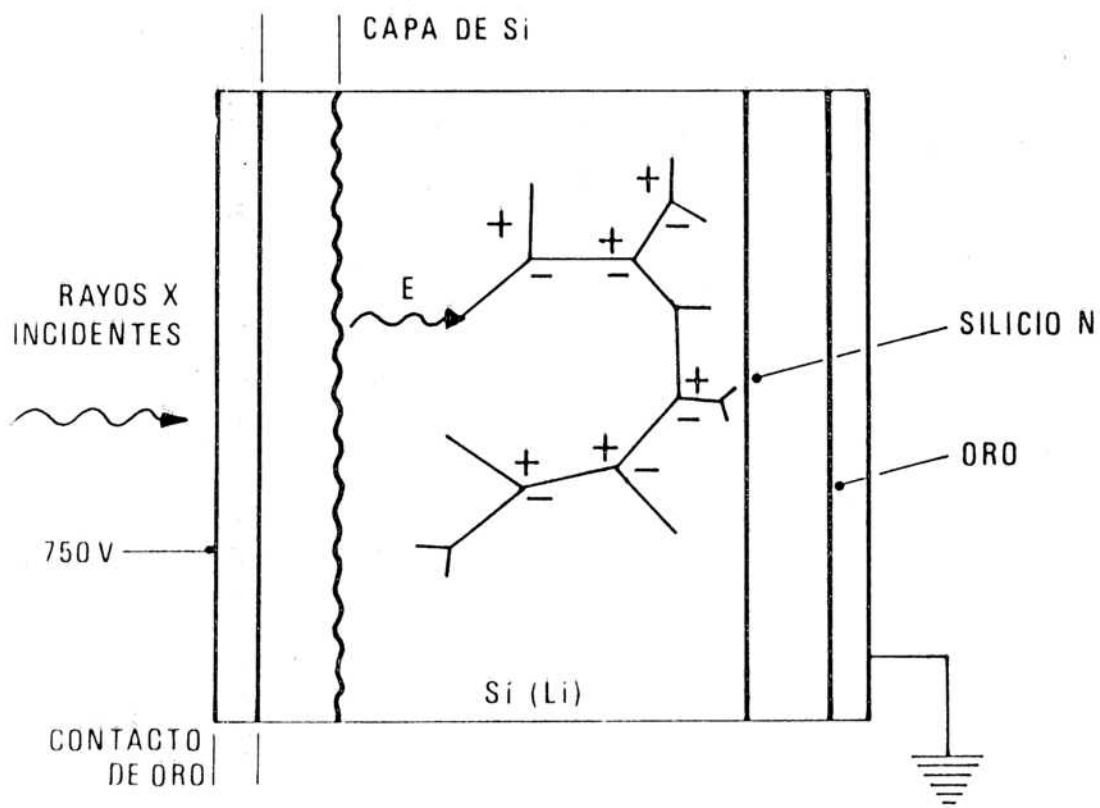


Fig.II.2 (b) - Esquema de un Detector de Si(Li) para la detección de Rayos X característicos. El pulso resultante es proporcional a la energía del fotón X incidente.

Aunque este tipo de detector es muy versátil, actualmente se tiende a utilizar detectores de estado sólido. Los electrones incidentes producen pares electrón-agujero en el cristal detector, que originan así pulsos eléctricos que pueden ser luego amplificados.

En la Fig.II.2 (b) se muestra en forma esquemática un detector de Si(Li) para Rayos X como el que se utiliza actualmente en los espectrómetros dispersivos en energía tipo EDAX, ver más adelante Capítulo IV. Este detector es una lámina de Si tratada cuidadosamente con Li, de manera que en su estructura no existen trampas de electrones. Los Rayos X que inciden sobre el detector liberan su energía creando electrones por ionización de los átomos de Si. Como cada proceso de ionización involucra 3.8 eV de energía, el resultado final del proceso de interacción es un número **N** de átomos ionizados, y por lo tanto **N** electrones libres, igual a

$$N = \frac{E(\text{eV})}{3.8}$$

donde **E** es la energía del fotón X incidente. La carga eléctrica inducida es por lo tanto proporcional a la energía de los rayos X característicos de cada elemento. Todos los electrones libres se colectan en un tiempo del orden del microsegundo por una tensión aplicada al detector, del orden de los 750 Volts, y se integran por medio de un preamplificador a transistor de efecto de campo. La salida dada por este preamplificador es una serie de pulsos, siendo la altura de cada pulso proporcional a la energía del fotón X incidente. Tanto la lámina de Si como el transistor de efecto de campo se enfrían a temperatura de N₂ líquido para reducir el ruido de las señales. Los pulsos son amplificados nuevamente y son registrados en un analizador multicanal.

II.3 - Visualización

Un microscopio electrónico de barrido tiene como mínimo dos tubos de rayos catódicos para la visualización de las imágenes. Uno es de larga persistencia de imagen para la observación, focalización y corrección de astigmatismo. El otro tubo, de baja persistencia, se utiliza para el registro de la imagen en una placa fotográfica.

Los sistemas electrónicos permiten distintas variantes de visualización que facilitan la interpretación de las imágenes obtenidas en el microscopio. Por ejemplo, es posible barrer solamente una línea sobre la muestra y observar en un osciloscopio auxiliar el registro de la intensidad sobre la misma.



Fig.II.3 - Modos de Visualización : Imágenes Z, Imágenes Y.

a) En las Imágenes Z la intensidad del haz del tubo de rayos catódicos es modulada por la señal de electrones secundarios.

b) En las Imágenes Y, en cambio, el haz es desplazado en la dirección vertical "y" en una amplitud proporcional a la señal de electrones secundarios.

Muestra de Ag-2.2%Au atacada en KI 1M. Atención : Irene A. Maier.

También se pueden obtener las denominadas imágenes "Y". En ellas, no se modula la intensidad del haz, sino que éste se deflece en la dirección perpendicular a la línea de barrido (dirección y) en forma proporcional a la intensidad de la señal en cada punto de la muestra. La imagen resultante tiene efectos de contraste llamativos, que en general resaltan la topografía de la muestra con pocos desniveles, ver Figs.II.3 (a) y (b).

II.4 - Lentes Magnéticas - Sistemas de Barrido

Un microscopio electrónico de barrido posee normalmente dos lentes magnéticas, denominadas Lente Condensadora y Lente Objetivo. Ambas demagnifican la fuente de electrones (punto de entrecruzamiento) cuyo diámetro es generalmente $d_0 \approx 50 \mu$, y focalizan finalmente un haz mucho más fino sobre la muestra.

El diámetro gaussiano d de este haz, en ausencia de aberraciones, está dado por

$$d = M_1 M_2 d_0 \quad (\text{II.5})$$

donde M_1 y M_2 son las demagnificaciones de cada una de las lentes. En el caso real, las aberraciones hacen que el diámetro real d_r del haz sobre la muestra sea mayor que d . Los valores de M_1 y M_2 dependen de las corrientes en las lentes, y en particular M_2 depende también de la distancia de trabajo L entre la muestra y la lente objetivo. La divergencia β del haz y el diámetro D de la apertura final determinan la densidad de corriente del haz incidente sobre la muestra. Valores típicos son

$$D = 200 \mu \quad L = 10 \text{ mm} \quad \beta = 10^{-2} \text{ rad}$$

siendo la corriente total del haz del orden de $10^{-9} \text{ Amp} = 1 \text{ nA}$.

El barrido del haz de electrones sobre la muestra se realiza por medio de dos pares de bobinas deflectoras situadas en las proximidades de la lente objetivo. Se utiliza el mismo generador de barrido para alimentar estas bobinas y para deflecar el haz del tubo de visualización. Normalmente la deflexión es tal que el haz electrónico pivota sobre el centro de la apertura de objetivo.

II.5 - Poder de Resolución del Microscopio de Barrido

De acuerdo con las definiciones usuales en óptica, se denomina **Resolución** máxima del microscopio electrónico de barrido a la mínima distancia entre dos puntos vecinos de una muestra, para los cuales es posible diferenciar las señales emitidas. De acuerdo a esta definición, la resolución está dada fundamentalmente por el diámetro del haz electrónico incidente. Pero otros factores afectan también la resolución de las imágenes. Entre todos ellos deben considerarse en forma especial los efectos de dispersión del haz dentro de la muestra. También afectan la resolución máxima del instrumento, toda clase de

vibraciones mecánicas, campos electromagnéticos externos, y la relación señal-ruido.

II.5.1 - Diámetro del Haz Incidente

Es inmediato que la resolución de un microscopio electrónico de barrido no puede ser mejor que las dimensiones del haz incidente sobre la superficie de la muestra. Deben considerarse entonces las aberraciones de las lentes magnéticas y su influencia sobre el valor d_i del diámetro del haz final. Se puede demostrar que los diámetros de los círculos de mínima confusión debidos a las tres aberraciones que afectan una lente magnética están dados por las expresiones siguientes

Aberración por Difracción

$$d_d = \frac{1.22 \lambda}{\beta}$$

Aberración Esférica

$$d_d = \frac{1}{2} C_s \beta^3$$

Aberración Cromática por Inestabilidad ΔV en la Tensión V

$$d_c = C_c \frac{\Delta V}{V} \beta^2$$

(II.6)

siendo

λ : longitud de onda asociada al haz de electrones

β : ángulo de divergencia del haz

C_s : coeficiente de aberración esférica,
valor típico ≈ 20 mm

C_c : coeficiente de aberración cromática,
valor típico ≈ 8 mm

V : tensión de aceleración del haz

Los tres efectos combinados producen entonces un círculo de confusión de diámetro d_{ab} sobre la superficie de la muestra dado por

$$d_{ab}^2 = d_d^2 + d_s^2 + d_c^2$$

que es una función del ángulo de divergencia β . Este valor puede ajustarse mediante aperturas adecuadas de manera de minimizar d_{ab} . Un valor típico es

$$d_{ab} = 50 \text{ \AA}$$

Entonces el diámetro d_f del haz real incidente sobre la muestra está dado por

$$d_f^2 = d^2 + d_{ab}^2$$

donde d está dado por la expresión (II.5). Actualmente el mínimo valor d_f de un haz puede estar próximo a los 50 $\text{\AA}$, y se espera obtener haces un poco más finos con el desarrollo de fuentes más intensas de electrones (hexaboruro de lantano, emisión de campo). Este valor se alcanza solamente en condiciones óptimas del instrumento, cuando los distintos parámetros toman valores muy particulares (valor máximo de β , distancia óptima objetivo-muestra).

II.5.2 - Efecto de la Interacción del Haz con la Muestra

La resolución de un microscopio electrónico de barrido está directamente relacionada con las dimensiones del volumen de interacción del haz de electrones con la muestra analizada. Cuando un haz de electrones de alta energía incide sobre la superficie de una muestra, los distintos procesos de interacción con los átomos de la misma originan la dispersión del haz primario dentro de un volumen que tiene aproximadamente la forma de "gota" esquematizada en la Fig.II.4. La resolución de cada uno de los modos está determinada por las dimensiones del volumen donde se generan las señales respectivas.

Los electrones secundarios son producidos en todo el volumen de interacción mencionado. Como sus energías son muy bajas, 10 a 50 eV, los electrones secundarios se recombinan totalmente con los átomos ionizados de la muestra al atravesar distancias del orden de los 200 $\text{\AA}$. Por lo tanto, solamente la porción del volumen de interacción próxima a la superficie contribuye a la emisión de electrones secundarios que pueden llegar al detector. La imagen obtenida con electrones secundarios es entonces la de mayor resolución. Siendo las dimensiones transversales de este volumen próximas al diámetro del haz incidente, se puede esperar una resolución máxima de $\approx 100 \text{ \AA}$ en el modo emisorio, operando con un haz de energía superior a los 20 keV.

