

# Apuntes de Microscopía Electrónica

Elaborado por:

Ing. PATRICIA CASTILLO OCAMPO

Responsable del Laboratorio Central

De Microscopía Electrónica

## Apuntes de Microscopía Electrónica

La microscopía electrónica de barrido y de transmisión es utilizada como una de las técnicas más versátiles en el estudio y análisis de las características microestructurales de objetos sólidos. Estas técnicas nos permiten observar muestras relacionadas con el campo de la ciencia de materiales y de materiales biológicos. Otra característica importante de microscopía electrónica de barrido (SEM) es que podemos observar muestras en tres dimensiones en contraste con la microscopía electrónica de transmisión (TEM) en donde las muestras son observadas en dos dimensiones, lo cual representa una pérdida en información relacionada con el espesor. Además de que para ésta última técnica la preparación de la muestra debe ser lo suficientemente delgada como para ser transparente al haz de electrones.

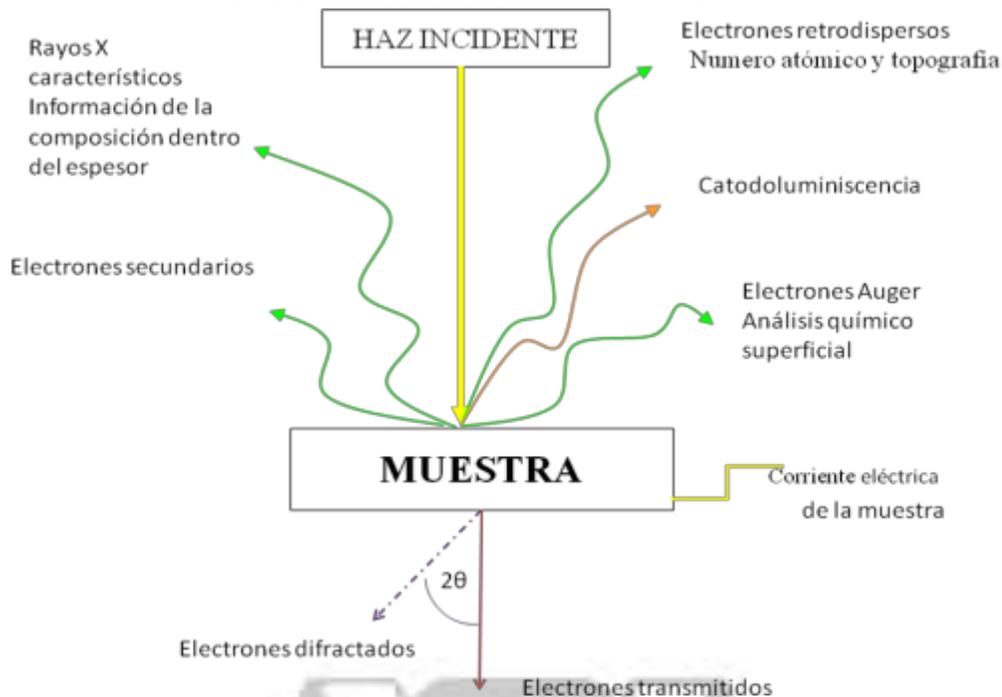
La versatilidad de la microscopía electrónica de barrido respecto a transmisión se deriva en gran medida de la gran variedad de interacciones que sufre el haz de electrones en el espécimen y la preparación. Las interacciones pueden dar información sobre la composición del espécimen, topografía, cristalografía, potencial eléctrico, campo magnético local, etc. En el TEM como en el SEM las interacciones pueden ser divididas en dos clases.

1.- **Fenómenos de dispersión elástica** que afectan las trayectorias del haz de electrones dentro del espécimen sin alterar la energía cinética de los electrones. La dispersión elástica es responsable del fenómeno de retrodispersión electrónica que es la responsable de la formación de algunas técnicas de observación en SEM.

2.- **Eventos de dispersión inelástica**, dan como origen a diferentes tipos de señales como resultado de la pérdida de energía o transferencia de energía a los átomos del espécimen que conducen a la generación de electrones secundarios, electrones Auger, rayos X característicos y bremsstrahlung (el continuo o fondo), pares electrón-agujero en semiconductores y aislantes, radiación electromagnética de longitud de onda larga en el visible, radiaciones ultravioleta e infrarroja del espectro, vibraciones de la red (fonones) y oscilaciones colectivas de los electrones en los metales (plasmones).

Los dos tipos de microscopía deben trabajar en un sistema de vacío tal que permita el viaje del haz de electrones a través de la columna. El sistema de vacío en general es similar. Dependiendo de las necesidades del equipo y las técnicas a utilizar será el nivel de vacío requerido.

## Interacción de los electrones con la muestra



A continuación se describirá el sistema de vacío en general para un Microscopio Electrónico.

## Introducción a las técnicas de vacío

Una condición idealizada del medio ambiente dentro de un microscopio es que no exista ninguna partícula de gas o de sólidos que provoquen colisiones en el sistema. En la realidad estas condiciones no son posibles de obtener en su totalidad. Generalmente habrá una presencia mínima de moléculas de aire en el sistema así como material residual del espécimen que puede llegar a evaporarse dentro del microscopio.

Para mejorar el medio ambiente donde viajará el haz de electrones es necesario contar con un sistema de vacío. El objetivo es eliminar las moléculas indeseables y así mejorar las condiciones de su trayectoria hacia la muestra. Habrá diferentes niveles de vacío que se traducen en un medio ambiente más limpio dentro de la columna del microscopio. Lo anterior contribuye a la mejor emisión del haz como hasta en la alta calidad de la imagen misma.

## Sistema de bombas de vacío en los microscopios

Dado lo anterior podemos tener diferentes tipos de bombas de vacío que se pueden clasificar fundamentalmente en dos clases:

- i) Las que comprimen en una o más etapas las partículas de gas presente que va a ser succionado, o sea de compresión y

- ii) Aquellas que por condensación o por unión química condensan las partículas sólidas en las paredes, también son llamadas bombas de trampa.

Existe una norma para clasificar los diferentes niveles de vacío en cualquier sistema, esto se basa en la cantidad de gas residual presente. Si se habla de bajo vacío significará que existe una mayor cantidad de gas, de forma contraria el alto vacío considera una baja cantidad de gas residual en dicho sistema.

Bajo vacío	$1 \times 10^{-3}$ torr	$> 0.1$ Pa
Alto vacío	$1 \times 10^{-3}$ hasta $1 \times 10^{-6}$ torr	$0.1$ hasta $1 \times 10^{-4}$ Pa
Muy Alto vacío	$1 \times 10^{-6}$ hasta $1 \times 10^{-9}$ torr	$1 \times 10^{-4}$ hasta $1 \times 10^{-7}$ Pa
Ultra alto vacío	$1 \times 10^{-9}$ hasta $1 \times 10^{-12}$ torr	$1 \times 10^{-7}$ hasta $1 \times 10^{-9}$ Pa

**Tabla 1. Norma de clasificación de los diferentes niveles de vacío.**

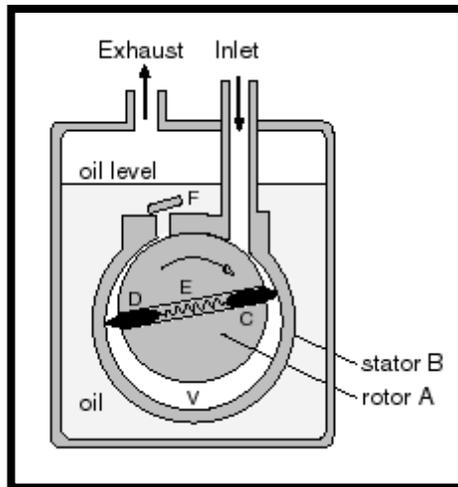
Las unidades de medición del vacío son unidades de presión ( $P=F/A$ ), o sea, fuerza entre unidad de área. Las equivalencias entre los sistemas de unidades más comunes son:

1mm Hg	1 Torricelli [torr]	$10^2$ Pascales [Pa]
1 atm	760 Torricelli [torr]	$7.5 \times 10^4$ Pascales [Pa]

**Tabla 2. Equivalencias**

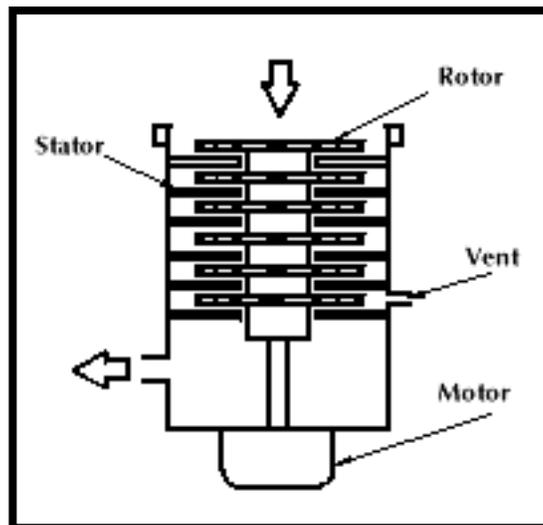
Los microscopios funcionan en ultra alto, alto o en bajo vacío. Para alcanzar hasta un ultra alto vacío se debe llegar por etapas.

Hay microscopios que utilizan una bomba mecánica para iniciar el prevacío, estos sistemas operan en varias etapas de compresión. Uno de los diseños más convencionales es mediante el funcionamiento de un rotor excéntrico en un estator que mediante fuerza centrífuga hace que las paletas del rotor empujen hacia afuera el gas del interior. Este gas pasa por una válvula enfriada por aceite y que es utilizada también para lubricar la bomba. Para obtener bajo vacío generalmente se utiliza una bomba de dos etapas y para alto vacío la de una etapa. El objetivo principal de la bomba rotatoria es obtener un vacío que esté en la región de medio vacío. También es considerada una bomba de ayuda para una primera etapa en el caso de querer obtener presiones de alto o de ultra-alto vacío.

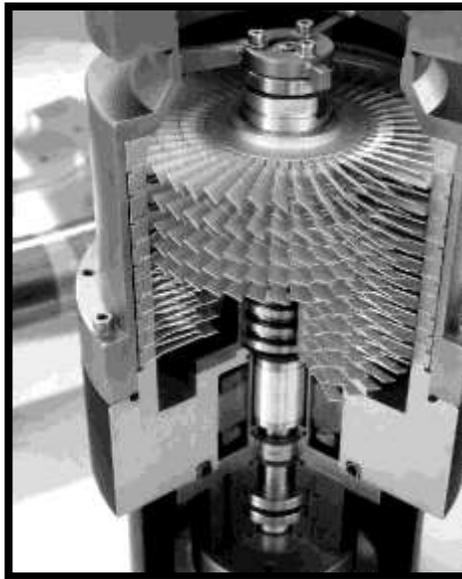


**Figura 7. Diagrama de una bomba rotatoria.**

Para continuar mejorando el vacío se acopla a la bomba rotatoria una bomba turbomolecular. También es una bomba de compresión que transporta el gas de baja a alta presión dentro de una cámara de volumen constante. En este sistema se tiene un rotor centrado el cual gira a altas revoluciones (más de 10000 rpm). La velocidad que llevan las paletas proporciona el flujo requerido para impulsar al gas en la dirección de la válvula de salida. En el caso de los microscopios electrónicos, normalmente el gas a remover es hidrógeno más que aire. Esta es una ventaja para el funcionamiento de los sistemas de vacío ya que la velocidad de la bomba turbomolecular es menor para desalojar hidrógeno en comparación de aire.



**Figura 8. Diagrama esquemático de la bomba turbomolecular.**



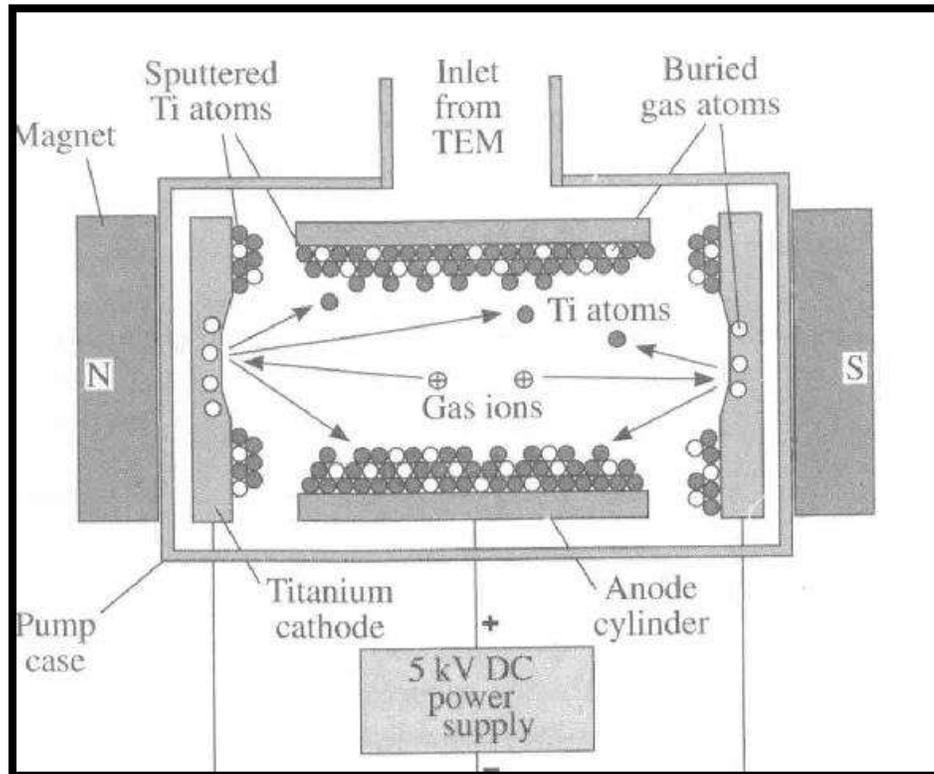
**Figura 9. Fotografía de un corte de una bomba turbomolecular.**

Hay algunos equipos que cuentan con bombas de adsorción que sirven para hacer un prevacío en nuestra área de trabajo es decir la primera cámara que comunica el alto vacío con el medio ambiente. Este prevacío es del orden de alrededor de  $10^{-2}$  torr. y es alcanzado en un tiempo de 10 minutos aproximadamente, para esto las bombas de adsorción son enfriadas a una temperatura de nitrógeno líquido ( $-196^{\circ}\text{C}$ ) , al ser enfriadas las zeolitas dentro de sus depósitos, estas fisisorben el aire contenido en nuestra zona de trabajo.

Después sigue una Ion Getting Pump (Bomba iónica). El principio de funcionamiento consiste en una coraza que cuenta con una rejilla en forma de panal generalmente de titanio. Las partículas que están en la cámara se adhieren a la superficie catódica que es el panal. Por un sistema de descarga las partículas de Ti se “desparraman” hacia afuera y los depósitos de Ti se van adhiriendo a la superficie interna de la bomba creando una película delgada que se implanta profundamente debido a la alta energía del bombardeo iónico (sputtering) con la que inciden. Este proceso puede bombear toda clase de iones inclusive gases raros. El cátodo tiene un alto potencial negativo y todo el ensamblaje del electrodo se mantiene a un campo magnético alto y homogéneo. Los electrones que se encuentran cerca del ánodo son atrapados en ese campo magnético y los átomos ionizados se adhieren al cátodo.

