UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

TECNICAS EN MICROSCOPIA ELECTRONICA

Tesis

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

F I S I C O

P R E S E N T A

EDUARDO CARRILLO HOYO

MEXICO, D. F. 1970

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A MIS ADORADOS PADRES

A MIS HERMANOS:
JULIAN, VICTORIA EUGENIA,
JOSE LUIS, ANGEL MANUEL Y
ELISA ANTONIA.

AGRADECIMIENTOS

Deseo manifestar mi más sincero agradecimiento al Dr. Alonso Fernández por la dirección del presente trabajo; al M. en C. Gabriel Torres por su valiosa colaboración en el desarrollo del mismo; al Fís. Miguel José y a mi gran amigo Raúl Pineda, por su cooperación y apoyo en la realización de esta tesis.

También quiero agradecer a la Comisión Nacional de Energía Nuclear por su ayuda económica y al Grupo de Estado Sólido del Instituto de Física de la U.N.A.M.

I N D I C E

I N T R O D U C C I O N

C A P I T U L O I : Introducción al microscopio electrónico.

1) Funcionamiento en general.

2) Poder de resolución.

3) Amplificación.

4) Aplicaciones.

5) Métodos de calibración.

C A P I T U L O I I: Métodos de preparación de muestras

1) Réplica

2) Electropulido

3) Pulido Químico

4) Evaporación en Vacío

5) Bombardeo Iónico

C A P I T U L O I I I : Observación de polvos

C A P I T U L O IV : Observación con Campo obscuro.

C O N C L U S I O N E S

B I B L I O G R A F I A

I N T R O D U C C I O N

El presente trabajo, fué realizado con el ánimo de traducir a un lenguaje detallado, las técnicas más usadas en investigaciones en que se emplea el microscopio electrónico.

La adaptación de una técnica a los medios disponibles en un determinado laboratorio, es un trabajo que requiere inversión de tiempo, del que en muchas ocasiones no dispone el investigador, pues implicaría la necesidad de separarse virtualmente de la investigación original. Este hecho hace - que no se inicien en nuestro medio, investigaciones en ese ramo, pues para ello, se tendría que empezar por dominar la técnica a usar y adaptarla a las condiciones existentes; y, en - algunos casos, sería necesaria la construcción de cierto tipo de equipo y una gran cantidad de pruebas para obtener un resultado satisfactorio.

En la presente tesis, se detallan algunas de las - principales técnicas de microscopía electrónica, adaptadas en su totalidad a los medios que hay al alcance, dentro de nues-

tros laboratorios de investigación (Capítulos II y III).

En el Capítulo I se ofrece una idea general del funcionamiento y condiciones de operación del microscopio, mientras que en el Capítulo IV, se discute en especial, la técnica de observación con campo obscuro.

C A P I T U L O I

INTRODUCCION AL MICROSCOPIO ELECTRONICO.

1) Funcionamiento en general.- El microscopio -- electrónico fué creado como consecuencia de la necesidad de investigar objetos de dimensiones tan pequeñas, que estaban por debajo del límite de un microscopio óptico. Usaremos la gran semejanza que existe entre el funcionamiento de uno y - otro, para explicar su funcionamiento. Podemos resumir en - tres los sistemas del microscopio electrónico: el sistema de iluminación, el de formación y amplificación de la imagen y el de detección de la misma.

El funcionamiento del sistema de iluminación puede resumirse de la siguiente manera: dentro de una cavidad -- cilíndrica se encuentra colocado un filamento de tungsteno -

en forma de V, con su vértice exactamente enfrente de un orificio central en una de las bases del cilindro hueco; cilindro que es sometido a un potencial negativo respecto del filamento. Al circular una corriente a través de éste, aumenta su temperatura, por lo que se libera una gran cantidad de electrones, los cuales atraviesan el orificio del cilindro generándose así un haz, que en virtud del campo existente alrededor del agujero por el que pasa, se hace converger. Después de pasar a través del ánodo (aterrizado), en cuyas paredes se pierde una gran parte del haz, éste prosigue su camino hasta pasar por la apertura de un condensador, que afecta al haz, de manera que lo hace incidir sobre la muestra iluminando sólo una parte de ella. Después de que los electrones interaccionan con la muestra, se dispersan y pasan al sistema de formación y amplificación de la imagen. Este sistema está formado por una serie de lentes que pueden ser electrostáticos o electromagnéticos y que afectan la trayectoria del haz en forma análoga a como actúan los lentes empleados en microscopía óptica.

En el caso de lentes electrostáticos, se utilizan conjuntos de electrodos sometidos a potenciales tales que produzcan un campo eléctrico con simetría axial; ejemplos de estos arreglos pueden apreciarse en la figura No. 1. Si por el contrario, se emplean lentes magnéticos, el sistema estará

constituído por piezas polares de hierro dulce, las cuales - producen campos magnéticos con simetría axial y se encuentran rodeadas por una bobina en la cual la corriente dc que se hace circular por ella varía la longitud focal de la pieza polar; - la ilustración correspondiente a esta lente se muestra en la - figura No. I.2.

Debido a los problemas que presenta la estabilización de un sistema de lentes electrostáticos y a la disminución en aberraciones ópticas al emplear lentes magnéticos, la utilización de este último tipo de lentes es más común. La - amplificación que se logra con cada uno, está en el intervalo de 100X a 300X, lo que hace necesario que el sistema consista de un mayor número de lentes para el logro de amplificaciones del orden de 200 000X.

Finalmente, se tiene el sistema detector de la - imagen, el cual consiste de una pantalla fluorescente colocada en el plano focal del último lente del sistema proyector; la imagen también puede ser registrada en la película fotográfica de una cámara adaptada al microscopio, presentada en una televisión, etc.

Para el funcionamiento adecuado de los sistemas - descritos anteriormente, es imprescindible que sean evacuados, pues la presencia de moléculas de aire en ellos introduciría errores o variaciones en la operación de los lentes así como -

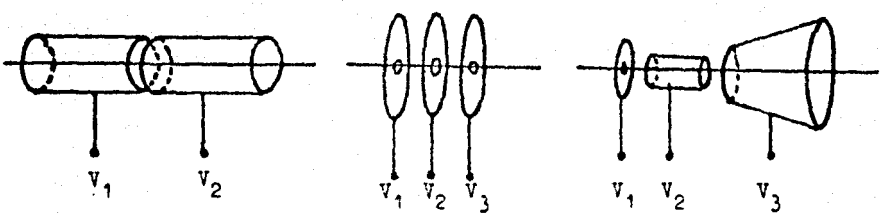


Fig. I.1. Ejemplos de sistemas de electrodos que producen campos electrostáticos con simetría axial.

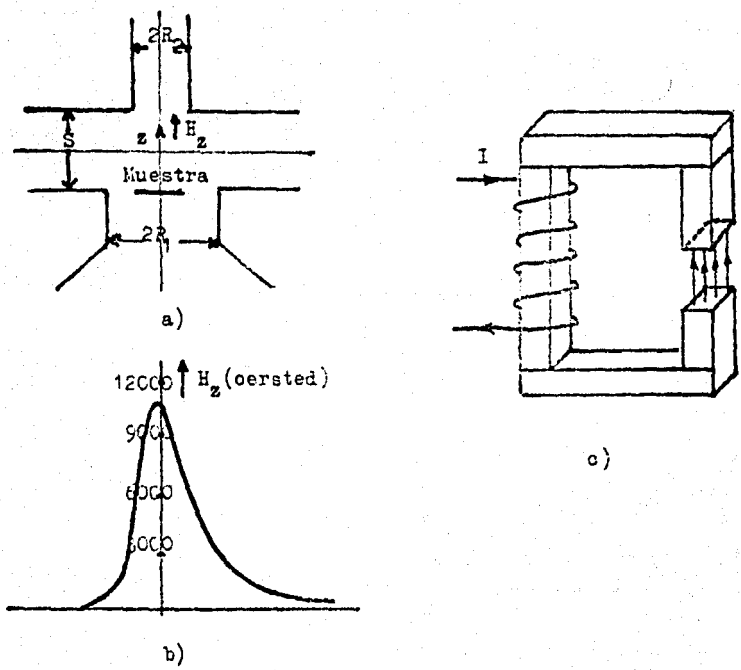


Fig. I.2. La figura a) muestra una pieza polar empleada como objetivo en un microscopio electrónico; b) distribución axial de la componente z del campo magnético; c) bobina empleada para la variación de la longitud focal de la pieza polar a), el valor de I puede variarse.

también obstaculizaría a los electrones en su trayectoria hacia la pantalla.

Las dimensiones convencionales en un aparato como el ya mencionado son las siguientes:

distancia filamento-lente condensador = 15 cm

diámetro de la abertura del condensador = 0.25 a 0.50 mm

distancia condensador-lente objetivo = 15 cm

diámetro de la abertura del objetivo = 25 a 100 micras

distancia objetivo-pantalla fluorescente = 100 cm

vacío que se logra en el sistema es del orden de 10^{-4}mm de - Hg. En la figura No. I.3 se muestra un esquema del microscopio electrónico del tipo magnético (que fué utilizado en el presente trabajo).

2).- Poder de Resolución.- Entre las principales - aberraciones que presentan los lentes del microscopio electrónico, destaca la aberración esférica. Esta aberración también se llama defecto de abertura y su importancia radica en el hecho de que es uno de los principales factores que limitan el - poder de resolución de los microscopios electrónicos. El efecto de esta aberración en la imagen de un punto axial próximo - al primer punto focal del lente objetivo se muestra en la figura No. I.4. El poder del lente es mayor para los rayos, mientras mayor sea la distancia r_{α} a la cual pasan por el lente. Los rayos contenidos dentro de un ángulo de abertura α son -

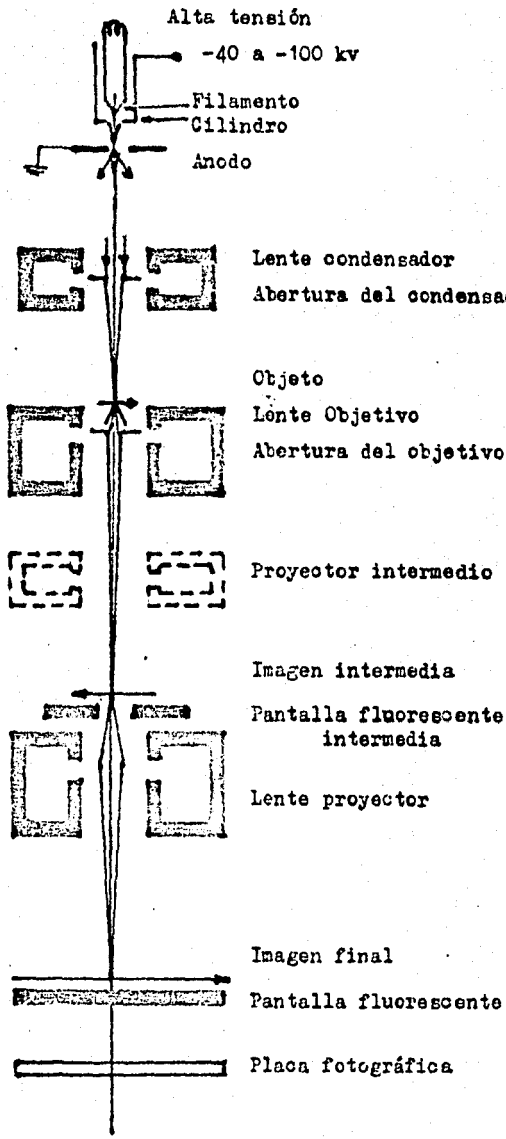


Fig. I.3 . Esquema de un microscopio electrónico tipo magnético

esparcidos sobre un disco de radio Δr_i en el plano imagen, donde Δr_i es proporcional a r_α^3 . El punto P tendrá un diámetro aparente $\Delta r_i/M$, donde M es la amplificación. Si α es pequeña, como ocurre en los objetivos de microscopios electrónicos, y si f (distancia focal) es fija, r_α es proporcional a α y por lo tanto Δr es proporcional a α^3. Si llamamos a la constante de proporcionalidad C_s, se tiene la siguiente relación:

$$\Delta r = C_s \alpha^3 \qquad \ldots (1)$$

Además de esta aberración, se presenta el efecto producido por la naturaleza ondulatoria de los electrones, los cuales se difractan al pasar por la abertura del objetivo dando lugar al patrón conocido y que se puede ver en la figura No. I.5.

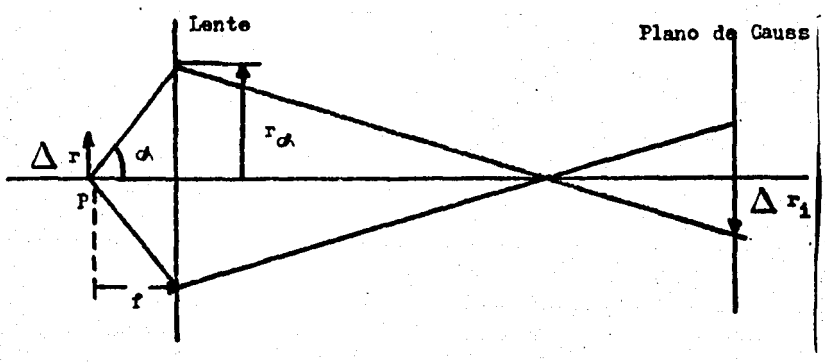


Fig. # I.4. Aberración esférica

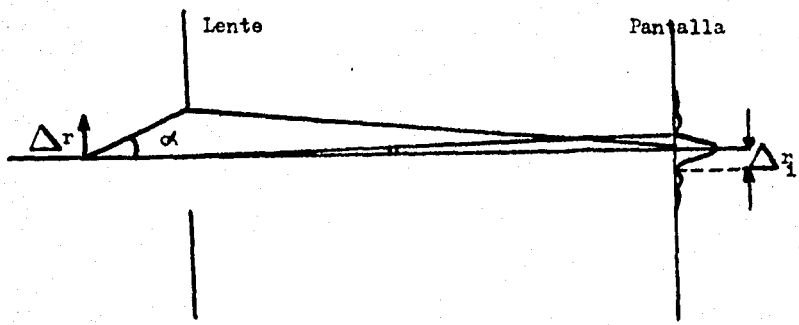


Fig. # I.5. Difracción en la abertura de una lente

El valor del radio para el cual se presenta el primer mínimo está dado por la siguiente relación:

$$\Delta r = \frac{0.61\,\lambda}{\alpha} \qquad \ldots (2)$$

siendo α el ángulo bajo el cual el punto objeto colocado sobre el eje del lente subtiende a la semiabertura de la misma; λ es el valor de la longitud de onda asociada al electrón por la relación de De Broglie.

