

Tema 14. Microscopía electrónica

14.1. Microscopía electrónica de barrido. 14.2. Microscopía electrónica de transmisión. 14.3. Caracterización de defectos. 14.4. Microanálisis.

El objeto de este conjunto de técnicas (y por tanto de este tema) es la interacción de los electrones con la materia y la forma de obtener información tanto estructural como de caracterización de defectos. En muchos sentidos, el microscopio electrónico **ME** ofrece una solución ideal a los problemas que presentan los microscopios ópticos ($\lambda \sim 0.5 \mu\text{m}$) que no pueden obtener resolución atómica ya que la longitud de onda de la radiación incidente es demasiado grande. Con el **ME** se pueden obtener electrones acelerados con λ asociada bastante menor de 1 \AA , y por tanto se puede obtener, al menos teóricamente, resolución atómica. Con las lentes adecuadas se puede transformar los electrones difractados en la imagen real. Además de usarse para difracción e imagen, el **ME** tiene otros usos.

Los electrones en el **ME** se generan por efecto termo-iónico en un filamento (cátodo) que es generalmente wolframio, y se monocromatizan acelerándolos a través de un potencial (**E**) en un sistema sometido a vacío. Para un voltaje de 100 kV, la longitud de onda asociada a los electrones es 0.037 \AA (0.01 \AA para 1 MV). Los electrones interactúan mucho con la materia y $f_e \sim 10^4 f_x$ por lo que es posible la difracción de electrones de muestras gaseosas. De hecho, muchas estructuras moleculares (distancias y ángulos de moléculas inorgánicas y orgánicas simples) fueron determinadas en la década de los años 1930 a partir de datos de difracción de electrones en muestras gaseosas.

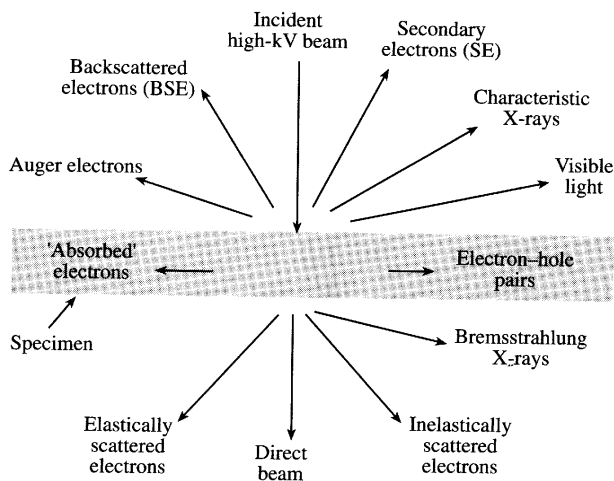


Figura 14.1. Interacción del haz de electrones con la muestra.

Sin embargo, la interacción entre los electrones y la materia es tan fuerte que no se cumple la teoría cinemática (fenómenos de difracción múltiples) y por tanto interpretar las intensidades de la difracción de electrones es muy complicado. En casos especiales y con mucho tiempo de estudio ya se están resolviendo estructuras desconocidas a partir de difracción de electrones. En la figura 14.1 se muestra las diferentes respuestas que da un material al ser estimulado con un haz de electrones paralelo. Estas interacciones originan algunas de las técnicas que se verán a continuación.

14.1. Microscopía electrónica de barrido. SEM del inglés “Scanning Electron Microscopy”. Los electrones secundarios de baja energía (<50 eV) emitidos de la superficie de la muestra se puede utilizar para dar un tipo de imagen.

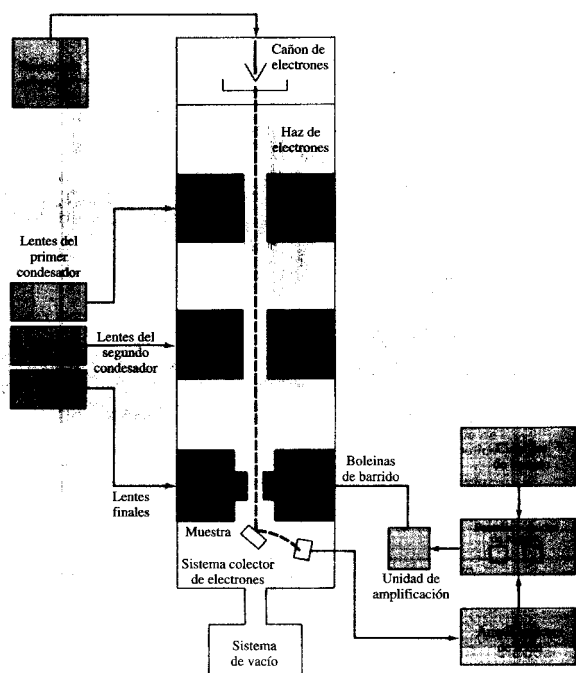


Figura 14.2. Esquema de un SEM.