Debido a que por el propio vacío habrá evaporación de la humedad del material a observar, es importante tener la certeza que no hay *residuos de ningún tipo de líquidos*. Esto es que única y exclusivamente entrarán

a la cámara del microscopio materiales sólidos y secos. Lo anterior ayuda a que el cátodo de titanio tenga una vida útil más larga. Existen equipos que usan bajo vacío, en este caso tenemos la oportunidad de analizar muestras incluso con humedad. Otra opción para alargar la vida útil del cátodo de titanio es apoyar al sistema Ion Getting Pump (Bomba iónica) con una bomba de adsorción o criogénica.



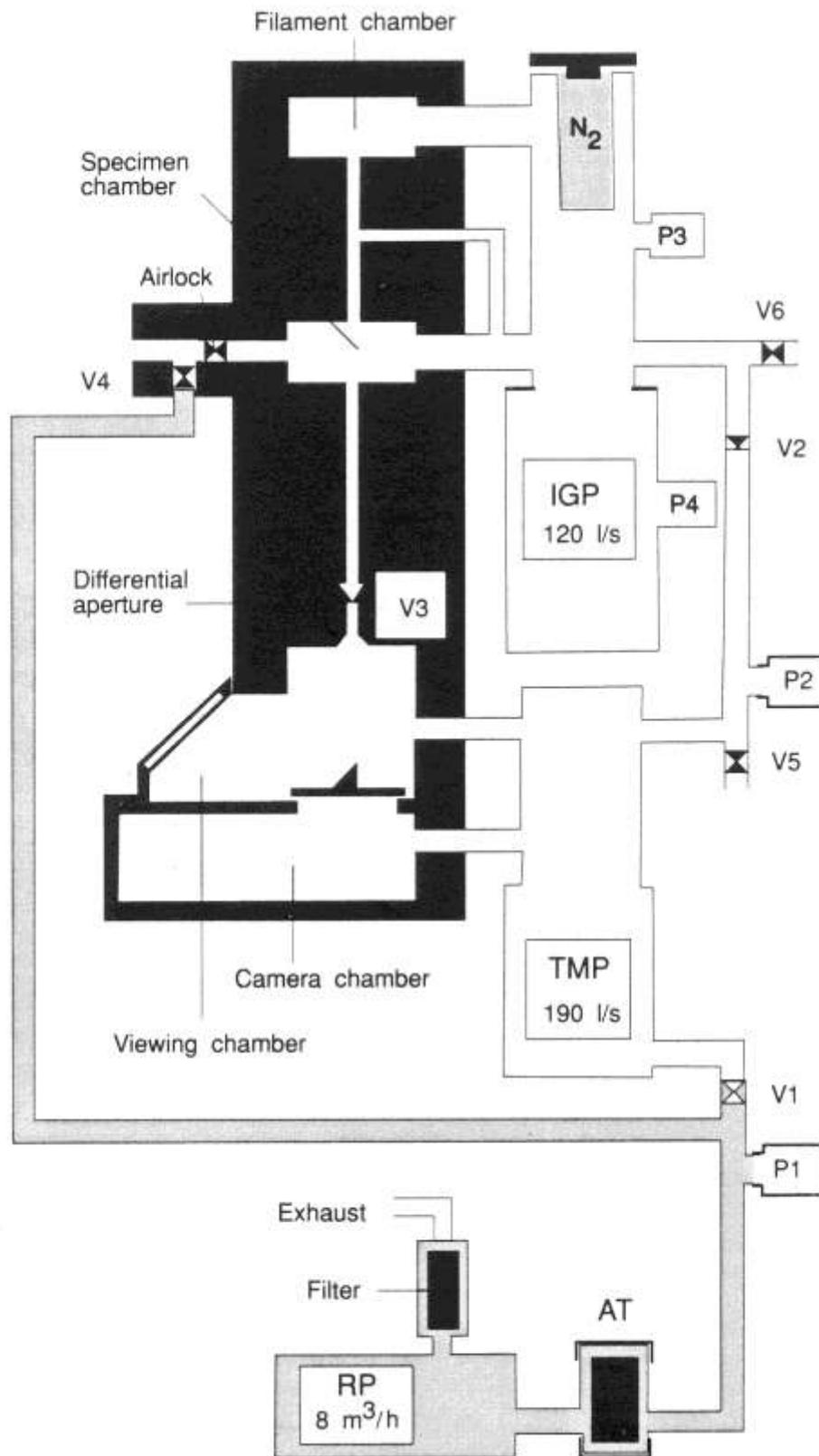
**Figura 10. Diagrama esquemático de una bomba iónica.**

Dependiendo del tipo de sistema de vacío y la necesidad de su limpieza es que se utilizan las bombas criogénicas. Algunos sistemas con bombas rotatorias y otros muy antiguos con bombas de difusión de aceite, producen un flujo de vapor de aceite hacia la columna de los microscopios (backstreaming). Este fenómeno afecta fuertemente tanto al nivel de vacío del sistema, además de ser una fuente peligrosa de contaminación a la muestra y todas las partes del microscopio electrónico, por eso las bombas criogénicas son muy recomendables a pesar de que tienen un alto costo que es recuperable al disminuir el mantenimiento del equipo y alargando su vida útil sin arriesgarlo.



**Figura 11. Fotografía de un corte de una bomba criogénica.**





**Figura 12. Diagrama del sistema de vacío de un microscopio electrónico de transmisión.**  
**Sistema de iluminación y lentes de un microscopio electrónico de transmisión**

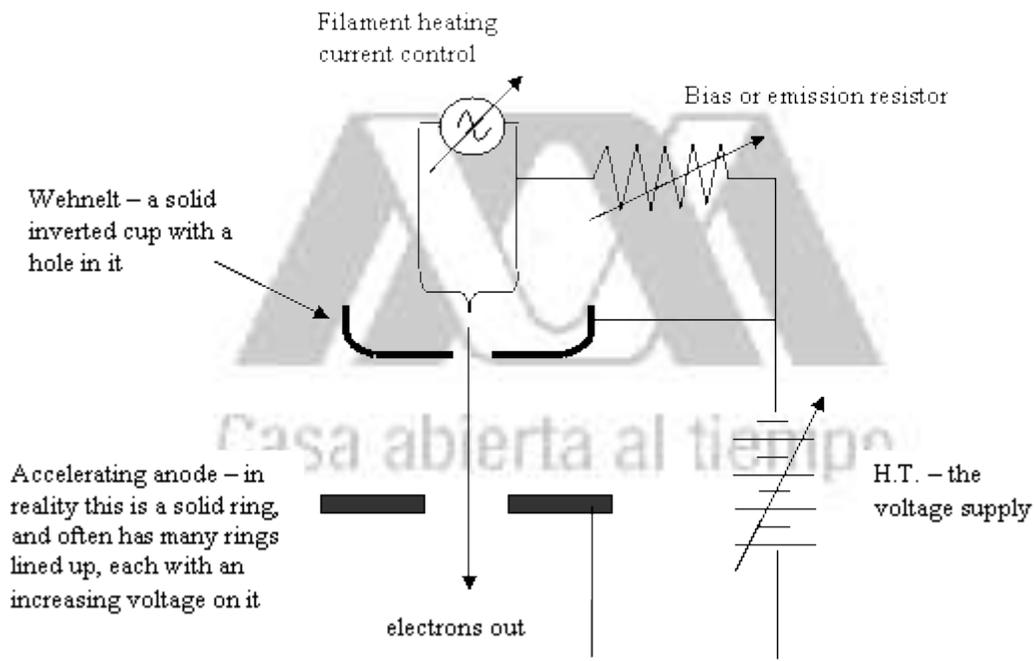
## Fuente de Iluminación

Básicamente existen dos fenómenos físicos que son comercialmente utilizados para la formación de un haz de electrones ya sea para un microscopio de transmisión o de barrido.

1. Por efecto termoiónico
2. Por emisión de campo

El efecto termoiónico es cuando por una diferencia de potencial se lleva un filamento a una temperatura tal que el material del filamento desprende electrones creando una nube continua de iones que se colectan y enfocan para formar sucesivamente el haz de electrones.

A continuación se presenta el diagrama que describe como es aplicado el alto voltaje entre el filamento y el ánodo para crear el haz.

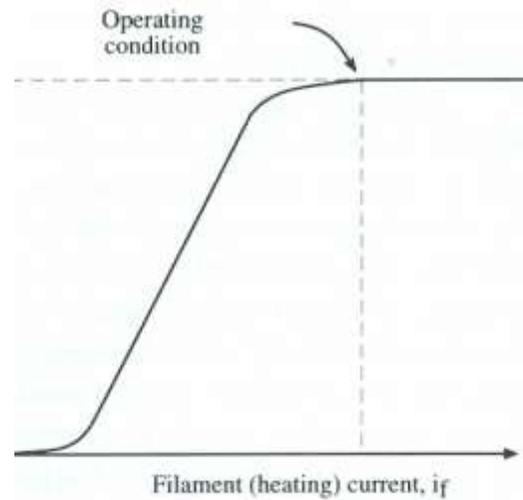


Los emisores utilizados para el efecto termoiónico pueden ser de dos tipos, filamentos de Tungsteno (W) o cristales de hexaboruro de lantano ( $\text{LaB}_6$ , también conocidos como cátodos).

La relación entre la corriente del emisor  $i_e$  la corriente de calentamiento  $i_f$  son los parámetros básicos para lograr la mayor eficiencia entre iluminación y un uso apropiado del filamento para utilizarlo en las condiciones óptimas. En la gráfica se muestra el punto de las condiciones óptimas de operación.

El otro efecto físico utilizado para obtener un haz de electrones es por emisión de campo (**Field Emisión Gun FEG**). La gran ventaja de utilizar este tipo de fuente de electrones es su **monocromaticidad**, la cual no puede ser obtenida tan eficientemente con el efecto termoiónico.

Dependiendo del tipo de filamento la brillantez  $\beta$ , voltaje mínimo aplicado, vacío, etc, son valores que se verán afectados. A continuación



se presenta una tabla donde resume las características físicas resumiendo las ventajas y desventajas del uso de cada tipo de fuente de iluminación.

	Unidades	tungsteno	LaB <sub>6</sub>	Emisión de campo
Función de trabajo	eV	4.5	2.4	4.5
Temperatura de operación	K	2700	1700	300
Densidad de corriente	A/m <sup>2</sup>	5 x 10 <sup>4</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>10</sup>
Tamaño del crossover	μm	50	10	<0.01
Brillantez	A/m <sup>2</sup> /sr	10 <sup>9</sup>	5x10 <sup>10</sup>	10 <sup>13</sup>
Desparrame de energía	eV	3	1.5	0.3
Estabilidad de la corriente de emisión	%/hr	<1	<1	5
Vacío	Pa	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-8</sup>
Tiempo de vida útil	Hr	100	500	>1000

Tabla 1 Características de los tres principales emisores operando a 100kV

La fuente de Tungsteno es la más económica, robusta y fácil de reemplazar, desafortunadamente es el emisor con las propiedades físicas más limitadas.

Los cristales de LaB<sub>6</sub> pueden ser producidos con una punta muy fina de un radio de aproximadamente 1μm, determinante para el diámetro del crossover, el cuál se pretende que sea lo más pequeño posible para optimizar brillantez, coherencia y resolución.

Los valores de los emisores presentados en la tabla están evaluados a 100kV. En el caso de los emisores termoiónicos su incremento es lineal respecto al voltaje aplicado. Sin embargo, para Tungsteno a 400kV está muy lejos de aproximarse al valor brillantez  $\beta$ , que ofrece el FEG.

## Lentes para microscopía electrónica

Un microscopio electrónico no utiliza lentes de vidrio como lo es en microscopía de luz. Los electrones fueron enfocados con éxito por primera vez con un electromagneto diseñado por Busch en 1927. Y en 1931 E.Ruska incorporó este sistema para su primer microscopio electrónico construido junto con Max Knoll. Por el diseño del Microscopio electrónico de transmisión, E. Ruska obtuvo el premio nobel de física en el año 1986 compartiéndolo con Gerd Binnig y Heinrich Rohrer por el microscopio de efecto túnel.

Para la fabricación de una lente electromagnética se necesitan 2 partes. Primero es un núcleo cilíndrico simétrico de un material magnético, generalmente de acero blando (bajo contenido de Carbono), llamado **pieza polar**.

El claro del diámetro interno del cilindro (**bore**) es el área donde el campo magnético estará actuando sobre los electrones que pasen a través de él. Este campo debe ser simétrico a lo largo del eje y las líneas de campo en la lente magnética son normalmente el camino de los rayos.

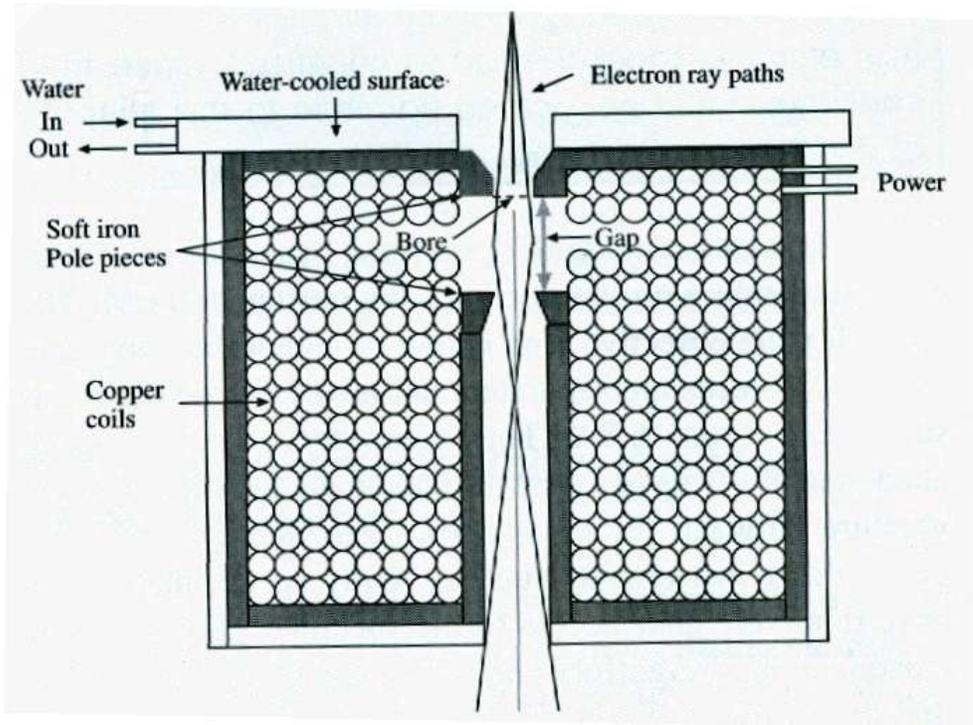
La mayoría de las lentes hay dos piezas polares, superior e inferior. Las cuales pueden ser parte de la misma pieza de acero suave o en dos partes por separado. La distancia entre las caras entre las piezas polares es llamada espaciamento (**gap**) y la relación **bore-to-gap** es una característica importante ya que controla la acción del foco en la lente.

Algunas piezas polares son maquinadas en forma cónica teniendo como variable en la eficiencia de la lente el ángulo del cono.