En resumen, tenemos dos aberraciones importantes que afectan notablemente la imagen de puntos muy cercanos. Mientras que la aberración esférica aumenta con el valor de la semiabertura α, la aberración debida a la difracción disminuye; luego entonces existe un valor α óptimo que dá lugar

a una aberración total mínima, las cuales tienen como expresiones respectivas:

$$\alpha_{\text{ópt}} = A(\lambda/C_s)^{\frac{1}{4}} \quad \ldots \ (3)$$

$$\Delta r_{\text{mín}} = B\,(C_s\,\lambda^3)^{\frac{1}{4}} \quad \ldots \ (4)$$

dependiendo los valores de A y B de la forma como se calcule la aberración total, es decir, considerarla como la suma de las dos aberraciones o como la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de ellas. Las expresiones (3) y (4) pueden considerarse como las definiciones de ángulo óptimo y poder de resolución respectivamente. Si seguimos el criterio de Rayleigh[1] para definir cuándo dos puntos están resueltos en la imagen, debemos hacer referencia a la figura No. I.6 en la que se presentan las distribuciones de intensidad de las imágenes de dos puntos muy cercanos en el espacio objeto. La suma de las dos intensidades presentará una depresión, la cual será menor mientras más próximos se encuentren los máximos. Rayleigh define como puntos resueltos aquéllos para los cuales se cumple que la distancia entre los máximos es igual o mayor que el ancho de la curva en forma de campana en el valor correspondiente a la mitad de la intensidad máxima.

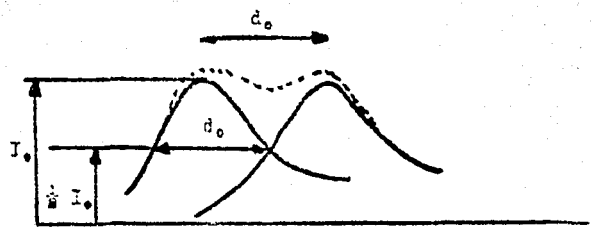


Fig. # I.6. Ejemplo idealizado que muestra la distribución de intensidad de las imágenes de dos objetos pequeños, que están en el límite para considerarse resueltos.

El poder de resolución es entonces una medida de la calidad del sistema óptico con que se trabaja. Para un objetivo de constante C_s = 0.045 cm y trabajando con una longitud de onda de - 0.05 Å se tendrá un valor de $\alpha_{\text{ópt}}$ del orden de 9×10^{-3} radianes y una resolución igual a 5 Å.

En la práctica, el valor de C_s varía de 0.2 a 2 cm y $\alpha_{\text{ópt}}$ queda comprendido entre los valores de 5×10^{-3} a 10^{-2} radianes, lo que implica la necesidad de que el haz electrónico que forma la imagen sea de un diámetro sumamente pequeño.

Respecto a la longitud de onda de los electrones, está determinada por el valor del voltaje de aceleración que - se aplique y su dependencia está dada por la siguiente rela-- ción:

$$\lambda(\text{Å}) = \frac{h}{\left[2m_o eV \left(1 + eV/2m_o c^2\right)\right]^{\frac{1}{2}}} \qquad \ldots (5)$$

donde m_o es la masa del electrón en reposo; e su carga eléctrica; h la constante de Planck; V el voltaje acelerador (en volts) y c es la velocidad de la luz en el vacío. Substituyendo los valores en la ecuación anterior, tenemos:

$$\lambda(\mathring{A}) = \frac{12.26}{V^{\frac{1}{2}}(1 + 0.9788\times10^{-6}V)^{\frac{1}{2}}} \quad \ldots (6)$$

en esta relación puede apreciarse que el factor de corrección relativista tiene importancia para voltajes mayores de 10^5 volts.

Entre los microscopios electrónicos modernos, existen algunos que llegan a tener un poder de resolución de 2 $\mathring{A}$.

3) Amplificación.- Como se discutió anteriormente, los electrones durante su viaje del filamento a la pantalla sufren la acción de varios lentes magnéticos, sin embargo, el poder de resolución está determinado por el lente objetivo, mientras que los demás sólo afectan el tamaño o amplificación de la imagen. Los valores de amplificación que se consiguen con un sistema de lentes son variados y dependiendo de las combinaciones que se hagan con ellos será la amplificación final en la imagen; así por ejemplo, en el microscopio Phillips E M 100 el sistema de lentes magnéticos (indpendientemente del condensador L_1 que dirige el haz hacia la muestra) consiste de cuatro piezas (L_2. L_3, L_4 y L_5); cuando el sistema utiliza los lentes L_1,

L_2, L_4 y L_5, se alcanza una amplificación total que va de - - 4 000X a 60 000X, mientras que cuando se emplean L_1, L_2, L_3 y L_5, la amplificación está en el rango de 1 000X a 4 000X. Ambos casos pueden observarse en las figuras No. I.7 a) y No. I.7 b), respectivamente.

Cuando se estudia una muestra cristalina con el microscopio electrónico, es posible obtener información de ella - en relación a su patrón de difracción característico; para la - obtención de éste, se emplea un lente adicional a los ya mos-- trados y que no interviene en la formación de la imagen cuando se trabaja con altas amplificaciones, este lente de difracción solamente actúa para estudios de tales patrones y además existe una modificación en el lente proyector, el cual consiste de dos embobinados, uno para la proyección normal o de alta amplificación y otro que disminuye el poder del lente y que se emplea para un enfoque correcto del patrón de difracción.

4) Calibración.- La utilidad del microscopio electrónico nos lleva a considerar la importancia de que se encuentre en buenas condiciones y surge así la necesidad de tener un control de calidad sobre los resultados que se obtienen. Es - pues indispensable que el microscopio esté calibrado y dado que todas las medidas realizadas con el aparato dependen del conocimiento de la amplificación, es necesario asegurar que el valor de ésta no presente un error mayor que el 5-10% del valor -

real.

Entre los métodos que permiten determinar el valor de la amplificación pueden citarse los siguientes:

a) Método de las partículas de poliestireno latex

b) Método de rejilla

c) Resolución de redes cristalinas de separación conocida.

a).- La primera de estas técnicas tuvo su órigen en 1949, cuando Backus y Williams[2] reportaron la existencia de una muestra de poliestireno latex No. 580-G de la compañía Dow, que contenía una gran cantidad de pequeñas partículas esféricas de diámetro marcadamente uniforme y la propusieron para calibración del microscopio electrónico. Este método puede introducir errores considerables si las partículas no están suficientemente esparcidas en un plano fijo en el microscopio electrónico.

La compañía Dow distribuyó paquetes de esta muestra para que se realizaran medidas independientes y una vez que los resultados fueron reunidos, el resultado fué que de trece mediciones efectuadas por otros tantos microscopistas, diez de ellos reportaron un diámetro promedio entre 2560 y 2630 Å, lo que representa una diferencia en un intervalo del 3%. Los otros tres observadores obtuvieron valores que eran inconsistentes con el resto, pero no fué posible determinar las razones de la discrepancia en estos casos. En una publicación pos-

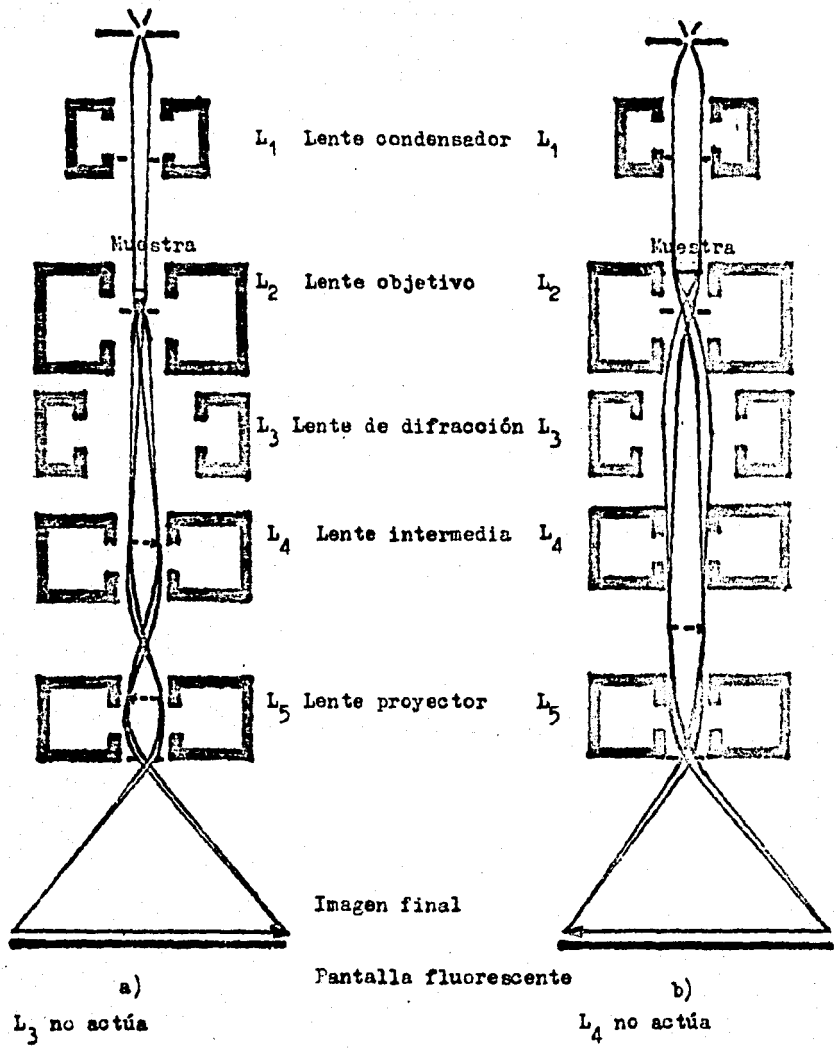


Fig. I.7. Representación de las trayectorias de los electrones, a) cuando se tienen altas amplificaciones 4 000X a 60 000X y b) cuando se trata de amplificaciones bajas 1 000X a 4 000X

terior, Williams y Backus[3] mostraron una curva de distribución en la que indicaban las variaciones del diámetro de las esferas individuales, estando comprendido entre 2400 y 2800 Å, pero el 70% de los diámetros estaba en el intervalo de ± 3% de 2590 Å. Parece ser entonces que si se mide una cantidad considerable de partículas, el promedio se podrá confinar dentro de un margen del 3% (debe tenerse cuidado de que la muestra no se sobrecaliente por la acción del haz electrónico).

Para calibrar el microscopio electrónico con este método, se trabaja con una amplificación que permita observar un número considerable de las partículas de esta muestra y se procede a encontrar el valor promedio de los diámetros medidos; el resultado se divide entre 2590 y ese será el valor de la amplificación. Mientras mayor sea el número de partículas medidas, mayor exactitud se tendrá en el valor de la amplificación.

Entre las ventajas de este método de calibración está la facilidad de realizar una medida rápida de la amplificación dentro de los límites; o bien, puede añadirse una pequeña cantidad de estas partículas a la muestra con el objeto de tener una longitud patrón en la misma imagen.

b).- El método de rejilla consiste en la obtención de la imagen de la superficie de una rejilla de difracción (método de réplica que se discute en el Capítulo II), a

la cual se le determina el valor promedio de separación del - enrejado con la ayuda de un espectrómetro, con objeto de tener un patrón de medida lo más real posible.

La mayoría de los instrumentos comerciales no están provistos de medidores que indiquen la corriente de los lentes o el potencial del haz. Las etapas o valores de amplificación determinados por conexiones fijas, las cuales a su vez controlan la corriente de las bobinas a través de sistemas de resistencias. Consecuentemente, la amplificación de un paso particular se mantendrá constante solamente mientras los elementos del circuito como resistencias, baterías, etc..., no cambien con la temperatura o el tiempo. No es posible entonces, estimar en general la confiabilidad de los instrumentos construídos de esta manera; de ahí la necesidad de una calibración frecuente del sistema.

El desarrollo de la técnica de rejilla consiste esencialmente en la obtención de una imagen de baja amplificación - de la muestra (en nuestro caso se trabajó con una réplica de - material plástico de una rejilla de difracción). A continuación se seleccionan varias regiones que no presenten distorsiones y se realizan varias medidas de la separación entre las líneas de la rejilla para un valor constante de la amplificación. La amplificación será igual al cociente del valor promedio encontrado en las medidas entre el valor determinado por espectrometría. Si se desea obtener el valor de amplificaciones ma-

yores, se selecciona una de las regiones utilizadas en la calibración anterior, determinando los nuevos valores de separación entre dos líneas contiguas; el valor del cociente entre esta nueva medida y la obtenida originalmente será igual a la razón de las correspondientes amplificaciones. La figura No. I.8 muestra una de las regiones seleccionadas para la calibración - inicial.

c).- En el caso del método de resolución de redes - cristalinas de separación conocida, se realizan medidas de la separación en la muestra patrón (calibrada) y se obtiene el cociente entre estas medidas y el valor patrón con lo que se obtiene la medida de la amplificación con la que se trabaja. Sin embargo, esta técnica no es útil cuando se utiliza un microscopio electrónico cuyo poder de resolución es mayor que la dis-- tancia de separación entre los planos de un cristal. Por ejemplo, si se trata de un cristal de Au, la separación entre planos (1,1,1) es de 2.35 Å, lo que ocasiona que esta muestra no pueda servir para calibrar un microscopio con resolución mayor de 5 Å.

Un caso especial de calibración se emplea en la ob-- servación de patrones de difracción de muestras cristalinas. - Esta técnica consiste en evaporar sobre la muestra en estudio una pequeña cantidad de una sustancia cristalina cuyo patrón de difracción característico sirve de patrón y para lo cual -

se ha hecho un estudio previo. Al obtener el patrón de difracción de la muestra y la sustancia patrón, puede identificarse aquella parte que pertenece a la muestra y la que pertenece al material de patrón conocido, con lo que se tiene una unidad de medida en la misma imagen.

5) Casos prácticos de utilidad.- Aún cuando la aplicación del microscopio electrónico comprende una gran variedad de tópicos, la mayoría de las aplicaciones queda comprendida en alguna de las siguientes: ciencia de coloides, metalurgia, control industrial, biología y medicina.

La ciencia de coloides se interesa en el estudio de sistemas de dos fases en la que una de ellas tiene al menos -- una dimensión en el intervalo de 50 a 10000 Å. Antes del desarrollo de la microscopía electrónica, las partículas comprendidas entre estos valores sólo se observaban con el ultramicroscopio y las mediciones se realizaban por métodos indirectos basados en la sedimentación, luz dispersada, presión osmótica, etc. Esta ciencia incluye el estudio de humos, emulsiones, gels y - partículas de todas clases que se encuentran suspendidas en - líquidos o fluídos. Tales sistemas tienen muchas propiedades - complejas y muy interesantes que sólo pueden ser medidas mediante la aplicación conveniente de ciertas técnicas, pero el mi-- croscopio electrónico aporta la ventaja de la observación y medición directa de las partículas contenidas por sistemas coloi-

dales (para una mayor información se recomienda la lectura de los trabajos de Prebus[4] y Turkevich-Hillier[5]). La figura No. I.9 permite la observación de las partículas contenidas en un coloide, pudiendo obtenerse información del tamaño y forma de las partículas presentes.

En Metalurgia, el microscopio electrónico permite - el estudio de superficies metálicas, dislocaciones, fracturas, etc.

En el campo de la Biología, este nuevo instrumento - ha sido utilizado profusamente, pues la superioridad que pre-- senta sobre el microscopio óptico en lo que se refiere a poder de resolución y amplificación, implica la posibilidad de observar directamente a micro-organismos que anteriormente se consideraban sólo en virtud de sus efectos.