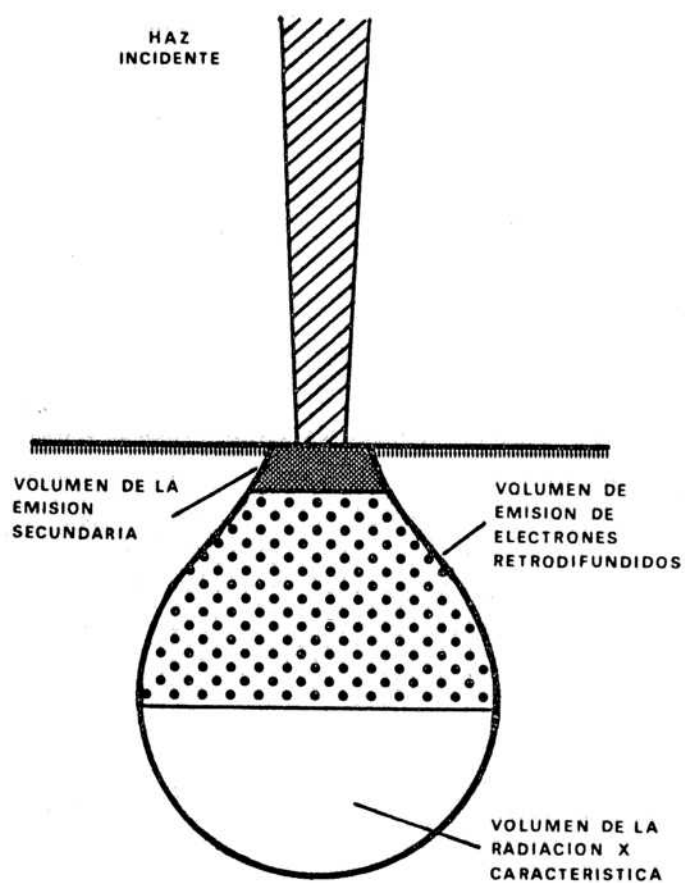


Fig.II.4 - Volumen en el cual se dispersan los electrones del haz primario al incidir sobre una muestra. El volumen a partir del cual se emiten electrones secundarios es mucho menor que el correspondiente a la emisión de electrones retrodifundidos. La mayor resolución corresponde por lo tanto al modo emisor.

La resolución empeora al disminuir la energía del haz incidente, debido a que aumenta la difusión transversal de los electrones dentro de la muestra.

En cambio, los electrones retrodifundidos que pueden llegar al detector provienen del total del volumen de interacción dada su alta energía (unos 10 keV para un haz incidente de 25 keV). Por lo tanto, la mejor resolución de las imágenes obtenidas con electrones retrodifundidos (modo reflectivo) alcanza solamente unos 1000 Å, ver Tabla I.1.

Un razonamiento análogo puede hacerse para las imágenes obtenidas con la radiación X característica que es emitida en todo el volumen de interacción. En el caso de observarse una lámina delgada (Microscopio de Barrido por Transmisión) los volúmenes donde se originan las distintas señales son comparables. Por lo tanto la resolución de los distintos modos (reflectivo, catodoluminiscencia, rayos X) es similar a la del modo emisor.

II.5.3 - Efecto de las Fluctuaciones Estadísticas

Al reducir el diámetro del haz incidente sobre la muestra para mejorar la resolución, es necesario considerar la influencia que tiene la consecuente disminución en la intensidad de la señal. En efecto, la disminución del número de electrones incidentes sobre la muestra puede llegar a generar una señal demasiado débil comparada con el "ruido". Este ruido se origina

- 1) en las fluctuaciones estadísticas de la intensidad del haz incidente
- 2) en los procesos de dispersión del haz dentro de la muestra
- 3) en los dispositivos de detección y amplificación

La magnitud del ruido que se puede aceptar depende del contraste que se requiere en la imagen. En la Fig.II.5 se representa esquemáticamente el caso de dos contrastes diferentes en presencia de un nivel de ruido uniforme ΔN . Como es usual, el contraste se define como

$$C = \frac{\Delta I}{I}$$

La distinción de un contraste dado sobre un fondo puede ser subjetiva, tanto en el caso de una señal electrónica como de una imagen fotográfica. Pero se puede aceptar como un criterio razonable para distinguir un punto caracterizado por un contraste ΔI respecto de un fondo I , en presencia de un ruido ΔN superpuesto, que sea

$$C = \frac{\Delta I}{I} > 5 \frac{\Delta N}{I}$$

es decir

$$\Delta I > 5 \Delta N$$

(II.7)

Es conocido que la fluctuación estadística asociada a un haz de n electrones incidentes sobre una muestra es

$$\Delta N = n^{\frac{1}{2}}$$

y el criterio para distinguir ese punto es entonces

$$C > 5 \frac{\Delta N}{I} = 5 \frac{n^{\frac{1}{2}}}{n} = \frac{5}{n^{\frac{1}{2}}}$$

y finalmente

$$n > 25 C^{-2}$$

expresión que tiene en cuenta el ruido proveniente de las fluctuaciones estadísticas en la corriente del haz electrónico incidente. Teniendo en cuenta además el ruido proveniente de las otras fuentes mencionadas, se puede estimar como una expresión más real

$$n > 100 C^{-2}$$

(II.8)

Entonces, para observar contrastes débiles, la intensidad n del haz debe aumentarse de acuerdo a una ley cuadrática inversa. Es decir que para detectar un punto cuyo contraste ha disminuido a la mitad, debe aumentarse la intensidad del haz o el tiempo de exposición en un factor 4.

La relación (II.8) puede expresarse en función de los parámetros del microscopio de barrido. Se define primero una "unidad de imagen" o pixel. Si el cuadro barrido por el haz sobre la superficie de la muestra consta de N líneas ($N = 1000$ generalmente) se considera que cada línea está compuesta a su vez por

N unidades, y que por lo tanto todo el cuadro contiene N^2 unidades de imagen. Toda la imagen se descompone en N^2 elementos, cada uno de ellos de dimensiones iguales al diámetro gaussiano del haz de electrones. Entonces, de acuerdo a (II.8) para detectar un contraste dado, debe incidir un número n de electrones sobre cada unidad de imagen. Se puede combinar distintos valores de la corriente y del haz incidente con distintos tiempos de barrido t , para dar el mismo valor de n . Si e es la carga del electrón es inmediato que

$$n = \frac{J}{e} t_N \quad (II.9)$$

puesto que el número de electrones que incide sobre cada unidad de imagen es igual al número de electrones que transporta el haz en la unidad de tiempo ($= J/e$) multiplicado por el tiempo t_N durante el cual el haz incide sobre esa unidad de imagen. Si t es el tiempo necesario para completar todo el cuadro, entonces

$$t_n = \frac{t}{N^2}$$

Reemplazando esta expresión en (II.9)

$$n = \frac{Jt}{e N^2} \quad (II.10)$$

La cantidad Jt es la carga total que incide sobre la muestra durante el barrido de un cuadro completo. Por ejemplo, para detectar un contraste muy pequeño

$$C = 0.05$$

reemplazando en (II.8) resulta

$$n > 4 \times 10^4$$

Suponiendo $N = 1000$ este valor de n se alcanza barriendo con un haz de 5 nA de intensidad durante 1 seg, 0.5 nA durante 10 seg, 0.1 nA durante 50 seg. etc..

La fórmula de Langmuir, ec. (II.3), puede expresarse también

$$J = \pi \left(\frac{d^2}{2} \right) i_o \frac{e V \beta^2}{k T_o} \quad (II.11)$$

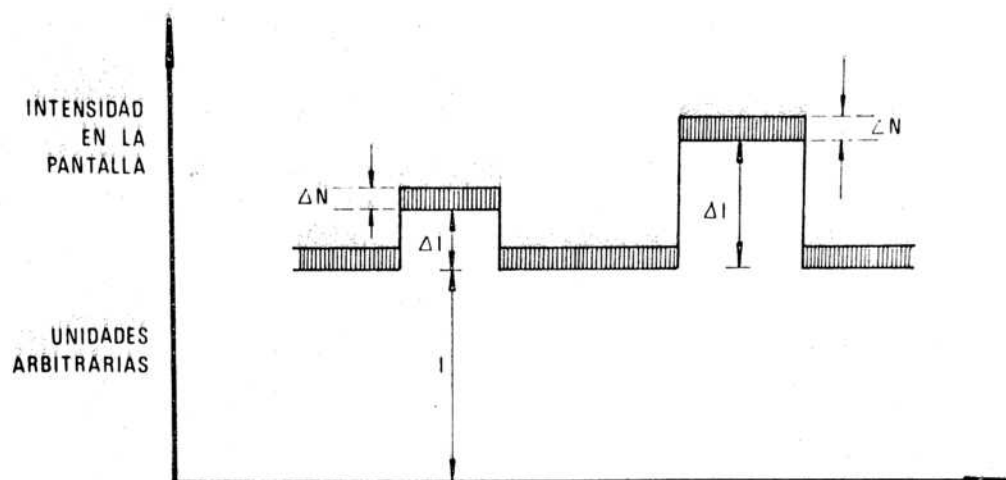


Fig.II.5 - Efecto de las Fluctuaciones Estadísticas. El criterio que se adopta para distinguir un punto caracterizado por un contraste ΔI respecto de un fondo I , en presencia de un ruido ΔN superpuesto, es $C > 5 \Delta N/I$

donde d es el diámetro gaussiano del haz electrónico, i_0 su densidad de corriente. Reemplazando (II.10) y (II.11) en (II.8) se obtiene finalmente

$$\frac{\pi d^2 i_0 t V \beta^2}{N^2 k T_0} > 400 \text{ C}^{-2} \quad (\text{II.12})$$

relación que deben cumplir los parámetros de operación de un microscopio de barrido para tener en cuenta el efecto del ruido de fondo en la observación de un contraste dado C . Es decir, la eficiencia de un instrumento depende de una serie de parámetros relacionados entre si por la expresión (II.12), que se toma como referencia para ajustar el valor de dichos parámetros.

II.6 - Magnificación - Número de Líneas

La magnificación de un microscopio electrónico de barrido se controla variando las dimensiones de la zona barrida por el haz sobre la muestra por medio de los controles de la señal aplicada a las bobinas deflectoras.

Si $s(\text{mm})$ es la dimensión lineal de la zona barrida sobre la muestra, y $l(\text{mm})$ el ancho del tubo de visualización, generalmente igual a 100 mm, la magnificación de la imagen está dada por

$$M = \frac{l}{s} = \frac{100}{s(\text{mm})}$$

Por ejemplo, si se barre una zona de la muestra de $10\mu \times 10\mu$ el aumento de la imagen es igual a 10000x. Variando entonces la corriente en las bobinas deflectoras, operación que se realiza mediante una única perilla de control, es posible variar el aumento del microscopio en un rango que se extiende desde unos 12 x hasta 50000 x.