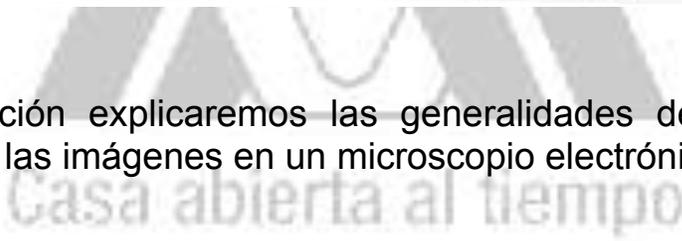
La segunda parte de la lente es el embobinado cobre que rodea a la pieza polar. Cuando pasa una corriente a lo largo del embobinado se crea el campo magnético dentro del diámetro interno del cilindro.

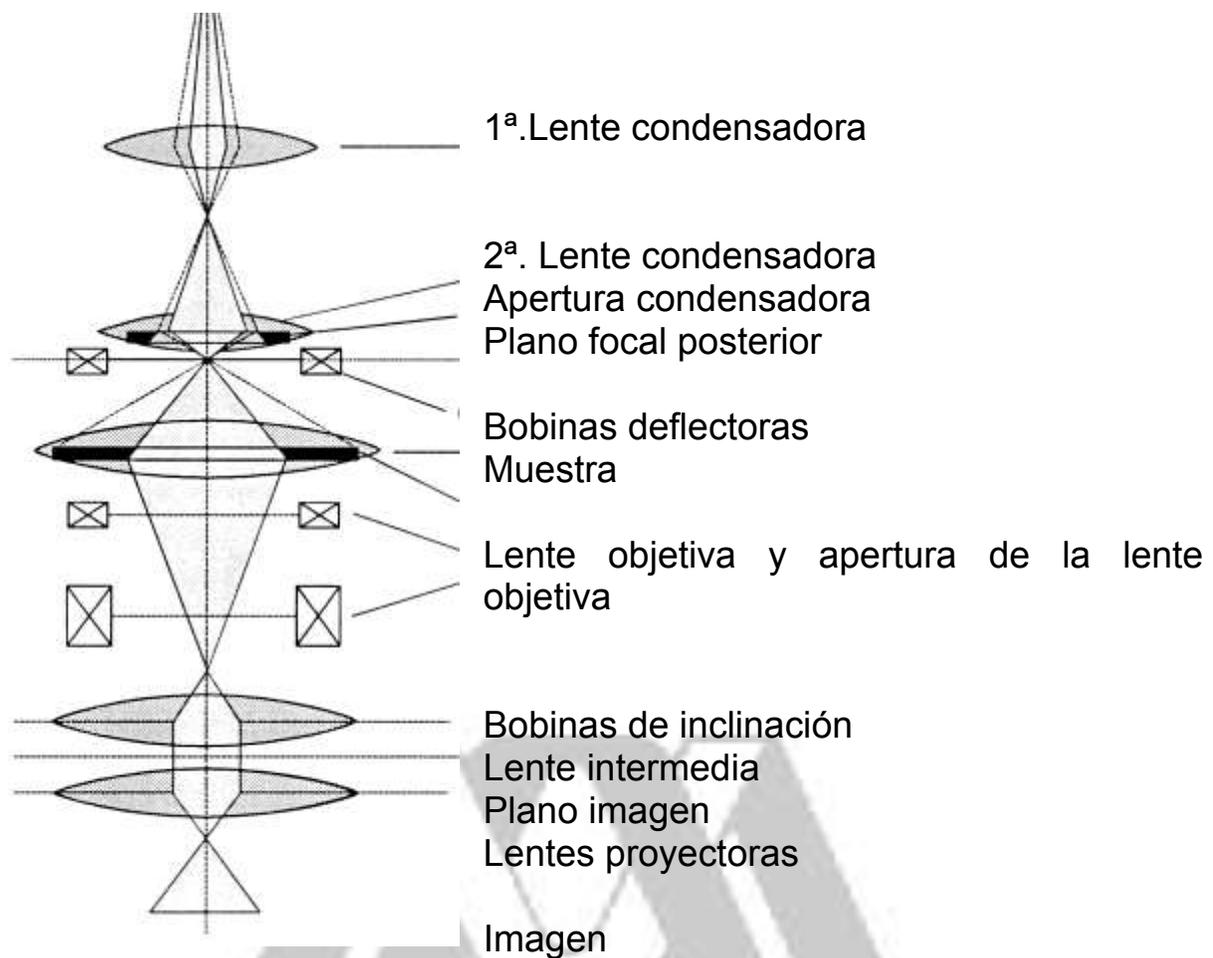
Al paso de corriente en el embobinado también existe un incremento en la temperatura por lo que deberán mantenerse un enfriamiento constante y los valores de corriente en las lentes mantenerlos estables

ya que son significativos de la correcta alineación del instrumento ya que repercute en el tamaño del haz, desplazamiento, y aberraciones.



En ésta sección explicaremos las generalidades de las lentes y la formación de las imágenes en un microscopio electrónico





**Figura 13. Sistema de lentes del microscopio electrónico de transmisión**

De la figura anterior podemos observar el sistema de lentes con que cuenta un microscopio electrónico de transmisión. En la sección del sistema de iluminación la capucha Wehnelt puede ser considerada como una lente electrostática porque es ahí donde se presenta el primer punto focal denominado en general "crossover". Por ser el primer punto focal es el que determinará el diámetro del haz a lo largo de la columna. Por lo tanto entre más pequeño sea este crossover, más fino será el haz incidente en la muestra y por lo tanto influirá en el valor de resolución que puede obtenerse en una imagen.

Sin embargo como una lente electromagnética la primera en encontrarse en la construcción del TEM es la lente condensadora. Como su nombre lo indica la función de ésta lente es condensar al haz por medio de un control externo de potenciómetros que variará la corriente de la bobina modificando el campo, ya sea más fuerte o más débil y así el haz de electrones cambiará de diámetro (tamaño de spot).

La siguiente lente es la segunda lente condensadora. La finalidad de esta lente es que los electrones tengan la misma longitud de onda. Con ello tendremos un haz monocromático que nos ayudará a disminuir la aberración cromática que contribuye a la baja calidad de la imagen de la muestra a observar. El significado óptico de las diferentes aberraciones será explicado más adelante.

La apertura condensadora es aquella que colimará el haz seleccionando diferentes tamaños de spot con el objetivo de disminuirlo o aumentarlo para mejorar la imagen. Dado que el haz no es totalmente paraxial existe un ángulo de iluminación respecto al eje óptico, y en función del diámetro de spot el ángulo de iluminación será diferente. Esto repercutirá en la brillantez del haz. La brillantez está definida como la densidad de corriente por ángulo sólido y está expresada de la siguiente manera:

$$\zeta = \frac{4I_b}{\pi^2 \beta^2 d^2}$$

Donde se define,  $\zeta$  como la brillantez,  $I_b$  es la corriente del haz,  $\beta$  el ángulo de convergencia, y  $d$  es el tamaño del spot.

Como vemos en la fórmula la cantidad  $\zeta$  variará con el tamaño del spot  $d$  el cual puede ser modificado con la apertura condensadora la  $I_b$  varía dependiendo de las condiciones de emisión del haz, esto es controlado con la perilla de la corriente del filamento. Esta cantidad es la porción de corriente de electrones que se han liberado y que pasan a través del ánodo. Este valor va disminuyendo a lo largo de la columna y es aún menor una vez que llega a la muestra. A su vez la  $I_b$  también depende del voltaje de aceleración de los electrones y la temperatura del emisor de electrones.

Con lo anterior podemos también mencionar la diferencia de brillantez que tendrá un TEM dependiendo del tipo de fuente de emisión y tipo de filamento utilizados, o sea, W, LaB<sub>6</sub>, y los diferentes tipos de emisores de campo (Field emission gun, FEG). Por otro lado,  $\zeta$  se incrementa linealmente respecto al voltaje de aceleración con lo que será diferente para un CTEM (Conventional Transmission Electron Microscopy), HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy) and UHRTEM (Ultra High Resolution Transmission Electron Microscopy).

La siguiente componente son las bobinas deflectoras. La función de éste juego de bobinas es el de alinear el cono de iluminación hacia el eje óptico. Mientras mas cerca este el haz menor será la contribución de las

aberraciones a la imagen final y el ángulo de abertura de ese cono de iluminación podrá ser modificado. Esta alineación se realiza desde el panel de control con las perillas de iluminación.

Después, se encuentra la muestra. Las interacciones del haz de electrones con la muestra ha sido brevemente mencionado en la sección de interacción del haz con la muestra y serán discutidas a lo largo del texto.

Lente objetiva, es la lente fundamental del microscopio ya que su función principal es la formación de la imagen de la muestra.

Apertura de la lente objetiva, también llamada apertura de contraste. Esta sirve para bloquear los haces tanto transmitidos como difractados en cada caso y producir contraste por difracción, este caso se puede dar siempre y cuando se cuente con muestras cristalinas y también es utilizado para mejorar el contraste en muestras amorfas al bloquear los halos difusos al seleccionar solo el haz transmitido.

Bobinas de inclinación. Tienen 3 funciones básicas:

- a) mantener el haz transmitido alineado respecto al eje óptico, con el fin de disminuir las aberraciones.
  - b) Tomar el haz difractado que estará desviado  $2\theta$  respecto al eje óptico y alinearlo al eje óptico para obtener así una imagen de campo oscuro. Esta técnica se discutirá más adelante en el capítulo de contraste.
  - c) la última función es la de mantener alineado el haz difractado con respecto al eje óptico el haz difractado. Esta corrección en la alineación será útil para disminuir la falta de simetría en el patrón de difracción.
- Estas bobinas son controladas con los botones de inclinación (tilt) de imagen.

Las últimas lentes son las lentes intermedias y proyectoras. Estas son las encargadas de la amplificación de la imagen y también de la variación de la longitud de cámara del patrón de difracción, la cual posteriormente será definida.

Imagen. Esta se puede coleccionar con diferentes detectores. Todos los microscopios cuentan con una pantalla fluorescente que nos permite observar a simple vista la interacción de los electrones con la muestra. Las emulsiones fotográficas han sido también utilizadas como una forma de adquisición de la imagen, siendo reveladas e impresas en forma convencional. Otra opción es utilizar un CCD (charge couple device) que es un detector de centelleo (scintillator) el cual recibe la energía del haz

traduciéndola a una información digital que puede ser directamente manipulada por algún software específico.

## Lentes Reales y sus defectos

En secciones anteriores fue descrito el funcionamiento de las lentes pero esas lentes son lentes ideales, en la práctica las lentes reales distan mucho de comportarse de una manera ideal. Hay diez clases de defectos en las lentes y sus efectos pueden ser observados en las imágenes de TEM o de SEM. Reimer (2) cita cada una de ellas. En este texto solo mencionaremos las que limitan de manera sustancial la observación de las muestras. Entre ellas se encuentran aberración esférica, aberración cromática y astigmatismo.

- a) Aberración esférica: Este defecto es debido a que el campo de la lente actúa de manera inhomogénea sobre los rayos fuera del eje. Mientras más fuera del eje estén los rayos, estos son jalados mas fuertemente en dirección hacia al eje. Como resultado de esto, un objeto puntual es visto como un disco de tamaño finito, lo cual limita nuestra habilidad de amplificar detalles debido a que el detalle es degradado en el proceso de producir la imagen.
- b) Aberración cromática: Este término está relacionado con la longitud de onda y se llama cromática por “chroma” color esta cantidad también tiene que ver con la energía de los electrones. Hemos supuesto en la derivación de todas las ecuaciones que los electrones son monocromáticos (esto es que tienen una misma longitud de onda), pero estos no lo son. Tenemos que la energía de los electrones depende de cuan buena es nuestra fuente de poder de alta tensión y en realidad la variación en la energía de los electrones es mas pequeña que una parte en  $10^6$ , lo cual significa 0.1 eV para un haz de 100 keV. De manera que no tenemos que preocuparnos de la aberración cromática en nuestro sistema de iluminación. El problema se desencadena cuando el haz choca con la muestra. Al interaccionar el haz con la muestra produce una cantidad de electrones con una amplia variedad de energías. La lente objetiva jala mas fuertemente a los electrones de energía mas baja hacia el eje óptico y de esta manera los electrones que vienen de un punto del objeto forman un disco en la imagen. Una manera de corregir esta aberración es hacer el espécimen lo más delgado posible.
- c) Astigmatismo: El astigmatismo ocurre cuando los electrones son afectados por un campo magnético no uniforme en su trayectoria en espiral alrededor del eje óptico. Este defecto se origina debido

a que no es posible un maquinado simétricamente cilíndrico a través del calibre de las piezas polares que son hechas de acero dulce. Este acero dulce puede tener inhomogeneidades microestructurales las cuales causan variaciones locales en la magnitud del campo magnético. Aunque no tuvieramos esas dificultades, las aperturas que tenemos en cada una de las lentes, pueden alterar el campo si estas no están exactamente centradas alrededor del eje.

Otro efecto que produce astigmatismo es la contaminación que se produce alrededor de las aperturas, haciendo que estas partículas contaminantes (principalmente carbón) se carguen desviando el haz.

Afortunadamente el astigmatismo se corrige fácilmente usando los astigmatadores, los cuales son pequeños octupolos que introducen un campo de compensación para balancear las inhomogeneidades que causan el astigmatismo.

Estos son los 3 defectos mayores en las lentes electromagnéticas hay algunos otros defectos menores tal como de barril (imagen concava) y pincushion (imagen convexa). Estos defectos se ven ocasionalmente en ampliaciones muy bajas donde los electrones que viajan muy cerca al calibre de la pieza polar aparecen en la imagen.

Existen otros defectos tal es el caso de la aberración coma, la aberración de curvatura de campo etc, los cuales serán ignorados ya que en los microscopios modernos ya están corregidos de hecho algunos inclusive la aberración de astigmatismo también está corregida.

## **Dispersión electrónica**

Dispersión electrónica consiste en la interacción de los electrones que sirven como prueba y los átomos del espécimen que resultan en un cambio en la trayectoria y/o energía. Este tema ya fue discutido en la sección correspondiente a TEM y sus bases y fundamentos también de manera que utilizaremos los conceptos de esa sección en la parte que corresponde a SEM.

La emisión del haz de electrones tanto en el TEM como el SEM es similar. Las lentes son de igual manera lentes electromagnéticas y el viaje del haz es el mismo a través de la lente condensadora. La primera diferencia que nos encontramos al seguir el viaje de los electrones con respecto al TEM son las bobinas deflectoras. Estas bobinas desviarán al haz respecto del eje óptico.

Después continuamos con la lente objetiva. Algunas veces denominada segunda.lente condensadora debido a la posición que guarda respecto a la primera lente condensadora. Sin embargo, es importante remarcar que en el viaje de los electrones habiendo pasado previamente por las bobinas deflectoras después interactúan con la muestra, esta respuesta contiene la información con la que se formará la imagen en esta lente.