La manera de estudiar los organismos en el microscopio electrónico, consiste en tomarlos completos o sólo una - parte de ellos, evitando alteraciones morfológicas mediante el uso de la fijación (empleo de ácido ósmico, duramato de potasio, etc.), cortándolos y dándoles un medio de contraste para ob-- servar las diferentes estructuras que constituyen las células.

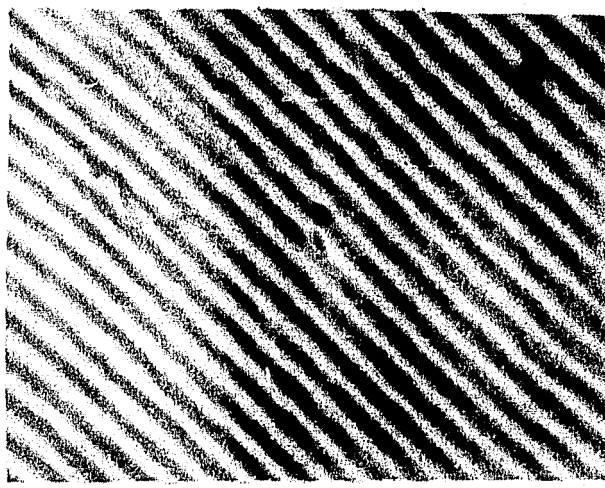


Fig. # I.8. Microfotografía de la réplica negativa de una rejilla de difracción, empleada para la calibración del microscopio electrónico. A = (3800 ± 200)X

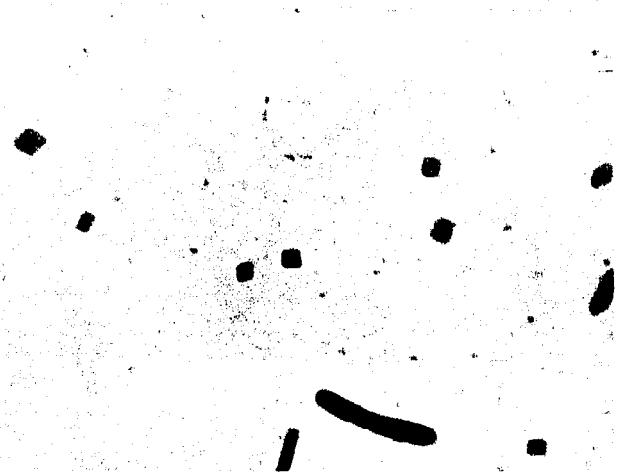


Fig. # I.9. Microfotografía de las partículas contenidas en un coloide $S_n(OH)_2$, que permite la observación de los tamaños y formas que aquéllas presentan. A = (4000 ± 100)X

C A P I T U L O I I

PREPARACION DE MUESTRAS PARA EL MICROSCOPIO ELECTRONICO.

El problema fundamental en el empleo del microscopio electrónico es la obtención de una muestra adecuada para su observación, surgen entonces las diferentes técnicas de preparación de objetos para su estudio.

Entre las principales formas de preparación se pueden destacar cuatro que comprenden una gran cantidad de materiales, así como diversos tipos de estudio. Si lo que interesa es observar aspectos de la estructura superficial de una muestra, se utiliza el método de réplica; si lo que se pretende es estudiar la estructura volumétrica de un material, entonces se emplean las técnicas de electropulido o pulido químico, dependiendo de las propiedades de la muestra (conductividad y espesor principalmente); también puede emplearse la técnica de evaporación en vacío para obtener películas

delgadas de metales y otros cristales inorgánicos. El objeto del presente capítulo es la descripción de las cuatro técnicas mencionadas.

1) Método de réplica.- La importancia de esta técnica radica en su aplicabilidad para el estudio con microscopio electrónico de objetos que son demasiado gruesos para ser observados por transmisión o que presentan problemas para su estudio por reflexión de electrones.

Son tres las etapas que constituyen este método:

a).- Obtención de una impresión inicial de la superficie en observación,

b).- Determinación de un medio que permita separar la muestra del material empleado en la impresión,

c).- Favorecimiento del contraste en la imagen.

A continuación se discutirá la técnica de réplica en término de estos tres pasos y en función del material utilizado para ella.

A).- Réplicas plásticas.- Las substancias plásticas como el colodión, formvar, etc..., se emplean en trabajos metalográficos que no requieren una resolución mayor de 200 Å.

El proceso consiste en depositar una gota de la solución plástica sobre la muestra objeto del estudio, permitiendo que aquélla se extienda a lo largo de la superficie; una vez que se ha secado, se separa de la muestra con ayuda

de una cinta de celulosa adherida en un extremo de la réplica y ejerciendo una ligera tensión. La figura No. II.1 muestra la forma que presenta la réplica después de ser separada y como se podrá observar, lo que en la muestra es depresión en la otra es saliente y viceversa, de ahí que se le denomine réplica negativa.

Generalmente la separación de la película es difícil, dependiendo esta dificultad de la contaminación y lisura de la estructura superficial de la muestra. El primer problema puede resolverse si se deposita una gota de la misma solución que se utiliza para la réplica con el fin de que al separarla, extraiga con ella a las partículas de polvo que pudieran estar presentes sobre la superficie, e inmediatamente se procede a obtener - la réplica. El problema de lisura en cambio, hace imposible en algunos casos el empleo de este método. El grueso que permiten estas condiciones es del orden de 600 Å.

También existe la posibilidad de tener una impresión igual a la superficie en estudio utilizando réplicas plásticas; para ello se procede a la obtención de una réplica negativa de la ya formada anteriormente. Este procedimiento puede verse en la figura No. II.2. Su principal ventaja sobre la réplica directa (o negativa) está en la facilidad de separar la réplica - final, pues basta para ello seleccionar materiales distintos para las réplicas de manera que el solvente de la réplica negativa

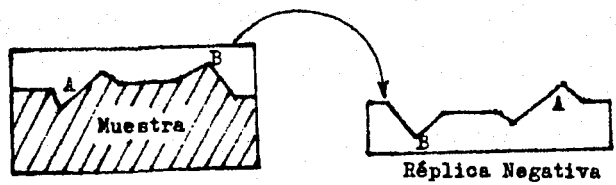


Fig.#II.1. Técnica de réplica negativa. La depresión A de la muestra aparece como saliente en la réplica; efecto contrario al de B.

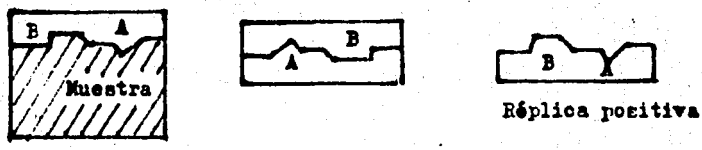


Fig.#II.2. Técnica de réplica positiva. a) Obtención de la réplica intermedia. b) Formación de la réplica final. c) La réplica presenta la misma forma que la superficie de la muestra (obsérvense la meseta B y la depresión A).

no afecte a la réplica final. Al mismo tiempo, en virtud de que la primera película plástica no interviene más que como - paso intermedio, es posible trabajar con una solución más concentrada que producirá una réplica más gruesa pero con mayor facilidad para ser separada, sin que sufra roturas grandes.

En general, el contraste con réplicas plásticas - no permite una imagen de gran claridad en la imagen; para mejorarla se evapora sobre la réplica algún metal pesado (Au, - Pt, Cr) y carbón. La realización de esta etapa final se logra en una unidad de evaporación como la que se presenta en la figura No. II.3; La presión que se logra en este tipo de equipos es del orden de 10^{-4} a 10^{-5} mm de Hg, gracias a una bomba mecánica y una de difusión. En la campana de vidrio (R) se - coloca un filamento (F) generalmente de tungsteno, con el metal que se desea evaporar. Posteriormente se sitúa a la réplica (M) a una distancia aproximada de 5 cm. del filamento y una vez que se alcanza el valor señalado para la presión, se - procede a circular una corriente por el alambre de tungsteno, con lo que éste aumenta su temperatura hasta un grado tal que el metal colocado en él empieza a evaporar. Si suponemos que el metal evapora uniformemente en todas direcciones, entonces podremos tener una idea aproximada del grueso de la película metálica depositada: Sea M la masa total del metal evaporado, ρ su densidad, ϕ el ángulo entre el plano de la muestra - -

(horizontal) y la dirección de incidencia de los átomos del metal y D la distancia muestra-filamento, entonces el grueso T estará determinado por la relación:

$$T = \frac{M \operatorname{sen} \phi}{4 \pi \rho D^2} \qquad \ldots (7)$$

Aunque esta relación utiliza el hecho de que la evaporación se realiza con simetría esférica, ésto en realidad no presenta una confirmación experimental. Williams y Backus[6] reportaron medidas directas acerca de los pesos de las películas depositadas y encontraron que el valor teórico esperado difería con el experimental por un factor hasta de 2 en algunos casos. Por ello sugirieron multiplicar la ecuación (7) por un factor de 3/4.

Otro error involucrado en el cálculo del espesor del depósito se debe a la posibilidad de que la densidad en películas delgadas crecidas epitaxialmente puede no ser la misma que la densidad del mismo material en volumen.

A menudo es conveniente evaporar desde dos direcciones mutuamente perpendiculares y la razón es la siguiente: los salientes de la réplica son alcanzados por los átomos del metal y proyectan una sombra permanente sobre ella, dando como resultado variaciones en el contraste de la imagen puesto que aquellos lugares que han sido cubiertos por el metal dispersarán fuertemente a los electrones y producirán regiones oscuras en -

la imagen; ahora bien, si la muestra presenta variaciones de altura considerables sobre su superficie, éstas producirán regiones claras cuya extensión dependerá del valor de la altura de la saliente y el ángulo de incidencia de los átomos metálicos, sin embargo, si la evaporación se realiza desde dos direcciones normales, éste efecto disminuirá. En la figura No. II.4 se puede ver el efecto que produce una evaporación de metal sobre la réplica (método de sombreado).

Entre los metales que se han encontrado como satisfactorios para sombrear están los siguientes: Cr, Ni, Ge, Mn, Pd, Pt, Au y U. El níquel presenta la desventaja de que se alea con el tungsteno, lo que hace problemática su evaporación.

El desarrollo de las réplicas de carbón con aumento en la resolución ha desplazado casi completamente el uso de réplicas plásticas y de ellas nos ocuparemos a continuación:

B).- Réplicas de carbón.- Se aplican a todos los metales y aleaciones, la técnica se realiza de la siguiente manera: Una vez que la muestra ha sido pulida y atacada se le coloca en una unidad de evaporación como la de la figura No. II.3 y esta vez se emplean dos barras de carbón (C) como filamentos, siendo en forma de barras, una roma y otra con una punta cilíndrica de 3/4 mm de diámetro y 5 cm de largo; se conectan a una batería y se presiona una sobre otra con ayuda de un resorte (r). A bajas presiones, la evaporación de carbón durante pocos

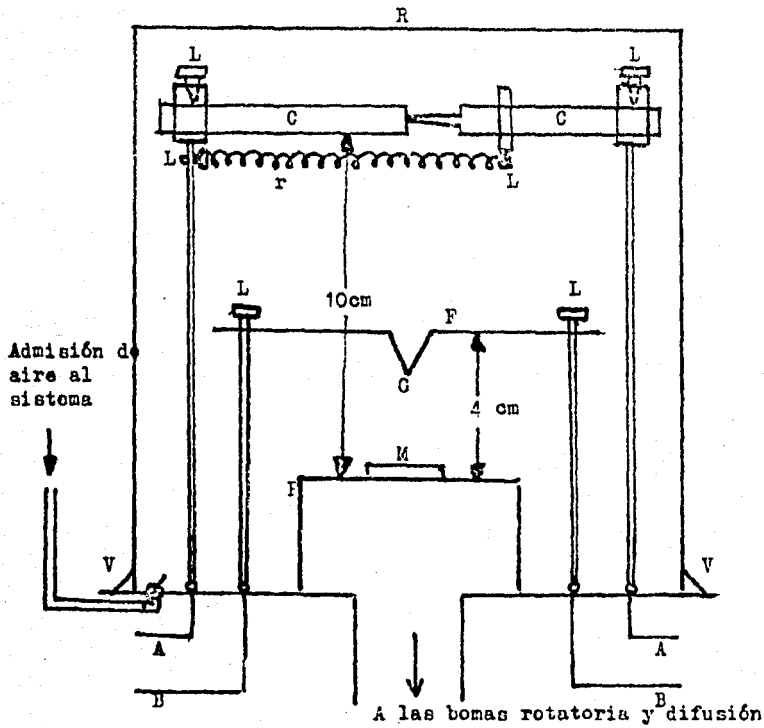


Fig.#II.3. Unidad de evaporación: A=salida eléctrica a las barras de carbón; B=salida eléctrica al filamento de tungsteno; C=barras de carbón; F=filamento de tungsteno (generalmente); G=canasta donde se soporta el metal que se evapora; r=resorte para mantener el contacto entre las barras de carbón durante la evaporación; S=soporte de la muestra M; R=campana de vidrio; V=sellos de vacío y L=tornillos.

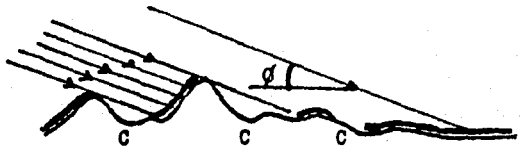


Fig.#II.4. Efecto de la evaporación de un metal a bajo ángulo (sombreado). Las regiones marcadas con la letra C indican regiones que no fueron alcanzadas por el metal y que aparecerán como las más claras en la imagen del microscopio electrónico.

BIBLIOTECA CENTRAL
U. N. A. M.

segundos y debida al calentamiento resistivo en el punto de contacto, produce una réplica de algunos cientos de angstroms, con una resolución aproximada de 20 $\mathring{A}^{7}$.

La separación de una película de carbón y la superficie metálica sobre la que se encuentra, se realiza en forma sencilla: la muestra es introducida en un electrolito y se emplea como ánodo para circular una corriente, la película de carbón se desprende y se le captura con rejillas del microscopio electrónico para su observación inmediata. El contraste en estas réplicas (llamadas también réplicas directas de carbón), está determinado por las variaciones locales en el número de electrones transmitidos a través de ellas. También en este caso se favorece el contraste con el método de sombreado de la réplica a bajo ángulo de incidencia y con un metal pesado.

El siguiente tipo de réplica utiliza al propio material en estudio como proveedor de la substancia para realizar la impresión de su superficie; es el caso de réplicas de óxido:

C) Réplicas de óxido.- El aluminio, así como sus aleaciones, permiten usar su propia capa óxida superficial (coherente y cohesiva) como réplica directa de su superficie.

La separación se lleva a cabo igual que en el caso anterior, o sea, en un baño electrolítico se coloca a la muestra como el ánodo del circuito y la pelicula desprendida se recoge con las rejillas del microscopio.

