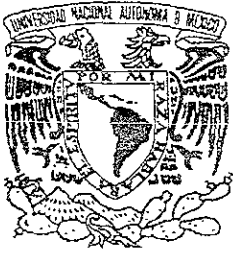


00362



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Centro de Ciencias de la Materia Condensada

Posgrado en Ciencias Físicas

7

APLICACIONES DE LA MICROSCOPIA DE ELECTRONES
RETRODISPERSADOS EN LA CIENCIA DE MATERIALES

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS (FÍSICA)

a comparación de un disco compacto

PRESENTA:

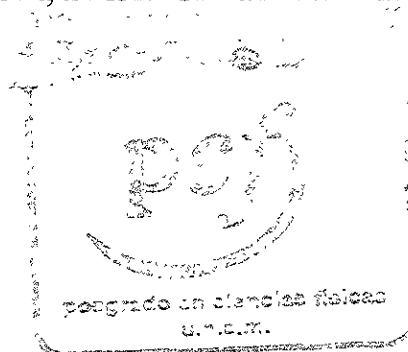
FÍS. LAURA LIZETH LÓPEZ DE LA TORRE



posgrado en ciencias físicas
u n a m

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA

JUNIO DE 2001





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Agradezco...

Al Dr. Miguel Ávalos Borja la dedicación y la paciencia en la dirección de esta tesis.

A los Drs. Leonel Cota y Ernesto Cota el haber formado parte de mi comité tutorial.

A la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP) de la Universidad Nacional Autónoma de México por el apoyo brindado al otorgarme una beca durante la maestría.

A los proyectos IN-116898 e IN-114800 de la Dirección General Administración de Proyectos Académicos (DGAPA) de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Al Ing. Israel Gradilla por su apoyo en el uso del microscopio electrónico de barrido.

A JEOL de México y al Ing. Centel Alvarado por su asesoría en el funcionamiento del detector de electrones retrodispersados y por haberme proporcionado la aleación de Cu y Zn.

A los Drs. Oscar Contreras, Jesús Díaz y Gerardo Soto y al M. en C. Wencel de la Cruz, por proporcionarme la película de N_yBe_x .

A la Dra. Nina Bogdanchikova por haberme proporcionado la muestra de catalizador Au/TiSi5 para su estudio en esta tesis.

Al personal y compañeros estudiantes del Centro de Ciencias de la Materia Condensada-UNAM por su amistad y apoyo brindados.

A mi Mamá y a mis hermanas Claudia y Mayra por su apoyo incondicional en todas mis locuras.

Y finalmente, mi mas grande agradecimiento a Pedro por su apoyo, por sus buenos consejos (y los malos también) y sobre todo por la paciencia que me tuvo durante toda la maestría y en especial el período de tesis.

Índice General

Lista de Figuras	vii
Lista de Tablas	viii
1 Introducción	1
1.1 La microscopía de electrones retrodispersados en la actualidad	2
1.2 Objetivo del trabajo y descripción de la tesis	5
2 Conceptos Básicos	7
2.1 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)	7
2.2 Interacciones del haz de electrones sobre la muestra	11
2.3 Electrones retrodispersados (BSE)	16
2.3.1 Modelos físicos del proceso de retrodispersión	17
2.4 El detector de electrones retrodispersados de estado sólido	29
2.4.1 Imágenes mediante electrones retrodispersados (BSE)	30
2.4.2 Imágenes de topografía y composición con BSE	33
2.5 Rayos X característicos	35
2.6 Rayos X continuos (<i>Bremsstrahlung</i>)	37
2.7 Espectroscopía por dispersión de energía (EDS)	38
2.7.1 Análisis cualitativo por rayos X	40
2.7.2 Análisis cuantitativo por rayos X	40
2.8 Equipo utilizado en el desarrollo del trabajo	44
3 Desarrollo y resultados experimentales	49
3.1 Resolución Química	49
3.1.1 Mezcla de SiO ₂ (conteniendo 10% de Ni), Al ₂ O ₃ , ZnO, CuO y WO ₃	49
3.1.2 Mezcla de SiO ₂ (conteniendo 10% de Ni) y Al ₂ O ₃	50
3.1.3 Aleaciones de Cu y Au en diferentes proporciones	52
3.1.4 Aleación de Zn y Cu en las fases α y β	55
3.2 Resolución Espacial	56
3.2.1 Película delgada de Nitruro de Berilio	57
3.2.2 Compuesto catalizador Au/TiSi ₅	60
3.3 Muestras Aislantes	61
3.3.1 Insecto	61
3.4 Topografía	62
3.4.1 Superconductor de Y ₁ Ba ₂ Cu ₃ O _{7-x}	62

Índice de Figuras

1.1	Imágenes tomadas con un microscopio electrónico de barrido a una muestra de polietileno contaminada con CuSO_4 . (a) imagen de electrones secundarios y (b) imagen de electrones retrodispersados (Tomado de Timbrell <i>et al.</i> , 1990).	3
1.2	Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de células cultivadas: (a) imagen de electrones secundarios, (b) y (c) imágenes de electrones retrodispersados (Tomadas de Fernández-Segura <i>et al.</i> , 1997).	4
1.3	Hueso de un paciente con <i>osteogénesis imperfecta</i> . Las flechas blancas indican las regiones que se encuentran mineralizadas (Tomado de Jones <i>et al.</i> , 1999).	6
2.1	Esquema donde se muestran los tamaños de diferentes objetos y los medios utilizados para su observación.	8
2.2	Curva universal del camino libre medio (Rhodin y Gadzuk, 1979; Somorjai, 1981).	9
2.3	Dibujo esquemático de un microscopio electrónico de barrido (SEM).	10
2.4	El principio del despliegue de la información por área o imagen barrida. Se establece una correspondencia entre un grupo de localidades en la muestra y el CRT. El aumento es igual a L/l	11
2.5	Ilustración esquemática de los procesos de dispersión que ocurren cuando un electrón de energía E_0 interactúa con un átomo. (a) Dispersión elástica, energía instantánea E_i después de la colisión igual a E_0 ; (b) dispersión inelástica, energía instantánea E_i menor que E_0 (Goldstein <i>et al.</i> , 1981).	12
2.6	Generación de un electrón secundario.	13
2.7	Algunas de las señales producidas al interactuar un haz de electrones sobre una muestra.	14
2.8	Tipos de radiaciones obtenidas al interaccionar el haz de electrones con la muestra y profundidad de cada región debajo de la superficie.	15
2.9	Distribución de la energía de los electrones secundarios y retrodispersados.	16
2.10	Simulaciones de Monte Carlo de un volumen de interacción.	17
2.11	Trayectoria del electrón en la muestra ilustrando las variables discutidas.	18

2.12 Ilustración del movimiento de los electrones retrodispersados.	22
2.13 Comparación de resultados teóricos y experimentales del coeficiente de retrodispersión en función del número atómico. Curva A: teoría de colisiones elásticas (Everhart), curva B: teoría de difusión (Archard) y puntos experimentales (tomado de Archard, 1961).	25
2.14 Variación del coeficiente de electrones retrodispersados en función del número atómico a energías de $E_o=10$ keV y $E_o=49$ keV. Datos obtenidos experimentalmente de Heinrich(1966).	26
2.15 Coeficiente de electrones retrodispersados del hierro en función del ángulo de inclinación. La energía del haz es de 30 keV. Mediciones experimentales realizadas por Newbury <i>et al.</i> (1973).	27
2.16 Distribución angular de los electrones retrodispersados relativa a la superficie normal, mostrando su dependencia con el coseno.	28
2.17 Origen de la distribución angular coseno que se muestra en la figura 2.16.	28
2.18 Esquema de un detector de electrones retrodispersados de estado sólido. (a) vista lateral donde se muestra su colocación dentro de la cámara del microscopio y (b) vista frontal del detector.	29
2.19 Estructura de un detector de electrones retrodispersados.	30
2.20 Micrografía de una película delgada de N_yBe_x formada por (a) electrones secundarios y (b) electrones retrodispersados.	32
2.21 Obtención de las señales de topografía y composición variando la distancia de trabajo.	33
2.22 Micrográficas de una muestra compuesta de arena y trozos de plástico. (a) Imagen de composición y (b) imagen de topografía. Ambas imágenes formadas por electrones retrodispersados.	34
2.23 Esquema de la suma y resta de señales de un detector de electrones retrodispersados en la formación de las imágenes de composición y topografía.	35
2.24 Producción de rayos X.	36
2.25 Algunas de las transiciones más comunes entre las capas K, L, M y N de un átomo, las cuales producen las líneas de rayos X indicadas. . .	37
2.26 Gráfica de la intensidad de radiación continua en función de la energía de rayos X. La caída en los rayos X observados a bajas energías, se debe a la absorción de los rayos X de baja energía por la ventana entre el detector y la muestra.	38
2.27 Proceso de detección de rayos X en un detector de Si(Li).	38
2.28 Esquema simplificado de un análisis por dispersión de energía.	40

2.29	Muchas colisiones ocurren entre los electrones de alta energía y los átomos de la muestra la cual contiene elementos de número atómico grande.	42
2.30	La mayoría de los rayos X escapan si la muestra es de baja densidad.	43
2.31	Microscopio electrónico de barrido JEOL 5300.	45
2.32	Detector de electrones retrodispersados de estado sólido.	45
2.33	Esquema de un detector de electrones retrodispersados.	46
2.34	Detector de electrones retrodispersados en el interior de la cámara del microscopio.	47
2.35	Montura exterior retráctil del detector de electrones retrodispersados.	47
2.36	Electrónica que controla las funciones del detector de electrones retrodispersados.	48
2.37	Detector de rayos X del modelo KEVEX.	48
3.1	Imágenes de la muestra compuesta por SiO ₂ (con 10% de Ni), Al ₂ O ₃ , ZnO, CuO y WO ₃ a baja amplificación y utilizando una energía de 30 keV. (a) electrones secundarios y (b) electrones retrodispersados.	51
3.2	Imágenes de la muestra compuesta por las mezclas de SiO ₂ (conteniendo 10% de Ni) y Al ₂ O ₃ , utilizando una energía de 30 keV y a baja amplificación. Imágenes obtenidas mediante (a) electrones secundarios y (b) electrones retrodispersados.	52
3.3	Imágenes de aleaciones de Cu y Au en las proporciones indicadas en la tabla 3.1. (a) imagen de topografía formada por electrones secundarios y (b) imagen de composición formada por electrones retrodispersados.	54
3.4	Espectro de rayos X obtenido mediante EDS donde se identifica el contenido de Cu y Zn.	55
3.5	Mapa de composición química de las aleaciones de Au y Cu realizado mediante la espectroscopía por dispersión de energía (EDS): (a) detectando el cobre y (b) detectando el oro.	56
3.6	Imágenes obtenidas de una aleación de Cu y Zn con la superficie pulida, utilizando: (a) electrones secundarios y (b) electrones retrodispersados.	57
3.7	Diagrama de fases de las aleaciones de Cu y Zn producidas en función de la temperatura.	58
3.8	Espectro de rayos X de la fase β obtenido mediante EDS.	58
3.9	Película delgada de nitruro de berilio analizada a 20 keV. Imágenes formadas con (a) electrones secundarios y (b) electrones retrodispersados.	59
3.10	Imágenes a alta amplificación de una película delgada de nitruro de berilio analizada a 20 keV; (a) electrones secundarios y (b) electrones retrodispersados.	60

3.11	Imágenes de la muestra de Au/TiSi ₅ a baja amplificación utilizando una energía de 30 keV. (a) Imagen obtenida mediante electrones secundarios, (b) imagen de composición obtenida mediante electrones retrodispersados y (c) imagen topográfica de electrones retrodispersados.	63
3.12	Imágenes de la muestra Au/TiSi ₅ utilizando una energía de 30 keV. (a) Imagen obtenida mediante electrones secundarios, imágenes de (b) composición y (c) topografía obtenidas mediante electrones retrodispersados.	64
3.13	Mapas de EDS de la muestra de Au/TiSi ₅ utilizando una energía de 30 keV (a) detectando el oro, y (b) detectando el silicio	65
3.14	Imágenes de la muestra de Au/TiSi ₅ a alta resolución utilizando un haz con una energía de 30 keV. Imágenes obtenidas mediante (a) electrones secundarios y (b) electrones retrodispersados. El círculo encierra una partícula de oro de aproximadamente 100 nm de grosor.	66
3.15	Imágenes de la cabeza de un mosquito: (a) Imagen formada con electrones secundarios y (b) imagen formada con electrones retrodispersados.	67
3.16	Imágenes de un superconductor de Y ₁ Ba ₂ Cu ₃ O _{7-x} en bulto obtenidas a 30 keV mediante (a) electrones secundarios y (b) electrones retrodispersados.	68
3.17	Imagen de topografía obtenida mediante el detector de electrones retrodispersados.	69

Índice de Tablas

2.1	Absorción del Al K_{α} en una aleación binaria de Al y Mg.	44
3.1	Porcentajes de oro y cobre en las aleaciones.	53

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

La importancia de los materiales en la vida del hombre ha estado presente desde su aparición sobre la Tierra. Desde los tiempos antiguos se ha buscado mejorar y sustituir los materiales empleados, yendo desde las arcillas, utilizadas en la fabricación de recipientes, hasta las aleaciones con las que se han hecho joyas y armas. Esta evolución se ha venido desarrollando principalmente debido a la búsqueda de materiales que posean una mayor durabilidad y dureza o por encontrarse fácilmente en la naturaleza. Evidentemente, para lograr un mejor uso de éstos materiales, o bien modificarlos según se necesite para obtener un mejor aprovechamiento, es indispensable conocer sus propiedades químicas y físicas.