Uno de los parámetros más importantes para la formación de la imagen es la distancia entre la muestra y el plano imagen, conocido como distancia de trabajo (WD working distance). Dependiendo del microscopio y del tipo de muestra esta distancia variará. Son deseables distancias de trabajo pequeñas a mayores ampliaciones debido a que el punto focal creado por la lente objetiva estará más cercano a la zona de observación. Sin embargo, para una distancia de trabajo grande se tendrá la ventaja que a bajas ampliaciones puede obtenerse una gran profundidad de campo; el cual es uno de los parámetros más importantes en el SEM ya que nos da la información en 3D teniendo una gran cantidad de planos en foco.

La colección de los electrones secundarios en la lente objetiva tiene la ventaja de que toma solo los electrones secundarios con su campo electromagnético y los desvía hacia el detector.

Dado que la interacción de los electrones con la materia es un fenómeno físico ineludible a que suceda. Todas las señales que se presentan en TEM por supuesto serán las mismas que suceden en SEM. Dependiendo del tipo de detectores con los que cuente en el equipo, entonces serán las capacidades de cada instrumento para que pueda hacer cierto tipo de análisis. En el caso de microscopía de Barrido serán utilizadas las siguientes señales.

Electrones secundarios.- con esta información obtenemos imágenes de campo claro en 3D

Electrones retrodispersos.- Nos da información de contraste por # atómico, perdiendo 3D

Rayos X característicos.- EDX y WDX

De hecho, si fuese posible tener una muestra lo suficientemente delgada y tener un detector debajo de esa muestra delgada podría contarse con una imagen de TEM en SEM. El cual es el caso

semejante a los equipos de TEM que teniendo un detector de electrones secundarios se construye un STEM.

Para poder coleccionar los electrones secundarios, el detector los selecciona por su energía. Estos electrones tienen una pequeña energía cinética por colisiones inelásticas debido al haz primario y están en un rango de  $0 < E_{se} < 50 \text{ eV}$  con una energía probable de 3-5 eV

En el caso de los electrones retrodispersos, éstos son el resultado de dispersiones elásticas múltiples teniendo una distribución de energía de  $0 < E_{bse} < E_0$  estando en un rango de 0.8-0.9  $E_0$  (pag. 176 Goldstein Scanning Electron Microscopy, 2ª. Edición. Ed. Plenum).

Todos los electrones adquiridos por el detector E-T son acelerados por un voltaje de +12 volts que es aplicado en el recubrimiento superficial de Al del detector de centelleo. Este produce luz que viaja a lo largo de un tubo de luz enviándolo a un tubo fotomultiplicador que convierte esta señal a una señal eléctrica. Las variaciones de esta señal dan los cambios en el contraste de la imagen.

La imagen topográfica es una contribución principalmente de los electrones secundarios (SE) que son los electrones que emite la muestra por dispersión inelástica del haz incidente y son aquellos electrones que cuentan con una energía menor a 50 eV. Este es un valor arbitrario aunque el 90% de los electrones secundarios son emitidos a menos de 10 eV. Sin embargo los electrones retrodispersos están dentro de este intervalo de energía y tienen una variación energética amplia en el caso de un haz incidente de baja energía. La emisión de electrones secundarios es sensible a las condiciones superficiales de la muestra. En una superficie limpia (y si tenemos un alto vacío en la cámara) los electrones secundarios tendrán mayor energía.

La razón total de electrones secundarios

$$\delta = \frac{n_{SE}}{n_B}$$

donde  $n_{SE}$  es el número de electrones secundarios emitidos y  
 $n_B$  es el número de electrones del haz incidente

$\delta$  es un valor que está influido por los enlaces moleculares, trazas de elementos presentes, orientación cristalina y de aquí que la cantidad de

electrones secundarios tienen una relación directa con la composición del material a analizar.

Los SEM usualmente trabajan con un voltaje de aceleración de aproximadamente 40 kV. El sistema de iluminación consta de las siguientes partes.

- i) El filamento que es la fuente de electrones y los emite por emisión termoiónica
- ii) La capucha Wehnelt
- iii) El ánodo

En el caso de la capucha Wehnelt esta es la que hace que los electrones converjan dentro del cañón, también se encarga de controlar la cantidad de electrones emitidos por el filamento. Este componente tiene un potencial ligeramente menor que el mismo filamento ayudando a formar un potencial uniformemente negativo hacia el Wehnelt.

Por otro lado el ánodo produce un potencial positivo de tal manera que los electrones son acelerados a través de este, entre la capucha Wehnelt y el ánodo se forma un primer crossover (cruce) o punto de enfoque del haz de electrones con un diámetro  $d_0$  y un ángulo respecto al eje óptico  $\alpha_0$ . El control sobre este primer cruce (crossover) será de primordial importancia ya que a partir de este diámetro tendremos que trabajar con el resto de las lentes del microscopio y por ende el diámetro de spot que controla la cantidad de electrones que chocan con la muestra

## Electrones retrodispersos

Como se comentó anteriormente, la señal de electrones retrodispersos (BSE backscattering electron) son una respuesta a dispersiones elásticas. Una fracción de ellos al incidir en una superficie plana son expulsados a través de la misma superficie por la que penetraron. La retrodispersión en muestras sólidas muestran principalmente el efecto de dispersión múltiple, sin embargo una pequeña fracción de los BSE provienen del evento de dispersión de gran ángulo, resultando una fracción significativa de la corriente en el haz incidente que llega a ser dispersada hacia fuera de la muestra y cuantificando el siguiente coeficiente de retrodispersión:

$$\eta = \frac{n_{BSE}}{n_B} = \frac{i_{BSE}}{i_B}$$

Donde,  $n_B$ , número de electrones del haz incidente.

$n_{BSE}$ , número de electrones retrodispersos.

$i_B$ , corriente del haz incidente

$i_{BSE}$ , corriente de los electrones retrodispersos que viajan hacia fuera de la muestra.

Los BSE ofrecen una señal muy útil en el SEM. Éstos responden a la composición elemental de la muestra (contraste por número atómico), superficial local de diversos ángulos (topografía o contraste de la forma), cristalografía (conducción de electrones), y campos magnéticos internos (contraste magnético).

Estos electrones eliminan una cantidad significativa de la energía total del haz primario el cuál podría contribuir a la producción de radiación secundaria que dá pie a poder medir rayos X característicos en análisis cuantitativos de microanálisis. El conocimiento de estas propiedades es necesario para una apropiada interpretación de las imágenes y un procedimiento correcto de interpretación del microanálisis.

### Contraste por número atómico

Cuando una fuente es una mezcla de elementos que son homogéneos en una escala atómica, por ejemplo una solución sólida, entonces el coeficiente de retrodispersión sigue una simple regla de mezclas basadas en la concentración del peso atómico (masa) donde  $C_i$ , son los constituyentes individuales (Heinrich, 1966)

$$\eta = \sum_i C_i \eta_i$$

Donde  $i$  denota cada constituyente,  $\eta_i$  es el elemento puro del coeficiente de retrodispersión y la sumatoria toma a todos los constituyentes.

El contraste por número atómico tiene las siguientes características:

1.- Las regiones de un alto número atómico aparecen con alta brillantez en relación con las regiones de bajo número atómico. Entonces los niveles de grises pueden ser interpretados como regiones de diferente composición con un incremento en el número atómico correspondiente al incremento de la brillantez.

2.-La magnitud del contraste por número atómico puede predecirse. Puede hacerse uso de la sensibilidad al número de electrones retrodispersos en el detector, esto es, la electronegatividad del detector E-T. Midiendo la corriente de la muestra. La señal del detector es proporcional al coeficiente de retrodispersión, despreciando cualquier energía de respuesta por el detector:

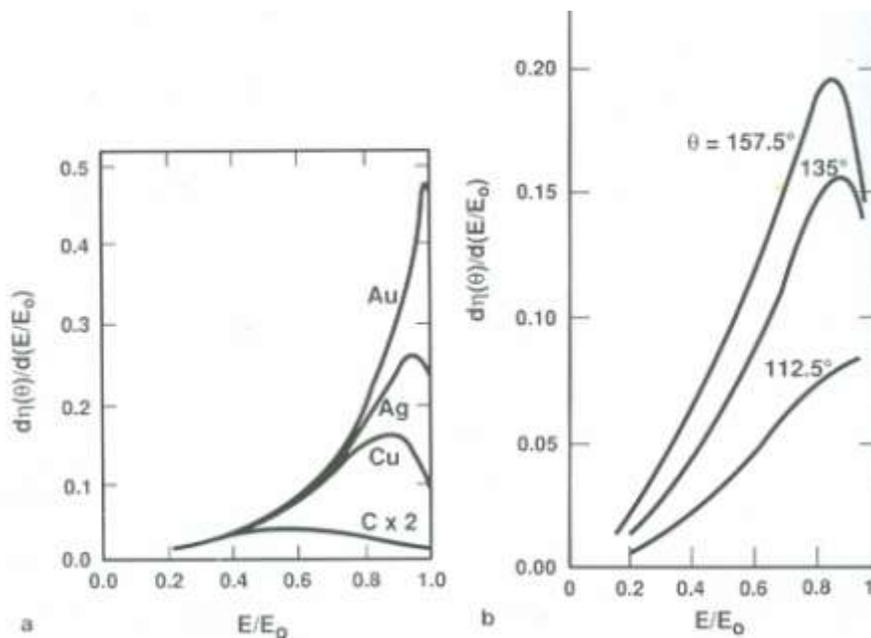
$$S_{\text{detector}} = e_{BS}\eta$$

Donde,  $e$  es la eficiencia con la que los electrones retrodispersos son detectados. La eficiencia envuelve ambos efectos geométricos: a) el tamaño del detector y lb) la energía de respuesta del detector. Entonces el contraste puede ser calculado como:

$$C = \frac{(S_2 - S_1)}{S_2} = \frac{(e_{BS}\eta_2 - e_{BS}\eta_1)}{e_{BS}\eta_2} = \frac{(n_2 - n_1)}{n}$$

$e_{BS}$  puede ser cancelada solo si la misma respuesta del detector se obtiene de electrones retrodispersos emitidos por el material. Esta condición mantiene exacta la señal de corriente-muestra. Si 2 elementos tienen un número atómico grande, por ejemplo, el oro; mientras que el otro un número atómico bajo  $pe$ . Al, la mayor fracción de alta energía de electrones retrodispersos de alto número atómico de la fuente tiene el efecto en el que  $e_{BS}$  se incrementa en función de  $Z$ .

El efecto de distribución de energía en el contraste puede ser calculado al sumar las señales y se ve en la grafica siguiente:



Gráfica de distribución de energía para diferentes elementos a 30 keV

3.- Aquellos elementos separados por solo una unidad de peso atómico producen muy bajo contraste. Por ejemplo Al y Si permiten un contraste de solo un 6.7%, en cambio pares de elementos separados ampliamente de número atómico el contraste es mucho mayor. Por ejemplo, Al y Au producen un contraste del 69%.

4.- Cuando pares de elementos separados por una unidad de número atómico son considerados la predicción del contraste decrece, así como el número atómico se incrementa.

**Table 4.5.** Atomic Number Contrast ( $E_0 = 20 \text{ keV}$ )

$Z_A$	$Z_B$	$\eta_A$	$\eta_B$	$C$
13 (Al)	14 (Si)	0.153	0.164	0.067
13 (Al)	26 (Fe)	0.153	0.279	0.451
13 (Al)	79 (Au)	0.153	0.487	0.686
Adjacent elements				
5 (B)	6 (C)	0.055	0.067	0.14
13 (Al)	14 (Si)	0.153	0.164	0.067
26 (Fe)	27 (Co)	0.279	0.287	0.028
41 (Nb)	42 (Mo)	0.375	0.379	0.013
57 (La)	58 (Ce)	0.436	0.439	0.0068
78 (Pt)	79 (Au)	0.485	0.487	0.0041

Este comportamiento ocurre porque la pendiente de la curva  $\eta - vs- Z$  decrece al incrementar  $Z$ . El decremento de contraste en  $Z$  es un poco más evidente al caer del 14% para B-C al 6.7% para A- Si y aún más con Au-P que tienen el 0.41%. Cuando se presenta un contraste arriba del 10% es relativamente fácil de observarse en una imagen de SEM.

Sin embargo, para realizar el contraste en una imagen que este en un rango de 1 a 10% se requiera de una cuidadosa estrategia. En cambio para valores  $>1\%$  requiere de mediciones extremas y cuidadoso manejo de matices de grises.

5.- La influencia del ángulo de incidencia es notoria en el contraste de número atómico. El coeficiente de retrodispersión para muestras de gran inclinación tiende hacia un valor similar a la unidad del ángulo de inclinación. Así es de que, el contraste por número atómico entre 2 elementos decrece tanto como el ángulo se incrementa.

6.- La localización del detector también será crucial en la eficiencia de la colección para la obtención del mejor coeficiente de retrodispersión. La ubicación más favorable del detector para un buen contraste de número atómico es debajo de la posición del punto de impacto del haz sobre la muestra. Para especímenes de gran inclinación, la localización más común del detector es en la pieza polar de la última lente la cual no es la más favorable para este fin.

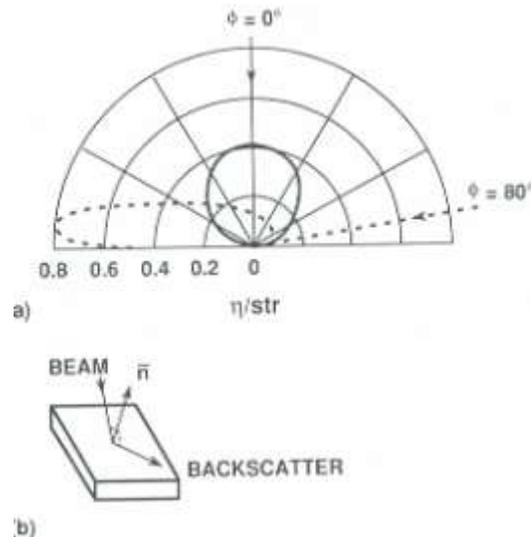
### **Contraste topográfico**

El contraste topográfico incluye todos aquellos efectos por los cuales la topografía o forma de la muestra puede ser transformada a una imagen aunque, la mayor parte de las aplicaciones de un SEM envuelven el estudio de la forma de la muestra; el contraste topográfico es debido al número de trayectorias de electrones retrodispersos y depende del número de electrones secundarios que estén entre la superficie y el ángulo de incidencia del haz. Excepto para bajas amplificaciones, el haz incidente puede ser considerado campo de escaneo efectivo paralelo al haz primario. El ángulo de incidencia varía dependiendo de la inclinación que tenga la muestra en ese punto específico. En cada punto de incidencia del haz el número de electrones secundarios son medidos por el detector E-T dando una información directa de inclinación de la muestra.

Los efectos que contribuyen a la formación del contraste topográfico son:

1. El coeficiente de retrodispersión se incrementa como una función de la inclinación de la muestra. La mayor inclinación de la superficie local es para el haz incidente, que significa el mayor coeficiente de retrodispersión.
2. La distribución angular de los electrones retrodispersos es fuertemente dependiente del ángulo de la superficie local. Para un haz incidente normal la distribución angular relativa a la superficie normal local sigue una función cosenoidal. Cuando el ángulo de

inclinación local aumenta, la distribución angular se desvía gradualmente, distorsionandose en un pico de distribución fuera



del haz incidente. Para  $\theta > 50^\circ$  la distribución angular llega a ser altamente asimétrica. La direccionalidad de la retrodispersión de superficies inclinadas contribuyen a una componente de la trayectoria hacia la señal de electrones retrodispersos.