Solamente es necesario tener en cuenta que para optimizar la imagen existe una relación entre la magnificación M , el número de líneas barridas, y el diámetro d_i del haz final sobre la muestra. Siendo la resolución del ojo humano del orden de 0.1 mm, para una pantalla de observación de 100 mm de ancho, el número de líneas para observar una imagen definida es

$$\frac{l}{0.1} = 1000 \text{ líneas}$$

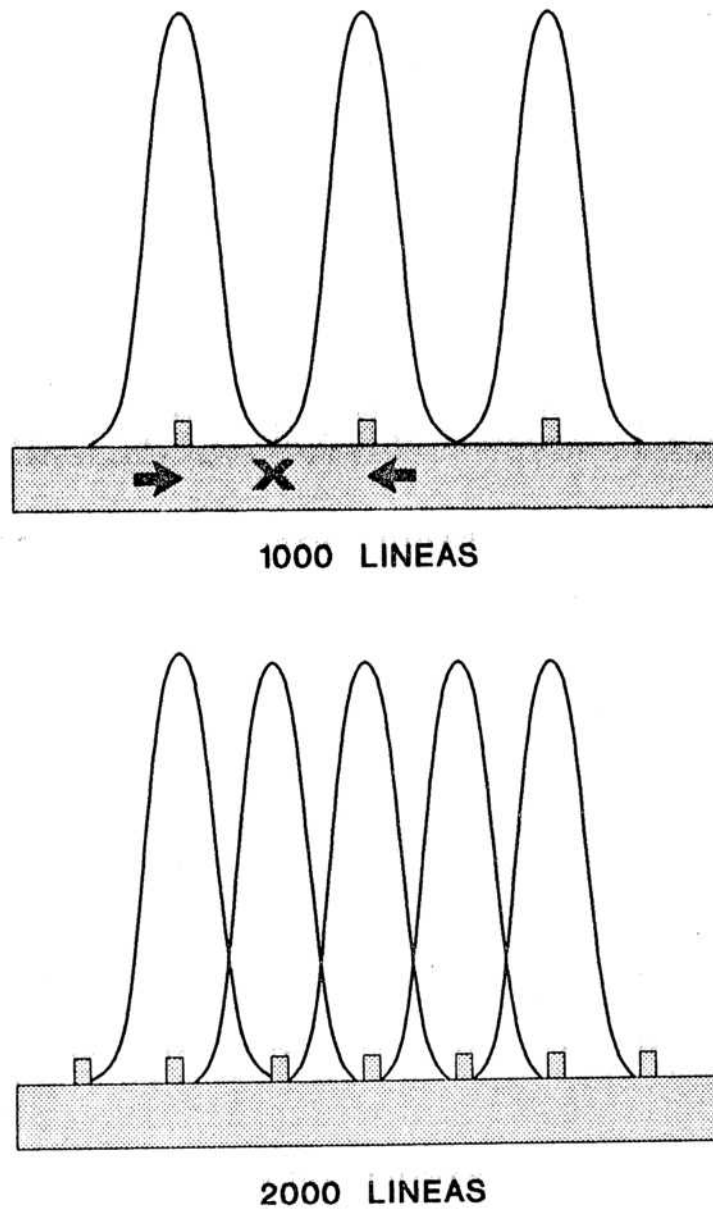


Fig.II.6 - Para optimizar la imagen, el diámetro d_i del haz incidente debe ser igual al espaciado X entre las líneas dado por $X = 0.1/M$. En la práctica, como la intensidad del haz no es uniforme, se aumenta el número de líneas al doble, es decir que se disminuye X a la mitad del valor dado por la expresión anterior.

La distancia X entre líneas sobre la muestra es

$$X = \frac{0.1}{M}$$

y en condiciones ideales el diámetro d_f del haz final sobre la muestra debería ser precisamente igual al espaciado entre líneas

$$d_f = X = \frac{0.1}{M}$$

(II.14)

Si $d_f > X$ las líneas de barrido se superponen, con la consiguiente pérdida de resolución. En caso contrario, si $d_f < X$, habría zonas en la muestra no alcanzadas nunca por el haz. Es decir, que el diámetro del haz debe ajustarse en función de la magnificación de acuerdo a la expresión (II.14). En la Tabla II.1 se dan valores para tres magnificaciones crecientes.

TABLA II.1

M	100	1000	10000
d_f (Å)	10000	1000	100

En la práctica, como la intensidad del haz sobre la muestra no es uniforme pues disminuye en las zonas más alejadas del centro, Fig.II.6, se debe aumentar el número de líneas de barrido para explorar con la misma intensidad todos los puntos del cuadro. Esto es equivalente a disminuir el espaciado X entre líneas. En el Microscopio Electrónico PSEM 500 se aumenta a 2000 el número de líneas de barrido en el momento de registrar la micrografía en la placa fotográfica.

III - INTERPRETACION DE LAS IMAGENES

Como se ha mencionado en el Capítulo I, el microscopio electrónico de barrido permite obtener imágenes a partir de la visualización de las distintas señales que se generan al incidir un haz de electrones sobre la superficie de la muestra. Los distintos modos de operación se han resumido en la Tabla I.1 junto con la información que se obtiene en cada uno de ellos, y la resolución máxima que se puede esperar. En este capítulo se analizan las características principales de los modos **emisivo** y **reflectivo**, que son los más utilizados dada la facilidad de interpretación de la información que contienen.

III.1 - Modo Emisivo y Modo Reflectivo - Electrones Secundarios y Electrones Retrodifundidos

En el modo **emisivo** los **electrones secundarios** emitidos por la muestra son acelerados hacia el detector por un potencial positivo de 250 volts aplicado entre la muestra y una grilla colocada frente al detector.

En el modo **reflectivo** o de **electrones retrodifundidos** el potencial de la grilla se lleva a cero o un valor ligeramente negativo. De esta manera llegan al detector solamente los electrones de alta energía reflejados por la muestra.

Ambos modos son sensibles a las variaciones de la topografía de la superficie, y también a las variaciones de su composición química (número atómico Z), como se verá más adelante. pero el contraste topográfico es el dominante en el modo emisivo y puede llegar a enmascarar los efectos debidos a la composición. El modo emisivo es el más utilizado dado que en la mayoría de los casos, tanto en biología como en el estudio de materiales, interesa obtener imágenes claras, definidas y bien focalizadas de detalles que no son visibles en el microscopio óptico. En cambio, el modo reflectivo es más eficiente para detectar variaciones en la composición de la muestra, y puede revelar en algunos casos pequeñas rugosidades no visibles en el modo emisivo.

III.1.1 - Energía de los Electrones Secundarios y Retrodifundidos

La energía E de los electrones **retrodifundidos**, también llamados reflejados o primarios, está comprendida en el rango

$$50 \text{ eV} < E < E_0$$

donde E_0 es la energía del haz incidente. Estos electrones son reflejados por los átomos de la muestra ubicados hasta una profundidad $\approx 1\mu$ desde la superficie.

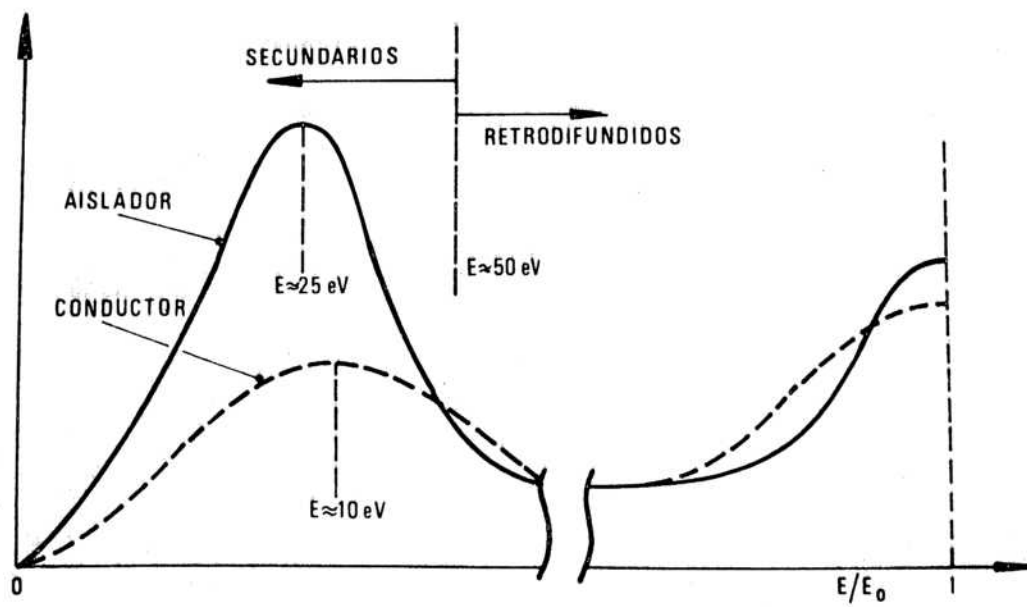


Fig.III.1 - Distribución de la emisión de electrones secundarios y retrodifundidos en función de la energía normalizada E/E_0 , para un conductor y un aislador.

La energía de los electrones **secundarios** es mucho menor

$$E < 50 \text{ eV}$$

aunque siempre es mayor que la función trabajo de la superficie de la muestra. Los electrones secundarios que pueden escapar y llegar hasta el detector se originan dentro de una capa cuya profundidad es menor que unos 500 Å.

En la Fig.III.1 se representa el coeficiente de emisión de electrones, definido como el número de electrones emitidos por electrón incidente, en función de la energía normalizada E/E_0 . En líneas punteadas se muestra el caso de un conductor. El pico que se observa para bajas energías, 2 a 5 eV, corresponde a la denominada emisión secundaria. Los electrones retrodifundidos son los de energías más altas, próximas al valor $E/E_0 \sim 1$. Se puede ver que siempre es reflejada una fracción muy apreciable del haz incidente.

III.1.2 - Distribución Angular de la Emisión Secundaria y Reflejada

Para un haz incidente en forma normal a la superficie de una muestra, la distribución angular de los electrones reflejados está dada por una expresión empírica de la forma

$$N(\varphi) = \frac{n_p}{\pi} \cos \varphi$$

(III.1)

donde Φ es el ángulo suplementario del ángulo de difusión 2Θ , Fig.III.2, $N(\Phi)$ es el número de electrones reflejados por unidad de ángulo sólido, y n_p es el coeficiente de difusión de los electrones retrodifundidos. La intensidad reflejada es máxima en las direcciones próximas a las del haz incidente.

Se encuentra experimentalmente que n_p no varía apreciablemente con la energía E_0 del haz incidente, y que aumenta con el número atómico Z de la muestra. De esta manera n_p es igual a 0.17 para el Aluminio, y 0.50 para el Uranio. Este hecho permite detectar variaciones de composición en una muestra, o detectar fases distintas por medio de las imágenes de electrones retrodifundidos. En las imágenes obtenidas en este modo reflectivo, se ven más brillantes las zonas compuestas por los elementos más pesados.

El coeficiente de difusión n_s para electrones secundarios es generalmente mayor que n_p , y toma los valores

$$\text{Metales} \quad 0.5 < n_s < 2$$

$$\text{Aisladores} \quad 1 < n_s < 20$$

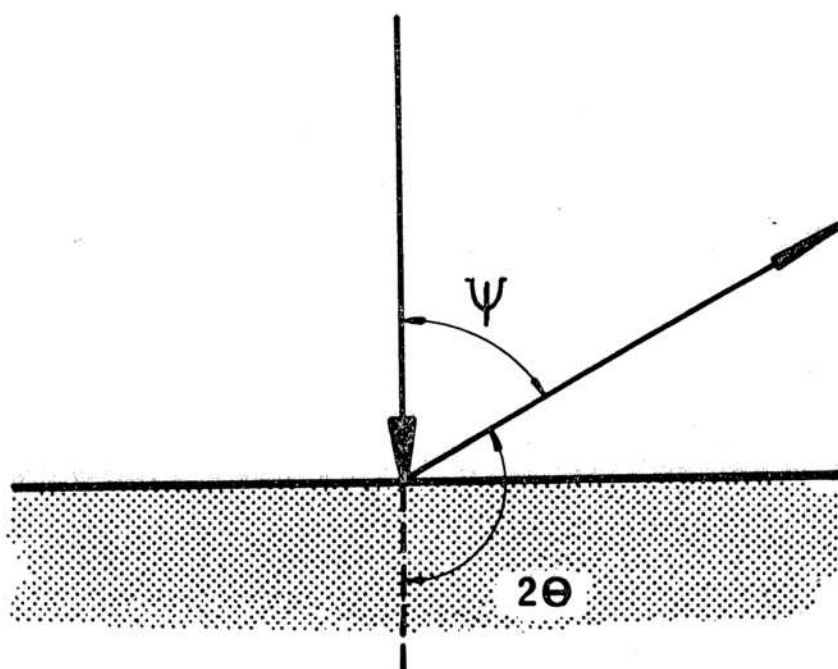


Fig.III.2 - Esquema para calcular la variación de la emisión reflejada en función de la inclinación de la superficie de la muestra respecto del haz incidente.

y varía en forma más notoria con la energía E_0 del haz incidente. En el rango de energías bajas n_s aumenta, puesto que aumenta la producción de electrones secundarios al aumentar la energía E_0 . El coeficiente toma un valor máximo para un cierto valor de E_0 y luego disminuye. Este último hecho es debido a que para un haz de alta energía aumenta la profundidad a la cual son producidos los electrones secundarios y se hace por lo tanto más difícil el pasaje hacia la superficie. En semiconductores y aisladores pueden llegar hasta la superficie electrones de menor energía, lo que se traduce en un valor mayor de n_s . En materiales cristalinos la emisión secundaria decrece ligeramente con el aumento de la temperatura.