En la actualidad existen muchos métodos para analizar un material. Hablando específicamente de la composición química, se conocen diversas técnicas para determinar dicha composición tanto cualitativa como cuantitativamente. Estas técnicas van desde la llamada química húmeda hasta las técnicas modernas que utilizan electrones, fotones o neutrones. Algunas técnicas resultan destructivas, como es el caso de la química húmeda, donde el material se disuelve en un ácido fuerte y mediante una serie de reacciones, es posible determinar por medio de reactivos específicos y según el color producido o la solubilidad características, qué elementos se encuentran. Otra desventaja de esta técnica es que no posee una resolución espacial, esto es, se desconoce la distribución espacial de los elementos de interés en la muestra. Entre las técnicas no destructivas y algunas con resolución espacial, las que utilizan un haz de electrones han sido de las más aceptadas en los últimos años; tales como las imágenes formadas mediante electrones retrodispersados, conocido como BSE por sus siglas en inglés (BackScattered Electron) y la espectroscopía por dispersión de energía, conocida como EDS por sus siglas en inglés (Energy Dispersive Spectroscopy). Ambas técnicas pueden estar incluidas en la instrumentación de un microscopio electrónico de barrido (SEM, Scanning Electron Microscope).

La técnica BSE se basa en la formación de una imagen mediante la detección de los electrones dispersados elásticamente provenientes de las colisiones de un haz de electrones con los átomos de la muestra. Como la dispersión de estos electrones depende de la masa del núcleo, esta técnica permite hacer una identificación cualitativa mediante una diferencia de contraste según el número atómico promedio de la muestra en análisis. Con la técnica de BSE no es posible determinar los elementos que están

presentes en la muestra, pero sí es posible distinguir donde se localizan las diferentes fases de los compuestos, o bien los elementos, que se contienen. Es decir, una imagen de electrones retrodispersados es un mapa visual de la composición química de la muestra estudiada. La técnica EDS se basa en la identificación de los elementos que contiene el material según los rayos X característicos emitidos por cada átomo de la muestra al ser irradiada con el haz de electrones. Con esta técnica es posible identificar no solo cualitativamente, sino también cuantitativamente el contenido químico de la muestra.

Como las imágenes formadas a través de la detección de los electrones retrodispersados no identifican los elementos presentes en la muestra, resulta muy conveniente complementar esta técnica con la de EDS. Así, es posible determinar la composición química de los materiales en estudio de manera confiable.

1.1 La microscopía de electrones retrodispersados en la actualidad

La microscopía de electrones retrodispersados ha sido poco explotada en los últimos tiempos. Se emplea comúnmente en las áreas de la medicina, geología y biología. Su principal uso es el de verificar la presencia de compuestos o fases diferentes en las muestras en estudio. Algunos ejemplos de los resultados más recientes reportados sobre el empleo de esta técnica se exponen a continuación.

En un estudio realizado por Timbrell *et al.* (1990) sobre la identificación de contaminantes en muestras aislantes de polietileno, se determinó que las imágenes de electrones retrodispersados (BSE), obtenidas en un microscopio electrónico, mostraban claramente las áreas donde se encontraban dichos contaminantes. A diferencia de las imágenes de BSE, las imágenes convencionales de electrones secundarios no pudieron revelar la presencia de los contaminantes, debido a que esta técnica proporciona principalmente información topográfica (ver Fig. 1.1 (a)). La figura 1.1 (b), presenta una micrografía de electrones retrodispersados en donde las flechas blancas indican las zonas donde se encuentra la contaminación. La información concerniente a la naturaleza química de los contaminantes no se puede obtener con las imágenes de BSE, pero sí es posible obtener claramente su distribución espacial, por lo que, una vez localizadas las áreas de contaminación, se realizaron análisis de EDS para identificar la composición química de éstas.

En el área de la biología, Fernández-Segura *et al.* (1997) utilizaron la microscopía de electrones retrodispersados para identificar inequívocamente los compartimentos celulares mayores, es decir, núcleo, nucleolo y citoplasma. La figura 1.2 (a), muestra una imagen obtenida mediante electrones secundarios de un grupo de células cultivadas. En esta imagen no es posible distinguir los organelos de la célula, sólo su

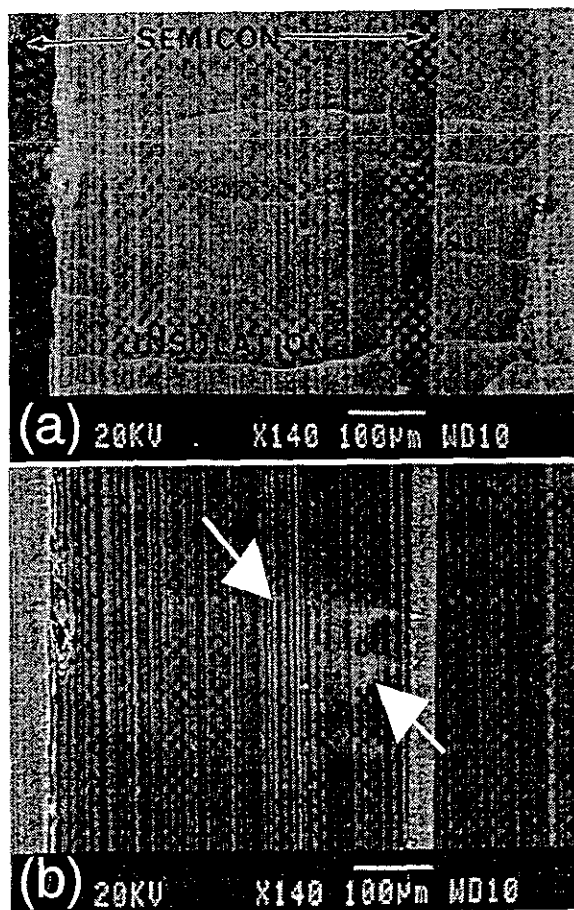


FIGURA 1.1: Imágenes tomadas con un microscopio electrónico de barrido a una muestra de polietileno contaminada con CuSO_4 . (a) imagen de electrones secundarios y (b) imagen de electrones retrodispersados (Tomado de Timbrell *et al.*, 1990).

forma y posición respecto a las demás. Las figuras 1.2 (b) y (c), presentan imágenes de electrones retrodispersados de dichas células. Particularmente, en la figura 1.2 (c) es posible identificar los componentes celulares claramente. Esto se debe a que la técnica de BSE indica los cambios de composición química de un organelo celular a otro. Posteriormente, se realizaron análisis de rayos X para determinar los elementos químicos que componen a estos organelos. Fernández-Segura y sus colaboradores, afirman que sus resultados demuestran que las imágenes obtenidas con electrones retrodispersados son un método muy poderoso para examinar células cultivadas completas y congeladas en seco. Recientemente, diversos investigadores han utilizado las técnicas de BSE y EDS para obtener información de manera simultánea de la estructura y composición de tejidos.

Otros estudios realizados utilizando electrones retrodispersados consisten en de-

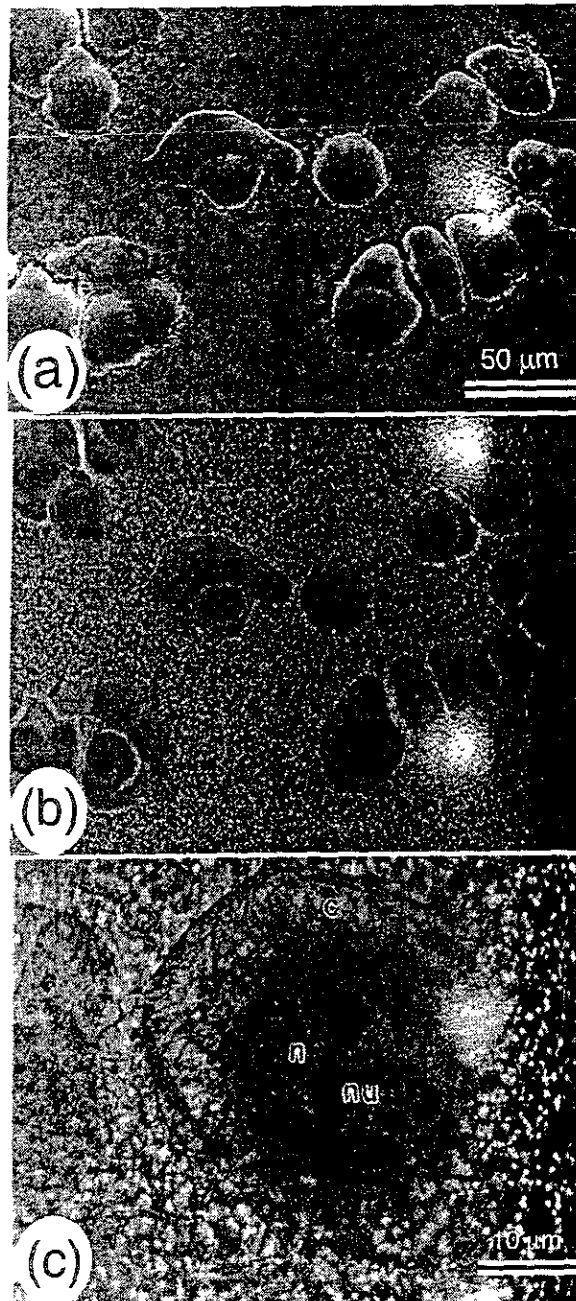


FIGURA 1.2: Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de células cultivadas: (a) imagen de electrones secundarios, (b) y (c) imágenes de electrones retrodispersados (Tomadas de Fernández-Segura *et al.*, 1997).

terminar el coeficiente de retrodispersión para diferentes materiales. Tal es el caso del trabajo de Dapor y Miatello (1999), en donde realizaron tabulaciones de las secciones transversales elásticas e inelásticas del haz de electrones interactuando sobre

MgO, SiO₂ y Al₂O₃. Con estos datos y, mediante una simulación de Monte Carlo, obtuvieron el coeficiente de retrodispersión en un intervalo de energía de 1 a 10 keV. El objetivo de este trabajo fue el de estudiar la interacción del haz de electrones con materiales dieléctricos.

También, en el área de la medicina, se ha encontrado utilidad a los electrones retrodispersados. Jones *et al.* (1999) estudiaron la microestructura de las huesos en pacientes normales y pacientes con *osteogénesis imperfecta* (desorden genético que se caracteriza por la fractura de los huesos por causas simples). Por medio de las imágenes de BSE encontraron diferencias importantes en el tejido óseo, lo cual les indicó que los huesos se formaron con mineralizaciones diferentes en cada caso estudiado (ver Fig. 1.3). Este tipo de análisis permite determinar el grado de mineralización del hueso indicando el avance de la enfermedad, lo cual antes no había sido posible descifrar.

1.2 Objetivo del trabajo y descripción de la tesis

Debido a la reciente adquisición de un detector de electrones retrodispersados en este Centro de investigación (CCMC-UNAM) y, también, a que el conocimiento de su funcionamiento y aplicabilidad en la ciencia de materiales es muy limitado o desconocido, no sólo en México sino en el extranjero, con el desarrollo de este trabajo se pretende ayudar a establecer el uso óptimo de la técnica de BSE en la ciencia de materiales con la finalidad de incorporarla a las técnicas de caracterización tradicionales. Para esto, es necesario conocer el fenómeno físico de la retrodispersión de los electrones y sus características en el contexto del estudio de los materiales.

Este trabajo tiene por objetivo el utilizar la técnica de BSE en la determinación de la composición química de diversos materiales, tales como aleaciones, compuestos no homogéneos, compuestos con número atómico muy cercano y muestras aislantes entre otros. Se pretende definir también, la obtención de los mejores resultados en términos de resolución de número atómico cercano, resolución espacial y la eficiencia sobre otras técnicas, proporcionando esta información de forma clara y precisa a los usuarios potenciales.