La expresión que relaciona el coeficiente de retrodispersión como una función de  $Z$  y  $\theta$  está dada por Arnal (1969)

$$\eta(\theta) = \frac{1}{(1 + \cos \theta)^P}$$

Donde  $P = 9/Z^{1/2}$

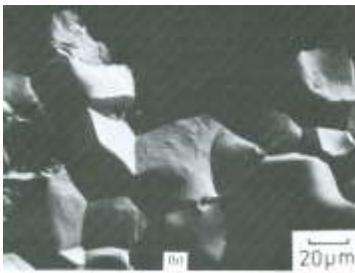
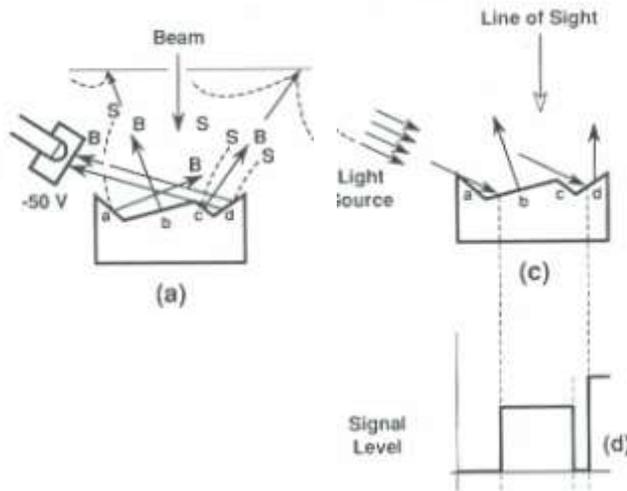
La mayoría de los eventos elásticos dan como resultado una relativamente pequeña desviación de ángulos, del orden de  $5^\circ$  entonces la trayectoria de los electrones tiende a continuar casi en la misma dirección después de la dispersión en la cual viajó inicialmente.

El contraste topográfico observado depende de la mezcla de electrones secundarios y retrodispersos que a su vez están en función de la posición y eficiencia de los detectores.

Si tomamos como ejemplo una superficie fracturada, la cual puede ser sumamente intrincada, la proporción de señal de BSE colectada por el detector E-T se selecciona en un rango de voltaje entre -300 a -50 V en el cual excluye a todos los ES bajo esas condiciones.

Entonces en primer lugar el detector es localizado a un lado de la muestra. Y en segundo lugar el ángulo sólido de colección es pequeño

por lo que una fracción de los BSE pueden ser colectados. Además el detector está e un ángulo de colección bajo respecto al plano horizontal.



En estas condiciones la superficie fracturada está caracterizada por regiones brillantes de señales muy altas que son colectadas y regiones oscuras que no han emitido señal y también son colectadas. Teniendo así una gama intermedia de tonos de gris. En la imagen de la fractura el resultado es una imagen con un intenso contraste combinándose con grises intermedios que se explica de la siguiente forma.

Todas las superficies que han sido incididas por el haz primario produciendo electrones retrodispersos, las superficies que están al frente del detector de centelleo siempre recibirán la mayor parte de los BSE ya que éstos se emiten principalmente en esa dirección. Por lo anterior esta es una señal preferentemente detectable. Cualquier superficie inclinada en dirección opuesta al detector envía cierta cantidad de BSE y como resultado hay una señal muy baja por lo que la superficie aparecerá oscura.

Cuando las señales son de ésta naturaleza la única información que se puede obtener es el hecho de que el ángulo de la superficie debe estar totalmente fuera del detector E-T y es ahí donde los efectos de sombra de la topografía se observan. En la figura a una porción de la cara "d" es proyectada desde el detector por la cresta formada por la superficie b y c.

Por ejemplo, si queremos ver un objeto rugoso en luz y producir el mismo sentido de contraste en un SEM sería necesario colocar la fuente de luz en una dirección tal que coincida con el detector E-T y colocar los

ojos del observador viendo hacia abajo la muestra desde la posición del haz principal.

## **CONTRASTE CRISTALOGRÁFICO (ELECTRON CHANNELING PATTERN OR CONTRAST)**

Este tipo de contraste es realmente fácil de obtener con la muestra apropiada. No es una técnica muy común y la principal razón de su limitada utilización es porque se necesita un equipo “apropiadamente” equipado. La técnica conocida como ECCI (electron channeling contrast imaging) puede realizarse bajo las siguientes condiciones de equipamiento:

- Un cañón de alta brillantez, al menos  $\text{LaB}_6$
- Capacidad de ángulo de convergencia pequeño aprox. 6mrad
- Detector de BSE con un gran ángulo sólido de colección.
- Una muestra con superficie limpia y totalmente lisa, superficie espejo
- Contar con el aditamento de SACPs (selected area channeling patterns)
- Una corriente en la muestra suficientemente alta, mayor que el detector de ruido, al menos 1.5nA. Esta corriente generalmente es posible obtenerla al menos con  $\text{LaB}_6$ .
- Portamuestras con al menos 1 eje de inclinación sobre el eje excéntrico.
- Control del portamuestras en un rango fino. Son deseables los portamuestras automáticos.
- Es deseable evitar que la muestra sea posible adherirla con cinta de C y que la limpieza superficial sea impecable todo esto con la finalidad de mejorar la coherencia del haz y obscurecer el contraste por cristalinidad.

Con ésta técnica lo que se obtiene son patrones de Kikuchi debido a la interacción con la red cristalina del haz principal teniendo así la difracción con los electrones retrodispersos. Esto es el resultado de la “iluminación” de la muestra con gran inclinación respecto a un haz de electrones estacionario.

Como ya se ha comentado el haz de electrones tiene una gran dispersión elástica e inelástica al penetrar en la muestra, parte de esos electrones dispersos salen de la muestra. Entonces estos electrones retrodispersos forman el patrón de difracción.

Existen 2 mecanismos que actualmente se utilizan para describir la formación de este patrón:

1. El patrón de Kikuchi es formado por dispersión elástica (difracción) de una previa dispersión inelástica de electrones. Estos electrones retrodispersos aparecen para originar la formación de un punto virtual debajo de la superficie de la muestra.
2. Algunos de los electrones retrodispersos que satisfacen la condición de Bragg son difractados dentro de conos con un semiángulo de  $(90^\circ - \theta)$ , teniendo el eje del cono normal al plano de difracción. Dado que la longitud de onda estará entre 20kV a 40 kV el ángulo de Bragg será menor a  $2^\circ$ . Este par de conos planos intersectan el detector y forman una imagen de líneas rectas de Kikuchi cercanas y separadas por  $2\theta$ . Una descripción alternativa de la formación del patrón requiere de una dispersión de gran ángulo, evento que resulta de un electrón de salida de la muestra. La canalización de éstos electrones por los planos cristalinos resultan en la formación de conos de intensidad en una manera análoga a la canalización de electrones.

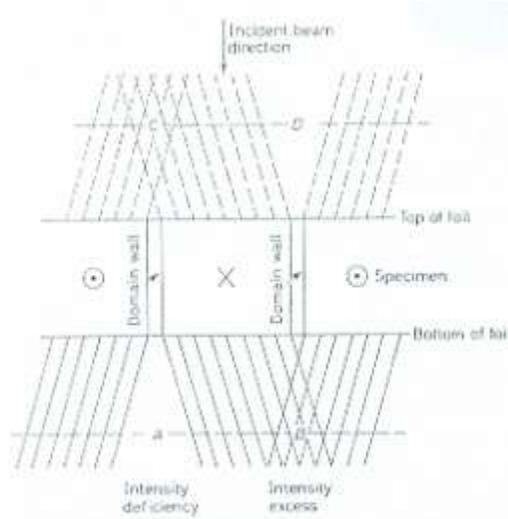
La intensidad de las líneas de Kikuchi son proporcionales al factor de estructura a la 2ª. Potencia ( $F^2$ ) y no varía significativamente como el cambio de orientación del cristal. Esta insensibilidad de la intensidad a la orientación es una propiedad importante que hace al BEKP (backscattering electron kikuchi pattern) una fácil aplicación al análisis de fases cristalográficas.

Por supuesto la interpretación de estos patrones requiere de un software específico para poder manejar una gran cantidad de difracciones al mismo tiempo ya que serán áreas a analizar y los cambios de cristalinidad pueden llegar a ser puntuales y diversos aunque estemos en áreas pequeñas.

## **CONTRASTE MAGNÉTICO**

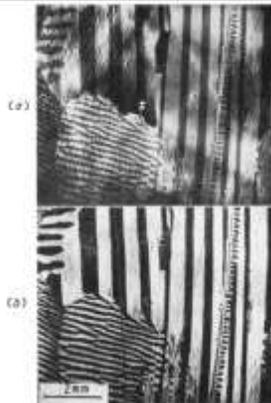
El estudio de los dominios magnéticos en SEM se originó principalmente con el análisis de materiales ferromagnéticos con anisotropía cúbica. El contraste magnético es enfatizado con el incremento del voltaje de aceleración. El inconveniente es que para una muestra másica al aumentar el voltaje existe un incremento en la cantidad de difusión de electrones y a su vez provoca que el contraste topográfico decrezca.

Las deflexiones debidas a un campo magnético son suficientes para producir efectos importantes en la imagen y en el patrón de difracción. Por ejemplo, en el método de fuera de foco se considera una muestra con dominios a  $180^\circ$  en la cual la magnetización es paralela al plano de



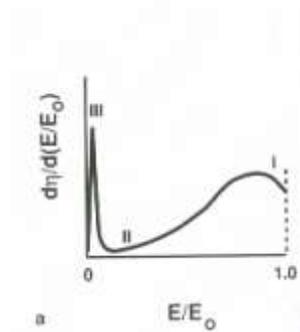
la superficie y la pared del dominio en donde en la dirección es opuesta en dominios alternos.

El haz de electrones deberá ser reflejado en direcciones opuestas en dominios adyacentes permitiendo que la deficiencia de electrones en A y el exceso de electrones debido a la superposición en B. Si se observa la muestra fuera de foco el plano AB, la posición de la pared del dominio estará revelándose en líneas negras (exceso) o en blanco (deficiencias). El ancho de la imagen de la pared depende del grado de desenfoque y de la distribución de magnetización. En el caso de las imágenes en sobre enfoque las líneas blancas cambiarán a líneas negras si se cambia a bajo enfoque y viceversa.



## ELECTRONES SECUNDARIOS

Si medimos la distribución de energía de todos los electrones emitidos por la muestra estarán en un rango  $E_0$ , donde la energía del haz



incidente baja hasta 0keV, mostrando una curva como la siguiente,

La mayor parte de la distribución de la energía es dominada por los BSE los cuales estarán presentes en la región I. Siguiendo la curva entramos en la región II extendiéndose de una energía intermedia hacia baja energía. Si este extremo de la curva donde la energía es baja es extrapolada a energía cero. Sin embargo, a una energía muy baja, esto es, menor de 50 eV, el número de electrones emitidos por la muestra se incrementa agudamente a un nivel mucho mayor de lo que se esperaría como contribución de los BSE. Este incremento en la región III es debido al fenómeno de la emisión de electrones secundarios (SE), Los SE son electrones que salen de la muestra durante la dispersión inelástica de un haz de electrones energético. Los cuales son directamente definidos por su energía cinética. Esto es, todos los electrones emitidos con una energía menor de 50 eV son seleccionados arbitrariamente y considerados como secundarios. Sin embargo parte de BSE también son incluidos, siendo su efecto realmente despreciable. El coeficiente del total de SE es:

$$\delta = \frac{\eta_{se}}{\eta_B} = \frac{i_{se}}{i_B}$$

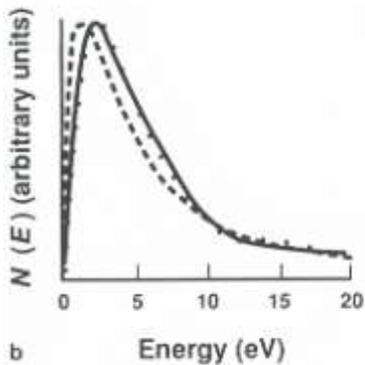
Donde  $\eta_{se}$  es el número de electrones secundarios emitidos por el bombardeo sobre la muestra por  $\eta_B$  que es el haz de electrones  $i$ , se designa como las corrientes respectivas.

### Distribución de energía

Los electrones secundarios son producidos principalmente como resultado de interacciones entre un haz de electrones energético y un enlace débil de electrones de conducción de banda de metales, o

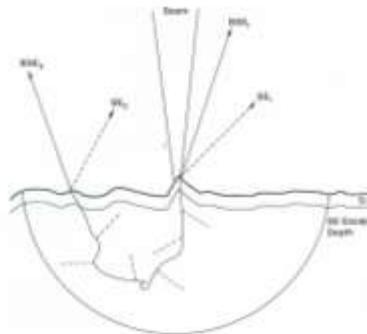
electrones de valencia de las capas externas en semiconductores y aislantes.

Dada la gran diferencia en energía entre el haz de electrones y los electrones de la muestra solo una pequeña cantidad de energía cinética puede ser transferida eficientemente a SE. Mientras que la rapidez de SE con energías arriba de la mitad de la energía del haz incidente pueden ser producidos algunos eventos de dispersión, el número de éstos con tal rapidez es pequeña comparada con la baja energía de los SE lentos pero de baja energía. Estos muestran una distribución angosta y un pico a muy baja energía, generalmente a un rango de 2-5 eV.



La selección de 50 eV como el límite superior es conservador dada la distribución en la cual el 90% de SE son emitidos con una energía menor a 10eV.

Comparados con el comportamiento de los BSE los cuales incrementan su coeficiente casi monotónicamente con el número atómico de la muestra, el coeficiente de SE para una fuente de elemento puro es relativamente insensible al número atómico.



Rango y profundidad de escape de electrones secundarios

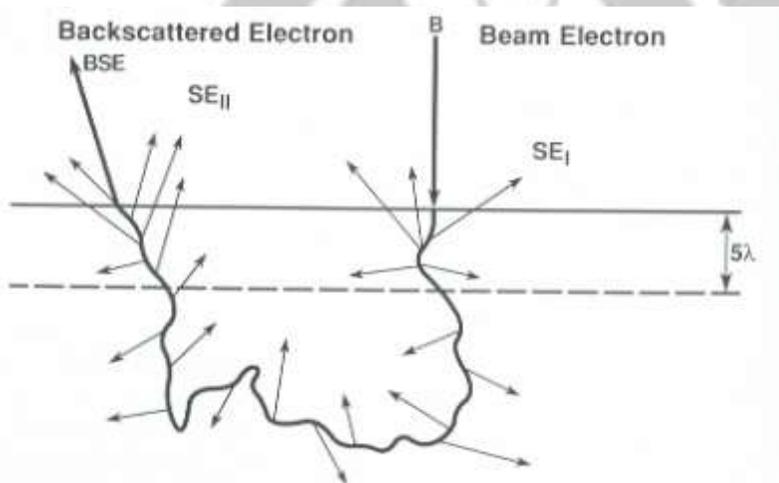
Cuando los electrones secundarios llegan a la superficie, requieren una energía cinética de algunos eV para surgir o salir de la superficie de la muestra (función de trabajo). Sin embargo, debido a la dispersión inelástica los electrones secundarios son atenuados y la probabilidad de escape disminuye exponencialmente respecto a la profundidad donde se encuentren

$$p \approx \exp\left(\frac{-z}{\lambda}\right)$$

Donde  $p$  es la probabilidad de escape,  $z$  es la profundidad respecto de la superficie donde la generación de los SE toma lugar, y  $\lambda$  es el camino libre medio de los SE.