El hecho que más interesa para la interpretación de las micrografías es que n_s varía con el ángulo i de incidencia del haz sobre la superficie, Fig.III.3. La emisión secundaria depende fuertemente de la inclinación de la superficie respecto del haz incidente. A medida que aumenta el ángulo i , aumenta n_s de acuerdo a una expresión del tipo

$$n_s = \exp (A(1 - \cos i)) \quad (\text{III.2})$$

donde A es una constante compuesta por un término de absorción y una función que tiene en cuenta la profundidad promedio para la cual los electrones secundarios pueden alcanzar la superficie. Por lo tanto la señal detectada es una función de la inclinación local de la superficie de la muestra respecto del haz. Este es el fenómeno físico que permite visualizar la topografía de una muestra en un microscopio electrónico de barrido operando en el modo emisor.

La expresión (III.2) también puede aproximarse por

$$N(i) = N(0) \sec i \quad (\text{III.3})$$

que predice la variación del número de electrones secundarios emitidos en función del ángulo i . El valor mínimo es $N(0)$ y corresponde al caso de una incidencia normal.

Diferenciando (III.3)

$$\Delta N(i) = N(0) \operatorname{tg} i \sec i \Delta i$$

o también, dividiendo por (III.3)

$$\frac{\Delta N(i)}{N(i)} = \operatorname{tg}(i) \Delta i = C(i)$$

$$(\text{III.4})$$

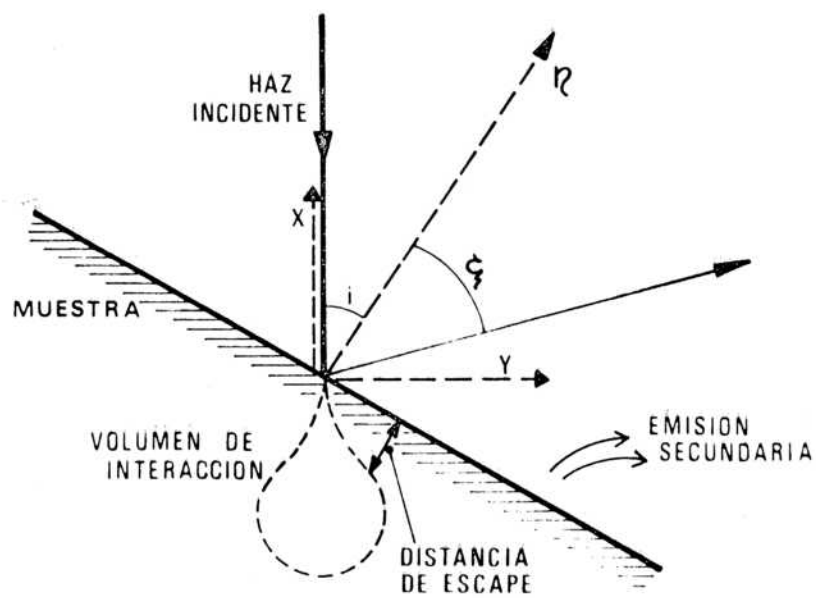


Fig.III.3 - Esquema ilustrativo de la mayor emisión de electrones secundarios por una superficie inclinada respecto del haz incidente

Se puede ver que el contraste aumenta a medida que se incrementa el ángulo i . Para una superficie dada, el contraste de la imagen mejora a medida que se inclina la muestra respecto del haz.

Pequeñas rugosidades no detectadas en una cierta orientación, pueden llegar a hacerse visibles aumentando la inclinación de la muestra. pero en la práctica, por razones experimentales y para evitar imágenes excesivamente distorsionadas en la dirección y , Fig.III.3, se trabaja con ángulos comprendidos entre 30° y 45° .

Por ejemplo, para $i = 30^\circ$, y aceptando que el mínimo contraste detectable es del orden de 5%, reemplazando en (III.4) se puede obtener el valor de la mínima rugosidad detectable

$$\Delta i_{\min} = \frac{0.05}{\operatorname{tg} 30^\circ} = 5^\circ$$

Aumentando la inclinación hasta 45° resulta

$$\Delta i_{\min} = 3^\circ$$

De la misma manera se puede demostrar que en el modo reflectivo, electrones retrodifundidos, se pueden detectar en una superficie irregularidades más pequeñas, del orden de 1° . El modo reflectivo es más sensible para detectar rasgos topográficos poco pronunciados, aunque la resolución de las imágenes empeora respecto del modo emisorio.

III.1.3 - Influencia de la Topografía Superficial - Analogía Óptica

Las imágenes obtenidas en el modo emisorio o reflectivo tienden a ser interpretadas por el observador como una superficie iluminada lateralmente por una cierta fuente luminosa. Veremos en esta sección que efectivamente las sensaciones de relieve sugeridas en una micrografía corresponden en muy buena aproximación a la topografía real de la superficie analizada.

En las Fig.III.4 y III.5 se muestra esquemáticamente la influencia de distintos rasgos topográficos en la emisión de electrones secundarios. En todos los casos se ha marcado el volumen de interacción dentro del cual se dispersan e interactúan los electrones del haz incidente para dar origen a las distintas señales mencionadas en la sección I, Fig.I.4.

Las Fig.III.4 (a) y (b) muestran el aumento de la emisión secundaria en una zona más inclinada respecto del haz incidente. En las Fig.III.4 (c) y III.5 (a) se puede ver que un borde agudo o saliente genera un número mayor de electrones secundarios. Además la tensión aplicada entre la muestra y la grilla del detector favorece la eficiencia de la recolección de electrones secundarios en bordes o

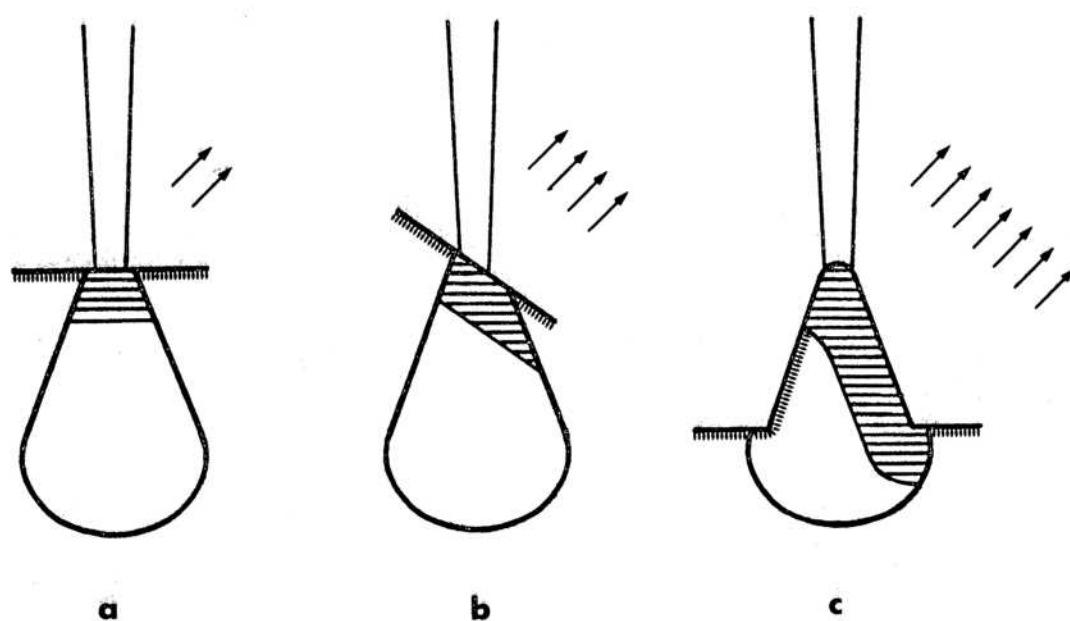


Fig.III.4 - Esquema que muestra la influencia de la topografía en la emisión secundaria.

- a) Electrones emitidos por una superficie normal al haz
- b) Electrones emitidos por una superficie inclinada
- c) Electrones emitidos por un borde agudo

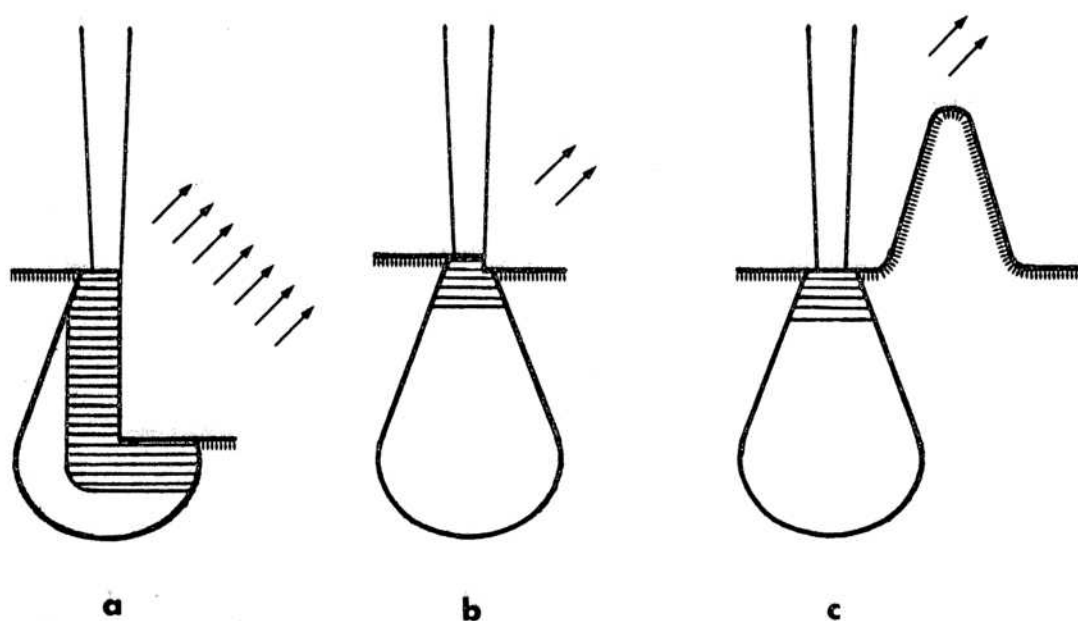


Fig.III.5 - Influencia de distintos rasgos topográficos en la emisión secundaria.
a) Escalón de altura mayor que la profundidad máxima de la emisión secundaria
b) Escalón pequeño
c) Electrones secundarios emitidos detrás de un borde, que llegan al detector por influencia del campo eléctrico existente

salientes puesto que el campo eléctrico es allí más intenso. Este mismo campo eléctrico permite que lleguen al detector electrones emitidos en zonas situadas detrás de una saliente, Fig.III.5 (c), y acelera los electrones secundarios según trayectorias curvas hacia el detector, independientemente de la dirección inicial en la cual fueron emitidos, Fig.III.6 (a).

La variación de la emisión secundaria en función de la topografía de la superficie, es entonces tal que la imagen de electrones secundarios se asemeja a una imagen óptica de la superficie. Las micrografías corresponden efectivamente a esa superficie, tal como se observaría mirando según la dirección del haz incidente, iluminada por una cierta fuente luminosa situada en la posición del detector. En el caso de emisión secundaria, esta luz ficticia debe considerarse más bien difusa, dando efectos de luz y sombra atenuados, ver Fig.III.6 (a) y (b).