En aleaciones no hay necesidad de atacar a la -- muestra para revelar segundas fases ya que oxidan con diferentes razones que la matriz, dando lugar a variaciones en el - grueso de la película que sirve como réplica y proporcionando entonces un buen contraste en la imagen. Con esta técnica no son reproducibles estructuras de precipitados menores que - - 100 Å.

Otro tipo de réplica óxida es la obtenida mediante la evaporación directa de SiO sobre la muestra en estudio previa colocación en una unidad de evaporación. En este tipo de réplicas no es necesario el favorecimiento del contraste - con la evaporación de algún metal.

En conclusión, dependiendo de las condiciones en que se desee trabajar una muestra y su tipo dependerá el tratamiento a seguir, pues por ejemplo, si no se quiere dañar una muestra metálica durante su proceso de réplica es más conve-- niente una solución plástica que el carbón, ya que la separación en este último caso afectará la estructura superficial de la muestra.

En el presente trabajo se presentan las microfotografías de las réplicas realizadas con solución plástica (nitrocelulosa 20% - thinner 80%) a dos muestras de acero inoxidable, cuya única diferencia radicaba en el hecho de que uno de ellos (acero B) fué tratado adicionalmente con un recocido en atmósfera de nitrógeno (figuras Nos. II.5 y II.6); el som-

breado se realizó con oro y carbón en una evaporadora Phillips 39980/13 y el ángulo de evaporación Ø (ecuación 7) fué aproximadamente 19°.

2).- Método de Electropulido.- En ocasiones se desea estudiar un espécimen por observación directa en el microscopio electrónico. Para que ésto pueda realizarse por transmisión de electrones, el objeto de estudio debe poseer un espesor adecuado (su valor depende del tipo de muestra que se trate, -- por ejemplo para un espécimen cristalino en forma de película, el espesor está comprendido entre 500-5000 Å). Además se requiere que la superficie de la muestra no presente grandes variaciones de nivel que impidan obtener un buen contraste en la imagen; ésto se logra con una combinación de lisura y brillantez. Una superficie es lisa cuando no contiene grandes irregularidades (mayores de una micra), aunque posea un gran número de - microirregularidades, lo que produce que el objeto sea poco - reflector; por otra parte, una superficie es brillante cuando no presenta microirregularidades, sin que sea necesariamente lisa. Cuando la combinación de estos dos aspectos distintos proporciona una superficie pulida de acabado especular, se le considera adecuada para la obtención de una buena muestra para el microscopio electrónico. Generalmente ocurre que el espécimen presenta desde el principio un carácter liso y en ese caso, sólo se presta atención a favorecer el tratamiento de brillantez sin destrucción de la lisura; ésta es la base de las técnicas -

Fig. # II.5. Microfotografía de la réplica negativa de una superficie de acero inoxidable (Muestra A). A = (3800 ± 200)X

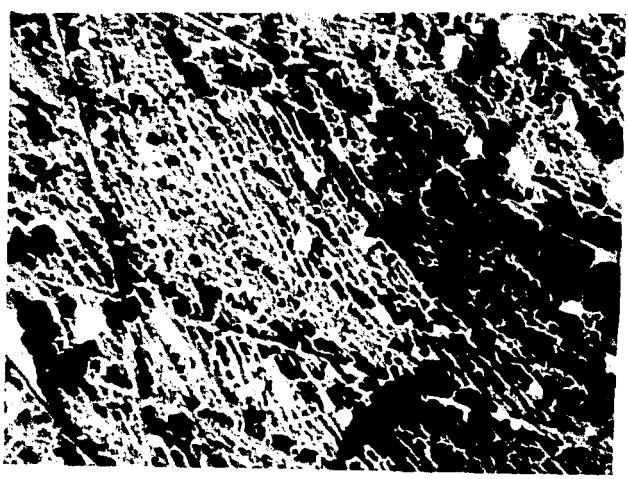


Fig. # II.6. Microfotografía de la réplica negativa de la superficie de la muestra A, después de que ésta ha sido recocida en una atmósfera de nitrógeno. A =(4800 ± 200)X

rápidas en la obtención de muestras para el microscopio.

Entre las técnicas destinadas a este tipo de preparación se encuentra la de electropulido y solamente es aplicable a objetos conductores. Básicamente el método consiste en la imersión de un par de electrodos en una solución electrolítica y estableciendo una diferencia de potencial entre ellos, hay que señalar que es la muestra misma la que se emplea como ánodo.

Una solución de electropulido consiste esencialmente de un agente oxidante (que puede ser una combinación de varios agentes químicos) y un solvente para los productos de oxidación, sin embargo, a menudo se agregan sales para favorecer la conductividad en el electrolito. Cabe mencionar que las condiciones que gobiernan la composición más favorable para un material particular son poco conocidas, pero existe un gran número de electrolitos básicos y generalmente es posible encontrar un derivado de alguno de ellos que sea satisfactorio.

Una de las condiciones que es importante en el desarrollo del electropulido es la temperatura del electrolito, debido a que un aumento en ella provoca una mayor conductividad y reactividad de la solución, así como un aumento en la velocidad del pulido. La mayoría de estas soluciones se usan en el intervalo de 0-20°C, pero otras solamente son suficientemente rápidas a elevadas tempraturas. En ocasiones es conveniente enfriar el electrolito por debajo de 0°C debido a que el aumento

de viscosidad produce un mejor pulido aunque más lento.

La curva básica que describe el desarrollo de una solución de electropulido se puede apreciar en la figura No. II.8. Esta gráfica (voltaje vs densidad de corriente anódica) puede dividirse en varias regiones como lo muestra la figura. La parte a-b- está asociada con los puntos más reactivos en el ánodo, siendo el comúnmente llamado electrolito de corrosión o grabado. La longitud c-d representa la región donde el ánodo desarrolla un alto pulido, mientras que en la región d-e, la acción de pulido aún existe pero la lisura de la muestra tiende a ser destruída por la evolución gaseosa en el ánodo. Convencionalmente, el electropulido se lleva a cabo en la meseta c-d de la curva; hay que hacer notar referente a la selección del electrolito, que esta meseta se presenta sólo si el área del cátodo es grande comparada con la del ánodo, y que en algunos electrolitos la meseta existe solamente si se tiene la gráfica de densidad de corriente anódica vs potencial anódico en lugar del voltaje a través de los terminales de la fuente de poder.

A las diferentes regiones que ya han sido mencionadas, se les ha asociado con la formación de películas en la superficie de la muestra. Desde el principio de la curva, se forma en el ánodo una capa con un grueso aproximado de 10-100 Å y que se mantiene a lo largo de todo el proceso. Normalmente esta

película es un óxido y es la responsable del micropulido o - brillantez de la superficie. Durante el pulido, esta película óxida se disuelve y vuelve a formarse constantemente, siendo el control de este proceso en muchos casos, el responsable del éxito de esta técnica. Una segunda película anódica se - forma en el punto c; consiste de un fluído sumamente viscoso y de gran resistencia eléctrica (en algunos electrolitos no es una capa viscosa sino un cúmulo de burbujas), su espesor es del orden de micras y es la responsable del desarrollo del macropulido de la superficie, o sea, el proceso de lisura.

La acción precisa de las dos capas en el control - del micro y macro pulidos es hasta determinado punto incierto; puede asociarse con diferentes espesores de la película en las proximidades de las asperezas y depresiones o con variaciones en la concentración iónica sobre la superficie del espécimen, sin embargo se dá como cierto que la presencia de las dos capas es importante para obtener un buen pulido (Ver figura No. II.9).

La fuente de corriente directa empleada en el desarrollo de esta técnica se puede observar en la figura No. II.10.

Antes de tratar las diversas maneras que se han desarrollado dentro del método de electropulido, conviene considerar el efecto que produce en el pulido, la forma y tamaño de los - electrodos: Si el cátodo es grande y rodea a un ánodo pequeño, existe un ataque concentrado en las orillas del ánodo; si eśtas

se cubren con algún material aislante, el efecto que tal operación produce es el de concentración del pulido en la unión aislante muestra; parece ser que si la capa aislante es bastante gruesa, es posible evitar el ataque en las orillas. La figura No. II.11 presenta una serie de casos diferentes de pulido según la densidad probable de corriente, destacando entre ellos el caso (d), sugerido por Fourdeaux y Wronski[8] en 1963 y que presenta una densidad uniforme de corriente. Para ello reemplazaron la unión ánodo-aislante con la unión electrolito-aislante; el arreglo consta de tres fluídos colocados en forma de capas alternas entre los electrodos y de manera que el electrolito sea el fluído intermedio. Este método fué utilizado por Fourdeaux y Wronski para electropulir tungsteno, empleando como electrolito una solución de NaOH (12%) y como capas aislantes una de tetracloruro de carbón y otra de éter.

Otro de los problemas en el contorno o perfil final del ánodo es el efecto de la gravedad específica en la capa viscosa o las burbujas producidas en la superficie de la muestra. En el primer caso, la capa viscosa tiende a hundirse en el electrolito debido a su mayor gravedad específica, lo que ocasiona que se tenga una capa más gruesa en la parte inferior del ánodo que en la superior; el resultado es que la resistencia disminuye arriba por lo que aumenta la razón de pulido en esa región; así, el perfil del ánodo que originalmente fuera de lados para-

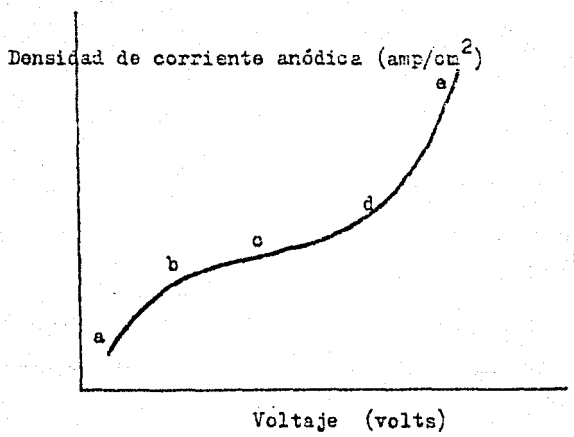


Fig. # II.8. Ilustración de una curva típica de una solución de electropulido con ánodo metálico

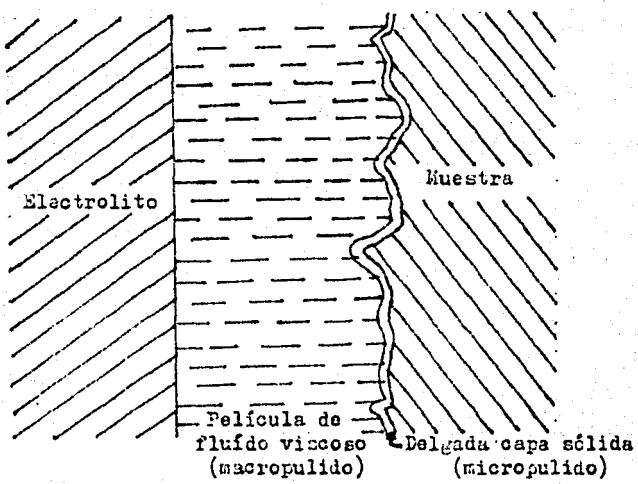


Fig. # II.9. Vista de las condiciones probables de interfase existentes durante el electropulido de un ánodo metálico

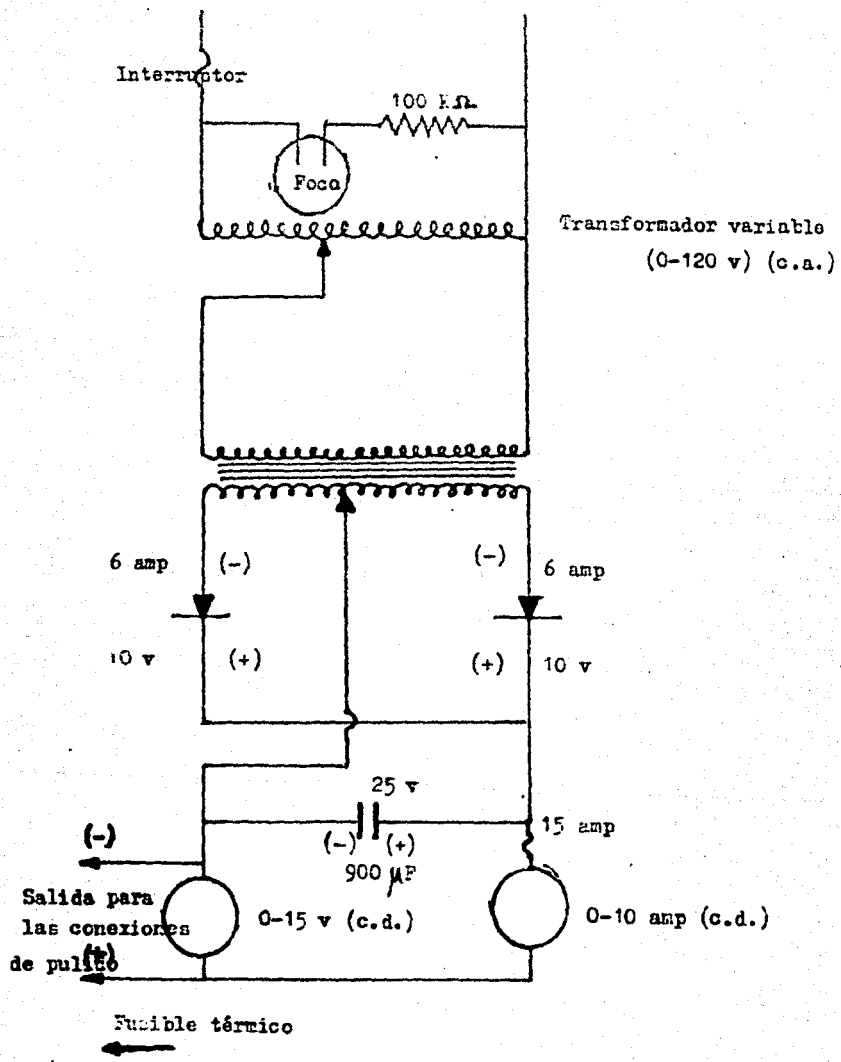


Fig. # II.10. Diagrama de la fuente de corriente directa empleada en el desarrollo de la técnica de electropulido.

lelos sería ahora en forma de cuña (más gruesa la parte inferior del ánodo). En el caso de la existencia de burbujas, el efecto se invierte, pues aquéllas, se dirigen a la superficie del electrolito aumentando la resistencia en la parte superior de la muestra. Si se colocase horizontalmente a la muestra, el problema sería entonces conseguir que las condiciones de pulido fueran iguales en ambos lados del ánodo pues por ejemplo, la capa viscosa aparecería en la parte superior más no en la de abajo.

En 1949, Michel[9] estudió el efecto en el perfil del ánodo después del ataque según la forma de los electrodos. Algunos de sus resultados se muestran en la figura No. II.12, los cuales son cualitativamente generales, pero que dependerán de las condiciones del electrolito y el tamaño preciso de los electrodos.

Otro tipo que puede presentarse en la forma anódica es aquella existente en una cavidad hemisférica antes de iniciar el pulido y una vez que éste se lleva a cabo, producirá una perforación en el centro de la cavidad (figura No. II.13).