La profundidad de emisión ( $z$ ) es de 1nm para metales y arriba de 10nm para aislantes ( $5\lambda$ ) dependiendo de la naturaleza del material.

Los SE son generados a través de la interacción del haz principal con el volumen de la muestra, pero solo aquellos generados dentro de la distancia de escape promedio llevan la información detectada por el microscopista. Aquellos SE observable pueden ser formados por 2 procesos distintos.



1. Como el haz de electrones incidentes atraviesa la superficie de la muestra generan SE observable si están dentro de una profundidad  $5\lambda$ . En la nomenclatura de Drescher (1970), este tipo de SE provenientes de esta profundidad  $5\lambda$  son designados como  $SE_I$ . Esta es una señal de alta resolución y la información de la superficie más cercana.
2. Como un haz de electrones se dispersa dentro de la muestra y se aproxima a la superficie para emerger como electrones retrodispersos, los SE generados en el espesor de  $5\lambda$  también pueden emerger. Pero aquellos SE formados por la existencia de BSE son designados como  $SE_{II}$ .

Dado que los  $SE_{||}$  es una señal a consecuencia de los BSE y todo cambio en  $SE_{||}$  responde a los cambios de BSE. Esta es una señal de baja resolución. Por lo que  $SE_{\perp}$  y  $SE_{||}$  son señales con información diferente.

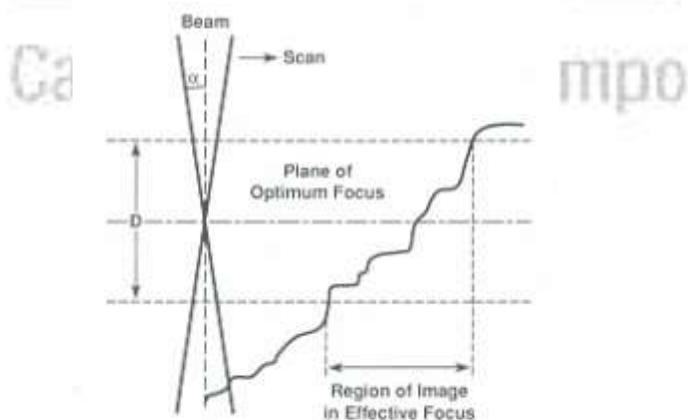
Entonces a energías  $<5\text{keV}$  para la emisión del haz, la profundidad de BSE se reduce aunque la profundidad de escape de los SE es independiente de la energía de haz incidente.

## PROFUNDIDAD DE CAMPO

La gran profundidad de campo que se puede obtener en un SEM es una de las habilidades más importantes y dadas en altas ampliaciones con excelente resolución.

Al enfocar el primer crossover (foco) el haz tendrá un ángulo de divergencia el haz tendrá un ángulo de divergencia que causa un ensanchamiento hacia arriba y abajo del plano focal óptimo.

Si se considera una muestra rugosa con diferentes planos que tendrán diferentes distancias a la lente final; al llegar el haz chocará a distintas distancia debido a la topografía de la muestra y es en el punto de



encuentro donde se ubicará el plano focal.

De la figura se observa que cuando el haz interfecta a la muestra algunos planos están distantes unos de otros y podrán no aparecer en foco. También puede argumentarse de esta misma figura que la distancia vertical  $D/2$  requiere ampliar el haz del tamaño  $r_0$  al radio  $r$  donde:

$$\text{tg}\alpha = \frac{r}{D/2}$$

Para ángulos pequeños  $\text{tg}\alpha \approx \alpha$

$$\frac{D}{2} = \frac{r}{\alpha}$$

$$D = \frac{2r}{\alpha}$$

Donde  $\alpha$  es el ángulo de divergencia del haz. Si consideramos que  $r$  es igual al tamaño del píxel de la imagen. Y si el tamaño del píxel está dado por  $0.1/M$  [mm], donde  $M$  es la amplificación. Entonces sustituyéndolo a la profundidad de campo queda:

$$D \approx \frac{0.2}{\alpha M} [mm]$$

Por esta relación vemos que para incrementar  $D$  se debe reducir la ( $M$ ) amplificación o el ángulo de divergencia. Cambiar la amplificación no siempre es la opción, ya que determina las dimensiones del campo de interés, entonces queda  $\alpha$  como el parámetro a ajustar. Este valor se ajusta por el radio de la apertura final ( $R_{ap}$ ) y la distancia de trabajo ( $WD$ )

$$\alpha = \frac{R_{ap}}{WD}$$

Los valores más comunes de las aperturas son 100, 200, y 600  $\mu\text{m}$ . Estos son valores determinados por el operador, inclusive pueden cambiar previamente a la sesión.

Generalmente también son colocadas estas aperturas del tamaño mayor al menor y dependerá del usuario la selección. Por otro lado una  $WD$  típica es 10mm, éste es un valor que sí es posible cambiar durante la sesión y puede variar inclusive desde 50mm hasta 4mm dependiendo de la muestra y el equipo.

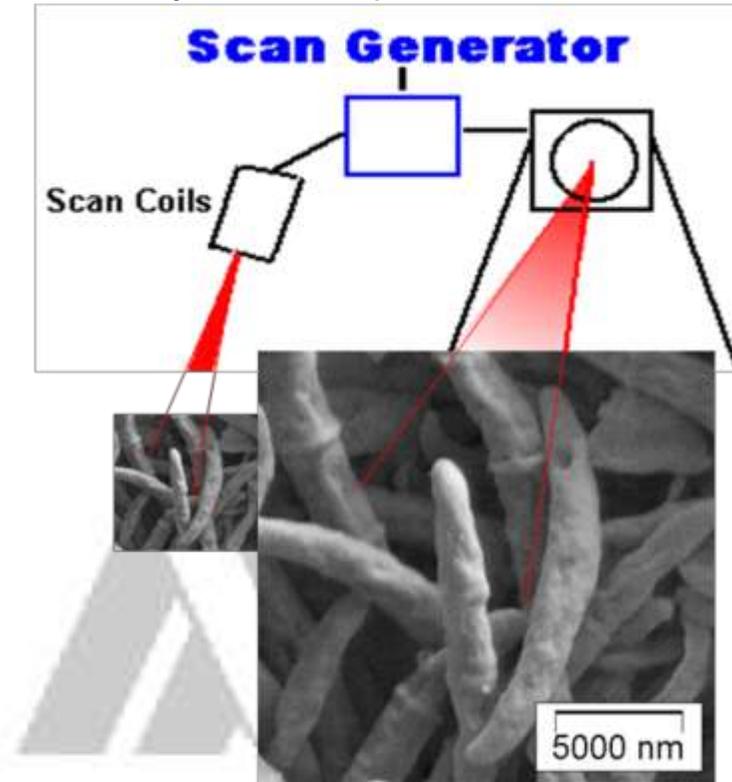
Magnification	$\alpha$ (rad)		
	$5 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-2}$	$3 \times 10^{-2}$
10X	4,000	2,000	670
50X	800	400	133
100X	400	200	67
500X	80	40	13
1,000X	40	20	6.7
10,000X	4	2	0.67
100,000X	0.4	0.2	0.067

## Amplificación

La amplificación de una imagen de SEM cambia al ajustar la longitud del escaneo sobre la muestra. Para una longitud de escaneo constante en

el CRT (tubo de rayos catódicos), se obtiene una amplificación lineal correspondiente en la imagen.

El haz tiene un diámetro de spot  $\varphi$  determinado cuando llega a la muestra, este spot la barre o la escanea en dirección X y Y de acuerdo al generador de barrido y con el acoplamiento a el CRT sincronizándose



punto a punto.

La amplificación efectiva entre el espacio de la muestra y la imagen representada en el CRT está dada por:

$$M = \frac{L_{CRT}}{L_{spec}}$$

$L_{CRT}$ - longitud en la CRT

$L_{spec}$ - longitud de barrido sobre la muestra

Por otro lado, la intensidad de la señal S se utiliza para ajustar la brillantez del spot en el CRT. Para el caso del SEM Zeiss DMS 940A:

Las áreas de escaneo se presentan en la siguiente tabla:

Amplificación	Área de escaneo [ $\mu\text{m}^2$ ]
x1000	8100
x2000	2025
x3000	900
x5000	324
x10,000	81

La importancia de la tabla anterior recae en el hecho de que es importante tener claro que cuando obtenemos una imagen en altas ampliaciones estamos observando solamente una pequeñísima fracción de la superficie de la muestra pero con un gran detalle. Lamentablemente representa solo una millonésima parte del todo por lo que una imagen no es suficiente para tener una impresión adecuada de las características reales de esa muestra. Para tener un trabajo más completo, la combinación de imágenes de alta y baja ampliación son apropiadas para tener una visión más completa del objeto observado. También es muy útil sino la grabación de imágenes sí la observación de varias zonas de la muestra por parte del usuario para poder discernir todas las características de la muestra y cual o cuales serán las áreas de interés y corroborar lo observado en más de un solo sitio.

Las diferentes ampliaciones que tiene un SEM estarán definidas por la excitación de las bobinas de barrido, no de la lente objetiva. Debe recordarse que la lente objetiva sirve para determinar el foco del haz. Una vez que la lente objetiva ha determinado la excitación necesaria para ubicar el plano focal de una imagen en alta ampliación, es posible tener imágenes enfocadas de menor ampliación en la misma zona.

En el caso de cambiar la WD y la ampliación al mismo tiempo la imagen rotará ligeramente. Esto debido a la trayectoria natural de los electrones a lo largo de la columna. Algunos equipos tienen esta corrección realizada desde fábrica, de no ser así para que la imagen no gire la distancia de trabajo respecto a la pieza polar deberá ser constante.



### **Efectos de carga**

Cuando un haz interactúa con la muestra, parte de la carga aplicada por el haz es emitida en forma de BSE y SE. En muchos casos, una fracción mayor de la carga aplicada queda remanente en la muestra así como el haz va perdiendo toda su energía inicial y va siendo capturada por la muestra. Esta carga fluye aterrizando siempre y cuando la muestra sea

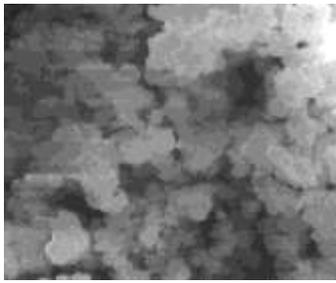
conductora, por lo que es deseable adaptar a la muestra para que exista esta conductividad. Si no existe continuidad en el trayecto de la zona de incidencia desde a la platina, eventualmente la muestra acumulará cargas y su potencial en la superficie aumentará. Llega en ocasiones a ser suficientemente alta como para continuar actuando como un espejo para los electrones, sin embargo existen distorsiones, y de hecho el escaneo del haz es reflejado por la muestra y dispersado hacia las paredes de la cámara. En ocasiones la carga forma una figura llamada “lente de ojo de pescado” en donde inclusive se ven las paredes de la cámara.

Los efectos de carga son comúnmente observados cuando la muestra o parte de ella actúa como un aislante. Cuando un haz de electrones golpea a un aislante, la corriente del haz no fluye; resultando en una acumulación de cargas. Es un fenómeno dinámico y complejo mostrando imágenes de una gran variedad de formas sin que sean reales.

La colección de SE por el E-T depende de la sensibilidad en las líneas del campo eléctrico establecidas alrededor de la muestra y el campo de colección de la jaula de Faraday. Cuando se alteran las cargas en una zona bien localizada de la superficie, las líneas de campo hacia el colector se ven interrumpidas siendo generalmente alterada la colección de los SE.

Un mecanismo de contraste muy conocido es el **contraste por voltaje**. Aquí la distribución del potencial atraviesa la superficie. Algunas áreas aparecen extremadamente brillantes porque son relativamente negativas al detector E-T mejorando su colección. Mientras que otras aparecen oscuras porque las cargas son positivas y suprimen la colección de electrones secundarios. La dificultad es que el contraste debido al potencial de la superficie llega a ser tan grande que sobrepasa el contraste verdadero de las características de la imagen. Más aún en casos extremos, las cargas pueden alcanzar valores tan altos que el haz es reflejado y posicionado en una zona inestable.

Las regiones de descarga pueden ser catastróficas ya que repentinamente la descarga ocurrirá, cambiando inclusive la colección de los electrones. A éste nivel de descargas también se observa discontinuidad en el barrido manifestándose como distorsiones en el objeto o rayones en la imagen.



El efecto de cargas en las imágenes de SEM es un fenómeno dinámico por el sistema mismo de escaneo. El haz debe estar constantemente en movimiento para producir la imagen. Viéndolo desde el punto de vista de la creación de la imagen por píxeles, el potencial superficial de cada píxel varía dependiendo de la carga inyectada y de la capacitancia local y varían estos valores respecto al punto de incidencia del haz con la muestra o de la amplificación trabajada. Estos píxeles cargados empiezan a descargarse constantemente a lo largo del tiempo dependiendo de la capacitancia y la resistencia de ese punto en especial. Si el barrido es muy rápido, las descargas solo serán significativas y la muestra puede estar en un equilibrio dinámico.

Los efectos de carga pueden ser minimizados o extraídos por un par de técnicas:

1.- Escaneo rápido. El detector de imágenes E-T es extremadamente sensible a las cargas, solo algunos volts podrían crear contrastes blanco- negro. Frecuentemente cuando las descargas son menores, aparecen solo como unas pocas regiones de brillantez y oscuridad que pueden ser satisfactorias. Siendo este caso una buena opción para obtener una imagen en tiempo real.

2.- La componente de SE del detector E-T es sensible a bajos niveles de cargas pero para los BSE no es tan sensible. Un potencial superficial de unos cuantos volts no altera sustancialmente la trayectoria de alta energía de los BSE.

Entonces si es seleccionado el detector para los BSE, la carga puede ser eliminada de la imagen.

3.- Cuando se observan cargas severas debe aplicarse un recubrimiento conductor. El recubrimiento provee de un camino por el cual el exceso de carga aplicada por el haz pueda fluir hasta aterrizarlo. Generalmente el espesor del recubrimiento es menor al espesor que el haz penetra en la muestra y a pesar de esto puede producir un gradiente de voltaje grande el cual permite evitar la descarga. A veces el recubrimiento no es suficiente, si la muestra tiene paredes que no estén recubiertas y el camino de conducción se rompe antes de llegar a la platina. Un poco de pintura conductora a veces puede ser una opción para que las paredes aislantes entre la superficie y la platina mantenga el camino para que aterricen los electrones.

## Mezcla de señales SE y BSE

Existen imágenes donde el material es rugoso y producen zonas de alto contraste debido a un pozo sin rango de escape para la imagen ya sea BSE o SE. En la imagen se observan zonas brillantes que son zonas de cargas negativas por existir un exceso de electrones que solo dispersan sin poder emitir los electrones de escape del tipo  $SE_I$  y  $SE_{II}$  y  $BSE_I$  y  $BSE_{II}$  sino de rangos posteriores.