En el caso de las imágenes obtenidas con electrones retrodifundidos es también válida la interpretación anterior, pero la fuente luminosa ficticia debe considerarse prácticamente puntual y sumamente intensa. La superficie de una muestra observada en el modo reflectivo aparece entonces más contrastada, con zonas bien definidas de luz y sombra, Fig.III.7 (a) y (b).

En todos los casos debe tenerse en cuenta que en la dirección y perpendicular a las líneas de barrido la imagen se contrae debido a la inclinación i de la muestra respecto del haz, ver Fig.III.3. La longitud real l_r se calcula a partir de la longitud l_m medida en la dirección y según

$$l_r = \frac{l_m}{\cos i}$$

(III.5)

En la Fig.III.8 se muestra una micrografía de electrones secundarios correspondiente a una superficie de fractura dúctil de un acero. En la Fig.III.9 (a) se muestra una micrografía de una cavidad en una superficie metálica, obtenida en el modo emisivo. El contraste se origina principalmente en la topografía, y proviene de las variaciones locales de la inclinación de la superficie respecto del haz incidente. Se puede notar que todos los puntos de la imagen están en foco, y además se distinguen detalles de las paredes interiores de la cavidad, a pesar de que éstas no están en línea recta respecto del detector. De acuerdo a la convención usual, las micrografías siempre se presentan de manera que el detector (luz equivalente) se sitúe en el ángulo superior izquierdo.

La Fig.III.9 (b) corresponde a la misma superficie, pero la micrografía fue obtenida en el modo reflectivo. En este caso se pierden los detalles de las zonas no enfrentadas directamente con el detector, pero aumenta el contraste de la superficie plana próxima a la cavidad. Se pueden observar así varios bordes de grano en la parte inferior, que no se detectaban claramente en la micrografía de electrones secundarios. En este modo reflectivo también contribuye la

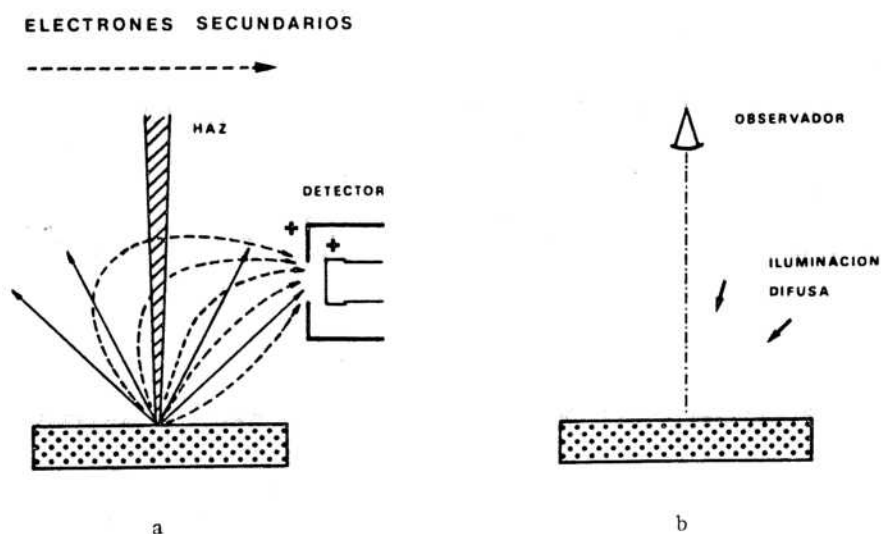


Fig.III.6 - a) Debido al campo eléctrico aplicado entre el detector y la muestra, todos los electrones secundarios emitidos por la muestra llegan al detector.
 b) Los efectos de luz y sombra de la imagen correspondiente son más bien difusos, sin sombras marcadas.

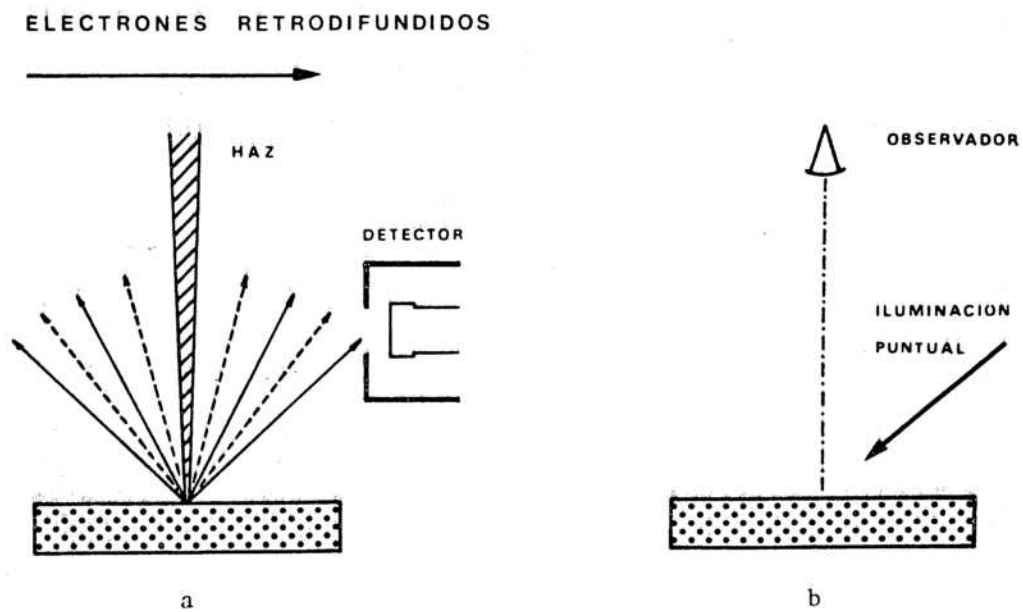


Fig.III.7 - a) Debido a su alta energía, los electrones retrodifundidos siguen trayectorias rectilíneas hacia el detector.
b) Las imágenes de electrones retrodifundidos presentan por lo tanto contrastes marcados, con efectos de luz y sombra bien definidos.

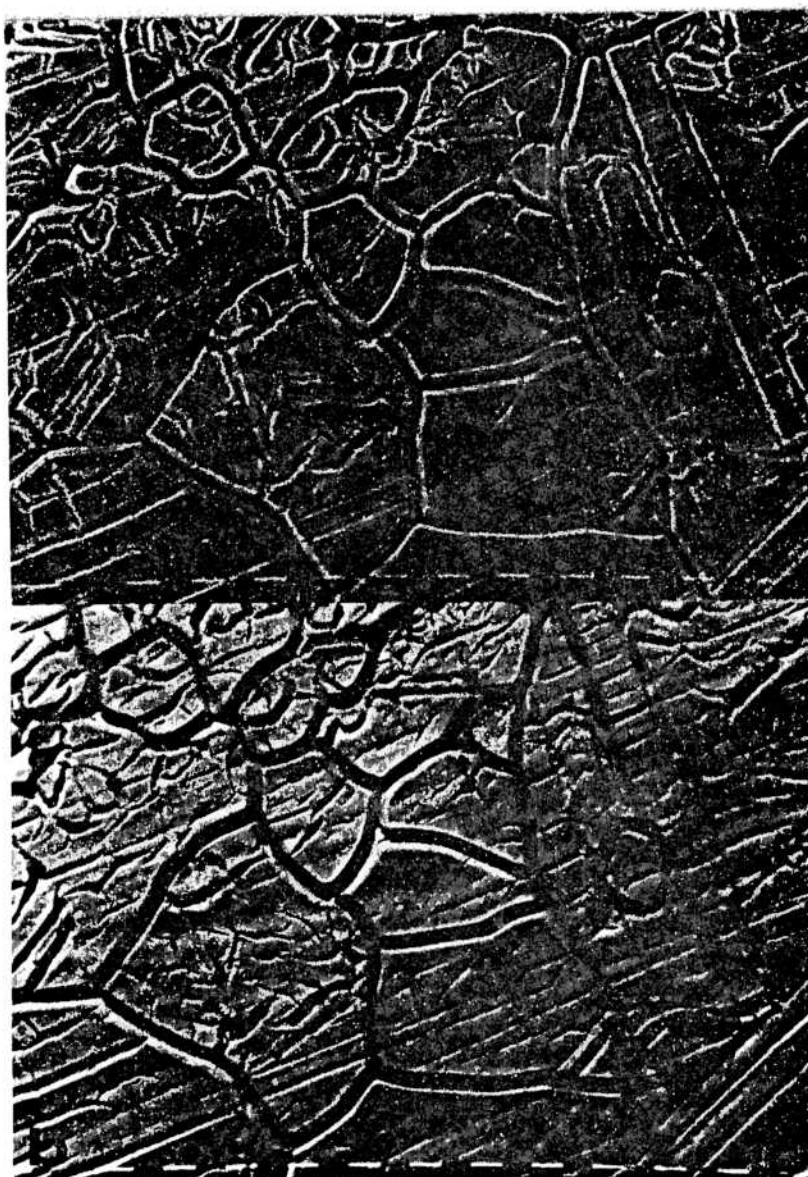


Fig.III.8 - Micrograffías de la capa dealeada de una aleación Ag-2.2%Au atacada en KI 1M. a) Modo emisorio (electrones secundarios). Se pueden notar los efectos atenuados de luz y sombra, así como los detalles del interior de las fisuras. b) Idem, modo reflectivo (electrones retrodifundidos). Los efectos de luz y sombra son más marcados. La topografía de la superficie de los granos se ve más realzada que en el modo anterior. Atención : Irene A. Maier.

composición de la muestra dada la diferente emisividad de los distintos elementos de la tabla periódica. La información sobre las variaciones de composición se superponen entonces a la variación topográfica, pero ambas pueden separarse mediante técnicas de detección diferencial, ver sección siguiente.

III.2 - Imágenes de Composición y Topografía

El contraste de la imagen observada en la pantalla de un microscopio electrónico de barrido está determinado por las variaciones en la intensidad de las señales emitidas por la muestra. Este contraste puede controlarse en el proceso mismo de detección o en la amplificación posterior de la señal correspondiente.

Entre las distintas posibilidades, analizaremos en esta sección la información adicional que se puede obtener sumando o restando electrónicamente las señales dadas por dos detectores de electrones retrodifundidos. Como ya se ha mencionado, la intensidad registrada en el modo reflectivo depende del número atómico Z de la muestra y del ángulo de incidencia del haz sobre la muestra. En consecuencia, la imagen lleva información tanto sobre la composición como la topografía de la muestra.

En la Fig.III.9 se muestra en forma esquemática el principio de obtención de las imágenes de **composición** y **topografía**. Los dos detectores **A** y **B** se colocan en forma simétrica respecto del haz incidente. En la misma figura se muestra un primer caso, donde la superficie de la muestra es completamente plana y solamente existen diferencias de composición entre las zonas (1) y (2).

En el segundo ejemplo de la Fig.III.10 la muestra es de composición uniforme y solamente presenta pequeños rasgos topográficos. En la Fig.III.11 se muestra el caso más general de diferencias en la composición de dos zonas contiguas, asociadas a una variación de la topografía, como sería el caso de un ataque preferencial en una muestra compuesta por dos fases.