Técnicas de Electropulido.- Entre las demás técnicas de electropulido, destaca por su sencillez el método de ventanas. Este método básico se puede ilustrar con la figura No. II.14; se aplica a muestras de forma laminar y con un grueso inicial en el rango de 0.25 a 0.025 mms. El espécimen a preparar se cubre en forma de marco con una solución aislante, de--

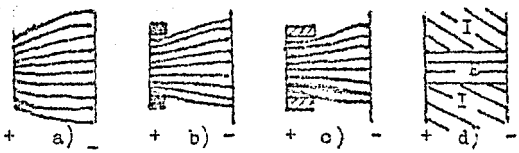


Fig. # II.11. Probable aspecto de la densidad de corriente durante el electropulido. a) un ánodo metálico simple, b) un ánodo con los extremos recubiertos con aislante, c) un ánodo con una capa gruesa de aislante en sus extremos, d) un ánodo con el electrolito (E) - comprendido entre dos capas aislantes (I).

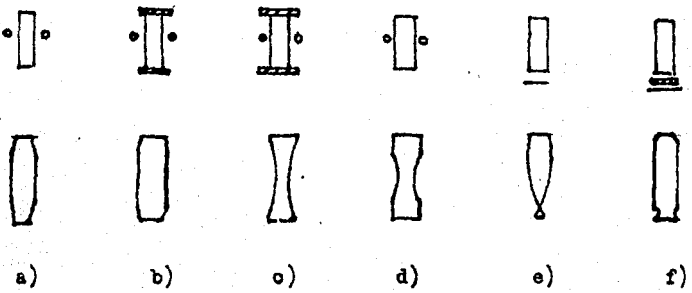


Fig. # II.12 Arreglos experimentales de los electrodos y el correspondiente perfil que muestra un ánodo en forma de cilindro de acuerdo a la forma del cátodo. a) cátodo en forma de aro, b) un cátodo de alambre en forma de aro, pero el ánodo está recubierto en sus extremos, c) igual que en b) pero con una cubierta de aislante más extensa, d) como en a) pero con un cátodo de menor diámetro, e) el cátodo es una hoja delgada colocada debajo - del ánodo, f) como en e) pero con una lámina aislante entre los electrodos.

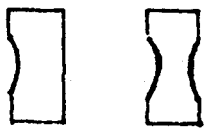


Fig. # II.13 Corte transversal del perfil de la muestra después del tratamiento de adelgazamiento central por medio mecánico o electrolítico a) en un solo lado, b) por ambos lados.

jando un área en forma de ventana y con una sección entre 0.5 y 2 cm^2. La forma del cátodo puede ser la de una lámina vertical o en forma de U que rodee al ánodo. Se establece una diferencia de potencial con el valor indicado por la curva de la figura No. II.8 y que depende de las características tanto del -- material como del electrolito. El pulido se lleva a cabo hasta que un extremo de la ventana se perfora, entonces se invierte la muestra y el proceso continúa hasta que aparece la perforación en el lado contrario a la original; este procedimiento continúa por el tiempo necesario en que la ventana se haya reducido a un área igual a la mitad o dos tercios de su valor original. Finalmente se separan las regiones próximas a las perforaciones y se sujetan al portaobjetos del microscopio para su observación inmediata.

Es difícil obtener regiones extensas con propiedades - de transparencia al haz electrónico, excepto con el método de campo uniforme, razón por la que es necesario observar la muestra con amplificaciones grandes.

A menudo es necesario recubrir los lados verticales - del ánodo o la primera perforación horizontal y continuar el - pulido, sin embargo, el principal problema es la determinación en que debe detenerse el ataque, ya que una vez que ocurre una perforación se dificulta el mantenimiento de un voltaje correcto sin circular una mayor corriente que produciría daños en la

muestra como consecuencia de su sobrecalentamiento. Por esta razón muchas veces se realiza el pulido final en un electrolito frío, con objeto de disminuir la velocidad del proceso y - controlarlo mejor.

Existen varias modificaciones de la técnica de ventana y que han sido reportadas por diversos autores (Ver la - Tabla No. II.A).

Tabla No. II.A

Modificaciones de la técnica de venta en Electropulido.

Material	Modificación	Referencia
Al, aleaciones de Al	Ventana normal	10
Al,Co,Cu,Fe,Mg,Ni,- acero inoxidable	Ventana normal	11
Al,aleaciones de Al, Mg-Al, Mg-Zn	El cátodo se coloca debajo de la muestra.	12
Au,Ni,Ni-Co, Ni-Cu, Fe, Fe-Si	Se ataca en la región de - grabado para producir la - primera perforación.	13
Fe, Fe-C, aceros de bajo carbono	Al aislante que cubre el - ánodo se le dá forma de 8.	14
Au	Una barra diagonal a través de la ventana	15
W	Se reemplaza la interfase muestra/laca por la interfase electrolito/capa aislante.	9

- -

Otra de las técnicas simples de electropulir se debe a Bollman[16] (1956). En este método el ánodo es colocado en-

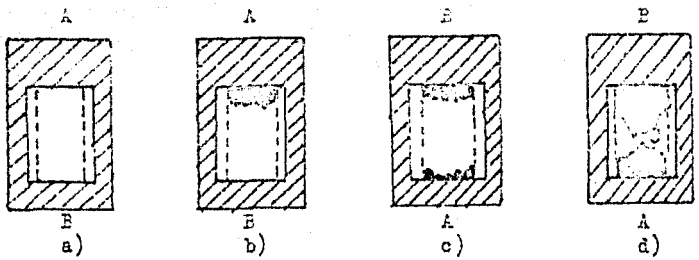


Fig. # II.14. Forma de la muestra laminar para el electropulido por el método de la ventana(nótese la no coincidencia del recubrimiento vertical de la muestra) . a) estado inicial, b) ocurrencia de la primera perforación, c)perforación producida después de invertir la muestra, d) aspecto de la ventana en su estado final y propicio para la selección de regiones delgadas (próximas a C)

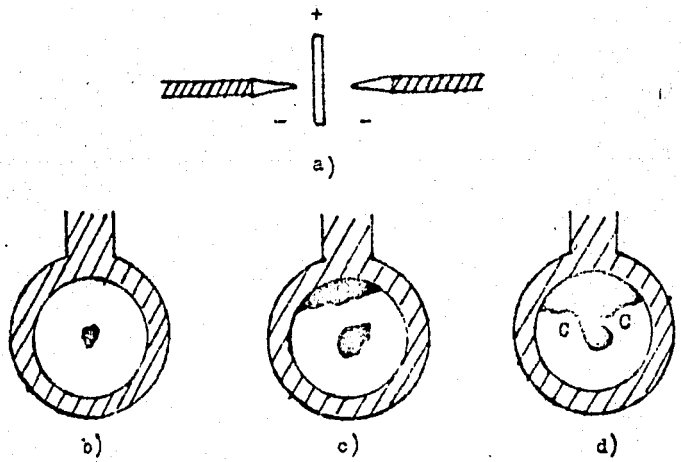


Fig. # II.15. a) Arreglo experimental de los electrodos en la técnica de Bollman. b) aspecto de la muestra después de la perforación central causada por el pulido, c) después de alejar los electrodos de 1mm a 10mm y continuar el electropulido, d) condición de la muestra cuando debe extraerse de la solución y cortar las áreas delgadas de la región C.

frente a un par de electrodos negativos puntuales y próximos a él. Cuando se produce la primera perforación, los cátodos se alejan de la muestra y el ataque se continúa hasta que han desaparecido regiones considerables de la ventana, recortándose para su observación aquellas partes que presenten un aspecto como el indicado en la figura No. II.15. También se han realizado modificaciones a la técnica de Bollman, entre las que destaca la sugerida por Kelly y Nutting[17] (1958-1959), en la que combinan los electrodos puntuales en la primera fase del pulido, con una pareja de cátodos en forma laminar para la preparación final.

Tanto la técnica de Bollman como la de ventana, tienen una rapidez de remoción de material del orden de 1-5 micra por minuto, de manera que la preparación de una hoja delgada puede requerir de 10 minutos a una hora. Por esta razón se han desarrollado una serie de nuevas técnicas de electropulido, donde la razón de desgaste de material puede llegar a ser de 50 micras por minuto o más; tales técnicas se basan en el empleo de valores elevados de voltaje y densidad de corriente. Esto sólo es posible si el espesor de la capa viscosa y por tanto la resistencia de la celda se mantiene baja durante el proceso mediante una fuerte agitación, la cual permite que la unión ánodo-electrolito se conserve fría.

Una de las primeras técnicas rápidas de electropu-

lido, fué ideada por Mirand y Saulnier[18] (1958), su ilustración corresponde a la figura No. II.16. En un tanque se coloca el electrolito adecuado y que con la acción de una bomba se hace circular entre el cátodo y la muestra; ésta se encuentra en la parte superior del tanque y presionada a éste por un bloque de teflón. El pulido se lleva a cabo hasta que la muestra empieza a desprenderse y cae al fondo del tanque, de donde se recoge para su observación. También esta técnica ya ha sido modificada al sustituir el bloque de teflón por uno de vidrio, lo que permite observar el momento en que la muestra empieza a perforarse y detener el pulido. Tal contribución fué hecha por Phillips y Hugo[19] en 1960, siendo de gran importancia pues reduce el peligro de que las regiones adecuadas a ser estudiadas por transmisión en el microscopio electrónico sean destruídas por la acción del electrolito mientras se extraen del fondo del tanque.

Tal vez la técnica rápida para electropulir que ha tenido mayor aceptación, es la de desgaste rápido o chorro. Se busca producir una cavidad del tipo de la figura No. II.17.c). Esta técnica se debe a Wilsdorf[20] (1958), quien usó un método mecánico para producir la cavidad, sin embargo, quien utilizó el medio electrolítico con este fin fué Strutt[21] en 1961. Después de que la muestra se somete a la acción del electrolito como lo muestra la figura No. II.17a), el perfil de la misma pasa de su estado original (figura No. II.17b) al que se mues-

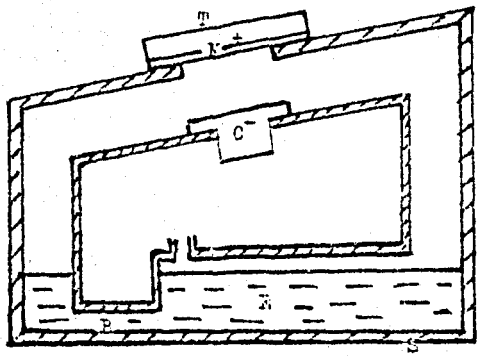


Fig. # II.16. Ilustración del aparato ideado por Mirand y Saulnier para electropulir rápidamente. El bloque de teflón (T) presiona a la muestra(M)mientras la bomba (B) hace circular al electrolito (E) entre la muestra y el cátodo (C) hasta que la muestra se rompe y cae al fondo del tanque electrolítico (S)

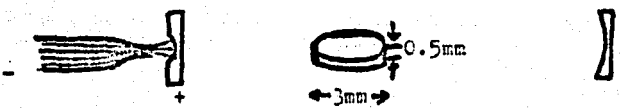


Fig. # II.17. Ilustración correspondiente a la técnica de chorro o desgaste rápido. a) arreglo experimental de los electrodos, b) forma de disco típica de la muestra adecuada a este proceso, c) aspecto del disco después de ser atacado por sólo un lado.

tra en la figura No. II.17.c). A continuación se sumerge el espécimen en un electrolito conveniente y se electropule en la forma normal, pero es importante detener el proceso en el momento que ocurre la perforación, pues solamente la parte central ha sido convenientemente adelgazada para observarse por transmisión. El flujo debe ser rápido, uniforme y de un diámetro no mayor de un mm. Debido a que únicamente una pequeña parte de la muestra es la que se adelgaza, comúnmente se recortan de antemano los especímenes de tamaño tal que puedan montarse directamente en el microscopio electrónico después de ser electropulidos; ésto se hace con objeto de no dañar las partes adelgazadas al quererlas separar del resto de la muestra. El corto tiempo que emplea la preparación de una muestra, y debido a que presenta condiciones electroquímicas menos críticas que las de electropulido con voltajes pequeños, ha determinado que sea una de las técnicas más empleadas actualmente.

En el presente trabajo se utilizó la técnica de ventana en la preparación de una muestra de aluminio puro, la cual presentaba una forma laminar. Los pasos que se siguieron y que se recomiendan en el desarrollo de esta técnica son los siguientes:

1).- Frotar la superficie con papel lija de grado 000 para eliminar óxidos, escamas, etc.

2).- Cortar las muestras en forma de tira de 3 x 2 cm^2.

3).- Limpiar la muestra con acetona o alcohol.

4).- Pintar el marco de la ventana con un barniz adecuado (en nuestro caso se utilizó barniz marino).

5).- Después de que el barniz ha secado (10 a 15 minutos), limpiar la ventana con alcohol.

6).- Determinar la meseta en la curva voltaje-corriente para el electrolito seleccionado (en el caso presente se empleó ácido nítrico -49%, ácido clorhídrico - 2% y alcohol metílico - 49%), usando a la misma muestra como ánodo del circuito. Esto proporciona el intervalo de - valores de voltaje para los cuales existen -- condiciones adecuadas de pulido (2.5 a 4 volts, I menor de 1 amp).

7).- Electropulir la muestra (con alguna agitación inicial para eliminar capas de óxido) hasta - que aparezca la primera perforación. Detener - el ataque, lavar a la muestra y una vez seca - volver a barnizarla.

8).- Introducir nuevamente a la muestra en el electrolito pero invertida respecto a su posición original y electropulir hasta que aparezca un agujero en el extremo opuesto al que presentó

la primera perforación.

9).- Reducir el voltaje aplicado y enfriar el electrolito con objeto de disminuir la velocidad - del pulido para un mejor control del proceso.

10).- Cuando existen regiones de apariencia flexible en la hoja, detener el ataque y lavar cuidadosamente a la muestra en alcohol metílico; en-- tonces cortar las regiones próximas a las perforaciones, manteniendo sumergida a la muestra en alcohol.

11).- Colocar las muestras sobre un portaobjetos para su observación.

Las figuras No. II.18 y No. II.19 muestran el tipo de regiones convenientes para su estudio con microscopio electrónico.