En el presente documento, se dedica el capítulo II a la exposición de los conceptos básicos, describiendo el microscopio electrónico de barrido, así como la naturaleza de los electrones retrodispersados (BSE) y de la espectroscopía por dispersión de energía (EDS). El capítulo III detalla la metodología de la investigación, incluyendo la selección de las muestras utilizadas para el análisis en ambas técnicas, así como los resultados obtenidos y su discusión. Finalmente, las conclusiones derivadas del análisis experimental se resumen en el capítulo IV.

Cabe mencionar que todas las imágenes que se muestran en este trabajo, tanto las



FIGURA 1.3: Hueso de un paciente con *osteogénesis imperfecta*. Las flechas blancas indican las regiones que se encuentran mineralizadas (Tomado de Jones *et al.*, 1999).

micrografías de electrones secundarios y retrodispersados como los mapas de EDS, fueron adquiridas durante el desarrollo de esta tesis, exceptuando las figuras 1.1, 1.2, 1.3 y 2.22.

Capítulo 2

CONCEPTOS BÁSICOS

Este capítulo se dedica a la descripción del microscopio electrónico de barrido, su estructura física y su uso. También se describen las señales e información obtenidas al interaccionar el haz de electrones sobre la muestra, así como sus principales características. Se hace hincapié en las señales de los electrones retrodispersados y rayos X característicos. Se describen de manera detallada la formación de imágenes con electrones retrodispersados y la espectroscopía de rayos X, ya que ambos temas son de principal interés para este trabajo.

2.1 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

La historia de la microscopía electrónica se remonta a 60 años atrás. El motivo más fuerte que ha impulsado el desarrollo de todo tipo de microscopios electrónicos ha sido el deseo de superar las limitaciones que tienen los microscopios ópticos. Al utilizar electrones con longitudes de onda mucho menores a 0.1 nm (1 Å) se obtiene una mejor resolución que la que poseen los microscopios de luz, los cuales están limitados a utilizar longitudes de onda en el espectro visible de cerca de medio micrómetro (ver Fig. 2.1). Además, la profundidad de campo de un microscopio electrónico ha probado ser mucho mejor que la de uno de luz de la misma amplificación.

Los microscopios electrónicos se clasifican en dos grandes grupos: los microscopios electrónicos de barrido (SEM), los cuales se utilizan principalmente para estudiar la morfología de la superficie y los microscopios electrónicos de transmisión (TEM, Transmission Electron Microscope), que son los que permiten explorar la estructura interna de una muestra delgada. En este trabajo trataremos solamente el caso del SEM.

El SEM se utiliza principalmente para estudiar las superficies de los materiales en bulto, polvo o en forma de película delgada. Esto se debe a que los electrones secundarios, con los cuales se forma la imagen, tienen una energía de aproximadamente 50 eV, la cual se considera baja. La figura 2.2, muestra una curva que relaciona la distancia que recorren los electrones incidentes, al ser irradiados sobre diferentes elementos, con la cantidad de energía que poseen. Esta distancia se conoce como camino libre medio y es la distancia que recorren los electrones en la muestra entre un evento y otro, es decir, de una colisión a otra, como se verá en la 2.2. La figura 2.3, mues-

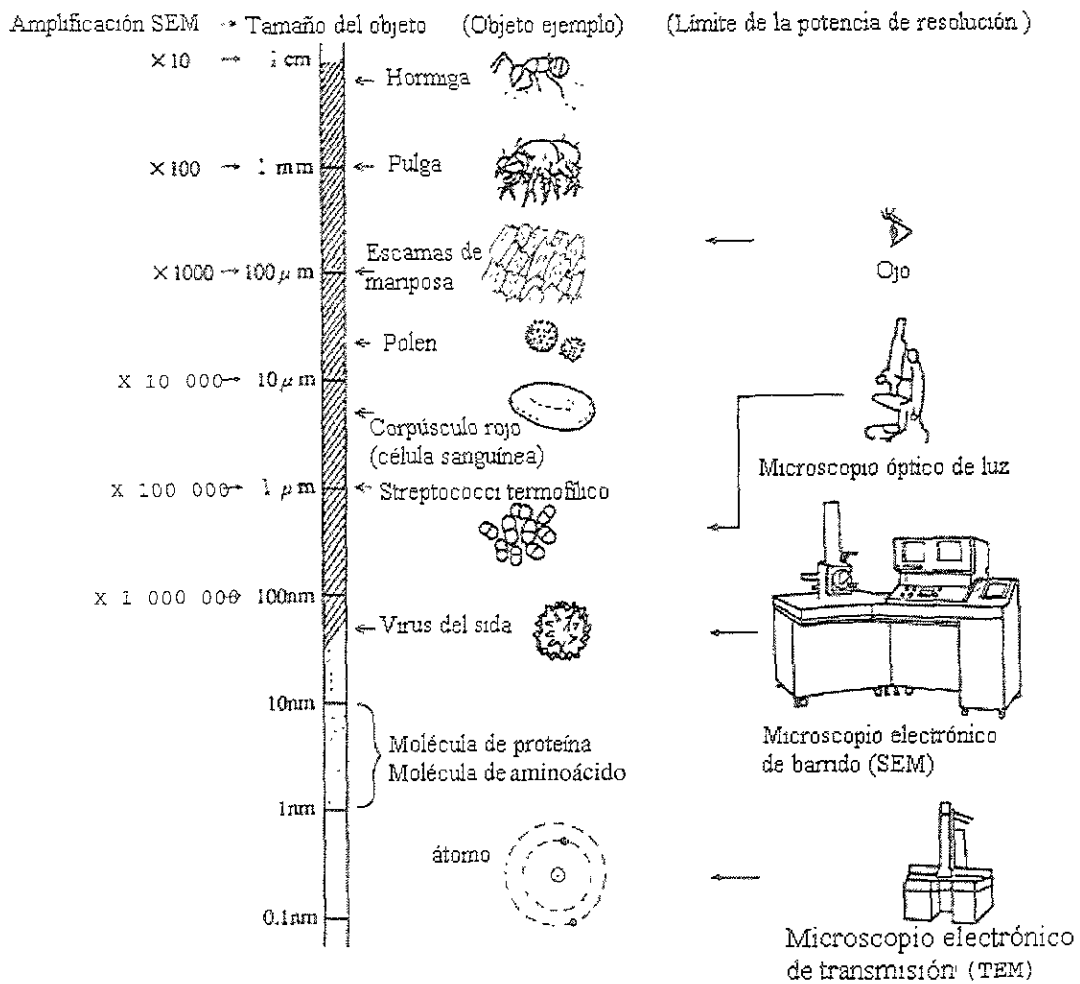


FIGURA 2.1: Esquema donde se muestran los tamaños de diferentes objetos y los medios utilizados para su observación.

tra un diagrama esquemático de los principales componentes y el modo de operación de un SEM. Éste contiene un cañón de electrones, donde comúnmente se utiliza un filamento de tungsteno, que produce electrones por emisión termoiónica y los acelera con una energía entre 2 y 40 keV, según el modelo del microscopio. Además, dos o tres lentes condensadoras y la lente objetiva disminuyen el haz de electrones hasta un diámetro de 2 a 10 nm al llegar a la muestra. Este fino haz de electrones se barre sobre la superficie de la muestra por medio de bobinas de barrido, en sincronía con el haz de electrones de un tubo de rayos catódicos (CRT). Un detector registra el número de electrones secundarios de baja energía, obtenidos de cada punto de la superficie. Al mismo tiempo, el haz de electrones del CRT se recorre a través de una pantalla en donde se despliegan las imágenes. La brillantez de la luz se modula por un amplificador de corriente en función de la cantidad de electrones captados por el

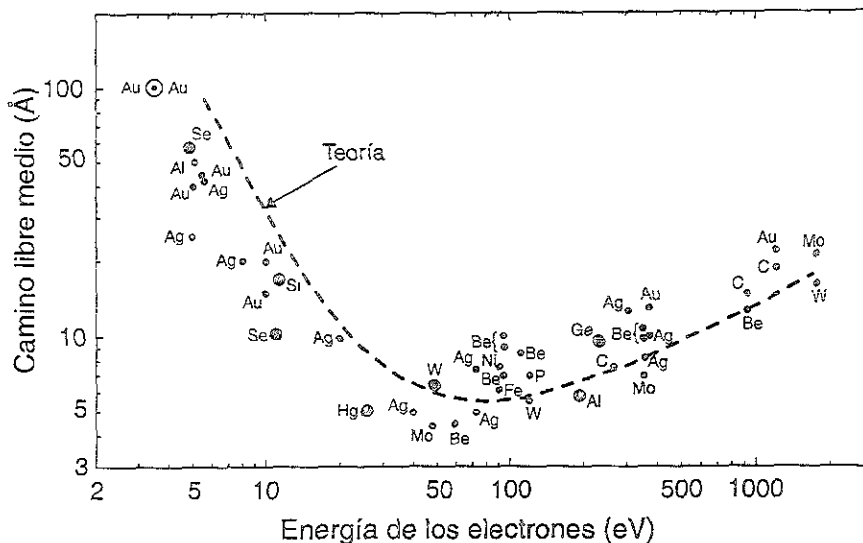


FIGURA 2.2: Curva universal del camino libre medio (Rhodin y Gadzuk, 1979; Somorjai, 1981).

detector. El haz de electrones del microscopio y la luz del CRT se barren en una forma similar al de un receptor de televisión (esto es, forman un grupo de líneas rectas en forma rectangular). El mecanismo por el cual la imagen se aumenta es muy sencillo. El barrido en la región rectangular sobre la muestra es mucho más pequeño que el desplegado en el CRT. El aumento lineal es, entonces, la longitud L de un lado del CRT dividida por la longitud de un lado l de la región rectangular sobre la muestra (ver Fig. 2.4). Por ejemplo, si el área barrida sobre la muestra es de $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$, y la imagen que se despliega en la pantalla del CRT es de $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$, la amplificación de la imagen será de $10\,000 \times$.

Afortunadamente, las imágenes producidas por un SEM pueden ser interpretadas rápidamente debido a su contenido de luz y sombras, que es muy similar a como nuestros ojos ven normalmente bajo cierta iluminación. Por ejemplo, los hoyos se ven oscuros y las lomas tienen un lado brillante y un lado sombreado. Es importante hacer notar que la manera en la cual se forma la imagen es radicalmente diferente a la forma en que el ojo humano colecta una imagen. Una diferencia obvia es que para el ojo humano existe un camino para el rayo óptico entre el objeto y el ojo, lo cual no ocurre en el SEM. En el SEM, la electrónica manipula la señal proveniente de cada punto de la muestra antes de que sea desplegada en el tubo de rayos catódicos. La diferencia básica es que el ojo humano es sensible a todos los puntos de una imagen en forma simultánea (los puntos de la imagen se reciben en forma paralela), mientras que una imagen de un SEM se colecta punto por punto, o sea, en serie.

Hay que tener en consideración que una imagen formada por el SEM no es nece-

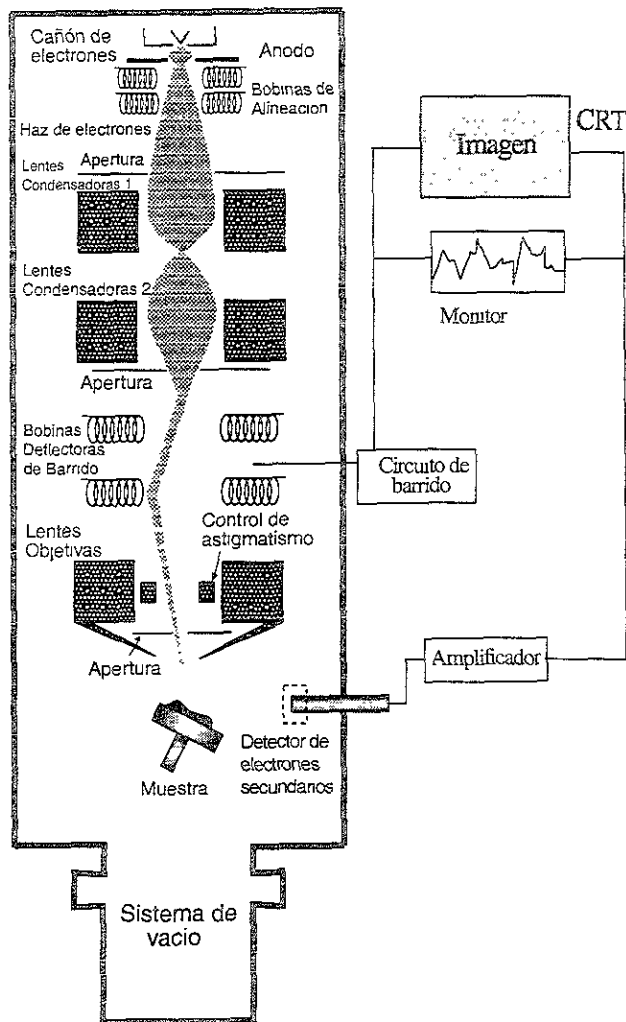


FIGURA 2.3: Dibujo esquemático de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

sariamente de la superficie. Si se escoge la energía de los electrones incidentes, es posible controlar la profundidad de penetración de la cual se obtienen el tipo de señales emitidas utilizadas para formar la imagen. Esto da al microscopista el control sobre la naturaleza de la imagen final, exigiendo, por lo tanto, que éste comprenda el proceso de formación de la imagen antes de poder interpretarla (Chescoe y Goodhew, 1990). El número de electrones secundarios emitidos de la superficie de la muestra depende enormemente del ángulo en que el haz de electrones incide sobre ella. Además, como la energía de los electrones secundarios es muy baja, la mayoría de éstos se detectan a poca profundidad de la superficie de la muestra. Así, la señal producida por los electrones secundarios se considera como una de las señales más convenientes