En el primer ejemplo las señales recibidas por los detectores A y B son similares. Se ha supuesto en este ejemplo que la zona (1) está compuesta por un elemento más pesado que la zona (2). Pero al existir discontinuidades en la superficie los dos detectores registran señales ligeramente distintas, Fig.III.10 y III.11. Se puede ver en estos esquemas que cualquier rugosidad de la superficie provoca variaciones de distinto signo en la señal recibida por los dos detectores. Si al detector A llegan más electrones retrodifundidos por un escalón o borde, el detector B recibirá menos electrones. Se puede ver fácilmente que entonces la señal $A + B$ resalta la diferencia entre las composiciones de las zonas (1) y (2) y no contiene información sobre las diferencias en la topografía. De la misma manera, la señal diferencia $A - B$ pasa por alto los efectos de composición química y resalta solamente la topografía de la muestra. Si se modula con estas señales combinadas la intensidad del haz del tubo de observación, se obtienen entonces

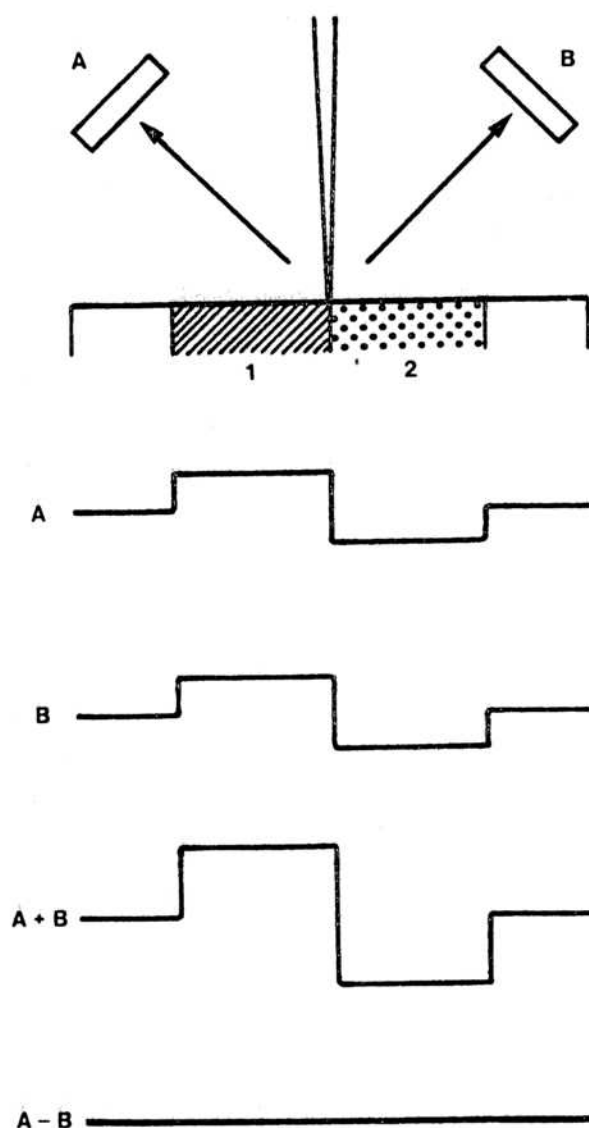


Fig.III.9 - Imágenes de Composición y Topografía. En este caso simple las zonas (1) y (2) difieren solamente en su Composición Química y las señales registradas por ambos detectores son iguales. La señal suma $A + B$ resalta el efecto de la composición química, mientras que la señal diferencia $A - B$ es nula, puesto que no hay relieve topográfico.

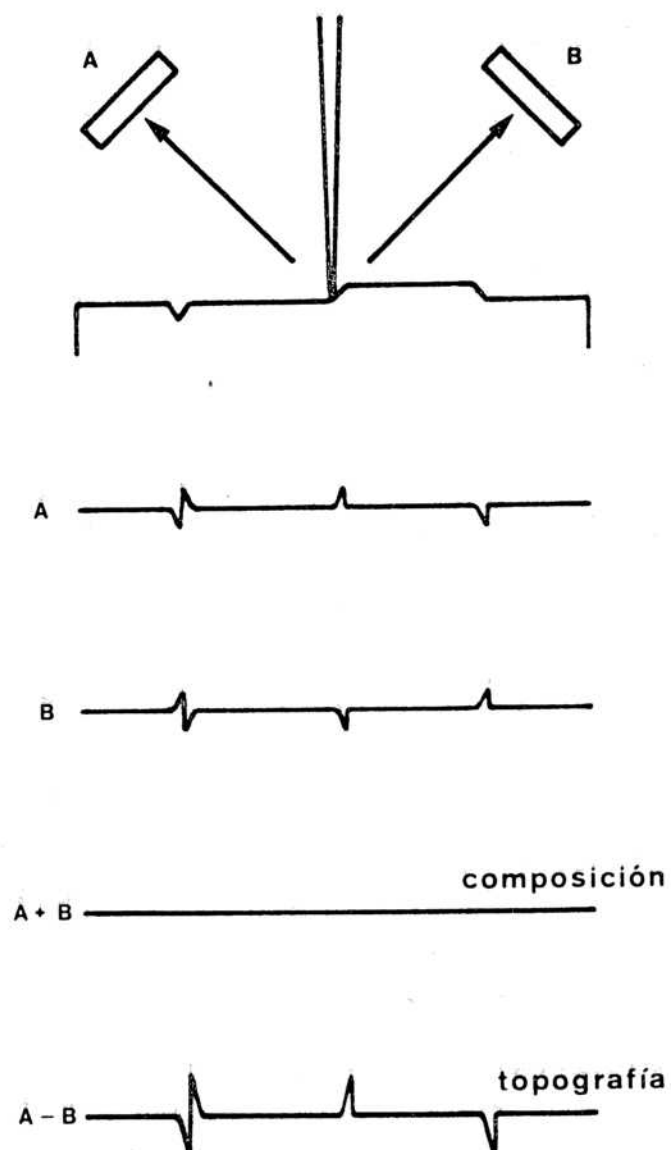


Fig.III.10 - Muestra de Composición Uniforme con rugosidades superficiales. Esta producen variaciones de signo opuesto en las señales registradas por los detectores A y B. La señal suma $A + B$ es nula, mientras que la señal diferencia $A - B$ resalta el efecto de la topografía.

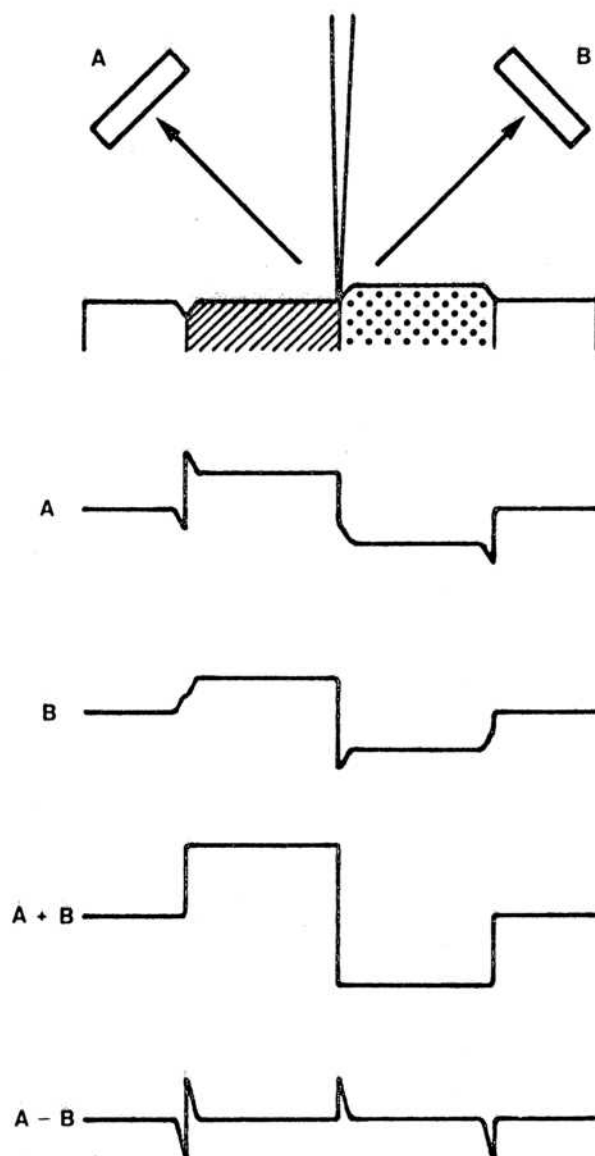


Fig.III.11 - Muestra con discontinuidades en su topografía y en su composición. La señal suma $A + B$ resalta solamente las diferencias de composición. La señal diferencia $A - B$ resalta solamente la topografía de la superficie.

Imágenes de Composición $A + B$ Imágenes de Topografía $A - B$

III.3 - Campos Magnéticos y Eléctricos

La presencia de campos magnéticos o eléctricos sobre la superficie de la muestra da origen a efectos de contraste en el modo emisivo, puesto que se alteran las trayectorias de los electrones secundarios emitidos. En el modo reflectivo no se observa en cambio mayor contraste dada la alta energía de los electrones retrodifundidos. El ejemplo más típico es el de una muestra que contiene dominios magnéticos, Fig.III.12. Las líneas de campo magnético cambian de sentido en cada dominio, y los electrones secundarios emitidos por la muestra son deflectados hacia el detector o fuera de él, según cual sea el sentido del campo magnético local. Ciertas zonas se verán entonces más claras y otras más oscuras. Este contraste se puede mejorar aún más reemplazando la grilla del detector por una pequeña apertura. Contrastes similares se pueden obtener en muestras con campos eléctricos.

III.4 - Contraste por Voltaje

En materiales semiconductores se puede observar otro tipo de contraste, visible en el modo emisivo. Este es el contraste por voltaje, que se origina debido a las diferencias de potencial eléctrico entre distintas zonas de una muestra. La magnitud de los campos eléctricos resultantes altera las trayectorias de los electrones secundarios emitidos. Así, a menor tensión de una zona particular de una muestra, más brillo en la imagen correspondiente. Pueden ponerse en evidencia de esta manera variaciones de 1 volt entre zonas adyacentes.

El contraste por voltaje se utiliza en el examen de materiales semiconductores, p.ej. junturas p-n. Si una de estas junturas polarizadas inversamente se monta en el microscopio electrónico de barrido, el material p y el material n están a diferente potencial, y es posible entonces detectar la juntura por la diferencia de brillo en la imagen electrónica correspondiente. También se pueden observar contrastes por voltaje en transistores y circuitos integrados. Esta es otra de las ventajas de la microscopía electrónica de barrido ya que permite la observación de circuitos en las condiciones reales de operación de un componente.

III.5 - Conductividad Inducida

Si el haz de electrones de un microscopio electrónico de barrido incide sobre un semiconductor, produce pares electrón-agujero. Al aplicar un campo

eléctrico a través de la muestra los dos tipos de carga se desplazan hacia los dos electrodos opuestos. Este movimiento de carga eléctrica se conoce como Conductividad Inducida BIC (Beam Induced Conductivity), y puede dar origen a pulsos de corriente detectables en un circuito externo. Esta corriente se suele denominar corriente de colección de carga. Las micrográficas obtenidas visualizando esta corriente proporcionan información sobre las propiedades eléctricas en cada punto de la muestra. Algunas muestras contienen campos eléctricos internos que separan las cargas inducidas, y en estos casos no es necesario aplicar una tensión externa. Un ejemplo de este último caso es la juntura p-n, que aún en el caso de polarización nula contiene regiones con un campo eléctrico asociado. Los fenómenos de colección de carga o conductividad inducida han sido ampliamente estudiados en materiales semiconductores.

III.6 - Corriente Absorbida

Una parte de los electrones secundarios inducidos por el haz incidente puede quedar dentro de la muestra sin poder alcanzar la superficie. Si se establece un circuito a tierra, circulará entonces una corriente I_a dada por

$$I_a = I_p - (I_s + I_r) \quad (\text{III.6})$$

donde :

I_p	:	corriente del haz incidente
I_s	:	corriente de electrones secundarios
I_r	:	corriente de electrones retrodifundidos

La corriente I_a es del orden de los $0.1 \mu\text{A}$ y depende del valor de I_s e I_r en cada punto de la muestra. Es decir que la información que se obtiene en el modo de absorción es complementaria de los modos emisor y reflectivo. La resolución de las imágenes está comprendida entre unos 2000 y 5000 Å y tiene ciertas limitaciones debido a que la relación señal-ruido es baja. Por ello es necesaria una alta intensidad del haz incidente para obtener un contraste apreciable.