3).- Método de Pulido Químico.- Otra de las técnicas destinadas al estudio de la estructura volumétrica de los materiales, es la de pulido químico. A diferencia de la técnica de electropulido, no requiere la aplicación de un voltaje, - implicando así que las soluciones empleadas deban reaccionar -- más fuertemente que en el caso anterior. Tal aumento de reactividad provoca que el proceso de pulido químico se realice a - altas temperaturas, lo que disminuye la posibilidad de un control adecuado del procedimiento. Sin embargo, se le utiliza -

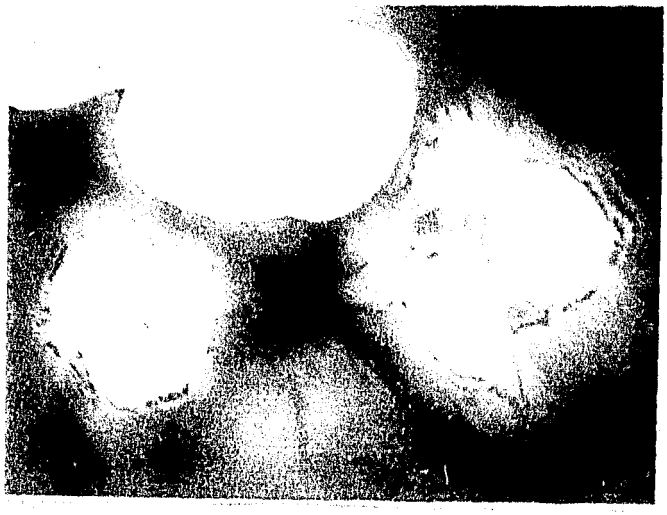


Fig. # II.18. Microfotografía de una muestra de aluminio, preparada por el método de electropulido. A = (4500 ± 300)X

Fig. # II.19. Microfotografía de una muestra de aluminio, obtenida por electropulido y que presenta una gran transparencia a los electrones. A = (10000 ± 1000) X

en virtud de que permite el adelgazamiento de muestras aún - no conductoras; muy a menudo se emplea para hacer un adelgazamiento previo a una muestra conductora, antes de someterla a un pulido electroquímico.

En algunos casos es posible preparar hojas delgadas de muestras laminares; basta para ello sumergir al espécimen - en una solución de pulido químico, como lo han reportado: Tuffon[22] en 1963, para aleaciones de Cu-Ni-Co, e Irving[23] en - 1961 para Ge y Si. También existe la posibilidad de obtener - un rebajado inicial y posteriormente sumergir la muestra en -- otra solución menos reactiva que la primera con objeto de no - destruir las regiones que han sido convenientemente adelgazadas. En este tipo de procedimiento es muy posible que la disolución no sea todo lo deseable, sin embargo, una manera de controlarlo (o al menos asegurarse de que el material disuelto no vuelve a depositarse sobre la muestra) es empleando el método de surti-- dor o desgaste rápido. El empleo de esta técnica ha sido reportado por varios autores: Groves[24] en 1960 lo utilizó para preparar muestras de MgO, su técnica consistía en mantener fija la - corriente de solución química mientras hacía que la muestra describiera círculos, de manera que la región adelgazada era relativamente grande y permitía que al detener el proceso por la - aparición de la primera perforación, se obtenían buenas regiones en aquellas partes del círculo adelgazado donde no había ocurri-

do la perforación; Booker y Stickler[25], quienes en 1962 utilizaron este método para pulir Ge y Si, controlando el pulido en virtud de los colores que transmitían las muestras y que iban del rojo al naranja, al amarillo, a medida que el espesor se reducía de 1 a 0.1 micras; Amelinckx y Kirkpatrick[26] en 1962 sumergieron sus muestras en una solución fría y aplicaron una corriente de solución caliente con la ayuda de un calefactor y un tubo capilar sumergido también en la solución (Ver figura No. II. 20); ellos lo utilizaron para MgO y como solución de pulido emplearon titanio de bario.

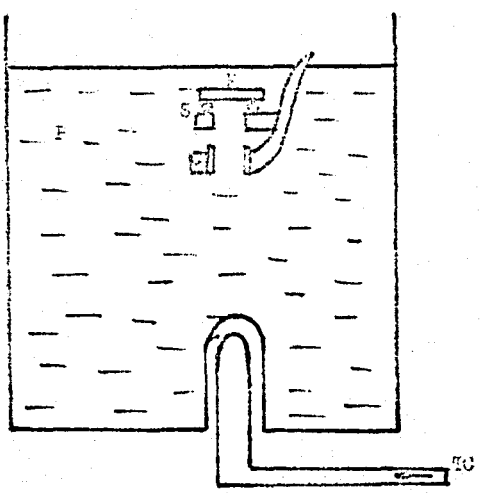


Fig. # II.20. Dispositivo ideado por Amelinckx y Kirkpatrick para el pulido químico por el método convencional de surtidor. M-muestra, TC-tubo calefactor, C-tubo capilar de vidrio, S-soporte de la muestra, P-solución fría de pulido.

En general, el dispositivo más frecuentemente usado en la técnica de pulido químico por el método del surtidor, es el que se muestra en la figura No. II.21 y el desarrollo de la técnica es el siguiente:

1) Cortar las muestras que deseen pulirse, de ser posible, del tamaño del portaobjetos del microscopio electrónico (lo que elimina el peligro de destruir a la muestra, en condiciones de observación, al resto de ella).

2). Pulir mecánicamente a la muestra para disminuir los defectos debidos a la acción de corte y reducir su espesor (en ambos pasos es adecuado el empleo de un microtomo).

3) Pulir químicamente a la muestra, por el método de imersión para disminuir aún más su espesor y el daño superficial del pulido mecánico.

4) Colocar a la muestra en su sostén y ajustar la altura de éste, de manera que el surtidor incida sobre el espécimen con suficiente presión para remover el material disuelto.

5) Girar al espécimen 180°, al menos una vez durante el pulido (ésto es con objeto de lograr una región uniformemente delgada), observando el proceso con un microscopio 40 X.

6) Separar a la muestra del chorro cuando aparezca el primer agujero y lavarla en alcohol o agua destilada; la aparición de la perforación puede detectarse por el cambio en la trayectoria del surtidor.

7) Colocar a la muestra directamente en el portaobjetos y observarla en el microscopio electrónico (en caso de que el espécimen no tuviera las dimensiones del portaobjetos, el corte de la región adelgazada, deberá hacerse -- con ayuda de un escalpelo).

La figura No. II.22 muestra la microfotogrfía de una muestra de MgO obtenida por este método, empleando como solvente ácido fosfórico a una temperatura de 150°C y alcohol metílico como inhibidor.

En el presente trabajo se preparó una muestra de cloruro de sodio, para lo que se empleó un cristal de NaCl - crecido en el laboratorio del Grupo de Estado Sólido del Instituto de Física de la U.N.A.M., con el método de Kiropoulus, modificado por Muñoz[27]. Se clivó el cristal matriz para obtener muestras de 5 x 5 x 2 mm, las que fueron pulidas mecánicamente con lija 600; para el pulido químico por imersión, se - utilizó una solución de alcohol metílico (90%) y agua destilada (10%). A continuación, se empleó el método de surtidor de la figura No. II.21, con una solución de alcohol metílico - - (60%) y agua destilada (40%); se eliminó la fuente de calor, para disminuir la velocidad de adelgazamiento y se expuso la muestra al surtidor durante intervalos de 5 segundos, introduciéndola inmediatamente en alcohol metílico. Una vez ocurrida la perforación, la muestra se lavó en alcohol metílico y se -

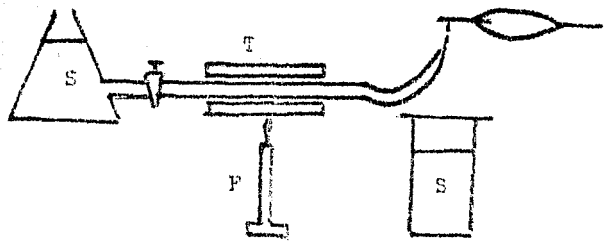
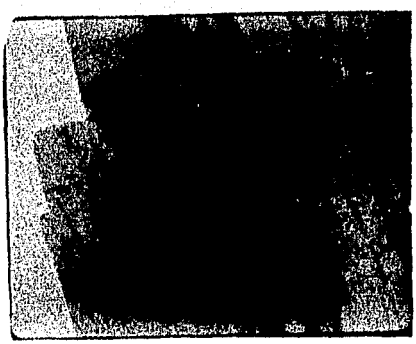


Fig. # II.21. Diagrama del dispositivo de pulido químico por el método de surtidor. S-solución de pulido, F-fuente de calor, T-tubos de cobre, S-sostén de la muestra M.



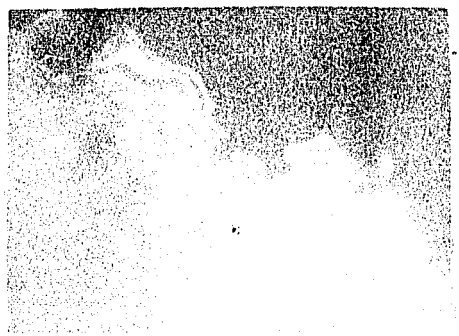


Fig. # II.22. Microfotografía de una muestra de MgO, preparada con el método de surtidor (S=ácido fosfórico a 150 °C). A = (20000 ± 500)X
Fig. # II.22 a. Microfotografía (microscopio óptico) de una muestra de NaCl, que presenta regiones suficientemente delgadas para su observación con el microscopio electrónico (regiones indicadas por las franjas de interferencia). A = (400)X

observó previamente en un microscopio óptimo (Nachet 300, con - iluminación vertical), pues la existencia de franjas de interferencia alrededor de la perforación producida en la muestra, - identifica las regiones adecuadas para su observación por transmisión de electrones (figura No. II.22a).

4) Método de Evaporación en vacío.- El desarrollo de esta técnica requiere el empleo de una unidad de evaporación, cuyos aspectos esenciales ya fueron descritos en la discusión del método de réplica (ver figura No. II.3); puede obtenerse una mayor información de la construcción de este equipo - en el libro de Strong[28].

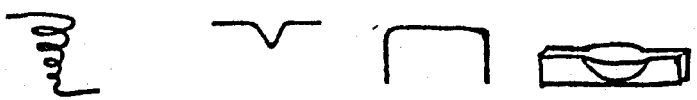
Si un material es evaporado a partir de un filamento por el que circula corriente eléctrica, los átomos de esta - sustancia viajarán en línea recta hasta encontrar una superficie en su trayectoria, donde formarán una película del material evaporado. Sin embargo, si la presión en la región de evaporación no es suficientemente baja, es decir, sino puede decirse que el camino libre medio de los átomos sea mayor que la distancia del

filamento al sustrato (donde se deposita la película delgada), existirá una gran cantidad de colisiones entre los átomos de la substancia evaporada y las moléculas del gas presente. El trabajo de depósito en vacío fué estandarizado por Holland[29] en - 1956; posteriormente Bassett[30] y Pashley[31] han aportado valiosos resultados en la preparación de películas delgadas de metales y otros cristales inorgánicos, las cuales son objeto de estudios por sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas.

Los principales avances en la técnica de depósito - en vacío se han dirigido al control del tamaño de grano, continuidad, orientación cristalina y composición de las películas - delgadas. Los factores que controlan estos parámetros son: la razón de evaporación, la temperatura del sustrato, el grado de vacío que exista y la naturaleza del depósito y del sustrato.

La mayoría de las sustancias empleadas en microscopía electrónica pueden ser evaporadas a partir de filamentos de tungsteno (alambres de diámetro de 40-80 milésimas de cm.). Sin embargo, para ciertos materiales se emplean filamentos de tántalo molibdeno y columbio (Caldwell[32]). Algunos tipos de calefactores, formados con alambre de tungsteno, se pueden apreciar en la figura No. II.23. La espiral cónica densamente enrollada, se emplea para la evaporación de sustancias granulares como el cromo y el monóxido de silicio. Algunas veces, el alambre de tungsteno es tan frágil que hace imposible el poder darle de-

terminada forma sin romperlo, cuando esto sucede, es conveniente favorecer su ductilidad calentando el molde en que va a ser enrollado (temperatura próxima a los 100°C).



a) b) c) d)

Fig. # II.23 . Algunos filamentos característicos en la evaporación de metales en vacío.

El filamento en forma de V puede emplearse con éxito en la evaporación de oro y paladio, para ello se cortan pequeñas tiras del metal y se enrollan al alambre de tungsteno, al aumentar la temperatura de éste por el paso de corriente a través de él, una pequeña gota del metal en estudio se concentra en el vértice de la V y empieza a evaporarse. Cuando se desea evaporar platino, existe el peligro de que pueda alearse con el tungsteno y por consiguiente, provocar una ruptura del filamento en la región próxima a la gota formada previamente a la iniciación de la evaporación; con objeto de eliminar este peligro, se modifica la forma del filamento y en lugar de emplear la anterior se utiliza un alambre en forma de U, así el platino se extenderá a lo largo del tungsteno eliminando la posibilidad

de una ruptura de éste antes de la evaporación. Ahora bien, si se requiere la evaporación de sustancias que fácilmente - se alean al tungsteno, es conveniente la utilización de crisoles de materiales que no presenten esa facilidad ni que -- reaccionen con el material que se desea evaporar. En cualquier caso es necesario limpiar el filamento antes de la evaporación, ya sea con alguna solución cáustica o bien calentándolo en vacío.

Respecto a la presión que se utiliza en las técnicas de evaporación en vacío, puede decirse que es suficiente un valor comprendido entre 10^{-4} y 10^{-5} mm. de Hg., sin embargo, se ha encontrado que a esta presión la razón de incidencia de los átomos del metal evaporado sobre la superficie del sustrato, es comparable a la razón de incidencia de las - moléculas del gas existente; es entonces comprensible que existan cambios considerables en la estructura y composición de -- las películas obtenidas en estas condiciones con respecto a - las formadas en presencia de una presión en el rango de 10^{-8} a 10^{-10} mm. de Hg (Pashley[33]).

La temperatura que se suministra al sustrato, - es con el objeto de favorecer la difusión sobre su superficie, de cualquier átomo de metal evaporado que incida sobre ella.

Las principales aplicaciones de esta técnica -- son la obtención de réplicas superficiales así como películas delgadas. La primera de ellas ya fué mencionada en la técni-

ca de sombreado, pero también es posible obtener con ella una réplica directa con algún metal en especial. La figura No. II. 24 muestra la réplica de una superficie de NaCl después de haber sido atacada térmicamente a una temperatura de 580°C en aire durante 15 min.; el metal empleado para la decoración fué oro y se le dió una mayor coherencia a esta película, depositándole una capa de carbón mediante su evaporación en vacío. (José y Torres[34]).

En lo referente a la preparación de películas delgadas, pueden encontrarse dos casos: cuando se desea una película metálica policristalina o cuando se requiere que ésta sea un monocristal. (Pedrero[35])

La preparación de películas policristalinas es relativamente sencilla debido a que no es muy importante la selección del sustrato y la razón de depósito. Entre los sustratos más empleados en esta técnica están las películas de carbón obtenidas por evaporación, películas plásticas, vidrio y mica clivada o bien sal de roca. La película formada puede separarse del sustrato mediante la disolución de éste o sumergiéndolo en agua, ocurriendo la separación debido a que la adherencia no es muy grande.

La preparación de películas delgadas monocristalinas está regida por el aún no completamente entendido fenómeno de epitaxia (Pashely[36]). Los principales problemas son la obten-

ción de películas continuas y bien orientadas y su posterior separación del sustrato. Este último es tal vez el problema que determine en mayor parte el éxito del procedimiento y prohibe la utilización, en gran escala, de sustratos metálicos, ya que es difícil encontrar una solución que disuelva al sustrato y no ataque a la película depositada; como ejemplo de empleo satisfactorio de sustratos metálicos están el oro en plata y el níquel en cobre. La relativa facilidad de remover las películas metálicas de los alogenuros alcalinos, es una de las razones que explican la amplia utilización de estos últimos como sustratos. Los factores que determinan la continuidad y orientación de una película aún son poco conocidos a pesar de la gran cantidad de datos existentes (Pashley[36], Hirsch[37]).