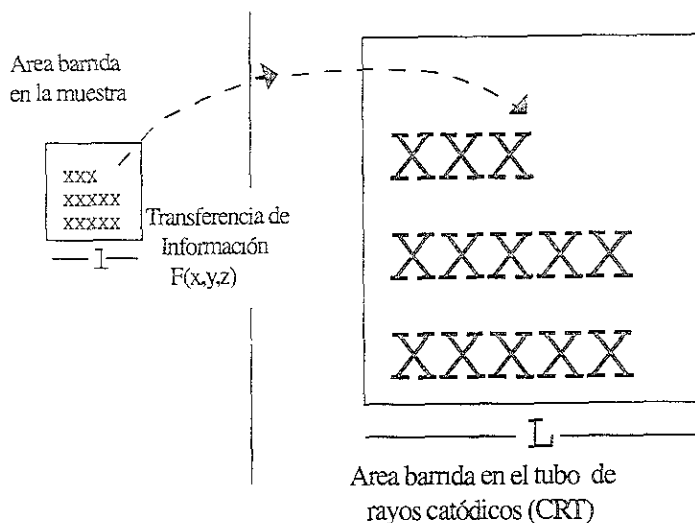


FIGURA 2.4: El principio del despliegue de la información por área o imagen barrida. Se establece una correspondencia entre un grupo de localidades en la muestra y el CRT. El aumento es igual a L/l .

para observar la topografía de una muestra.

2.2 Interacciones del haz de electrones sobre la muestra

La rica variedad de interacciones o señales que produce el haz de electrones sobre la muestra, es lo que hace al SEM tan versátil, ya que es posible detectar varias señales de forma simultánea. Las interacciones del haz incidente se dividen, generalmente, en dos clases (ver Fig. 2.5): (a) eventos elásticos, en los cuales se afecta la trayectoria del haz de electrones dentro de la muestra sin alterar significativamente la energía y, (b) eventos inelásticos, los cuales resultan en una transferencia de energía al sólido, llevando a la generación de electrones secundarios, electrones Auger, rayos X continuos y característicos, radiación electromagnética de longitud de onda grande en el visible, regiones ultravioleta e infrarrojas, pares electrón-agujero, vibraciones de la red (fonones) y oscilaciones de electrones (plasmones). En principio, todas estas interacciones se utilizan para obtener información acerca de la naturaleza de la muestra: morfología, composición, estructura cristalina, campos eléctricos o magnéticos internos y otros más.

a) Dispersión elástica de electrones

La dispersión elástica resulta de las colisiones de electrones energéticos (provenientes del haz incidente en su mayoría) con el núcleo de los átomos apantallados parcialmente por los electrones internos. Como sólo actúa la fuerza de repulsión, los elec-

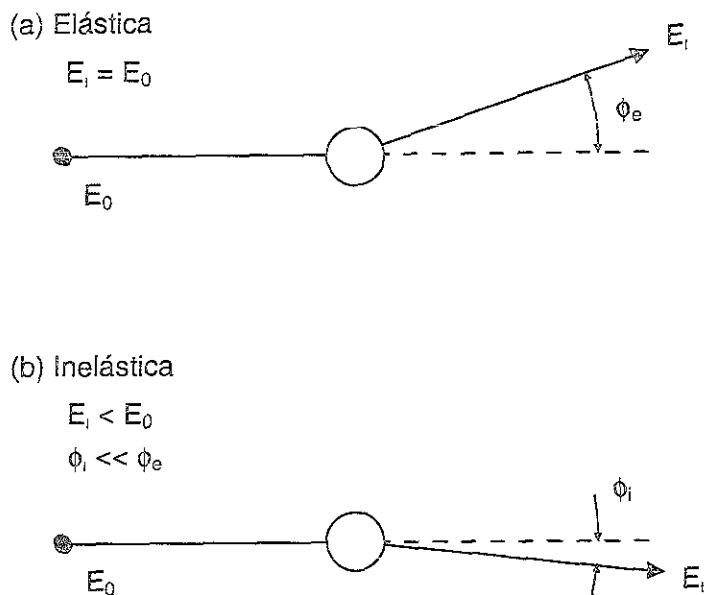


FIGURA 2.5: Ilustración esquemática de los procesos de dispersión que ocurren cuando un electrón de energía E_0 interactúa con un átomo. (a) Dispersión elástica, energía instantánea E_i después de la colisión igual a E_0 ; (b) dispersión inelástica, energía instantánea E_i menor que E_0 (Goldstein *et al.*, 1981).

trones energéticos se dispersan antes de llegar muy cerca del núcleo. Cuando sucede la dispersión elástica, la componente de la dirección de la velocidad \vec{v} de los electrones incidentes cambia, pero su magnitud $|\vec{v}|$ permanece constante, por lo que la energía cinética $E = \frac{1}{2}m_e v^2$ (donde m_e es la masa del electrón) no cambia. Experimentalmente se ha observado que se pierde menos de 1 eV de energía del haz de electrones incidentes en choques elásticos (Goldstein *et al.*, 1981). Esto es despreciable si se compara con la energía inicial, la cual típicamente es de 10 keV o más. A pesar de esta pequeña pérdida de energía observada en la experimentación, los electrones retrodispersados se comportan, según la teoría, como partículas que colisionan elásticamente. Los electrones se desvían desde su trayectoria de incidencia a un ángulo ϕ_e (figura 2.5 (a)), donde el subíndice e indica elástico. El ángulo ϕ_e puede variar de 0° hasta 180° , con un valor típico de 5° .

b) Dispersión inelástica de electrones

Durante un evento de dispersión inelástica, la energía se transfiere a los átomos y electrones que contiene la muestra golpeada por el haz incidente, por lo que la energía del haz de electrones disminuye. Existe un número de procesos de dispersión inelástica posibles. Entre los procesos de principal interés en la microscopía electrónica de

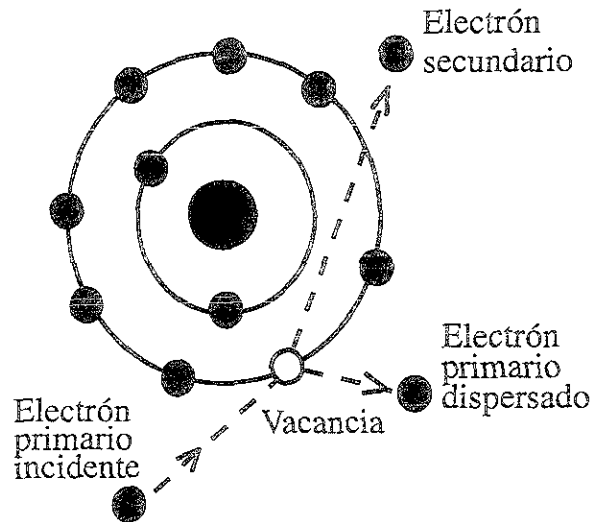


FIGURA 2.6: Generación de un electrón secundario.

barrido y en el microanálisis tenemos los siguientes:

(a) *Excitación de plasmones*: el haz de electrones incidentes puede excitar a los electrones libres que se encuentran en las últimas capas de los átomos metálicos. Este es uno de los procesos de dispersión inelástica altamente probables. Por ejemplo, en un metal como el aluminio, la excitación de un plasmón involucra la transferencia de 15 eV al sólido.

(b) *Excitación de los electrones de conducción, los cuales inducen la emisión de los electrones secundarios*: la interacción del haz de electrones con el sólido puede producir la expulsión de electrones ligados débilmente en la banda de conducción (Fig. 2.6). Estos electrones expulsados son conocidos como electrones secundarios. La mayoría reciben una energía cinética inicial entre 0 y 50 eV.

(c) *Ionización de los niveles internos*: un electrón suficientemente energético puede interactuar con un átomo y causar la expulsión de un electrón fuertemente ligado de los niveles internos, dejando al átomo en un estado ionizado y altamente energético. El subsecuente decaimiento de este estado excitado resulta en la emisión de rayos X característicos o electrones Auger.

(d) *Bremsstrahlung o rayos X continuos*: un haz de electrones energético puede experimentar una desaceleración en el campo Coulombiano de un átomo. La energía perdida del haz de electrones en esta desaceleración se convierte en un fotón de rayos X, conocido como rayo X *Bremsstrahlung* (radiación de frenado). Como la energía perdida en este proceso de desaceleración puede tomar cualquier valor, los rayos X *Bremsstrahlung* forman un espectro continuo que va desde cero hasta la energía del haz. La formación de los rayos X continuos depende de la dirección del haz de electrones, por lo que la distribución angular de la intensidad de los rayos X continuos

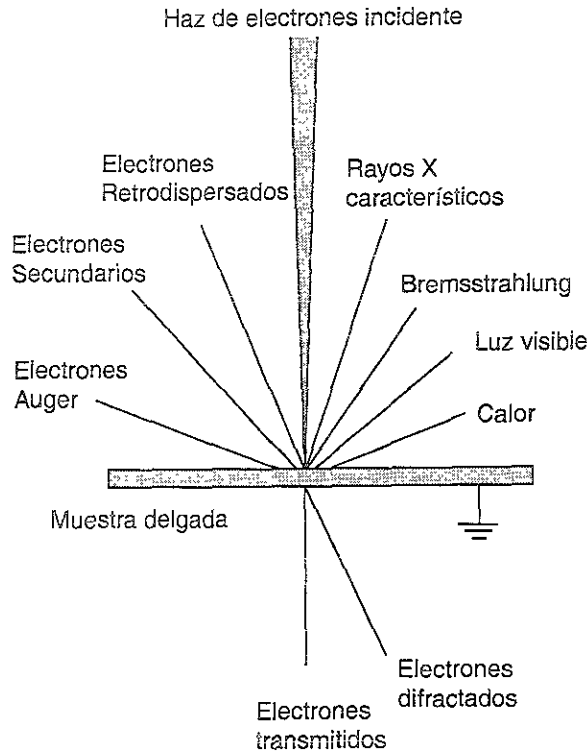


FIGURA 2.7: Algunas de las señales producidas al interactuar un haz de electrones sobre una muestra.

es anisotrópica, siendo mayor en la dirección del haz.

(e) *Excitación de fonones*: una porción sustancial de la energía del haz de electrones, se transfiere al sólido por la excitación de las oscilaciones de la red (fonones), es decir, calor. En el caso de que un haz de electrones incida sobre un material en bulto, la región en la cual los electrones depositarán la energía está en buen contacto térmico con el bulto de la muestra, la cual actúa como un sumidero de calor (Goldstein *et al.*, 1981).

Una de las principales características del SEM es que, en principio, cualquier radiación proveniente de la muestra o cualquier cambio que se pueda detectar en ella puede utilizarse para producir una señal que module al CRT y así dar contraste a una imagen. o bien, obtener su espectro. Cada señal es el resultado de alguna interacción particular entre los electrones incidentes y la muestra, conteniendo información diferente acerca del material. La figura 2.7 muestra esquemáticamente algunas de las señales obtenidas en la interacción del haz de electrones incidentes sobre la muestra.

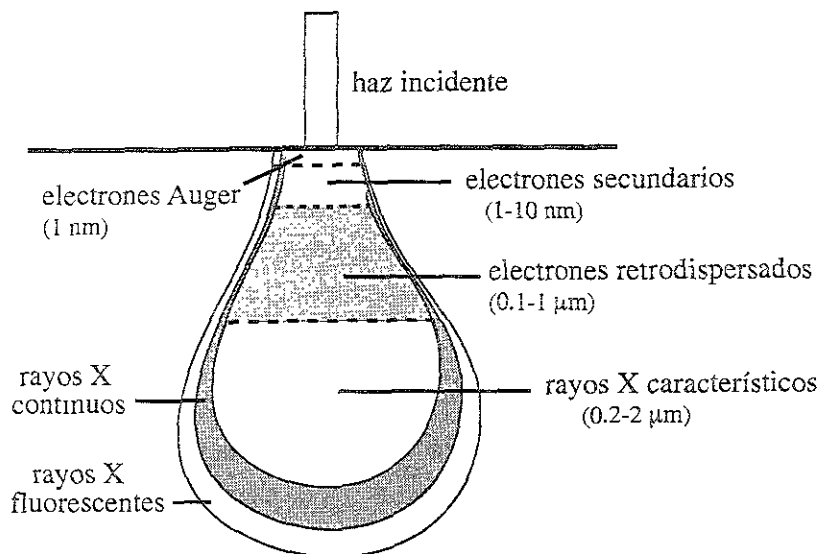


FIGURA 2.8: Tipos de radiaciones obtenidas al interactuar el haz de electrones con la muestra y profundidad de cada región debajo de la superficie.