Una solución que tiene el operador para compensar ese contraste es realizar la imagen combinando las señales de  $SE_I$  y  $SE_{II}$  con  $BSE_I$ . Las ventajas son:

- Podrá ser posible recuperarlas en algunos casos los detalles superficiales en la zona de alto contraste.
- El balance general de la imagen se compensa, haciéndolo más homogéneo.

Las desventajas que presenta aplicar esta técnica es que el contraste topográfico correspondiente a los BSE no enfatizan la 3D tanto como los SE. Esto es debido a que el ángulo de incidencia ( $\theta$ ) varía dependiendo de la inclinación que tenga la muestra en el punto de incidencia del haz. Si ese ángulo  $\theta$  es grande la información puede no ser captada por el detector sin enfatizar la diferencia entre los distintos planos que realmente tienen la imagen.

Un equilibrio en la mezcla de SE y BSE puede beneficiar al obtener una imagen balanceada en contraste rescatando los rasgos que tiene la muestra en las zonas de cargas negativas sin perder sus características para diferenciar la profundidad de la muestra sin que se aprecie como si fuera un solo plano.

## Factores para mejorar la resolución

La señal de SE puede ser manipulada hasta cierto punto con el fin de mejorar la calidad de la señal. Sin embargo, las diferentes fuentes que producen SE no pueden ser distinguidas en base a sus características. La señal  $SE_{III}$  está formada por la interacción de los BSE en la pieza polar y las paredes de la cámara. Dado que estas fuentes de emisión de los  $SE_{III}$  están separadas físicamente varios mm o incluso cm de la localización del punto donde el haz golpeó a la muestra, ésta señal puede ser separada de las señales  $SE_I$  y  $SE_{II}$ .

Peters (1982) ha demostrado una mejora significativa en el contraste de la imagen al eliminar la señal de  $SE_{III}$ .

El efecto en una imagen de alta resolución donde los detalles finos sí se pueden observar es cuando se elimina la señal de los SE<sub>III</sub>. En términos de calidad de la imagen, el umbral de corriente para estos rasgos es menor debido a la eliminación de la fuente de ruido que esa señal.

Otra aproximación para manipular la señal de SE es alterar las propiedades de la superficie para mejorar su respuesta. La emisión de SE es baja para muestras con C, tal es el caso de las muestras biológicas y polímeros. Tradicionalmente una capa gruesa de Au ó Au-Pd es aplicada por el método de sputtering. Para este tipo de muestras cualquiera de éstos recubrimientos eliminan las descargas y sirven para mejorar la emisión de SE. Sin embargo, este tipo de recubrimientos también incrementan los BSE, los cuales actúan degradando la resolución de la imagen. Recientemente se han utilizado recubrimientos ultrafinos (1-2nm) de Cr y han sido más efectivos porque incrementan la producción de SE significativamente además de la dispersión del haz de electrones con alta energía.

Por supuesto una de las variables que el usuario puede controlar es el voltaje mismo. El aumento del voltaje depender definitivamente de la muestra. Estas muestras son sensibles al voltaje y simplemente se contaminan o incluso evaporan en el primer contacto con el haz. Inclusive en ocasiones hasta llegan a mostrar una morfología que ni siquiera es la real debido a que poco a poco la superficie se va deformando. Por supuesto lo anterior debe ser cuidadosamente observado por el usuario para no mostrar imágenes que no corresponden a la realidad.

Ya se ha hablado anteriormente de la función del voltaje con respecto a la resolución y esto se enfatiza con el tipo de filamento utilizado. A mayores voltajes la resolución mejorará. Sin embargo con un filamento de LaB<sub>6</sub> también será mejorará en comparación con un filamento de W. Aunque el mejor de ellos será un equipo manufacturado con iluminación tipo FEG (field emission gun).

## **Alta resolución**

Para obtener imágenes de microscopía de alta resolución se deben satisfacer 3 condiciones:

1. Óptimas condiciones electroópticas. Esto es, un haz lo más fino posible y enfocado.
2. El origen de la señal debe estar en la vecindad del área de impacto del haz sobre la muestra.

3. El haz debe tener una alta corriente, tal que envíe la calidad de la señal al detector y que pueda producirse un contraste satisfactorio.

El desarrollo de equipos con filamentos de  $\text{LaB}_6$ , también de emisión termiónica como los de  $W$  y las fuentes de electrones de emisión de campo (FEG) para SEM, han hecho una realidad práctica la alta resolución debido a un haz energético y coherente.

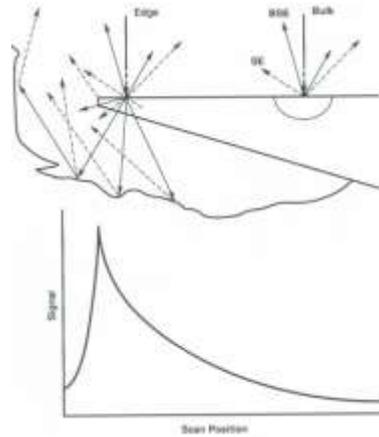
Por convención se considera como alta resolución cuando se realizan ampliaciones mayores a 100000X y aquellas que están en un rango entre 10, 000X a 100, 000X se consideran de una ampliación intermedia. Estas ampliaciones solo son posibles con  $\text{LaB}_6$  y FEG.

Joy (1984) ha notado algunos efectos para los cuales el rango de las señales de éste tipo de imágenes juega un rol determinante en el contraste observado en la imagen.

- El contraste masa-espesor se presenta cuando la muestra es inhomogénea en dirección paralela al haz y los cambios debidos a la respuesta de BSE se observan. Por lo que los BSE y SE presentan por consecuencia cambios en la señal. El contraste masa-espesor puede tener un carácter puramente por el número atómico, cuando interfases o gradientes por composición se hacen presentes.
- Si el espesor de una estructura, como en el caso de una orilla, es menor que el resto de la muestra pero conserva una composición uniforme, los BSE<sub>II</sub> y SE<sub>II</sub> adicionales al salir de la superficie debido a que penetró a la estructura. Al penetrar los electrones continúan dispersándose y chocan sobre otras paredes de la misma muestra o la superficie del mismo microscopio generando señales de SE<sub>II</sub> extras, las cuales serán igualmente colectadas.
- Los efectos de las paredes laterales ocurren cuando el haz es colocado en un píxel específico, pero las señales son generadas sobre una distancia superponiéndose en los pixeles de la vecindad o inclusive de partes más remotas de la muestra o del microscopio mismo.

Dada la naturaleza misma del procesamiento de imágenes del SEM, todas las señales colectadas cuando el haz es diseccionado a un determinado píxel ya designado para construir la imagen no importando que tan lejos del píxel proviene la señal asignada, de hecho no importa la lejanía de donde fue generada o colectada la señal.

Uno de los efectos más comunes es la apariencia de brillantez en las



orillas la cual es debida al intenso contraste del interior de la rugosidad de la propia muestra.

Del croquis anterior observamos que existe una combinación de efectos de masa-espesor y paredes laterales. Los  $BSE_I$  y  $SE_{II}$  dejan el área de impacto y remotamente generan  $SE_{III}$  que provienen más que de la muestra, de las paredes mismas del microscopio, sin embargo en esta en este caso remotamente podrían generarse. Los rasgos a más fina escala tienden a perderse porque la señal de respuesta de esas zonas decae en su intensidad de contraste sin enfatizarlo en la imagen. Estas regiones tienden a despreciar su potencial. Solo puede llegar a mejorarse acercando el haz solo a esa área y los SE que tienen una señal grande pueden ser eficientemente colectadas por el detector E-T.

Así las orillas de la muestra son observadas en alto contraste en comparación con su interior. Sin embargo, esta aparente ausencia de detalles en un SEM, desafortunadamente no garantiza que los detalles de escala fina no estén presentes.

Desafortunadamente los  $SE_I$  y  $SE_{II}$  tienen la misma energía y distribución angular y no pueden ser separadas bajo ninguna base física.

Cuando los  $SE_{III}$  son colectados en realidad representan los componentes de la señal  $BSE_{III}$ . Peters (1982) ha demostrado que los  $SE_{III}$  se reducen como una componente de la señal total de SE al construir la pieza polar y las paredes de la cámara de un material tal que su respuesta de SE sea de baja energía, un recubrimiento de C es una excelente opción. Pueden eliminarse por completo los  $SE_{III}$  quitando la rejilla de la pieza polar.

Existen aún otras señales que son  $SE_N$  originados cuando el haz de electrones pasa a través de la apertura final y golpea la orilla. Eliminar la misma rejilla al mismo tiempo elimina su efecto sobre la imagen.

Dado que los  $SE_I$  y  $SE_{II}$  no pueden ser separados y la baja resolución de  $BSE_{II}$  que son colectados con una gran eficiencia por el E-T a través del mecanismo de colección de  $SE_{III}$ . El total de la señal es dominada por los componentes de baja resolución en el rango de energía del haz de 10 a 20 keV. Para éste rango de energía los  $SE_{II}$  y  $BSE_{II}$  son emitidos por una gran área, por ésta razón aseguran que no existe ninguna respuesta de detalles finos en la vecindad del spot donde golpea el haz.



## Rayos X característicos

Durante la dispersión inelástica del haz de electrones, los rayos X pueden estar presentes por 2 procesos distintos:

1. un proceso continuo de r-X o bremsstrahlung
2. procesos de ionización de las capas internas

El espectro de R-X presenta la interacción con el volumen y un componente continuo que forma el ruido para todas las energías. Estas dos energías podemos asociarlas con la misma longitud de onda.

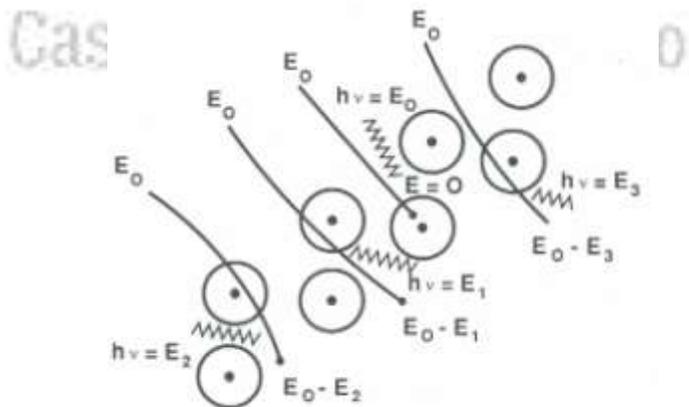
$$\lambda = \frac{hc}{eE} = \frac{1.2398}{E}, [nm]$$

Donde

- h- cte. De Planck
- c- velocidad de la luz
- e- carga del electrón
- E- energía de los rayos X (keV)

### 1. Producción del continuo de rayos X

El haz de electrones puede desacelerarse en un campo coulombico de átomos, el cual esta formado por el campo positivo del núcleo y el campo negativo de los enlaces de los electrones como se observa en la figura.



Durante la pérdida de energía del electrón, ocurre una desaceleración que es emitida como un fotón de energía electromagnética. Esta radiación está referida como “radiación frenada”. Debido a la naturaleza aleatoria de la interacción, el electrón al perder cualquier cantidad de energía en un solo evento de desaceleración. La producción del

continuo toma valores desde cero hasta la energía total del electrón formando un espectro continuo electromagnético. La determinación del límite de ésta energía de ruido o bremsstrahlung y se conoce como límite de Duane- Hunt. Con un espectro calibrado y con la corrección apropiada, se obtiene una medida verdadera de la energía haz-electrón.

En un espectro de rayos X característicos se graficará la energía desde cero hasta que la energía se iguale a la energía total del haz incidente. El valor máximo de energía de rayos x corresponde al haz de electrones el cual ha perdido toda su energía incidente en un solo evento. La longitud de onda de r-x es inversamente proporcional a la energía.

El r-x más energético tendrá una longitud de onda mínima  $\lambda_{SWL}$ . Está llamado límite de longitud de onda corta o límite de Duane- Hunt relacionada con la energía incidente  $E_0$ . La intensidad del continuo de r-x es conocido como  $I_{cm}$ , en cualquier energía o longitud de onda es calificada por Kramers (1923) como:

$$I_{cm} \approx i\bar{z} \left( \frac{\lambda}{\lambda_{SWL}} - 1 \right) \approx i \frac{\bar{z}(E_0 - E_v)}{E_v}$$

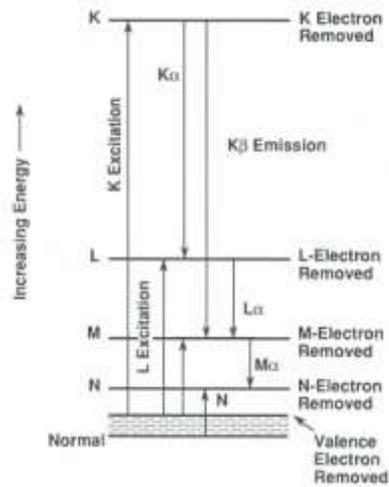
Donde,  $\bar{z}$  es el promedio del número atómico, esto está basado en la masa o peso de todos los elementos que constituyen el volumen de la muestra.  $E_0$ , energía del haz incidente y  $E_v$  es el continuo de energía fotónica.

El nivel de la radiación continua juega un papel importante en la espectrometría de rayos x porque forma el ruido bajo el pico característico de interés.

Una vez que el fotón es creado con una energía específica, es imposible para determinar si es una señal del continuo o un rayos característico de valor de importancia porque la intensidad del ruido ocurre en esa misma energía y puede ser artefacto de constituyentes menores e incluso a niveles de trazas lo cual puede llevar a una mala interpretación si no se reconocen correctamente.

## 2. Niveles de energía atómica

Como es bien sabido, los electrones de un átomo ocupan un nivel de energía específico.



Con cada nivel de energía del electrón se describe un conjunto de números cuánticos ( $n, l, j, m_j$ ).

1. El número cuántico principal  $n$  denota una capa en la cual todos los electrones tienen más o menos la misma energía;  $n=1$  correspondiendo a la capa designada K en términos para rayos x  $n=2$  capa L;  $n=3$  capa M;  $n=4$  capa N, etc.
2. El orbital del número cuántico  $l$  caracteriza el momento angular del orbital de un electrón en la capa;  $l$  está restringido a los valores 0 a  $n-1$ .
3. Mientras esta orbitando el electrón el electrón también está girando. El número cuántico o spin “ $s$ ” describe la parte del momento angular total debido al giro del electrón en su propio eje y está restringido a los valores  $\pm \frac{1}{2}$ . Debido al acoplamiento magnético entre el spin y momento angular en el orbital, el número cuántico describe el momento angular total; tomando el valor  $j=l+s$ .
4. Bajo la influencia del campo magnético, el momento angular toma una dirección específica caracterizada por el número cuántico magnético  $m_j$ . Los valores de  $m_j$  están dados por  $m_j \leq |j|$

Dado que el arreglo de los electrones en el átomo está controlado por el principio de exclusión de Pauli, el hecho de que 2 electrones no puedan tener la misma energía ofrece la posibilidad de cuantificar esas diferencias de energías.

Dentro de cada una de las capas K, L, M, etc. existen subcapas menores. Al incidir el haz de electrones sobre los átomos de la muestra los átomos tienden a bajar su excitación en forma continua ionizándose. Esto sucede por medio de un mecanismo en el que los electrones de transición se envuelven entre capas o subcapas.