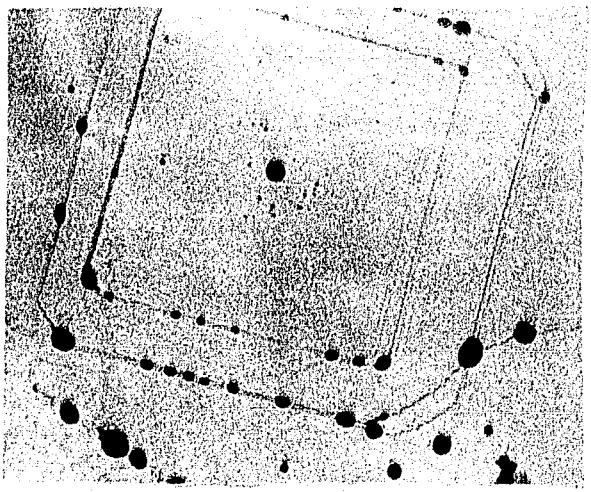


Fig. # II.34. Microfotografía de la réplica de la superficie de una muestra de cloruro de sodio, previamente atacada (José y Torres[34])
A = (15000 ± 1000)X

5) Adelgazamiento por bombardeo iónico.- La preparación de muestras delgadas por este método, fué lograda -- por primera vez por Gastaing[38] en 1955. El equipo consiste - de dos cámaras de ionización en las que se producen y aceleran iones de energía de 1-10 kv, los cuales pasan a través de agujeros realizados en los cátodos y que sirven para enfocar los haces iónicos hacia la muestra. Los iones que inciden sobre la muestra obligan a los átomos superficiales de ella a bandolarla. La energía de los iones es importante, pues mientras un haz de baja energía produciría corrosión, un haz de alta energía provocaría un sobrecalentamiento. El proceso de adelgazamiento es extremadamente lento (aproximadamente 0.1 micra/min.), por lo - que se utiliza para el pulido final de una muestra adelgazada - electroquímicamente. Esta técnica proporciona una superficie de estudio muy limpia, lo que la hace muy útil en la preparación de materiales sumamente reactivos así como sustancias que presentan segundas fases finamente divididas. Actualmente, se emplea esta técnica en la preparación de muestras lunares para su observación con el microscopio electrónico.

C A P I T U L O I I I

OBSERVACION DE POLVOS

El microscopio electrónico ha sido de mucha utilidad en el estudio de una gran variedad de materiales, los cuales se emplean en la industria después de haber sido transformados en polvos y mezclados con pinturas, tintes, plásticos, pegamentos, etc.

Es frecuente encontrar situaciones en que las propiedades ópticas y físicas de un sólido están relacionadas con las características observadas en un polvo del mismo material, características tales como tamaño de partícula observada, forma y tamaño de aglomerados de las partículas que presente la muestra.

Las sustancias consideradas como polvos, generalmente están formadas por partículas llamadas primarias o fundamentales, las que se agrupan debido a fuerzas atractivas de

intensidad variable. En muchos procesos de elaboración, los materiales en forma de polvos son sometidos a intensos esfuerzos mecánicos como la trituración por ejemplo; tales operaciones tienden a romper los agregados de partículas y separarlas e inclusive, llegan a romper a las partículas fundamentales. Entre las principales observaciones que se realizan con el microscopio electrónico destacan cuatro principalmente: medida del tamaño de diámetro de las partículas primarias; medida del tamaño y forma de los aglomerados en cualquier estado de un proceso; estudio de la homogeneidad de la muestra (o grado de esparcido) y por último, observación de propiedades físicas y químicas (o grado de cristalinidad), aunque en este caso, es necesario el uso de otras técnicas como la de campo obscuro, difracción y pruebas químicas.

Para observar una muestra en forma de polvos, es necesario depositarla sobre una rejilla o portaobjetos del microscopio electrónico, que haya sido cubierta por una película que sirva como soporte de la muestra. Por esta razón se discute primero la preparación de este tipo de películas y posteriormente la elaboración de las muestras.

Una película soporte debe poseer características tales que le permitan satisfacer cuatro requisitos fundamentales: ser transparentes a los electrones, de textura adecuada, ser resistentes a esfuerzos mecánicos de pequeña magnitud y ser estables.

Dargent[39] ha realizado un estudio detallado del -- comportamiento de las principales películas empleadas para - soporte llegando a los siguientes resultados:

Para un potencial fijo, la transparencia de una película a los electrones es una función inversa del número -- atómico del elemento constituyente de la membrana y del espesor de la misma. Es entonces necesario el empleo de películas delgadas, constituídas por átomos ligeros. La figura No. III.1 permite observar las curvas de intensidad transmitida - ($\log \frac{I_o}{I_t}$) en función del espesor de la película, permitiendo clasificar estas membranas en orden de transparencia. Para espesores menores de 300 Å, la sucesión en orden decreciente de las principales películas que se emplean, es el siguiente: colodión, carbón, formvar y óxidos. El espesor mínimo que se ha reportado para colodión y formvar es de 100 a -- 200 Å y para el carbón y capas óxidas se han obtenido espesores de 30 a 50 Å (Magnan[40]).

En lo que se relaciona con la textura de una membrana soporte, puede decirse que se considerará adecuada cuando su estructura no sea observable con el óptimo poder de resolución del microscopio; de no ser así, se introducirán errores en la apreciación de detalles finos del objeto en estudio.

Respecto a la resistencia mecánica, a pesar de que ésta generalmente depende de la forma de preparación de la pe-

lícula, Dargent[39] estableció un orden de selección de las -- substancias empleadas en películas soporte, orden creciente en cuanto a su resitencia mecánica: carbón, silicio, materiales plásticos y aluminio.

Además de los tres requisitos ya discutidos, una -- membrana soporte debe ser establecida; esta estabilidad ante la incidencia del haz electrónico, depende en parte de la adherencia de la película a la rejilla o portaobjetos del microscopio y por otra, de la naturaleza del objeto depositado sobre ella. En efecto, la interacción de los electrones con la muestra, conduce a la formación de cargas eléctricas y sobrecalentamientos. El sobrecalentamiento local del objeto de estudio puede provocar el rompimiento de la película, mientras que la concentración de cargas eléctricas produce que la membrana soporte se desplace sobre la rejilla en que se encuentra. Esto hace necesario que la película seleccionada presente facilidad de conducción tanto térmica como eléctrica. En este caso, la - selección de sustancias en orden decreciente de conducción y - creciente de fragilidad, recomendada por Dargent es: carbón, - óxidos, formvar y colodión.

La preparación de este tipo de películas, depende de la substancia que las constituya. Si se desea obtener una película soporte de carbón o algún óxido (entre los más empleados está el SiO), se procede a colocar los portaobjetos del --

microscopio electrónico en una unidad de evaporación y en un vacío adecuado se evapora el material en forma a la ya descrita en el capítulo anterior. La preparación de las películas de sustancias plásticas es más sencilla; las figuras Nos. III.2 y III.3 ilustran los dos procedimientos más utilizados: en el primer caso se utiliza una malla de algún metal o material inoxidable, a la que se le hace un marco de alambre de níquel y un brazo para darle una figura final de zapa, sobre este instrumento se colocan los portaobjetos y se coloca el conjunto en el fondo de un recipiente de vidrio, a continuación se agrega agua bidestilada hasta la altura máxima del recipiente y se deposita una gota de la solución plástica (ayuda el hacerlo con una pipeta micrométrica), la gota se extiende rápidamente por la superficie del agua y aparecen contornos circulares de colores, una vez que se ha secado, sólo es visible por una ligera diferencia de reflexión en sus extremos y en ese momento se eleva la malla con los portaobjetos para que sobre de éstos quede la película formada; el exceso de agua puede eliminarse colocando el conjunto sobre un papel secante, donde se deja que se seque completamente. Si la película se rompe cuando es extraída del agua, es conveniente utilizar una solución plástica más concentrada que la anterior.

Después de haber discutido la obtención de películas soporte, veamos la preparación de las muestras en forma

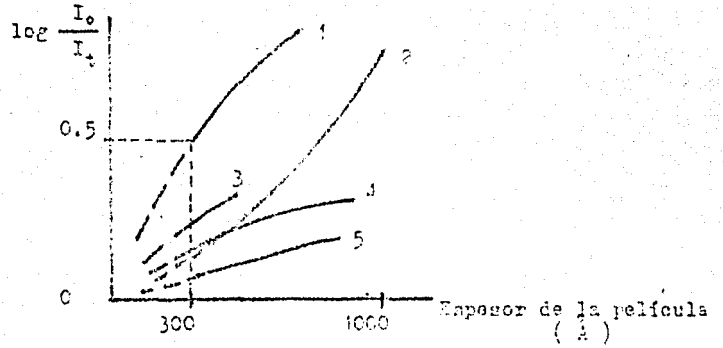


Fig. # III.1 . Gráficas de espesor de la película soporte vs. transparencia de la misma, para diversos materiales. I_o-intensidad inicial, I_t-intensidad transmitida. 1-Silicio, 2-Carbón, 3-Aluminio, 4-Formvar, 5-Colodión

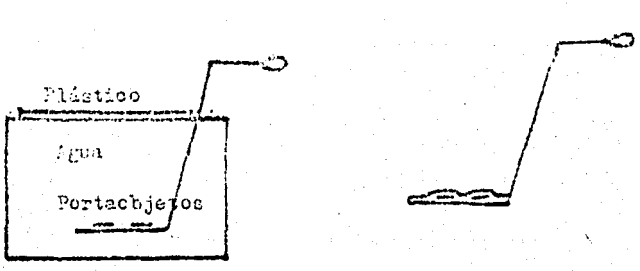


Fig. # III.2. Preparación de películas plásticas de soporte

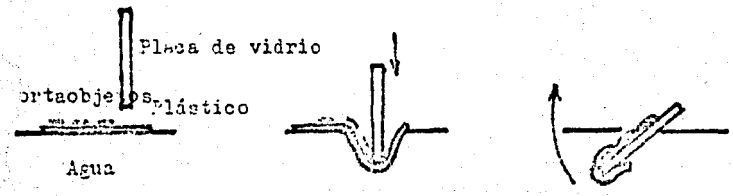


Fig. # III.3. Método de preparación de películas plásticas de soporte

de polvos. Ya se ha mencionado que las fuerzas que unen a los agregados de partículas son de magnitud variable y es precisamente esta diferencia la que determina la técnica a seguir en la preparación de la muestra.

Existen algunos polvos que están tan débilmente unidos que pueden ser preparados en seco, basta para ello emplear un cepillo de pelo de camello para esparcir el polvo en una película soporte sobre el portaobjetos, pudiendo observarse inmediatamente en el microscopio electrónico. Otro método recomendable para el tratamiento de este tipo de muestras, consiste en depositar el polvo sobre una placa de vidrio que ha sido previamente cubierto con una película plástica, a continuación se elimina el exceso de polvo ya sea mediante un flujo de aire o acercando a la placa de vidrio la terminal de alto voltaje de un circuito Tesla, cuya presencia, además de eliminar ese exceso de polvo provoca que la capa inferior de éste se adhiera a la película soporte por atracción electrostática; finalmente, la película se separa de la placa de vidrio y se monta en un portaobjetos para su observación. Este último método fué empleado hace tiempo para el estudio de negro de humo y negro animal, encontrándose que las distribuciones de tamaño para estos materiales, eran consistentes con las obtenidas por otros procesos. En general, puede decirse que las técnicas de preparación en seco de las muestras, permiten obtener las imágenes de mayor contraste -

y resolución, sin embargo pueden introducirse errores en la observación del tamaño de partículas por el peligro de que éstas aumenten sus reales dimensiones por la contaminación de que pudieran ser objeto.

Cuando los polvos están unidos fuertemente, se requiere la aplicación de fuerzas cortantes tales como la trituración, para separar los aglomerados existentes en la muestra. Schuster y Fullam[41], prepararon una pintura para estudiarla con el microscopio electrónico, para tal efecto la trataron de la siguiente manera: colocaron una poca cantidad de pintura en un recipiente de vidrio y agregaron unas gotas de trementina tridestilada, después de revolver la solución con una varilla de vidrio y esperar a que se evaporara la trementina, procedieron a cubrir la muestra con una capa de resina diluída y finalmente levantaron esta película extrayendo así las partículas que se adhirieron a la resina; la concentración de partículas de pintura variaba sobre el área de la base del recipiente, lo que les permitió seleccionar regiones adecuadas de la capa de resina para montarlas sobre el portaobjetos del microscopio y observarlas.

También es común el empleo de métodos en los que el polvo es sumergido en una solución plástica (ej. colodión en acetato de amilo), se revuelve y se muele en el fondo del recipiente de vidrio utilizado en la preparación de la mezcla, hasta que las partículas han sido separadas. Cuando el solvente

se evapora, la mezcla se hace más viscosa y por esta razón -- hay que aumentar la fuerza de corte; posteriormente se agrega una cantidad de solvente que favorezca la extensión de la mezcla en una placa de vidrio, ya sea por flujo o ayudándose con una varilla de vidrio. Aunque el esparcido en una película plástica representa la obtención de un buen muestreo, reduce sin embargo la resolución y el contraste en la imagen como consecuencia de la introducción de capas relativamente gruesas, pero por otra parte disminuye la posibilidad de crecimiento de las partículas en virtud de la contaminación.

En otros métodos de preparación se trabaja con aceites viscosos o grasas y la mezcla se extiende sobre una placa de vidrio. El medio en que se realiza la esparción de los polvos, puede eliminarse con solventes adecuados o por evaporación. Schuster y Fullam[41] recomiendan dibutilo de talio como solvente, el cual evapora en el alto vacío del microscopio electrónico.

Para estudiar partículas de materiales voluminosos, el tratamiento se dirige a la observación del grado de aglomeración de las partículas. Generalmente se hace este tipo de estudios a materiales que están destinados a sufrir una serie de procesos; el grado de esparcido observado en las muestras con el microscopio electrónico, después de ser preparadas de acuerdo a las técnicas mencionadas anteriormente, dará un indicio de la esparcibilidad relativa, pero no puede garantizar el estado de agregación

del producto final. La solución a esta clase de problemas, - la dá el uso del ultramicrotomo, aparato que permite realizar una serie de cortes transversales a la muestra con objeto de obtener una región suficientemente delgada del objeto para su estudio directo en el microscopio.

En la investigación de partículas existentes en el aire (cenizas, humo o incluso micro-organismos), la esparción no es problemática en la mayoría de los casos. Las técnicas más bien se dirigen a los métodos especiales de colección y montaje d muestras. Se han realizado estudios de vapores de óxido de metales que han sido quemados previamente (zinc, - magnesio, cadmio, etc.). Un medio de obtener un muestreo de partículas de sólidos contenidas en el aire se ilustra en la figura No. III.4; un volumen determinado de aire se hace pasar a través de una malla que permita filtrar las partículas existentes en el aire, esta malla se encuentra sobre una rejilla - del microscopio, de manera que basta detener el flujo de aire y observar la muestra obtenida. Esta técnica ha sido perfeccionada para el estudio del aire en minas y fábricas.