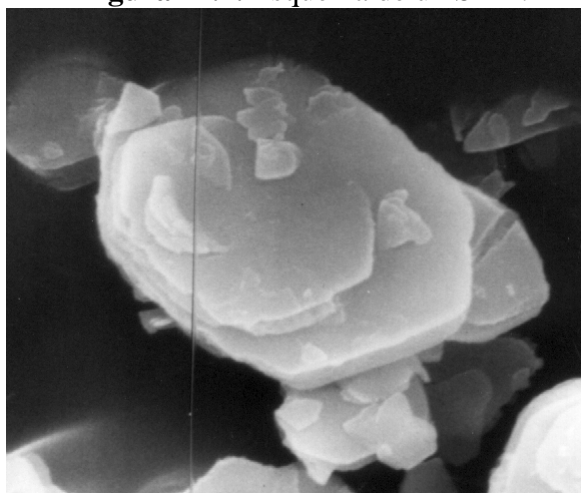


Figura 14.3. Microfotografía SEM de un sólido laminar, $\text{Pb}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

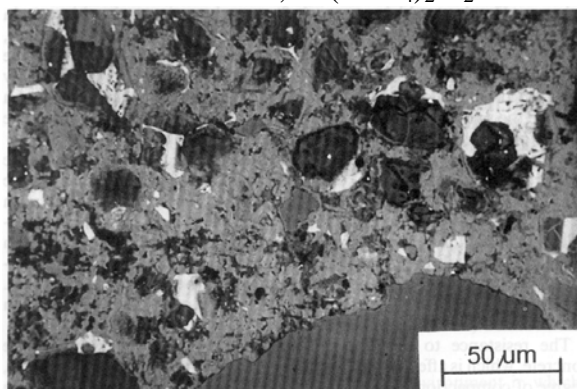


Figura 14.4. SEM de un hormigón Portland.

Para facilitar esta emisión de electrones se metaliza la muestra que es recubrirla de una pequeña capa de un metal conductor como el Au. El haz de e^- se puede concentrar en una zona diminuta ($\sim 20 \text{ \AA}$) que puede barrer la superficie del espécimen al ser deflectado por bobinas adecuadas. Los electrones secundarios se detectan por encima del espécimen y la imagen muestra la intensidad de los electrones secundarios emitidos por las diferentes partes de la muestra. El esquema de un microscopio SEM se da en la figura 14.2. La ME de barrido es muy útil para estudiar la morfología de los cristalitas y un ejemplo se da en la figura 14.3. En esta figura se muestra la microfotografía de un sólido laminar y se pueden ver claramente los microcristales como plaquetas (diminutas laminillas) que son capaces de sufrir reacciones de intercalación, es decir de hospedar (albergar) moléculas o iones entre las láminas. En la figura 14.4 se muestra una microfotografía SEM mucho más compleja. Se trata de un hormigón parcialmente carbonatado. Las zonas grisáceas son gel C-S-H (que da la adherencia y cohesión del hormigón fraguado) junto con CaCO_3 entrecrecido. Las partículas blancas muy brillantes es clínker no hidratado mientras que las partículas más oscuras son gel C-S-H de relación Ca/Si menor.

Una técnica relacionada consiste en detectar los electrones transmitidos a través de la muestra mientras se escanea. *STEM del inglés "Scanning Transmission Electron Microscopy"*. A partir de estos electrones se construye la imagen con la ventaja adicional sobre la técnica TEM, que se verá a continuación, de reducir el daño por radiación ya que el haz no es estacionario sino que se mueve barriendo la muestra.

14.2. Microscopía electrónica de transmisión. TEM del inglés "Transmission Electron Microscopy". Los electrones difractados al pasar a través de la muestra generan un difractograma que puede ser transformado directamente en imagen mediante lentes magnéticas que es la proyección de la estructura cristalina a lo largo de la dirección de los electrones.