III.7 - Rayos X Característicos - Electrones AUGER

Un electrón del haz incidente puede excitar un electrón de las capas internas de los átomos de la muestra y llevarlo a ocupar un nivel de mayor energía. Entonces otro electrón de cualquier nivel puede ocupar en nivel original desocupado, siendo la diferencia de energías entre los dos niveles radiada como un fotón X de frecuencia ν dada por la expresión

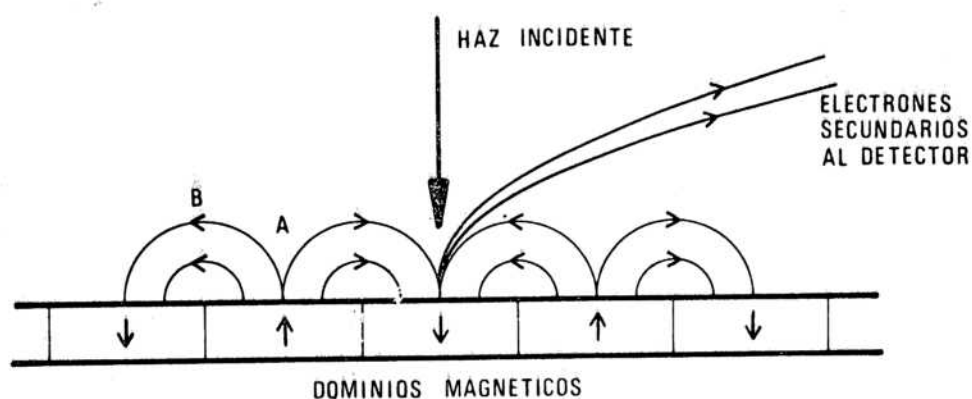


Fig.III.12 - Visualización de dominios magnéticos en microscopía electrónica de barrido. Los electrones secundarios emitidos en zonas como la indicada con **A** llegan al detector, y por lo tanto estas zonas se ven brillantes. En cambio en la región **B** los electrones secundarios son desviados por la fuerza de Lorentz y no llegan al detector. Estas regiones aparecen oscuras en la micrografía.

$$h\nu = E_2 - E_1 = \Delta E$$

donde h es la constante de Planck.

Todo elemento de la tabla periódica está caracterizado por su propio espectro de energías características. De esta manera es posible analizar los elementos presentes en una muestra en zonas del orden de 1μ , así como la obtención de las imágenes de rayos X característicos. Este es el caso del Microanálisis Dispersivo en Longitud de Onda (Microsonda de Castaing), ver p.ej. referencia [x], y del Microanálisis Dispersivo en Energía, ver más adelante Capítulo XX.

Un proceso similar al de la producción de rayos X característicos es la emisión de electrones Auger. La redistribución de los electrones dentro del átomo puede dar como resultado final la liberación de un electrón Auger cuya energía depende de la naturaleza del átomo. Se pueden obtener tablas con los espectros Auger característicos de cada elemento de la tabla periódica. Las energías de los electrones Auger están comprendidas entre 5 y 100 eV. Las técnicas de espectrometría Auger se utilizan en la detección de los elementos más livianos de la tabla periódica, ver p.ej. referencia [x].

III.8 - Catodoluminiscencia

Parte de los electrones secundarios producidos por el haz incidente no llegan a la superficie de la muestra y difunden en el material hasta ser recapturados. Este último proceso (recombinación electrón-agujero) suele estar acompañado por la emisión de un fotón de frecuencia cercana a la luz visible. Este es el fenómeno de catodoluminiscencia que se produce en plásticos, materiales orgánicos y semiconductores. Se denomina también recombinación radiativa. También puede ocurrir recombinación no radiativa sin la emisión de fotones. Para que exista fenómeno apreciable de catodoluminiscencia, la vida media de los electrones "radiativos" debe ser menor que la correspondiente a electrones secundarios "no radiativos". En general, la relación entre los valores de las vidas medias depende del contenido de impurezas y de la temperatura.

El proceso de catodoluminiscencia es muy apreciable en cristales como el Ge, Si, GaAs, ZnS. El contraste que se puede observar al detectar catodoluminiscencia depende también de las irregularidades de la superficie de la muestra. De esta manera ciertos defectos como dislocaciones o precipitados alteran las condiciones de la emisión de catodoluminiscencia dando origen a un contraste. Otro tanto sucede con las zonas donde varía la razón de vidas medias, p.ej. en las junturas p-n entre regiones que contienen diferentes impurezas en semiconductores.

III.9 - Microscopía Electrónica de Barrido por Transmisión

En el Microscopio Electrónico de Barrido por Transmisión, desarrollado en las dos últimas décadas, el sistema de lentes condensadoras y objetivo focalizan un haz de diámetro muy pequeño sobre una lámina delgada como las utilizadas en las técnicas convencionales de observación por transmisión. Un sistema de bobinas deflectoras desplazan dicho haz sobre una región de la muestra de manera análoga al microscopio de barrido descrito en el Capítulo I. La intensidad del haz que atraviesa la muestra en cada punto es convertida en un pulso eléctrico por detectores situados en la parte inferior del instrumento. La imagen es finalmente visualizada en un tubo de rayos catódicos.

Si la muestra es cristalina, el haz incidente en cada punto da origen a varios haces difractados cuyas direcciones están dadas por la ley de Bragg. El sistema de barrido es tal que el haz incide siempre en forma normal a la muestra, asegurando de esta manera que el diagrama de difracción se forme sobre un mismo plano, perpendicular al eje óptico. Sobre este plano se puede desplazar una apertura de tal manera que el detector puede recibir solamente el haz transmitido. La imagen registra entonces las variaciones punto a punto de la intensidad transmitida a través de los puntos de la muestra barridos por el haz incidente. Se pueden colocar varios detectores y visualizar en distintos tubos de rayos catódicos las imágenes de campo claro y las de campo oscuro. pero en general para obtener las imágenes de campo oscuro se prefiere deflectar los haces difractados hacia la apertura central por medio de las bobinas situadas debajo de la muestra.

El diagrama de difracción puede visualizarse en el tubo de rayos catódicos fijando el haz sobre una zona de la muestra y variando solamente el ángulo de incidencia. También puede dejarse el haz incidente completamente fijo sobre la muestra, y por medio de las bobinas situadas debajo de la muestra deflectar los distintos haces difractados hacia la apertura central. Con cualquiera de estos métodos se pueden obtener diagramas de difracción de zonas del orden de 1μ . La resolución máxima alcanzada hasta el presente por un microscopio de este tipo se acerca ya al valor máximo obtenible en un microscopio convencional por transmisión.

En los últimos años se han desarrollado técnicas 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 muy reciente son los espectrómetros de rayos X incorporados a la columna de un microscopio de barrido por transmisión, que permiten el análisis de los elementos presentes en zonas del orden de los $500\text{ \AA}$ de diámetro. Esta última generación de instrumentos ha dado origen a técnicas avanzadas que se denominan en general "Microscopía Electrónica Analítica". Mayores detalles pueden consultarse en la referencia [6].

III.10 - El Microscopio de Campo Iónico

En un Microscopio de Campo Iónico (Field Ion Microscope FIM) la muestra a observar tiene la forma de una punta muy delgada ubicada dentro de una cámara de vacío, polarizada con una alta tensión positiva, del orden de 5 - 30 Kv. En el otro extremo del dispositivo se coloca una pantalla fluorescente, de unos 70 mm de diámetro, a potencial cero. Una pequeña cantidad de gas inerte, generalmente **He** o **Ne**, se introduce en la cámara de vacío a una presión de 10^{-3} Pa.

El proceso de formación de imágenes se muestra en la Fig.III.13 (a). El fuerte campo eléctrico sobre la punta de la muestra polariza y atrae los átomos de gas hacia las vecindades de la punta. Cuando estos átomos inciden sobre la muestra, pierden parte de su energía y quedan atrapados en la zona de alto campo eléctrico, hasta que quedan finalmente ionizados por un proceso denominado ionización por Campo (Field Ionization). En este proceso los electrones de los átomos del gas pasan hacia la muestra sólida a través de la barrera de potencial, dejando entonces iones positivos en las vecindades de la punta aguda. Estos iones son entonces repelidos por el fuerte campo eléctrico y acelerados hacia la pantalla fluorescente, donde forman una imagen magnificada de la distribución de átomos en la superficie de la punta aguda. La ionización por campo es más apreciable sobre los átomos que más sobresalen de la superficie de la punta, produciéndose entonces conos de iones que finalmente dan origen a manchas brillantes sobre la pantalla fluorescente. También se suele interponer en el camino de los iones acelerados un intensificador de imágenes para aumentar el brillo de la imagen final.

En la Fig.III.13 (b) se muestra una de las imágenes típicas que se obtienen en un microscopio de campo iónico, obtenida de la referencia [5]. Como la punta de la muestra es una semiesfera debido a la evaporación producida por el campo eléctrico, la intersección de cada capa atómica con la superficie de la muestra es un anillo y la imagen resulta un conjunto complejo de anillos que se entrecruzan. El aspecto final de la imagen es entonces similar a una proyección estereográfica. Cada mancha brillante sobre la pantalla corresponde a los átomos que más sobresalen de la superficie semiesférica de la muestra. Las imágenes representan entonces la disposición de los átomos de la muestra sobre los planos cristalinos próximos a la punta. Como cada mancha corresponde a un átomo dado, este dispositivo "visualiza" directamente los átomos individuales de una muestra aunque en algunos casos puede resultar difícil resolver átomos vecinos o átomos correspondientes al interior de planos de bajos índices.

Utilizando el mismo fenómeno de evaporación debida al campo eléctrico para remover las sucesivas capas atómicas, este dispositivo ha permitido estudiar la estructura tridimensional de los sólidos. También se ha podido analizar la naturaleza química de los iones evaporados de esta manera, adosando al microscopio de campo iónico un espectrómetro sensible a la detección de

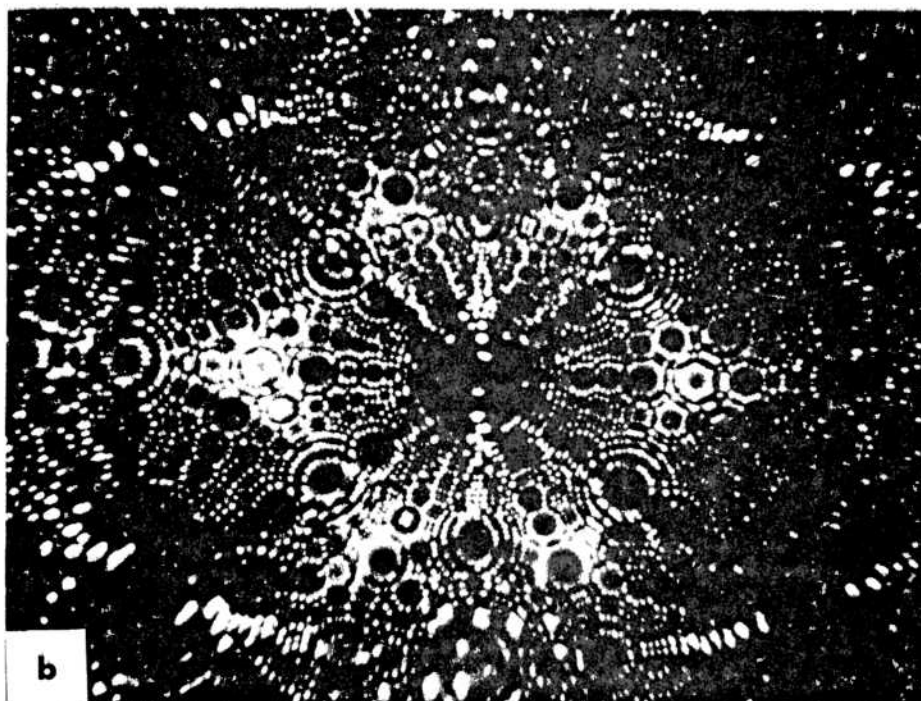
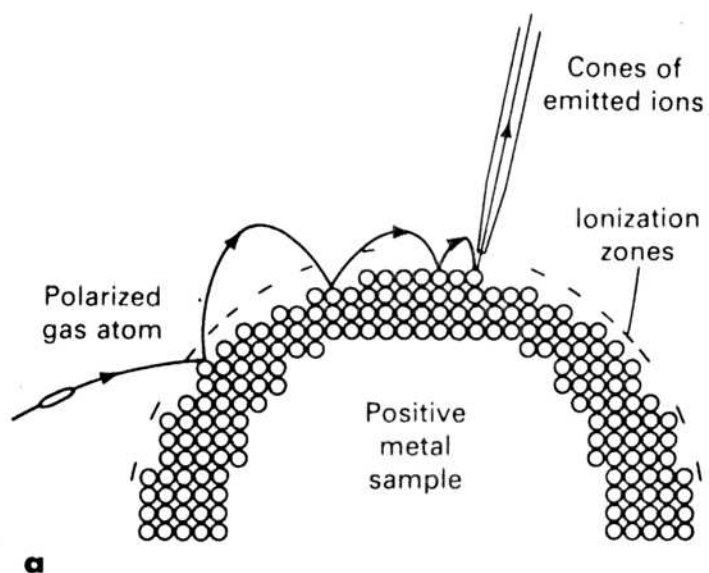