La transición puede ser radiación, por la emisión de fotones de radiación electromagnética p.e. el proceso de emisión de electrones Auger.

Los r-x emitidos durante una transición de radiación son llamados rayos X característicos. Debido a que la energía específica y su longitud de onda son características particulares del elemento que ha sido excitado. Los niveles de energía de las capas varían en una forma discreta respecto al número atómico. La diferencia de energías entre capas varía significativamente aún cuando el número atómico cambia por tan solo una unidad. Este hecho fue descubierto por Moseley y expresado en la siguiente ecuación:

$$\lambda = \frac{B}{(z - c)^2}$$

Donde B y C son constantes las cuales difieren de cada familia de la tabla periódica y  $\lambda$  la longitud de onda característica de Rayos-X. La relación de Moseley esta basada en un análisis cualitativo de la identificación de los constituyentes únicamente.

Cuando una estructura es suficientemente compleja tal que la ionización ocurre en las capas más internas, la transición para llenar la vacancia que puede ocurrir más allá de una de las capas más externas.

Si observamos la ionización de la capa K, la transición para llenar la vacancia puede ocurrir ya sea en la capa L o M, ante esta respuesta los electrones de las capas más externas cuentan con una diferencia en su energía.

En cuanto a la notación se clasifican con letras griegas (notación de Siegbahn) se utilizan para designar cuando una capa particular alcanza a ser ionizada, en general en cuanto al orden de intensidad las subcapas son denominadas como:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , etc. con la producción de r-X la transición más comúnmente designada es  $\alpha$ . Por ejemplo para la capa K sus transiciones posibles debido a su mayor energía son:  $K_\alpha$  y  $K_\beta$ . Los rayos-X de  $K_\alpha$  están formados por la transición de la capa L a la capa K mientras que  $K_\beta$  resulta de la transición a la capa M.

Dependiendo del número atómico, los rayos X de la capa K tienen una pequeña diferencia, por ejemplo, en Cu su energía de r-X en la capa  $K_\alpha$  es 8.04 keV y  $K_\beta = 8.9$ [keV] las capas pueden ser divididas en subcapas de una pequeñísima diferencia de energía. Estas subdivisiones son indicadas con números; el 1 se designa como la intensidad relativa mayor. Los r-X  $K_\alpha$  de Cu son desplazados a  $K_{\alpha_1} = 8.048$ [keV], siendo la

transición de la subcapa  $L_{III}$ , y  $K\alpha_2 = 8.028\text{keV}$  es la transición de la subcapa  $L_{II}$ .

$K\beta$  se desplaza a:

$K\alpha_1$  es 8.904 keV de  $M_{II}$

$K\alpha_2$  es 8.977 keV de  $N_{II, III}$

$K\alpha_3$  es 8.904 keV de  $M_{II}$

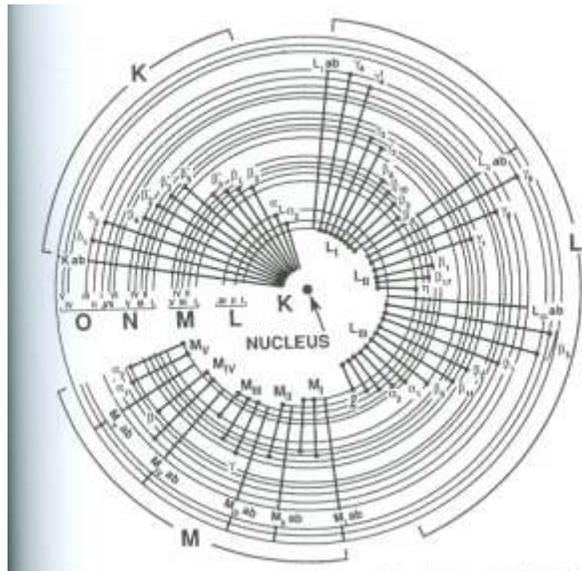
$K\alpha_5$  es 8.976 keV de  $M_{IV}, M_V$ .

Nótese que no todas las líneas de r-X son observables de las designadas en letras griegas, y es donde existe una transición  $L_1$ . Un número determinado de líneas de r-X con una relativa baja intensidad respecto a la línea principal son designadas de acuerdo a la nomenclatura de física atómica. Con este tipo de nomenclatura, se indica como primer término la subcapa específica y la segunda letra y número indica la capa y subcapa de la cual la vacancia es llenada de la capa interna.

Entonces  $M_{II}$  y  $N_{IV}$  denota una ionización en la subcapa  $M_{II}$  seguida por la transición del electrón de la subcapa  $N_{IV}$ .

La energía fundamental es el ancho de la señal será un valor que entre más estrecha la señal mejor sensibilidad en la detección y cuantificación de la energía. El pico de r-X es el que aparecerá más angosto dependiendo de la resolución del espectrómetro. Este valor podrá cambiar ligeramente dependiendo del tratamiento de eliminación del ruido que se aplique al espectro.

En la figura siguiente se muestra en extenso la familia de r-x característicos intermedios que existen.



## Niveles de emisión de rayos X característicos.

### Electrones Auger

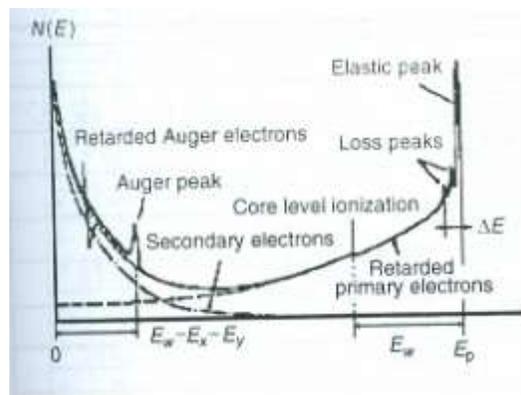
Hoy en día la espectroscopia de electrones Auger (AES) representa la herramienta más importante para el análisis químico superficial para muestras conductoras. El método está basado en la excitación de los éste tipo de electrones.

En 1923 Pierre Auger describió la emisión  $\beta$  de los electrones debido a la ionización de un gas bajo bombardeo por rayos X. Éste proceso de ionización puede ser provocado por electrones o por fotones (ESCA/XPS). AES está basado en el uso de un haz de electrones primario cuyas energías típicas están entre 3 y 30 keV y la posibilidad de enfoque y escaneo del haz primario en un rango de micrómetros o incluso nanómetros analizando las capas atómicas más superficiales.

Los electrones Auger son parte de la emisión del espectro de los electrones secundarios. Las variables a considerar son muy semejantes al SEM, con la diferencia de que los electrones no solo formarán imagen si no también por la identificación química de los átomos de la superficie en un rango de 2 a 10 capas atómicas.

Los electrones Auger con energías arriba de 2 keV tiene alta probabilidad de escapar desde la primera monocapa atómica debido a su energía cinética restringida.

El diámetro de la zona de análisis puede ser mayor que el diámetro del haz primario debido a la superposición de  $\phi$  del haz primario al escanearse.



En la figura se muestra esquemáticamente un espectro Auger en el cual el número atómico de electrones emitidos  $N$  está dado como una función de la energía cinética  $E$ .

Se observa que el pico Auger está superpuesto a los electrones secundarios. El pico elástico  $E_p$  representa el haz primario. El extremo del pico elástico característicos muestra picos de confusión provenientes

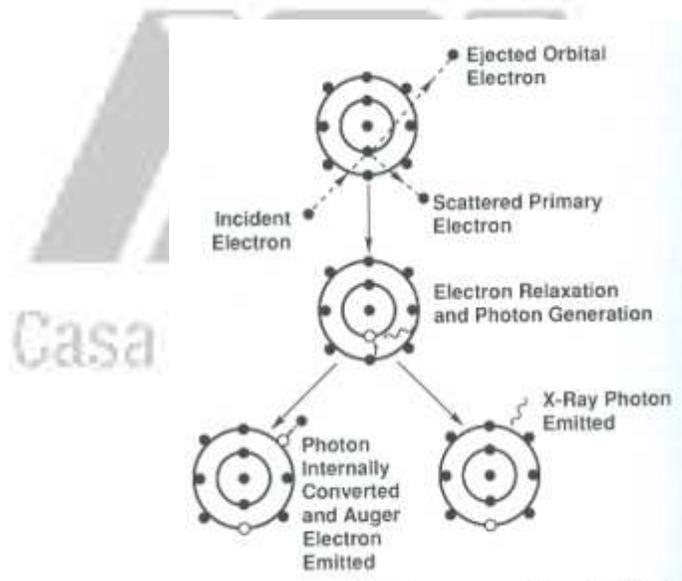
de los niveles de ionización  $E_w$ ,  $E_x$ , etc. y en la zona de energía cinética baja de los picos Auger en su extremo final son debido a la pérdida de energía.

Para poder analizar una transición Auger se requieren al menos 3 electrones, o sea que deben considerarse elementos con  $z > 3$  los cuales son susceptibles de ser analizados.

### Proceso Auger

Cuando la capa interna de un átomo es ionizada, la siguiente capa de transición baja su excitación emitiendo un rayo  $-X$  característico ó provoca la salida de otro electrón de una capa más externa, éste será designado como un electrón Auger.

Éste electrón Auger expulsado tiene una energía característica para ese átomo específicamente. Esto es debido a que la transición del electrón ocurrió entre niveles perfectamente definidos. En la figura vemos el camino particular de emisión Auger.



Aquí se describe como a partir de una vacancia en la capa K se llena por la transición de la capa L con la subsecuente expulsión de otro electrón de la capa L el cual es designada como transición KLL.

La producción "a" de los electrones Auger está dada por  $a=1-\omega$  donde  $\omega$  es la producción de fluorescencia para rayos X. Entonces, la producción de electrones Auger puede ser mayor para los elementos ligeros como el Carbono, donde la producción de fluorescencia es baja.

Tanto los electrones Auger como los rayos A característicos pueden ser medidos simultáneamente y en principio llevan la misma información acerca de la composición de la muestra. La principal diferencia está en

las características de las 2 señales, y es la profundidad de donde se obtiene la información en la muestra.

Ambas se obtienen de eventos de ionización en capas internas. Pero la propagación a través de la muestra al alcanzar la superficie de la muestra ocurre bajo condiciones radicalmente distinta. La dispersión inelástica tiene muy poca probabilidad para la emisión de rayos X característicos.

Los rayos X no son totalmente absorbidos por procesos fotoeléctricos, por ello es posible alcanzar la superficie sin cambios de energía y manteniendo las características del átomo del cuál fue emitido.

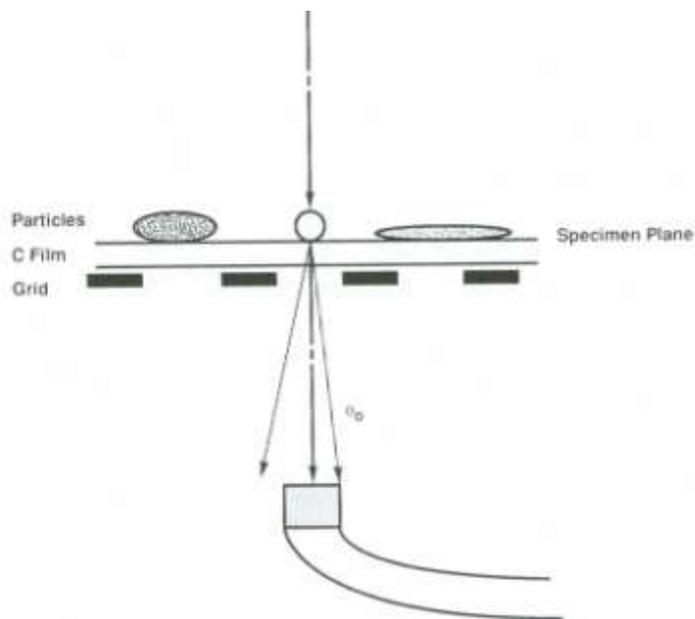
Para los electrones Auger solo aquellos que están en las capas más superficiales (1 a 2nm) pueden escapar de la muestra sin cambios de energía. Aquellos que se forman más profundamente al volumen podrán escapar pero con una indeterminada cantidad de energía que ni siquiera se reconocerá de la energía residual de fondo.

### **STEM en SEM**

El examen de partículas de tamaño sub-micrométrico con SEM generalmente permite resultados limitados cuando se utiliza un acercamiento convencional.

Para mejorar la detección y visualización de partículas sueltas en un SEM una alternativa muy poderosa es el STEM.

Cuando la muestra es suficientemente delgada el haz puede ser transmitido. Obviamente es indispensable contar un el detector. Por diseño lógico de la posición del haz transmitido, el lugar lógico del detector es debajo de la muestra, como se verifica en el siguiente diagrama.



Esta señal de electrones transmitidos al colectarse se utiliza para la formación de una imagen de STEM. Como es claro, el portamuestras y la platina del SEM deben modificarse para permitir la entrada del detector de estado sólido por la parte inferior

En éste modo el SEM necesita objetos pequeños y de masa baja ya que son los que tienen muy baja dispersión por lo que se emite favorablemente la señal de  $SE_1$  que es la señal deseable para la formación de éstas imágenes y también favorece la baja o incluso nula producción de retrodispersión.

Imágenes STEM en SEM

# Referencias

Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis

J. Goldstein, D. Newbury, P. Echlin, D. Joy, A. Roming, C. Lyman, C. Fiori, E. Lifshim.  
Second Edition, edit. Plenum Press.

Quantitative Electron-Probe Microanalysis

V Scott, G. Love, S. Reed  
Second Edition, edit. Ellis Horwood

Physical Principles of Electron Microscopy. An introduction to TEM, SEM, and AEM

Ray. F Egerton  
Edit. Springer

Advanced Scanning Electron Microscopy and x-Ray

D. Newbury, D. Joy, P. Echlin, C. Fiori, J. Goldstein  
Edit. Springer

Scanning Electron Microscopy and x-Ray and Analytical Electron Microscopy. A  
laboratory Handbook

C. Lyman, D. Newbury, J. Goldstein, D. Joy, E. Lifshim, K. Peters  
Edit. Springer

Transmission Electron Microscopy

D. Williams, B. Carter  
Edit. Plenum Press

Transmission Electron Microscopy, Physics of Image Formation and Microanalysis

L. Reimer  
3<sup>rd</sup> Edition, edit Springer-Verlag

Introduction to Electron Microscopy

C.E. Hall  
McGraw Hill

Transmission Electron Microscopy of materials

G. Thomas, M. Goringe  
Edit. John Willey and Sons

Practical Electron Microscopy in Materials Science

J.W. Edington

Edit. Techbooks

Ciencia de los Materiales. Estructuras cristalinas

W. Moffat, G. Pearsal

Edit Limusa

Naturaleza y Propiedades de los Materiales para Ingeniería

Z. Jastrezbski

Edit Interamericana

High-Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques

Editors P. Buseck, J. Cowley, L. Eyring

Oxford University Press

Manual de usuario del Microscopio Electrónico de Transmisión modelo EM910

Carl Zeiss, Germany

Manual de Usuario sel Microscopio Electrónico de Transmisión de alta resolución  
modelo-2100F

Jeol, Japan

Manual de Usuario sel Microscopio Electrónico de Barrido modelo JEM-7600F

Jeol, Japan