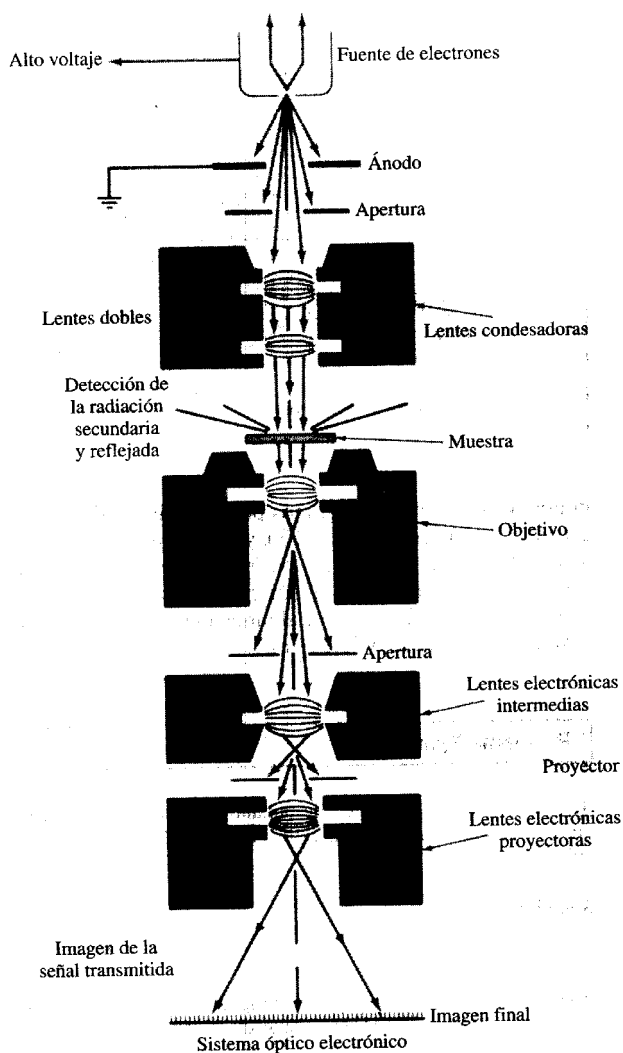


Figura 14.5. Esquema de un TEM.

El poder de resolución depende de la longitud de onda y de la calidad de las lentes del objetivo (la que producen la primera imagen) siendo $d_{\min} \propto C_s^{1/3} \lambda^{2/3}$, donde C_s es el coeficiente de aberración esférico de las lentes del objetivo. En las mejores condiciones con aparatos buenos se puede obtener una resolución de aproximadamente 1.5 Å.

Las imágenes se pueden producir a partir de los electrones difractados (imágenes de campo oscuro) o a partir de los electrones directos que han atravesado la muestra sin interacción (imágenes de campo claro/brillante). Hay que tener en cuenta el espesor de la muestra y de las condiciones de focalización. Microcristales muy delgados son los ideales (espesor < 500 Å) y se deben tomar varias fotos con diferentes condiciones de focalización. Las imágenes se pueden comparar con las generadas/calculadas a partir de una estructura modelo y de unas condiciones de focalización determinadas. La imagen viene dominada por la presencia de átomos pesados ya que el factor de dispersión de los electrones varía mucho con el número atómico. También es importante recordar que la imagen que se graba es la proyección de la estructura a lo largo de la dirección del haz lo que conlleva problemas a la hora de la interpretación de las imágenes. No hay una forma directa de reconstruir la estructura tridimensional de un material a partir de una proyección determinada a lo largo de un eje. Por esto, los métodos para obtener las estructuras de compuestos a partir de imágenes TEM se basan en la comparación entre las imágenes observadas y las calculadas

Tanto el difractograma de electrones como la imagen reconstruida se puede proyectar en una pantalla. El esquema se muestra en la figura 14.5. Difractogramas de monocristal (microcristal) similares en apariencia a los de nivel-cero, fotografías de precesión de R-X, se pueden obtener orientando los microcristales de pequeño espesor (< 1 μm). Uno puede seleccionar un microcristal de la muestra y obtener el difractograma de ese microcristal embebido dentro de la muestra lo cual es una ventaja al estudiar muestras polifásicas ya que la difracción de neutrones y de R-X no permiten seleccionar la fase deseada sino que siempre se obtiene la superposición de los difractogramas de todas las fases presentes en la muestra. Con cuidado y un buen ME, es posible obtener imágenes con resolución atómica permitiendo que el número adecuado de haces difractados contribuyan a la imagen.

mediante un modelo estructural, para unos tamaños/espesores de cristal y condiciones de focalización dadas.