Fig.III.13 - a) Esquema de formación de imágenes en el Microscopio de Campo Iónico (Field Ion Microscope FIM). b) Imagen de una punta delgada de tungsteno obtenida en el Microscopio de Campo Iónico, Referencia [5].

partículas aisladas, del tipo de la Microsonda Atómica (Atom Probe). Las técnicas de microscopía iónica se han utilizado así desde la década de 1960 en adelante para obtener información a escala atómica de todo tipo de muestras metálicas y semiconductoras. Sin embargo estas técnicas presentan una serie de dificultades experimentales. Una de ellas es la restricción a muestras con una cierta resistencia mecánica dado que es necesario obtener puntas muy delgadas para la obtención de imágenes. También existe una restricción para la observación de muestras con baja conductividad eléctrica. Además el registro de una imagen en el microscopio de campo iónico puede llevar unas 3 a 30 horas. En la actualidad, el Microscopio de Efecto Túnel desarrollado por Binning y Rohrer en 1985 es el que se utiliza para el estudio de superficies en la escala atómica, ver p.ej. referencia [4].

III.11 - El Microscopio Ambiental (ESEM)

En el Microscopio Electrónico de Barrido convencional se ve limitada la observación de muestras biológicas sin tratamientos previos, o de muestras húmedas en general. Por razones similares es difícil la observación de superficies a altas temperaturas ($> 1000^{\circ}\text{C}$) debido al desgasado de la muestra. En los últimos años se ha desarrollado un instrumento que permite eliminar la mayoría de las limitaciones mencionadas. Se ha denominado Microscopio Electrónico Ambiental, o de atmósfera controlada (ESEM : Environmental Scanning Electron Microscope). Permite la observación de todo tipo de muestras en sus estados naturales, sin efectos de contaminación o cargas eléctricas, sin degradación de las muestras y sin necesidad de recubrimientos especiales o preparación previa. Tal es el caso de los materiales aislantes, plásticos, textiles, polímeros o vidrios. En este nuevo instrumento las muestras biológicas pueden observarse sin ningún proceso de deshidratación previo, incluso permaneciendo húmedas durante toda la observación bajo una atmósfera de vapor de agua saturado.

El microscopio ESEM cuenta con cuatro etapas de bombeo diferencial, con el cual se puede mantener el cañón electrónico bajo alto vacío, mientras que la cámara donde se coloca la muestra puede permanecer bajo una atmósfera de gas de hasta 50 torr. La detección de las señales electrónicas necesarias para obtener las imágenes se realiza con el Detector Ambiental de Electrones Secundarios (ESD : Environmental Secondary Detector) desarrollado en base a las experiencias de G.D.Danilatos. Un campo eléctrico moderado se aplica entre la muestra y el detector, de manera que los electrones secundarios emitidos por la muestra son acelerados hasta el detector. En sus trayectorias, estos electrones colisionan con las moléculas neutras de gas, producen su ionización, y originan una multiplicación en cascada de la señal original, Fig.III. 14. Simultáneamente, los iones positivos del gas así originados, son acelerados hacia la muestra y aquí neutralizan todo efecto de carga eléctrica negativa sobre la superficie analizada. De esta manera las muestras pueden observarse a cualquier tensión de aceleración sin ningún tipo de preparación de la muestra o recubrimiento conductor. El microscopio ESEM es particularmente útil para el análisis de composición, puesto que aquí no es necesario recubrir la muestra con ningún tipo de material que luego absorbe la

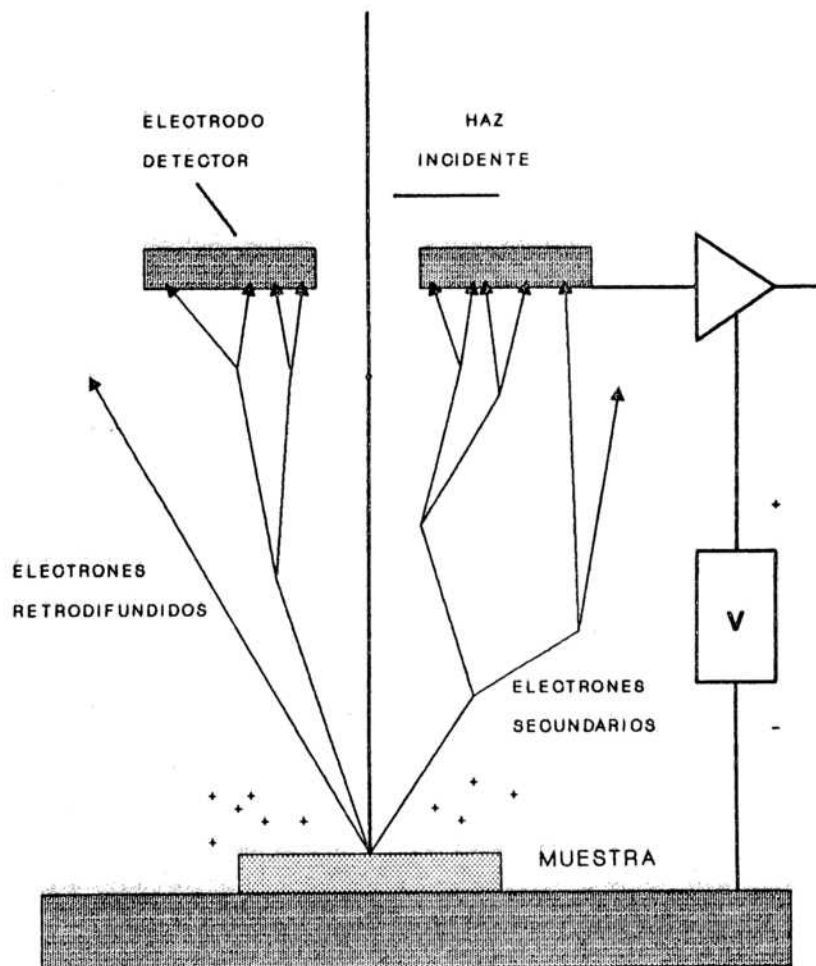


Fig.III.14 - Principio de operación del Microscopio Electrónico Ambiental (ESEM). La muestra está rodeada por una atmósfera de gas de hasta 50 torr. El campo eléctrico aplicado acelera los electrones secundarios emitidos por la muestra hacia el detector. Los electrones secundarios colisionan con las moléculas neutras de gas, producen su ionización, y originan una multiplicación en cascada de la señal original. Los iones positivos son acelerados hacia la muestra y neutralizan todo posible efecto de carga sobre su superficie.

radiación característica de la muestra analizada. Además, dado que las señales de Rayos X característicos no son afectadas por la presencia del gas sobre la muestra, se puede realizar análisis cualitativo así como cuantitativo.

Otra ventaja del ESEM es la posibilidad de observar muestras a altas temperaturas, por ejemplo para analizar in-situ los procesos de curado, oxidación o sinterizado de cerámicos. La evolución de gas durante estos procesos es mínima comparada con la densidad del gas que rodea la muestra en la cámara. Los microscopios de este tipo disponen actualmente de platinas de alta temperatura que alcanzan hasta unos 1500°C. De esta manera es posible observar el proceso de curado de una muestra sinterizada en "verde" durante todo el proceso, sin la degradación normal que se presenta en toda observación a altas temperaturas en un microscopio de barrido convencional. También es posible observar muestras calentadas al rojo, pues el detector del ESEM tolera la presencia de luz originada por la muestra, caso distinto al detector clásico de Everhart-Thornley descrito en la Sección II.2.

El ESEM es también útil para la observación de cerámicos y en particular superconductores. Por ejemplo, un superconductor típico está compuesto por tres materiales cerámicos : Ytrio, Bario, Oxido de Cobre. Durante el calentamiento a 800°C en presencia de oxígeno, los materiales básicos difunden y se puede observar la formación de una película cristalina superconductora. El microanálisis dispersivo en energía ha permitido la detección del elemento pesado Ytrio en el caso mencionado, detección muy difícil con las bajas tensiones de aceleración utilizadas en un microscopio convencional para evitar efectos de carga eléctrica. También se puede operar en el ESEM con diferentes gases, p.ej. N o He, para establecer una atmósfera inerte protectora para los cerámicos que son reactivos con el oxígeno. Se pueden introducir asimismo en la cámara gases reductores como el H o el propileno para producir una atmósfera totalmente libre de oxígeno en el caso de muestras más sensibles, como los compuestos carbono-carbono.

Se considera que el desarrollo del ESEM ha sido el mayor avance de las técnicas de microscopía electrónica de los últimos años. En particular el Electro Scan permite la observación de muestras bajo atmósferas de 1 a 50 torr, así como bajo vacío convencional, con resoluciones del orden de los 50 Å.

REFERENCIAS

- 1 - P.R.Thornton, Scanning Electron Microscopy, Chapman and Hall, London, 1968.
- 2 - Scanning Electron Microscopy/1972. Proc.of the 5th. Annual Scanning Electron Microscopy Symposium, IIT Research Institute, Chicago.
- 3 - D.B.Williams, Practical Analytical Electron Microscopy in Materials Science, Philips Electronic Instruments Inc., Mahwah, N.J.,1984.
- 4 - G.Binning and H.Rohrer, Helv.Phys.Lett. 55 (1982) 726, Surf.Sci. 126 (1983) 236, Scient.Amer.8.40, August 1985.
Microscopía de Efecto Túnel, Gustavo S.Duffó, CNEA, 1994.
- 5 - Metals Handbook, 9th.Edition, Volume 10, Materials Characterization, ASM, 1986.
- 6 - R.A.Versaci, Microscopía Electrónica Analítica, PMTM/A-24, CNEA, Buenos Aires, 1987. - Técnicas Avanzadas de Microscopía Electrónica, M.Ipohorski y R.A.Versaci, PMTM-A/104, CNEA, Buenos Aires 1990.
- 7 - Caracterización Puntual de los Materiales por Microsonda Electrónica, G.L.Vigna, PMM/A 128-93, OEA CNEA 1993.
- 8 - Análisis de Superficies, E.A.García y C.Oviedo, OEA-CNEA, PMM/A-136.
- 9 - Frontiers of Electron Microscopy in Materials Science, Ultramicroscopy Vol.51, Nos.1-4, June 1993, North Holland, Proceedings of the Fourth Conference on Frontiers of Electron Microscopy in Materials Science, Oakland CA, USA, 21-24 April 1992.