Volumen de interacción

Los tipos de señales producidas cuando el haz de electrones barre la superficie de una muestra, como ya se mencionó anteriormente, incluyen electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones Auger, rayos X característicos y fotones de varias energías. Estas señales se obtienen de volúmenes específicos de emisión dentro de la muestra, y se pueden utilizar para examinar muchas de sus características como son composición, topografía superficial, cristalografía, etc. La región en la cual los electrones incidentes penetran la muestra se conoce como *volumen de interacción* (ver Fig. 2.8), y a través de éste, se generan varias radiaciones como resultado de la dispersión inelástica. Aunque la radiación es generada dentro del volumen, no se detecta sino hasta que sale de la muestra y esto dependerá de la energía de los electrones incidentes y de las características de la muestra. En particular, los rayos X no se absorben fácilmente y muchos escapan de la muestra. Por lo tanto, como se verá con más detalle en las siguientes secciones, el volumen del material que contribuye a la señal de rayos X es del mismo orden que el volumen de interacción, el cual puede ser de varios micrómetros de diámetro. Para el caso de los electrones, éstos no serán retrodispersados fuera de la muestra si recorren una distancia mayor a una fracción de micrómetro. Esto se debe a que la energía que poseen los electrones retrodispersados no sería suficiente para dispersarse y lograr escapar de la superficie de la muestra. Los electrones secundarios se generan en todo el volumen de interacción, pero a causa de su baja energía sólo pueden detectarse aquellos que logran escapar de profundidades de pocos nanómetros por debajo de la superficie.

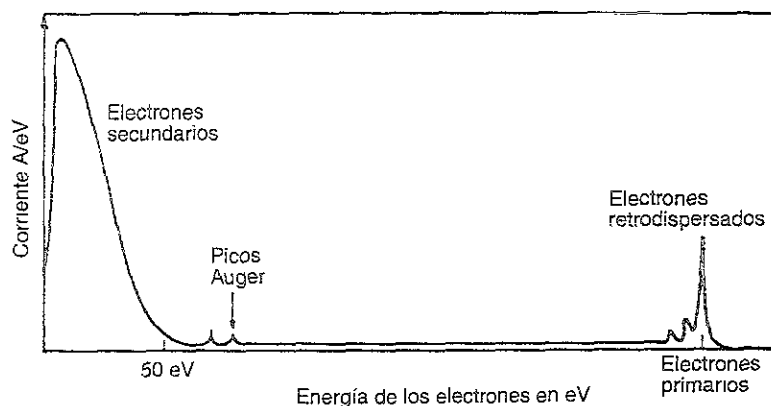


FIGURA 2.9: Distribución de la energía de los electrones secundarios y retrodispersados.

Los microscopios electrónicos de barrido, normalmente, tienen la facilidad de detectar electrones secundarios y electrones retrodispersados. Otras radiaciones como los rayos X se usan principalmente para análisis químicos más que para imágenes. La detección de electrones secundarios está limitada a un volumen próximo al área de impacto, permitiendo con ello que las imágenes se obtengan con una resolución espacial relativamente alta comparada a un microscopio óptico. La apariencia tridimensional de las imágenes se debe a la gran profundidad de campo del microscopio electrónico. Debido a esta profundidad de campo, se pueden distinguir los relieves en la superficie de la muestra (Goodhew y Humphreys, 1988).

2.3 Electrones retrodispersados (BSE)

Un electrón retrodispersado es aquél que resulta de un evento de dispersión elástica, ya sea sencilla o múltiple y escapa con una energía mayor a 50 eV, aunque el mayor número de los electrones retrodispersados producidos poseen una energía cercana a la del haz incidente.

La región de la muestra donde se genera la mayoría de los electrones retrodispersados detectables, es considerablemente mayor que la región donde se genera la mayor parte de los electrones secundarios detectables. Esto se debe a que los electrones retrodispersados poseen una mayor energía que les permite escapar de regiones mucho más profundas en la muestra (ver Fig. 2.9). Cuando los electrones retrodisper-

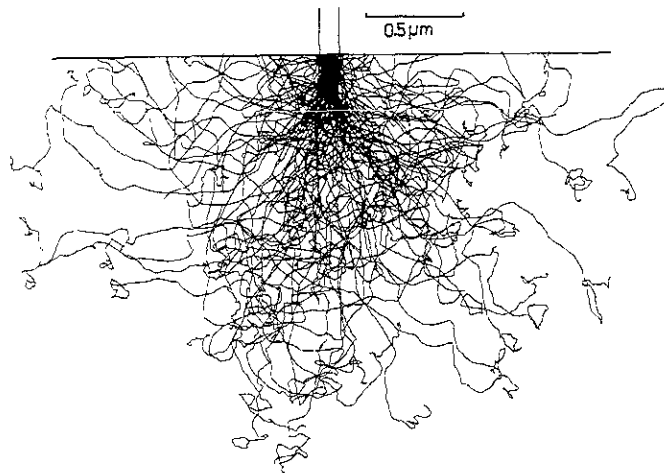


FIGURA 2.10: Simulaciones de Monte Carlo de un volumen de interacción.

sados colisionan con los átomos de la muestra, algunos de estos electrones producen rayos X, electrones Auger, catodoluminiscencia y electrones secundarios.

Un examen cuidadoso de las trayectorias individuales dibujadas mediante una simulación de Monte Carlo (ver Fig. 2.10), revela que el proceso de retrodispersión usualmente toma lugar como resultado de una secuencia de eventos de dispersiones elásticas, en las cuales el cambio neto de la dirección es suficiente para llevar al electrón fuera de la muestra. Un electrón, con incidencia normal sobre la superficie de la muestra, puede dispersarse a un ángulo mayor a 90° y escapar de la muestra después de un solo evento. Los electrones retrodispersados proveen una señal muy útil para generar imágenes en el microscopio electrónico de barrido. Para interpretar apropiadamente la imagen, es necesario entender las propiedades de los electrones retrodispersados en función de los parámetros del haz y de las características de la muestra.

2.3.1 Modelos físicos del proceso de retrodispersión

Cuando un haz de electrones golpea una muestra, una fracción de los electrones se absorbe por el material, otra fracción se transmite y los electrones restantes son retrodispersados. Si los electrones no se transmiten, entonces, solo pueden ser absorbidos o retrodispersados. La fracción de los electrones retrodispersados se conoce como el coeficiente de electrones retrodispersados η . Desde hace ya varias décadas, se han desarrollado diferentes modelos que intentan describir la retrodispersión de los electrones en una muestra. Entre los modelos existentes que contienen las ideas principales del fenómeno de retrodispersión, sobresalen dos modelos complementarios desarrollados por Everhart (1960) y Archard (1961). En esta sección se hace un

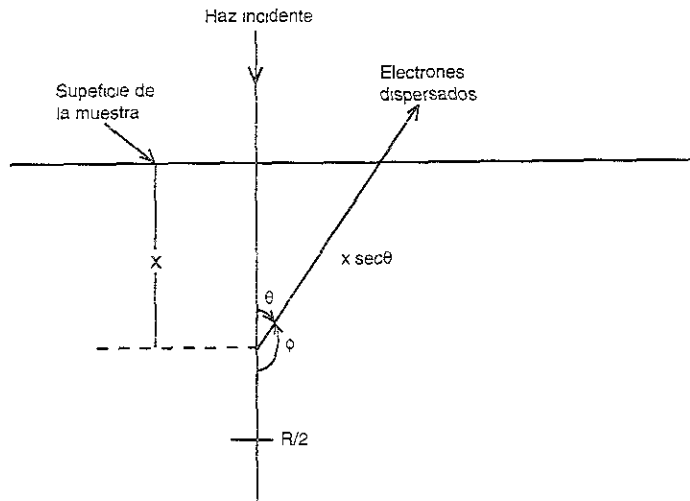


FIGURA 2.11: Trayectoria del electrón en la muestra ilustrando las variables discutidas.

resumen de los resultados más relevantes de estos dos modelos.

Everhart no pasó por alto que el paso de un electrón altamente energético a través del material, pierde energía, principalmente, por las colisiones inelásticas con los electrones de los átomos y consideró la variación de la velocidad v del electrón con la distancia x que viaja en la muestra dada por la ley de Thomson-Whiddington como

$$v^4 = v_0^4 - c\rho x = c\rho(R - x), \quad (2.1)$$

donde v_0 es la velocidad inicial del electrón, c es una constante, ρ es la densidad del material y R es la distancia que alcanzan los electrones en el material, es decir, el valor de x cuando $v = 0$,

$$R = \frac{v_0^4}{c\rho}. \quad (2.2)$$

Everhart supone en su teoría que, en los elementos de número atómico bajo, la retrodispersión de los electrones ocurre generalmente a ángulos grandes y con dispersiones sencillas. El desarrollo de su cálculo para determinar el coeficiente de electrones retrodispersados η se basa en la fórmula de dispersión de Rutherford. Esta fórmula predice la intensidad de dispersión por unidad de ángulo sólido de n_0 electrones que inciden en un área $S(\text{cm}^2)$ sobre un núcleo de carga Ze ,

$$P(\phi) = \left(\frac{n_0 Z^2 e^4}{4Sm^2 v^4} \right) \left[\frac{1}{\text{sen}^4(\frac{\phi}{2})} \right], \quad (2.3)$$

donde ϕ es el ángulo de desviación de los electrones dispersados y e y m son la carga y la masa del electrón, respectivamente. La ecuación 2.3 debe multiplicarse

por el número de átomos presentes en el incremento del volumen de la muestra que se considera. Si este volumen consiste de un área $S(\text{cm}^2)$ y de un espesor $dx(\text{cm})$, entonces

$$dN = \frac{N_A \rho S dx}{A}, \quad (2.4)$$

donde N_A es el número de Avogadro y A es el peso atómico, en gramos, del material.

Sustituyendo la ecuación 2.1 en la ecuación 2.3 y multiplicando por la ecuación 2.4 se obtiene

$$dNP(\phi) = \left(\frac{n_0 Z^2 e^4}{4Sm^2 c \rho (R-x)} \right) \left[\frac{1}{\text{sen}^4(\frac{\phi}{2})} \right] \frac{N_A \rho S dx}{A}, \quad (2.5)$$

$$= \frac{n_0 Z^2 e^4}{4m^2 c (R-x)} \frac{1}{\text{sen}^4(\frac{\phi}{2})} \frac{N_A dx}{A}. \quad (2.6)$$

Si se escribe la variable de distancia y como el intervalo fraccional $y = x/R$ y se considera que el ángulo de desvío de los electrones es $\phi = \pi - \theta$, tenemos

$$dNP(\pi - \theta) = \frac{n_0 Z^2 e^4 N_A R dy}{4m^2 c A R (1 - \frac{x}{R}) \cos^4(\frac{\phi}{2})}, \quad (2.7)$$

$$= \frac{n_0 Z^2 e^4 N_A dy}{4m^2 c A (1 - y) \cos^4(\frac{\phi}{2})}. \quad (2.8)$$