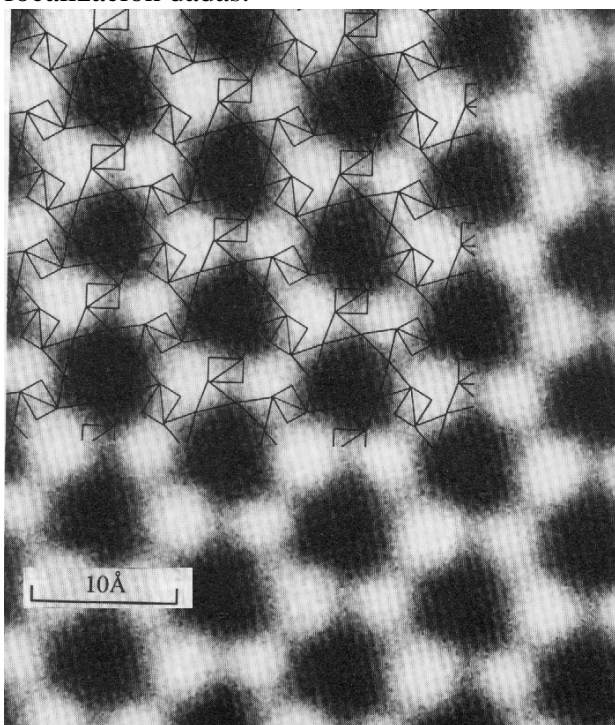


Figura 14.6. TEM de la cordierita con una proyección de la estructura superpuesta.

Se debe partir de un modelo estructural bastante aproximado y la optimización de las coordenadas atómicas dan errores mucho mayores que los métodos basados en difracción de R-X y de neutrones. El contraste que se observa en la microfotografías TEM se debe a las diferencias en el potencial electrostático en el cristal. Un ejemplo de microfotografía TEM se da en la figura 2.6. La cordierita es un silicato, $(\text{Fe,Mg})_2\text{Si}_4\text{Al}_5\text{O}_{18}$ que tiene canales amplios constituidos por anillos de seis tetraedros. La estructura ha sido determinada con datos de rayos-X de monocristal. Los agujeros son claramente visibles en la foto TEM (Figura 14.6). Otra limitación de la técnica TEM es que muchos materiales no sobreviven a las condiciones que existen en la cámara del microscópico: a) alto vacío y b) impacto de electrones acelerados.

Muchas muestras se transforman ya que pueden perder el agua de hidratación o las moléculas orgánicas se pueden volatilizar o reaccionar. Sin embargo, esta técnica tiene una ventaja fundamental ya que permite mostrar los defectos en los materiales lo que es muy difícil de estudiar con otras técnicas.

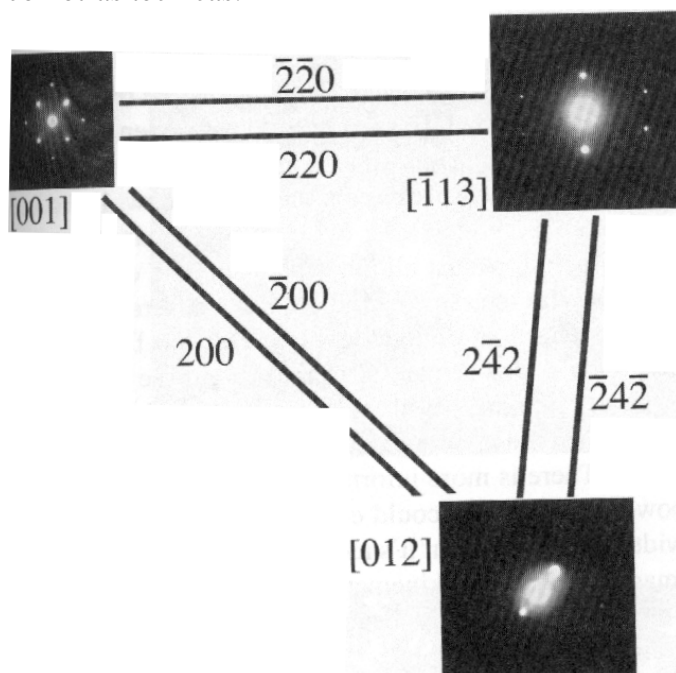


Figura 14.7. Difracción de electrones de un cristalito de MgO (estructura cúbica centrado en las caras tipo NaCl) desde tres direcciones dif.).