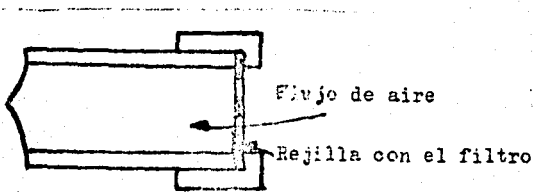


Fig. # III.4. Método de obtención de partículas existentes en el aire

En el presente trabajo se preparó una muestra de arcilla para su observación con el microscopio electrónico; para tal efecto se utilizaron tres tubos de ensaye, agua bidestilada, una pipeta micrométrica, un recipiente de vidrio y una solución plástica. El procedimiento fué el siguiente.

Se prepararon los portaobjetos para el microscopio electrónico en la forma que se observa en la figura No. III.2, utilizandose una solución plástica constituída por 20% de nitrocelulosa y 80% de thinner. Una vez que los portaobjetos se extrajeron del recipiente de vidrio, se depositaron sobre un papel secante con el objeto de eliminar todo exceso de agua en la película soporte y mientras esto sucedía, se procedió a la preparación de la arcilla: para ello se colocó en un tubo de ensaye la muestra de arcilla y se agregó agua bidestilada en proporción 1-5 respectivamente; tras de agitar la suspensión durante un minuto y dejarla reposar durante dos minutos, las partículas más ligeras o pequeñas permanecerán más próximas a la superficie que las más pesadas (Ley de Stokes); se procede entonces a verter una pequeña cantidad de la suspensión en el segundo tubo de ensaye (con objeto de que sólo partículas pequeñas pasen en esta primera etapa), repitiéndose en las mismas -- condiciones el mismo proceso que con el primer tubo y se continúa así hasta el tubo de ensaye número tres. Después de que la última suspensión ha sido tratada, se extrae una pequeña canti-

dad de ella y se colocan pequeñas gotas en los portaobjetos preparados con la película plástica; finalmente se espera a que se haya evaporado completamente el líquido y se procede a observar las arcillas así obtenidas. La figura No. III.5 muestra una microfotografía de la muestra obtenida en las condiciones ya mencionadas.

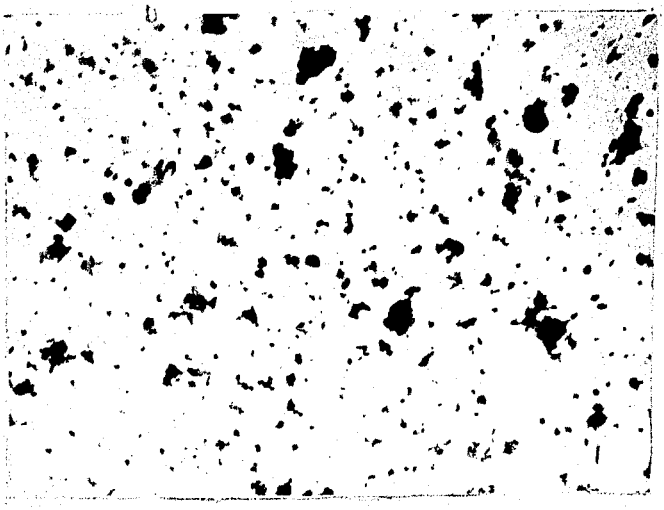


Fig. # III.5. Microfotografía de una arcilla. A = (3500 ± 100)X
Pueden apreciarse las diferencias en tamaño y forma, de las partículas presentes.

C A P I T U L O I V

OBSERVACION CON CAMPO OBSCURO.

Se ha mencionado en el primer capítulo que cuando una muestra se observa con el microscopio electrónico, existe interacción entre ella y los electrones; cuando se logra que - al plano imagen solamente lo alcance la intensidad dispersada, después de interceptar la intensidad transmitida, se obtiene - entonces una imagen en campo obscuro de la muestra.

Para lograr estas condiciones de operación, se in-- troduce una abertura excéntrica después del objeto, tal como lo muestra la figura No. IV-1.

Esta técnica se emplea principalmente en la observación de muestras cristalinas. La manera común de introducir la abertura excéntrica consiste en desplazar la abertura del objetivo, operando al microscopio en la forma normal. En estas - condiciones, la principal limitación en la observación de la -

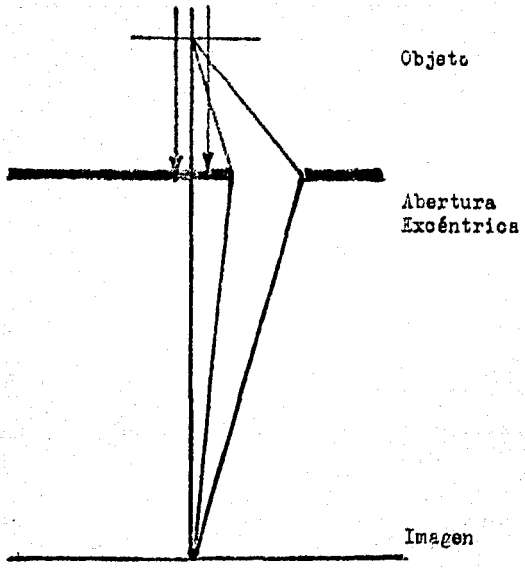


Fig. # IV.1. Abertura excéntrica para observación en campo obscuro

muestra la determina la aberración esférica de la lente objetivo como consecuencia de que los rayos difractados, con los que se está trabajando, están inclinados con respecto al eje de simetría del sistema lentes. El efecto que produce esta - aberración es el de alargar los puntos imágenes en la dirección que une el punto central del patrón de difracción característico de la muestra con el punto de difracción que corresponde al haz electrónico con que se trabaja. Por lo tanto, la resolución de una imagen en campo obscuro se ve seriamente afectada en una dirección y raramente se justifica el observar con

amplificaciones mayores de 20 000X en virtud de la calidad de la imagen, sin embargo, en la mayoría de los casos es conveniente tener exposiciones de imágenes con campo obscuro con las mismas amplificaciones y de la misma área que con campo claro (observación con la intensidad transmitida) aún en casos en que la amplificación es mayor que 20 000X. Las figuras No. IV.2 y IV.3 permiten observar a una misma región de una muestra de arcilla preparada en la forma descrita en el capítulo III tanto en campo claro como en campo obscuro y donde puede verse en esta última, el efecto de la aberración cromática.

Entre las principales aplicaciones de la técnica de observación con campo obscuro, destaca la áyuda que presta en la interpretación de patrones de difracción debido a que una imagen en campo obscuro revela aquellas partes de la muestra que contribuyen a un rayo difractado particular. Esta información puede ser extremadamente útil en la interpretación del patrón de difracción de una muestra multifásica. Como ejemplo sencillo se puede ver el caso de una aleación que contenga una fase precipitada.

Los precipitados posiblemente están en más de una orientación con respecto a la matriz, por lo que es factible encontrar patrones de difracción bastante complicados en algunos casos. Mediante la técnica de campo obscuro se identifican sin ambiguedades aquellos precipitados que daban lugar

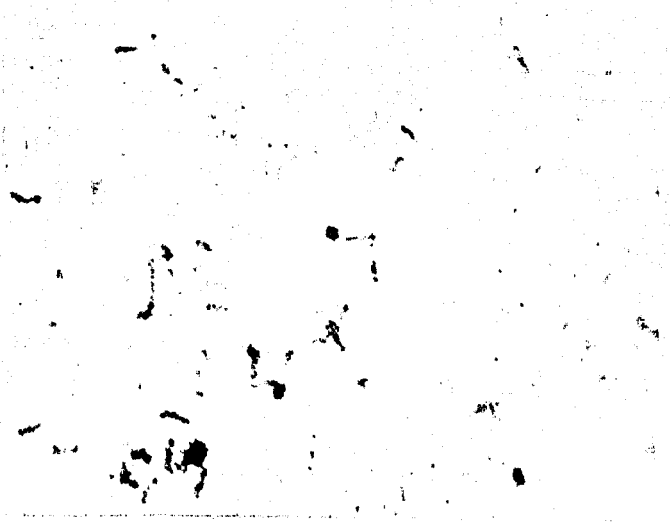


Fig. # IV.2. Microfotografía de una arcilla preparada por el método descrito en el capítulo III y observada con campo claro A = (3500 ± 100)X

Fig. # IV.3. Microfotografía de la misma región que la figura anterior, pero observada con la técnica de campo obscuro. A= (3500 ± 100)X.

a los diversos puntos de difracción; de esta manera un pa-- trón de difracción complicado puede ser separado en sus di-- versos componentes lo que facilita su interpretación.

Por último, cabe mencionar que el campo obscuro - también puede lograrse con una abertura centrada y un haz --- electrónico que incida sobre la muestra con un ángulo distinto de 90°. Esto requiere modificaciones en el sistema de iluminación que sólo presentan los microscopios modernos, con los que por consiguiente se logra disminuir considerablemente el - efecto de la aberración esférica en la resolución de una imagen de campo obscuro conseguida con la primera técnica mencionada.

C O N C L U S I O N E S

De lo discutido anteriormente y de las observaciones realizadas durante el desarrollo de las técnicas, puede concluírse lo siguiente:

1)- El método de réplica plástica, es conveniente cuando no se desee una resolución mayor de 200 Å, o bien, no se desee destruir a la superficie en estudio durante su separación del plástico. En caso contrario, se emplean con mejores resultados, las réplicas de carbón y óxidos.

2)- En el empleo de la réplica plástica, la concentración de ésta deberá irse variando en forma decreciente, hasta encontrar aquélla que presente facilidad de separación de la superficie de la muestra y sea suficientemente delgada para no romperse al observarse con el microscopio electrónico.

3)- El éxito de la técnica de electropulido, depende principalmente del control en la velocidad del proceso (temperatura del electrolito) y la determinación correcta de la meseta de la curva I vs V, independientemente de los valores que presentan algunas tablas de valores (Hirsch[3-7] y Thomas[7]).

4)- Tanto en el método de electropulido como pulido -

químico, una vez que se ha producido una perforación en la -- muestra, la región próxima al agujero deberá separarse del resto del espécimen (en caso de que éste sea de un tamaño que impida su introducción en el microscopio electrónico) mediante - la presión de una superficie cortante y nunca deberá hacerse - con un movimiento de sierra.

5)- Si no es posible observar inmediatamente a las muestras preparadas por alguno de los dos métodos de pulido mencionados, es conveniente mantener aquéllas en un fluído inerte, en vacío o - - bien, cubrirlas con barniz aislante y disolver éste, hasta el momento que desee observarse a la muestra preparada.

6)- Respecto a la observación de un objeto en el microscopio electrónico, hay que mencionar que se obtendrá una - imagen con mejor contraste, si se emplea la más pequeña de las aberturas del objetivo (disminución de aberración esférica), o mediante el giro de la muestra de manera que el plano de ella no sea normal a la dirección de incidencia de los electrones.

B I B L I O G R A F I A

1.- Cecil B. Hall (1953). Introduction to Electron Microscopy. N.Y. McGraw-Hill.

2.- R.C. Backus y R.C. Williams (1949). J.Appl.Phys. XX, 224.

3.- R.C. Backus y R.C. Williams (1949). J. Am. Chem. Soc. - LXXI, 4052.

4.- A.F. Prebus (1944). The Electron Microscope in Colloid - Chemistry V 152.

5.- J. Turkevich y J. Hillier (1949). Electron Microscopy of Colloidal System, Anal.Chem. XXI, 475.

6.- R.C. Williams y R.C. Backus (1949). J. Appl.Phys. XX, 98

7.- Gareth Thomas. (1962). Transmission Electron Microscopy of Metals, N.Y. Wiley.

8.- A. Fourdeaux y A. Wronski. (1963). Brit. J. Appl. Phys. - XIV. 218.

9.- P. Michel (1949). Sheet Metal Inst., XXVI, 2175.

10.- R.B. Nicholson, G. Thomas y J. Nutting (1958). Brit.J. - Appl.Phys. IX, 25.

11.- H.M. Nicholson (1958). Phil.Mag. III, 867.

12.- K. H. Westmacott. Citado en Phillips R. de 1961.

13.- A. Seeger y J. A. Venables, Citado en Phillips R. de 1961.

14.- D.G. Brandon y J. Nutting (1959). Brit. J. Appl. Phys. XX, 275.

15.- J. Silcox y P.B. Hirsch (1959). Phil. Mag., IV, 72.

16.- W. Bollman (1956). Phys. Rev., CIII, 1588.

17.- P.M. Kelly y J. Nutting (1958-59). J. Inst.Met., LXXXVII, 385.

[redacted]LIOTECA CENTRAL
U. N. A. M.

18.- P. Mirand y A. Saulnier (1958). C.R. Acad.Sci. París, CCXLVI, 1688.

19.- V.A. Phillips y J.A. Hugo (1960). J. Sci. Instrum, - - XXXVII, 216.

20.- H.G.F. Wilsdorf (1958). Rev.Sci. Instrum. XXIX, 323.

21.- P.R. Strutt (1961). Rev. Sci. Instrum. XXXII, 411.

22.- P.J. Tufton (1963), Tesis doctoral, Universidad de Cambridge.

23.- B.A. Irving (1961). Brit. J. Appl.Phys. XII, 92.

24.- G.W. Groves y A. Kelly (1964). Relation between structure and mechanical properties of metals. N.P. L. Symposium, - No. XV, 118. Londres, H.M.S.O.

25.- G.R. Booker y R. Sticker (1962). Brit. J. Appl. Phys.,XIII, 446.

26.- S. Amelick y H.B. Kirkpatrik (1962). Rev.Sci.Instrum. -- XXXIII, 448.

27.- Eduardo Muñoz (1962). Tesis profesional, UNAM.

28.- John Strong (1938), Procedures in experimental physics. - Prentice-Hall, N.Y.

29.- L. Holland (1956) Vacuum deposition of thin films, Londres, Chapman-Hall.

30.- G.A. Bassett (1961). Techniques for electron microscopy. Oxford, Blackwell.

31.- D.W. Pashley (1964). Modern developments in electron microscopy, N.Y. Academic Press.

32.- W.C. Caldwell (1941). Brit. J. Appl. Phys. XII, 779.

33.- D.W. Pashley (1959), Phil. Mag. IV, 316.

34.- M. José y G. Torres (1969). Studies in NaCl surfaces during their evaporation in air and their chemical dissolution. - Rev.Mex.Fis., XVIII, 347.

35.- Eduardo Pedrero (1969), Tesis Profesional. UNAM

BIBLIOTECA CENTRAL
U. N. A. M.

36.- D.W. Pashley. (1956) Adv.Phys. V, 173.

37.- P.B. Hirsch (1965). Electron microscopy of thin films Londres, Buttherworths.

38.- R. Castaing (1955). Rev. Metall. LII. 669.

39.- Dargent. (1946). Citado en la referencia 40.

40.- Claude Magnan. (1961). Traité de microscopie electronique Hepmann.

41.- M.C. Schuster y E.F. Fullam (1946). J. Appl. Phys.XX,98