El incremento en el número de electrones a una profundidad y y desviados a un ángulo $\phi = \pi - \theta$ en el incremento del ángulo sólido $2\phi \text{sen}\theta d\theta$, puede escribirse en términos de y y θ como

$$dn(y, \theta) = \frac{Z^2 e^4 N_A n_0(y) dy}{4m^2 c A (1 - y)} \frac{2\pi \text{sen}\theta d\theta}{\cos^4(\frac{\phi}{2})}, \quad (2.9)$$

donde $n_0(y)$ es el número de electrones incidentes en un plano a una profundidad y en la muestra, expresándose como

$$n_0(y) = n_0 - \int_0^y \int_0^{\frac{\pi}{2}} dn(y, \theta). \quad (2.10)$$

Como muchos de los electrones son desviados a ángulos más pequeños que $\pi/2$, el ángulo de incidencia en un plano en una profundidad y no está bien definido. En las ecuaciones 2.9 y 2.10, se supone de manera implícita que todos los electrones que no se desvían a ángulos mayores de $\pi/2$ no se han desviado del todo. Entonces, cuando la ecuación 2.9 se integra para obtener el coeficiente de retrodispersión η , se espera obtener un valor más pequeño que el observado experimentalmente. Esto se debe a que la probabilidad de reflexión del electrón se incrementa a la vez que la dirección de

movimiento del electrón se aleja del eje del haz incidente. Si integramos la ecuación 2.10 sobre θ , obtenemos

$$n_0(y) = n_0 - a \int_0^y \frac{n_0(y) dy}{(1-y)}, \quad (2.11)$$

donde

$$a = \frac{\pi Z^2 e^4 N A}{m^2 c A}. \quad (2.12)$$

Como Z/A es casi constante para diferentes materiales, a es proporcional a Z . Una solución para la ecuación 2.11 para $n_0(y)$ es

$$n_0(y) = n_0(1-y)^a, \quad (2.13)$$

ya que si sustituimos la ecuación 2.13 en 2.11 obtenemos

$$n_0(y) = n_0 - a \int_0^y \frac{n_0(1-y)^a dy}{(1-y)}, \quad (2.14)$$

$$= n_0 + n_0 [(1-y)^a - 1], \quad (2.15)$$

$$n_0(y) = n_0(1-y)^a, \quad (2.16)$$

la cual permite que el incremento en el valor de η se escriba como

$$d\eta(y, \theta) = \frac{dn(y, \theta)}{n_0} = \frac{a}{2} (1-y)^{a-1} dy \frac{\text{sen}\theta d\theta}{\cos^4\left(\frac{\theta}{2}\right)}. \quad (2.17)$$

Los límites de integración para esta ecuación se escogen observando la figura 2.11. En la figura 2.11, podemos observar que la distancia total que viaja un electrón dispersado a una profundidad x a un ángulo ϕ , es $(x + x \sec\theta)$. Esta distancia debe ser menor que la distancia R , o el electrón no escapará de la muestra. Los límites de θ en la integración son 0 y θ_0 , donde θ_0 se encuentra de la relación

$$y(1 + \sec\theta) = 1, \quad (2.18)$$

donde y varía entre 0 y $1/2$. Integrando primero respecto a θ

$$\int d\eta(y, \theta) = \frac{a}{2} \int_0^{1/2} \int_0^{\theta_0} (1-y)^{a-1} \frac{\text{sen}\theta}{\cos^4\left(\frac{\theta}{2}\right)} d\theta dy, \quad (2.19)$$

$$= \frac{a}{2} \int_0^{1/2} (1-y)^{a-1} 2 \left(\frac{\cos^2 \frac{\theta_0}{2} - 1}{\cos^2 \frac{\theta_0}{2}} \right) dy = a \int_0^{1/2} (1-y)^{a-1} \left(\frac{1 - \cos \theta_0}{1 + \cos \theta_0} \right) dy, \quad (2.20)$$

$$= a \int_0^{\frac{1}{2}} (1-y)^{a-1} \left(\frac{1 - \cos \left[\cos^{-1} \left(\frac{y}{y-1} \right) \right]}{1 + \cos \left[\cos^{-1} \left(\frac{y}{y-1} \right) \right]} \right) dy = a \int_0^{\frac{1}{2}} (1-y)^{a-1} (1-2y) dy, \quad (2.21)$$

y luego respecto a y ,

$$= a \int_0^{\frac{1}{2}} (1-y)^{a-1} dy - 2a \int_0^{\frac{1}{2}} y (1-y)^{a-1} dy, \quad (2.22)$$

encontramos una expresión para η de la forma

$$\eta = \frac{(a-1+0.5^a)}{(a+1)}. \quad (2.23)$$

Esta expresión nos indica que η es independiente de la energía del haz primario y depende solamente del número atómico de la muestra.

La teoría propuesta por Archard está desarrollada considerando muestras de número atómico grande. Cuando el haz de electrones ha viajado sólo una distancia corta en la muestra, muchos de los electrones viajarán en direcciones cercanas a la del haz incidente. Sin embargo, cuando el haz penetra muy profundo en la muestra, la dispersión elástica desvía más y más a los electrones de su dirección inicial hasta que, eventualmente, ya no hay memoria de la dirección de incidencia. Cuando esto sucede se dice que el haz se difundió. Los mecanismos de retrodispersión para este caso pueden simplificarse en dos procesos: (a) los electrones penetran a través de trayectorias rectas en la muestra hasta que alcanzan la profundidad correspondiente al inicio de la difusión; (b) desde esta profundidad de difusión, los electrones se difunden isotrópicamente en todas las direcciones. Esta teoría considera el hecho de que la distribución de los electrones eventualmente se vuelve aleatoria, pero niega la posibilidad de que los electrones sufran dispersiones elásticas sencillas a grandes ángulos entre la superficie de la muestra y la profundidad de la difusión completa. Estas consideraciones representan el otro extremo del modelo de Everhart (Holt y Muir, 1974).

Archard utiliza la definición de profundidad de difusión completa, definida por Bethe *et al.* (1930), como la profundidad a la cual el promedio del coseno entre la dirección actual de movimiento y la dirección del haz primario se vuelve $1/e$, es decir, la dirección difiere por un ángulo de 68.4° (ver Fig. 2.12). La energía E_d en la cual la difusión comienza, está dada por

$$\int_{E_d}^{E_0} \frac{dE}{\lambda \left| \frac{dE}{dx} \right|} = \frac{1}{2}, \quad (2.24)$$

y

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\pi N e^4 Z^2}{2E^2} \ln \left(\frac{2a_H m \left(\frac{2E}{m} \right)^{\frac{1}{2}}}{\hbar Z^{\frac{1}{3}}} \right), \quad (2.25)$$

de la integral. El valor medio de esta constante, utilizando un voltaje inicial de 10 v y números atómicos de $Z = 10$ a $Z = 80$, es 0.70. Entonces la condición para la difusión completa se vuelve

$$Z \ln \left(\frac{V_0}{V_d} \right) = \frac{20}{7}. \quad (2.29)$$

La profundidad de penetración x_d , llamada intervalo de Bethe, correspondiente al estado de difusión completa se encuentra integrando la ecuación 2.26. Si multiplicamos a x_d por ρ , la densidad del material, obtenemos una expresión llamada intervalo de masa de Bethe con la forma

$$\rho x_d = 4.24 \times 10^{-10} Z A [f(V_0) - f(V_d)], \quad (2.30)$$

donde

$$f(V) = \langle \text{Ei} \rangle \left[2 \ln \left(\frac{0.174V}{Z} \right) \right]. \quad (2.31)$$

La función $\langle \text{Ei} \rangle$ fue tabulada por Jahnke y Emde (1945). Para argumentos considerados mayores que la unidad es conveniente representarla como una serie semi-convergente de la forma

$$\langle \text{Ei} \rangle(y) = \left(\frac{e^y}{y} \right) \left(1 + \frac{1}{y} + \frac{2!}{y^2} + \dots \right). \quad (2.32)$$

El intervalo de Bethe es un parámetro muy importante en la dispersión de los electrones en un material, esto se debe a que la penetración y distribución de los electrones son proporcionales a este intervalo para un material dado en un amplio intervalo de energías del haz incidente.

De la ecuación 2.30, la razón de la profundidad de la difusión completa en el intervalo x_r está dado por

$$\frac{x_d}{x_r} = \frac{f(V_0) - f(V)}{f(V_0)} \quad (2.33)$$

y cuando expandemos a $f(V)$ utilizando las ecuaciones 2.31 y 2.32, esta obtiene la forma

$$\frac{x_d}{x_r} = 1 - \left(\frac{V_d}{V_0} \right)^2 \frac{\ln \left(\frac{0.174V_0}{Z} \right) \left(1 + \frac{1}{y_d} + \dots \right)}{\ln \left(\frac{0.174V_d}{Z} \right) \left(1 + \frac{1}{y_0} + \dots \right)}. \quad (2.34)$$

La razón de los logaritmos y de las series es, en general, muy cercana a la unidad, por lo que no habría mucho error si escribiéramos

$$\frac{x_d}{x_r} = 1 - \left(\frac{V_d}{V_0}\right)^2. \quad (2.35)$$

Las ecuaciones 2.29 y 2.34 dan la razón x_d/x_r en términos del número atómico. Para propósitos de aproximación, $V_0 - V_d$ debe considerarse muy pequeño comparado con el valor de V_0 . Entonces, las ecuaciones 2.29 y 2.34 se reducen a

$$\frac{x_d}{x_r} = \frac{40}{7Z}. \quad (2.36)$$

Si ahora suponemos que los electrones se mueven de igual forma en todas las direcciones desde la profundidad de difusión completa, de tal manera que todas sus trayectorias son iguales al intervalo total, su distribución se representa por una esfera, en la cual un sector cónico que se proyecta sobre la superficie de la muestra contiene a los electrones retrodispersados que se detectan (ver Fig. 2.12). Sólo los electrones contenidos en el ángulo sólido 2θ escapan de la muestra. La relación de este ángulo sólido con la esfera completa en la cual los electrones se difunden es

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^\theta 2\pi \sin\theta d\theta \quad (2.37)$$

donde

$$\cos\theta = \frac{x_d}{(x_r - x_d)} \quad (2.38)$$

Entonces, el coeficiente de electrones retrodispersados η se vuelve

$$\eta = \frac{1}{2} \left[\frac{1-2x_d}{x_r} \right] \quad (2.39)$$

sustituyendo la ecuación 2.36 en la ecuación 2.39 obtenemos

$$\eta = \frac{7Z - 80}{14Z - 80} \quad (2.40)$$

Aunque este resultado está sujeto a la aproximación realizada en la obtención de la ecuación 2.36, da valores de η que difieren un porcentaje muy bajo a aquellos valores obtenidos utilizando las ecuaciones 2.29 y 2.33, que son más precisas. Hay que notar que esta teoría predice un valor de $\eta = 0$ para materiales con números atómicos menores a 12, como se puede observar en la aproximación de la ecuación 2.40.

La figura 2.13, muestra las curvas obtenidas por estos dos modelos, comparándolas con los resultados experimentales.

Los trabajos más recientes sobre la teoría de la retrodispersión, tales como los realizados por Murata (1974) y Dapor (1990), han incorporado y extendido estos dos modelos. Existen teorías que tratan específicamente la retrodispersión en películas delgadas, materiales metálicos, algunos óxidos, etc. (Thornton, 1968).

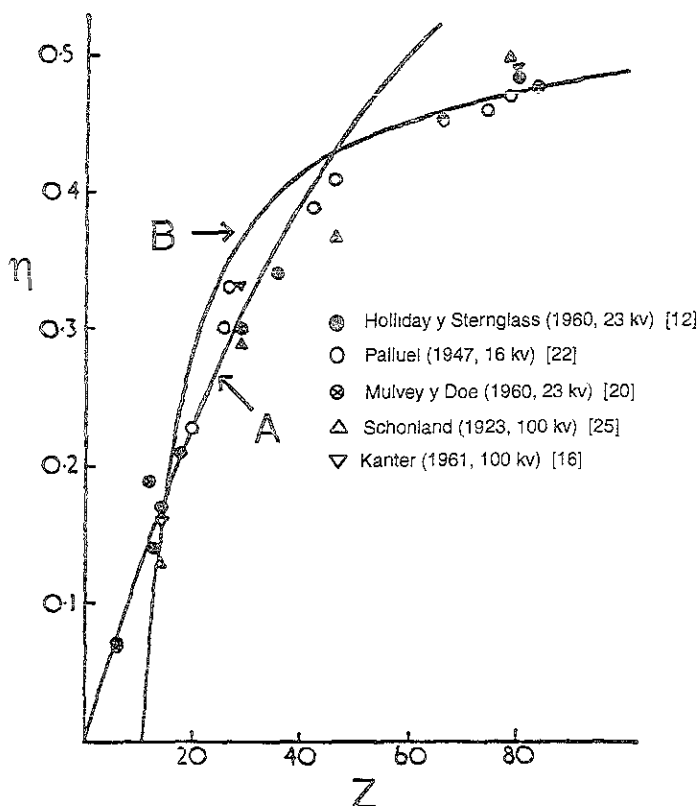


FIGURA 2.13: Comparación de resultados teóricos y experimentales del coeficiente de retrodispersión en función del número atómico. Curva A: teoría de colisiones elásticas (Everhart), curva B: teoría de difusión (Archard) y puntos experimentales (tomado de Archard, 1961).