Como se comentó en la figura 14.1, algunos electrones que atraviesan la muestra son dispersados elásticamente (difractados). En la figura 14.7 se representan los difractogramas de electrones de un cristalito de MgO enfocando el haz de electrones desde tres direcciones diferentes. Esto se consigue experimentalmente, porque la muestra en el microscopio TEM se sitúa en un goniómetro que se puede girar dentro de unos límites. Así se consiguen difractogramas que pueden ser muy útiles para indexar celdas desconocidas ya que se pueden hacer los difractogramas de cristalitos seleccionados dentro de una matriz que puede ser polifásica.

14.3. Caracterización de defectos. La microscopía electrónica es la técnica ideal para estudiar los defectos en los sólidos reales. No solo las frontera de grano y discriminar entre fases, visto anteriormente, sino para entender los defectos en un rango muy amplio desde el orden de μm hasta escala casi atómica (nm). Se emplea tanto las técnicas SEM como la TEM o STEM.

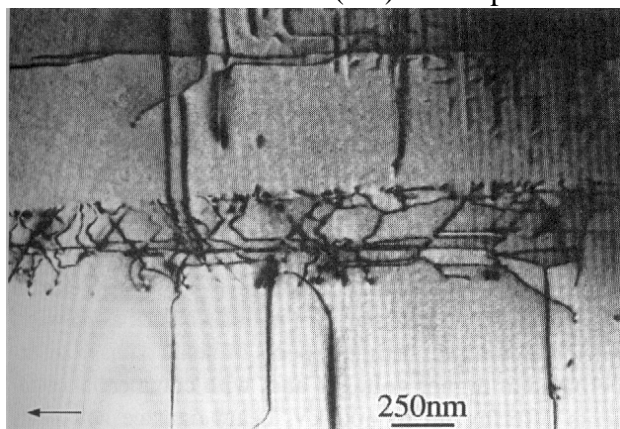


Figura 14.8. Foto TEM mostrando dislocaciones en GaAs.

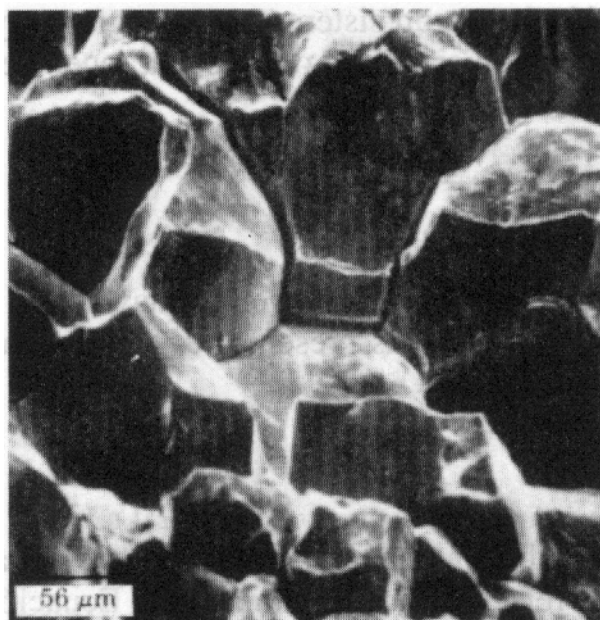


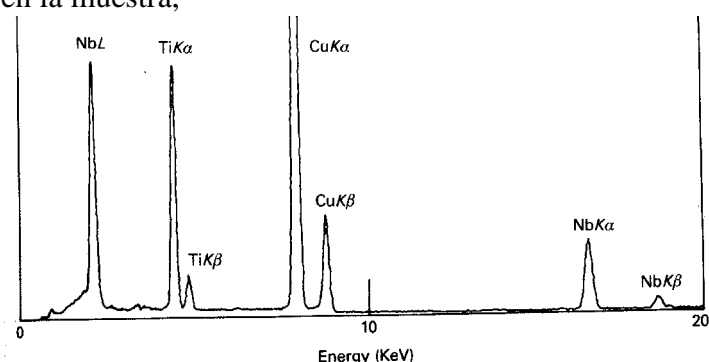
Figura 14.9. Foto SEM mostrando una fractura por corrosión intergranular.

Mediante ME se puede visualizar defectos puntuales (Frenkel y Schottky) así como los defectos lineales (o dislocaciones) siendo los más comunes las dislocaciones de borde y las dislocaciones en espiral. El estudio de estos defectos lineales es muy importante para entender la respuesta de los materiales a esfuerzos mecánicos principalmente en el caso de metales y aleaciones. En la figura 14.8 se muestra una foto TEM donde se observan dislocaciones en GaAs. En la figura 14.9 se muestra una foto SEM de un tubo de acero inoxidable tipo 304 que ha sufrido una fractura cercano a una soldadura debido a corrosión intergranular. Las microgrietas (defectos) son claramente visibles en el estudio que analizó el fallo de la aleación. Se han dado dos ejemplos de observación de defectos (dislocaciones y microgrietas) pero se pueden observar muchos más como límites de grano, entrecrecimiento de estructuras relacionadas, dislocaciones en espiral, maclas, etc.

14.4. Microanálisis. También se conoce como *AEM del inglés "Analytical Electron Microscopy"*. Un microscopio electrónico analítico es generalmente un instrumento de transmisión equipado con unas bobinas para escanear la muestra y que permite los modos SEM y STEM. Además necesita equipamiento auxiliar por ejemplo para estudiar la emisión de rayos-X (la más común) aunque también se puede estudiar la luminiscencia o la distribución espectral de los electrones transmitidos EELS del inglés "Electron Energy Loss Spectroscopy". La medida de los espectro de emisión de R-X es la más potente para dar análisis químicos elementales, de alta resolución, de una muestra sólida. Es una técnica muy similar a la fluorescencia de R-X en la que el estímulo son R-X de gran energía que excitan la muestra y se analiza la intensidad de los R-X característicos emitidos por la muestra pero que da la composición elemental de toda la muestra (global). Con el microanálisis se

puede obtener la composición elemental de los diferentes microcristalitos por lo que es muy fácil detectar las mezclas de fases.

El bombardeo del espécimen con electrones produce la emisión de R-X característicos cuya energía depende del elemento presente (como en el tubo de rayos-X que se estudió en el tema anterior). Estos R-X se pueden detectar y ordenar en función de sus energías mediante el uso de cristales monocromadores o de un detector de estado sólido de dispersión en energía. Un ejemplo del espectro de emisión de R-X de una muestra se da en la Figura 14.10. El óxido de Ti y Nb está montado sobre un porta de cobre por lo que las líneas propia del cobre salen con mucha intensidad. Además se detectan los picos característicos de Nb y Ti por lo que estos átomos están presente en la muestra. Más aun, de la intensidad de esos picos se puede determinar la relación atómica y por tanto la composición de esa fase. Para muestras de un espesor mayor que uno crítico (condición SEM) se cumple la siguiente expresión: $C_x = kZAFI_x$; dónde C_x es la concentración del elemento x en la muestra,



I_x es la intensidad de una línea característica del elemento x, Z es una corrección del número atómica, A es una corrección de la absorción y F es una corrección de la fluorescencia. Para muestras muy delgadas (condición TEM) la ecuación que se emplea es: $C_x/C_y = k_{x/y} I_x/I_y$ (método de la relación).

Figura 14.10. Microanálisis de una muestra de Ti-Nb-O

Ambos métodos necesitan estándares. Además, de obtener las estequiometría de las fases se pueden obtener más información. Se puede superponer la intensidad de una línea de emisión característica de un elemento sobre la imagen de barrido para mostrar la distribución de ese elemento en la muestra (conocido como mapa elemental). El trabajo analítico normalmente se restringe a elementos con $Z > 10$ ya que la emisión de los átomos ligeros se absorbe en las ventanas de los detectores que aísla el vacío. Ahora se están utilizando un nuevo tipo de ventanas que permite el estudio cuantitativo hasta el C aunque las condiciones de trabajo son bastante severas y hay que tener el equipo muy bien mantenido.