Dependencia en el número atómico

El coeficiente de electrones retrodispersados, η , está definido como el número de electrones retrodispersados, n_{BS} , dividido por el número de electrones incidentes sobre la muestra, n_B , o alternativamente se pueden considerar las corrientes de los electrones como:

$$\eta = \frac{n_{BS}}{n_B} = \frac{i_{BS}}{i_B}. \quad (2.41)$$

El número de electrones retrodispersados producidos se incrementa con el aumento del número atómico de los elementos que componen la muestra (ver Fig. 2.14). Por esta razón un material que está compuesto por dos o más elementos diferentes, los cuales difieren mucho en sus números atómicos, producirán una imagen que muestre una diferencia de contraste de los elementos a pesar de tener una topografía uniforme. Los elementos que tienen un número atómico grande producirán más elec-

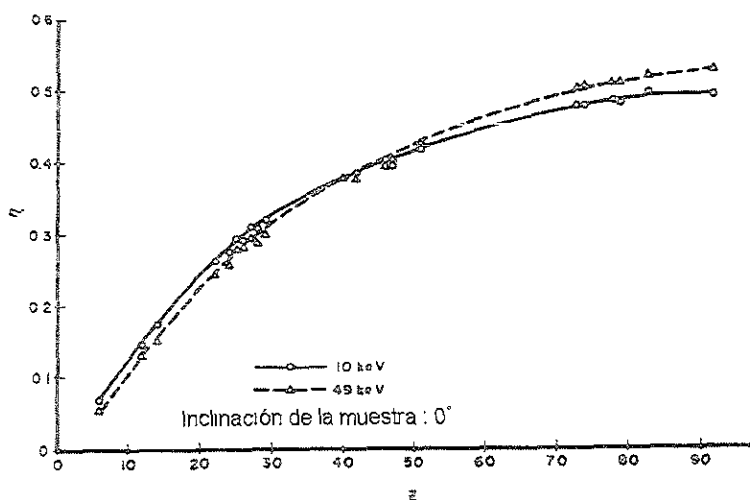


FIGURA 2.14: Variación del coeficiente de electrones retrodispersados en función del número atómico a energías de $E_0=10$ keV y $E_0=49$ keV. Datos obtenidos experimentalmente de Heinrich(1966).

trones retrodispersados, y por lo tanto aparecerán más brillantes en la imagen que sus elementos vecinos de menor número atómico.

Dependencia en la energía

Como el tamaño del volumen de interacción depende fuertemente del haz incidente, se esperaría que el coeficiente de electrones retrodispersados variara también de manera significativa con la energía. Sin embargo, las mediciones experimentales muestran que esto no sucede. Como se puede observar en la figura 2.14, se encuentra solamente una variación del 10% en el intervalo de energía de 10 a 49 keV. Cuando la energía del haz es alta, el incremento del camino libre medio en las dispersiones elásticas causa una mayor penetración en la muestra. La probabilidad de pérdida de energía es menor en este caso. La capacidad de un electrón de continuar viajando en un sólido y, por lo tanto, de tener la oportunidad de alcanzar la superficie y escapar, está relacionada con su energía. Para un haz con energía alta, los electrones a cualquier profundidad dada, retienen más energía que la que tendrían a energía incidente baja. Es por esto que los efectos de pérdida de energía están casi totalmente compensados y, por lo cual, el coeficiente de electrones retrodispersados tiene solamente una ligera dependencia con la energía.

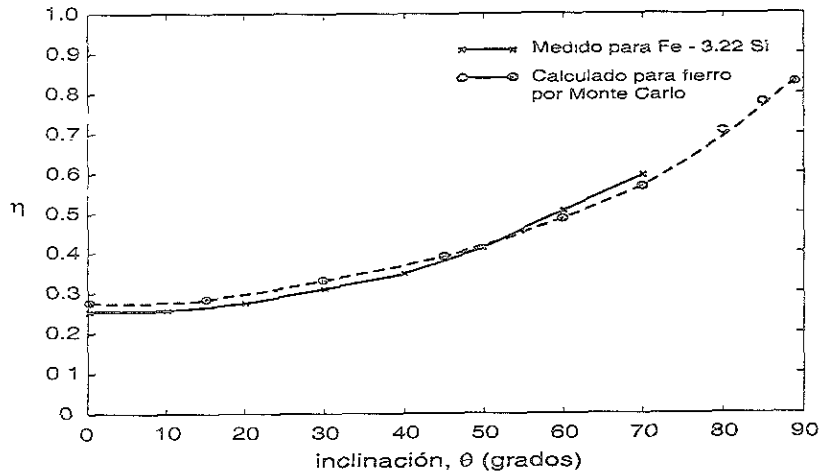


FIGURA 2.15: Coeficiente de electrones retrodispersados del hierro en función del ángulo de inclinación. La energía del haz es de 30 keV. Mediciones experimentales realizadas por Newbury *et al.* (1973).

Dependencia en el ángulo de inclinación

Si el ángulo θ de inclinación de la muestra se incrementa, el tamaño del volumen de interacción disminuye. Esto se debe a la tendencia de los electrones a dispersarse en la dirección en la que inciden, provocando que se propaguen cerca de la superficie. A causa de esto, aumenta la probabilidad de que sucedan eventos de retrodispersión. La figura 2.15, muestra una curva del coeficiente de electrones retrodispersados en función del ángulo de inclinación. En esta curva se observa como η se incrementa al ir aumentando el ángulo de inclinación de la muestra. Para estas mediciones se utilizó el detector Everhart-Thornley para detectar a los electrones retrodispersados. Este detector se mantuvo fijo entre 60° y 80° respecto al eje de la muestra.

Distribución angular

La distribución angular de las trayectorias de los electrones retrodispersados, tal como emergen de la superficie, se describe por una función coseno, donde el haz de electrones incide normalmente sobre la superficie, como se muestra en la figura 2.16:

$$\eta(\phi) = \eta' \cos \phi, \quad (2.42)$$

donde ϕ es el ángulo entre la normal de la superficie y la dirección de medición, y η' es el valor de η a lo largo de la normal de la superficie (Goldstein *et al.*, 1981). Esta función coseno es rotacionalmente simétrica sobre la normal de la superficie, por lo que la forma observada en la figura 2.16 puede encontrarse en cualquier plano que contenga a la normal. De la figura 2.16, se puede observar que para un haz normal a

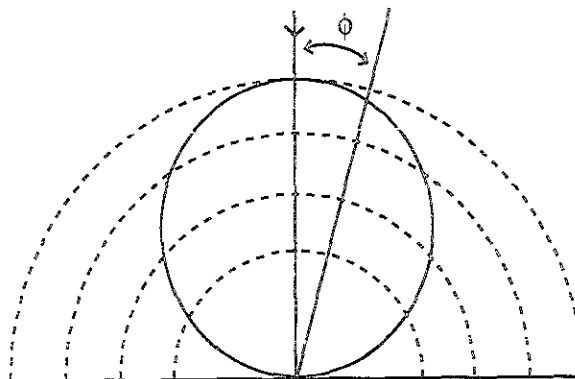


FIGURA 2.16: Distribución angular de los electrones retrodispersados relativa a la superficie normal, mostrando su dependencia con el coseno.

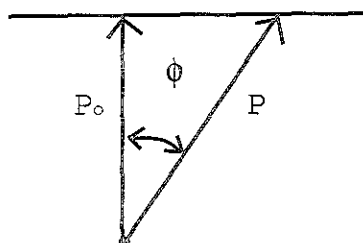


FIGURA 2.17: Origen de la distribución angular coseno que se muestra en la figura 2.16.

la superficie, se obtiene el número máximo de electrones retrodispersados que viajan de regreso en la dirección del haz incidente. Este número decrece a 0 conforme ϕ se incrementa a 90° . El origen de la distribución coseno puede entenderse con la ayuda de la figura 2.17. Consideremos el haz de electrones incidentes penetrando a una profundidad P_0 antes de colisionar a un ángulo grande o de sufrir múltiples colisiones que cambien su dirección. La trayectoria que este electrón debe viajar a través del sólido para alcanzar la superficie está relacionada con el ángulo ϕ por la ecuación

$$P = \frac{P_0}{\cos \phi}. \quad (2.43)$$

Debido a la dispersión inelástica, los electrones pierden energía a lo largo de este camino. La probabilidad de que un electrón escape de la muestra, decrece conforme su energía disminuye. Por lo tanto, mientras más trayectoria recorra el electrón, menos probabilidad de escapar tendrá.

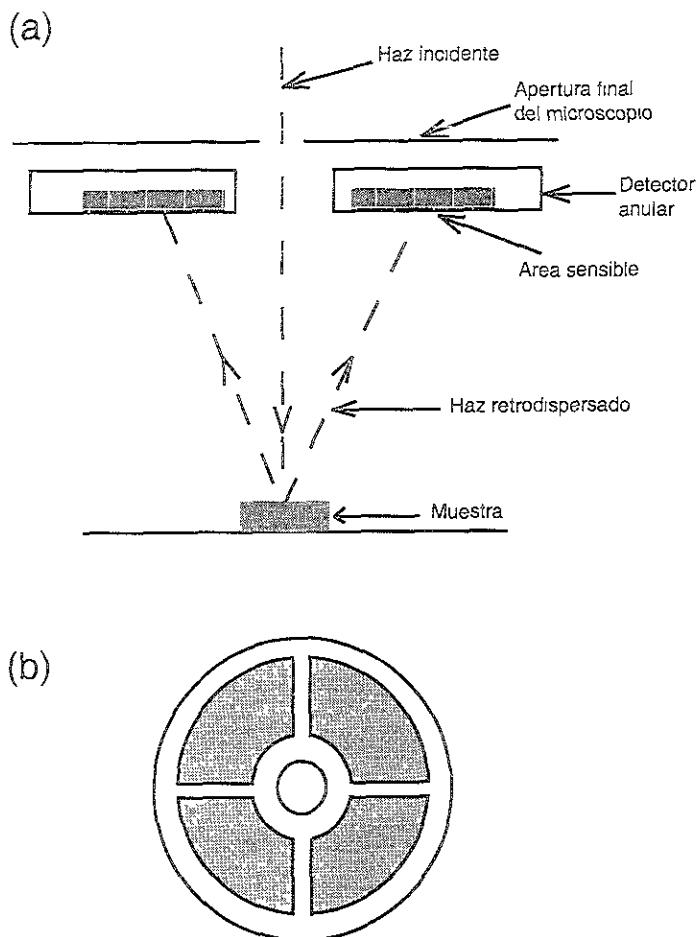


FIGURA 2.18: Esquema de un detector de electrones retrodispersados de estado sólido. (a) vista lateral donde se muestra su colocación dentro de la cámara del microscopio y (b) vista frontal del detector.

2.4 El detector de electrones retrodispersados de estado sólido

Existen muchos tipos de detectores de electrones retrodispersados, pero los más comúnmente usados son: los que utilizan un centellador y un fotomultiplicador (con estructura análoga al de electrones secundarios) y el utilizado en este trabajo, el detector de estado sólido. Estos detectores difieren en el ángulo de colección, en la respuesta a los electrones con diferentes energías y en la uniformidad de la eficiencia de la detección en la superficie del detector. Además, pueden estar situados en forma diferente en relación al haz incidente y a la muestra.

La eficiencia en la detección de los electrones retrodispersados en un SEM, se incrementa cuando se coloca el detector lo más cerca posible del haz de electrones incidentes y se subtiende el ángulo sólido lo máximo posible. Para este propósito, el detector de estado sólido con forma anular es muy efectivo, ya que el área sensible del

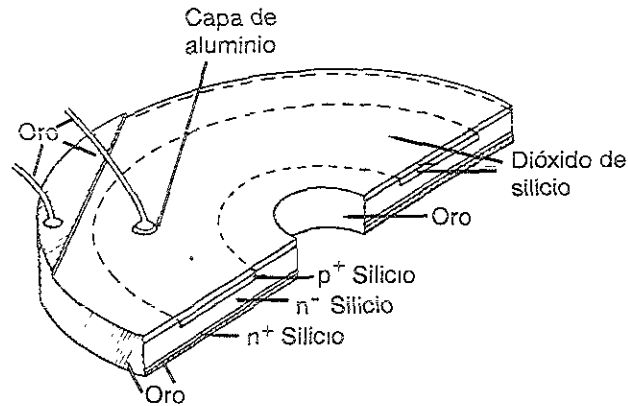


FIGURA 2.19: Estructura de un detector de electrones retrodispersados.

detector rodea el agujero central por donde pasa el haz incidente. Otra característica importante de este tipo de detector, es que puede ser muy delgado. Esto permite instalarlo en cualquier modelo de microscopio y facilita la maniobrabilidad de la muestra dentro de la cámara. El detector se coloca, comúnmente, cerca de la apertura final del SEM, como se muestra en la figura 2.18. El detector es una junta $p-n$ de forma anular hecho a partir de una oblea de silicio (ver Fig. 2.19). La superficie sensible está cubierta con una capa delgada de dióxido de silicio que lo cubre contra los daños físicos. La primer capa anular de iones p^+ y el último contacto n^+ de la junta $p-n$, fueron hechos por medio de implantación de iones. Una capa de oro que cubre la superficie y los bordes del detector sirve de contacto. Los contactos frontales están hechos mediante agujeros en la cubierta de dióxido y alambres muy delgados de oro unen estos contactos con el resto de la montura (Stephen *et al.*, 1975).

Cuando los electrones llegan al detector, se producen pares electrón-agujero que se difunden hasta llegar a la cubierta de oro. Las corrientes que se producen son convertidas y amplificadas a señales que después se traducen en intensidades de contraste en la pantalla. La forma anular del detector permite una sensibilidad geométrica máxima y detecta de manera isotrópica. Existen detectores de estado sólido donde el anillo se divide en cuatro cuadrantes, como se muestra en la figura 2.18 (b). Cada cuadrante puede ser utilizado de forma independiente o simultánea con los demás, permitiendo diferentes modos de imagen como son la composicional y la topográfica, las cuales se describen posteriormente.

2.4.1 Imágenes mediante electrones retrodispersados (BSE)

La existencia de los detectores de electrones retrodispersados (Backscattered Electron Detector, BSD, por sus siglas en inglés) utilizados en un SEM tiene ya muchos años.

El primer detector de electrones retrodispersados fue el mismo detector Everhart-Thornley de electrones secundarios. Para esto fue necesario aplicar un voltaje negativo y mayor a 50 eV a la jaula de Faraday del detector, que es la encargada de atraer los electrones, para que sólo permita el paso a los electrones retrodispersados y rechace a los electrones secundarios. Esta forma de detección no resultó del todo efectiva debido a que la posición del detector no era la óptima para recolectar los electrones retrodispersados y formar una buena imagen. Para solucionar este problema, se desarrollaron varios estilos diferentes de detectores colocados en uno o ambos lados de la pieza polar del microscopio. Entre los modelos más sobresalientes se encuentran el detector constituido por un fotomultiplicador y un centellador y el detector de estado sólido. La ventaja de estos detectores es la de encontrarse por encima y muy cerca de la muestra, que es el área donde se encuentran la mayoría de los electrones retrodispersados detectables.

En la actualidad, el uso del detector de electrones retrodispersados se ha limitado, principalmente, a las áreas de la geología y la biología, dejando rezagada el área de la ciencia de materiales. Las imágenes que se producen muestran detalles en la composición y la topografía de la muestra en estudio. Estas imágenes o mapas composicionales son utilizados, frecuentemente, antes de realizar diversos análisis como lo son: la espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS), dispersión por longitud de onda (WDX), la espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS), la espectroscopía de electrones Auger (AES) y otras técnicas analíticas. Como los electrones pueden dispersarse de regiones muy por debajo de la superficie de la muestra, se revela información tal como el núcleo de células biológicas o bien la superficie debajo de una delgada capa en dispositivos semiconductores. La resolución para los electrones retrodispersados es considerablemente menor a la de los electrones secundarios debido a que la región de donde provienen los electrones retrodispersados es mayor y más profunda, como ya se mencionó anteriormente.

En un SEM, las muestras aislantes se pueden analizar con electrones secundarios sólo si han sido recubiertas con una capa delgada, eléctricamente conductora. Si no se toma esta medida, al irradiar la muestra con el haz de electrones incidentes causará que la superficie de la muestra se cargue. Los electrones secundarios se desvían a causa del campo electrostático producido por esta carga provocando que la imagen formada se degrade. Sin embargo, como la energía de los electrones retrodispersados es muy alta (hasta varias decenas de keV en comparación con unos pocos eV), no pueden desviarse mucho y la imagen que producen no sufre una degradación muy notable. Se ha encontrado que utilizando este método se pueden obtener detalles topográficos con una resolución muy similar a la de los electrones secundarios (Stephen *et al.*, 1975). En la figura 2.20 (a), podemos observar una partícula cargada produciendo una zona oscura sobre una película de nitruro de berilio analizada mediante electrones

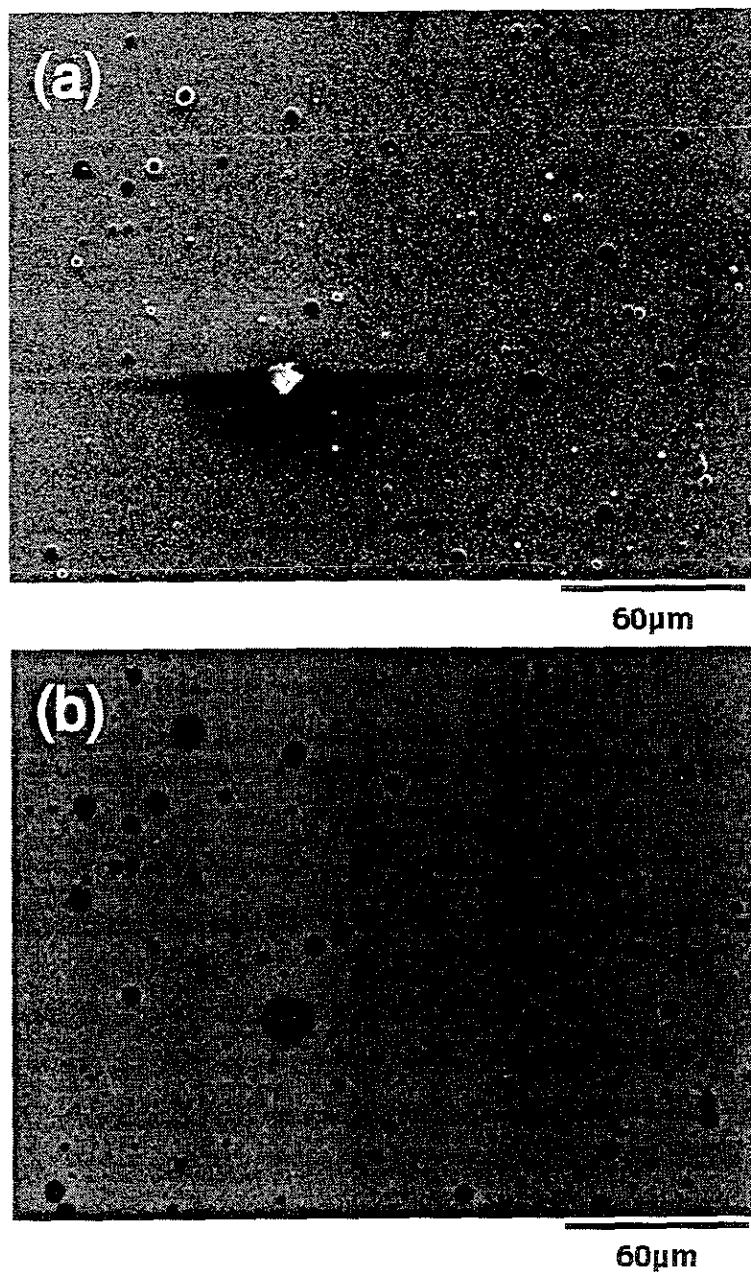


FIGURA 2.20: Micrografía de una película delgada de N_7Be_x formada por (a) electrones secundarios y (b) electrones retrodispersados.

secundarios utilizando una energía de 30 keV. En la figura 2.20 (b) se muestra una micrografía de electrones retrodispersados donde no se observa ninguna alteración en la imagen debida a la carga de la partícula.

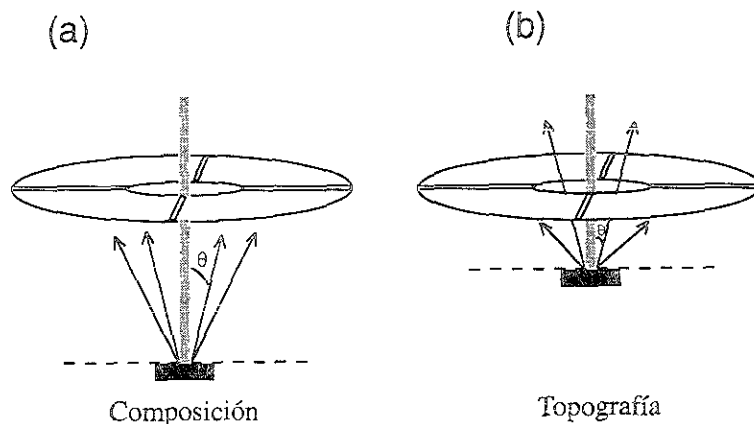


FIGURA 2.21: Obtención de las señales de topografía y composición variando la distancia de trabajo.

2.4.2 Imágenes de topografía y composición con BSE

Las posiciones de la muestra, lentes y detectores son importantes en la formación de la imagen. Ya que los electrones retrodispersados viajan en línea recta desde el punto de impacto del haz incidente sobre la muestra, es intuitivo pensar que mientras más lejos esté la muestra del detector, menor será la señal colectada. De hecho, a grandes distancias de trabajo, la fuerza de la señal será proporcional al inverso del cuadrado de la distancia de la muestra al detector. Sin embargo, a cortas distancias de trabajo, la fuerza de la señal disminuirá debido a la presencia del agujero central en el detector. En vez de encontrar la distancia óptima de la muestra al detector para obtener una señal máxima, es mejor tener en cuenta qué es lo que se desea, información composicional o topográfica. Para la información composicional se debe escoger una distancia de trabajo ligeramente grande (Fig. 2.21 (a)). Esto colectará con una mayor preferencia los electrones con ángulo de reflexión grande, los cuales contendrán la menor información topográfica exhibiendo también mayor sensibilidad a la variación del número atómico. De manera inversa, si se desea enfatizar la información topográfica, debe seleccionarse una distancia corta de la muestra al detector (Fig. 2.21 (b)), la cual permitirá a los electrones dispersarse a ángulos pequeños y escapar a través del agujero central del detector, capturándose con mayor preferencia aquellos electrones que interactúan más fuertemente con la topografía de la superficie de la muestra.

El contraste en las imágenes de electrones retrodispersados depende fuertemente del número atómico promedio de la muestra. Una imagen de BSE, normalmente, es de composición. Aquí, los cambios de contraste son los que nos indican en forma directa la presencia de los diferentes elementos que componen la muestra (ver Fig. 2.22 (a)). Las regiones con número atómico promedio alto aparecerán más brillantes

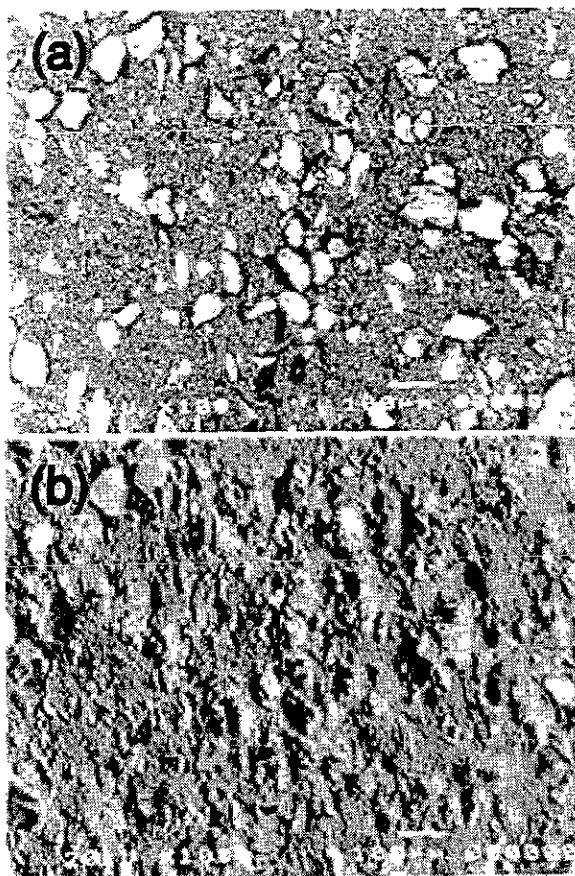


FIGURA 2.22: Micrografías de una muestra compuesta de arena y trozos de plástico. (a) Imagen de composición y (b) imagen de topografía. Ambas imágenes formadas por electrones retrodispersados.

en la imagen que las regiones con número atómico promedio bajo. Por el contrario, los elementos con números atómicos muy distantes tendrán mucho contraste entre sí. El detector de electrones retrodispersados puede, también, formar imágenes de topografía (ver Fig. 2.22 (b)).

La figura 2.23 ilustra dos secciones transversales de muestras típicas. La primera muestra es una superficie pulida compuesta de tres diferentes elementos. La otra muestra tiene un valle y una loma en su superficie pero su composición es homogénea. Es claro que cada fracción de electrones retrodispersados, detectados por los detectores A y B, serán sustancialmente iguales cuando se irradie una superficie pulida con un haz de electrones de forma perpendicular. Esto sucede a pesar de las diferencias en la composición de la muestra. Las señales de estos dos detectores varían de la misma forma de acuerdo a las variaciones de la composición. Sin embargo, cuando la muestra es químicamente homogénea pero no está pulida, los electrones retrodispersados no se reflejan simétricamente respecto al eje del haz incidente. Como consecuencia,

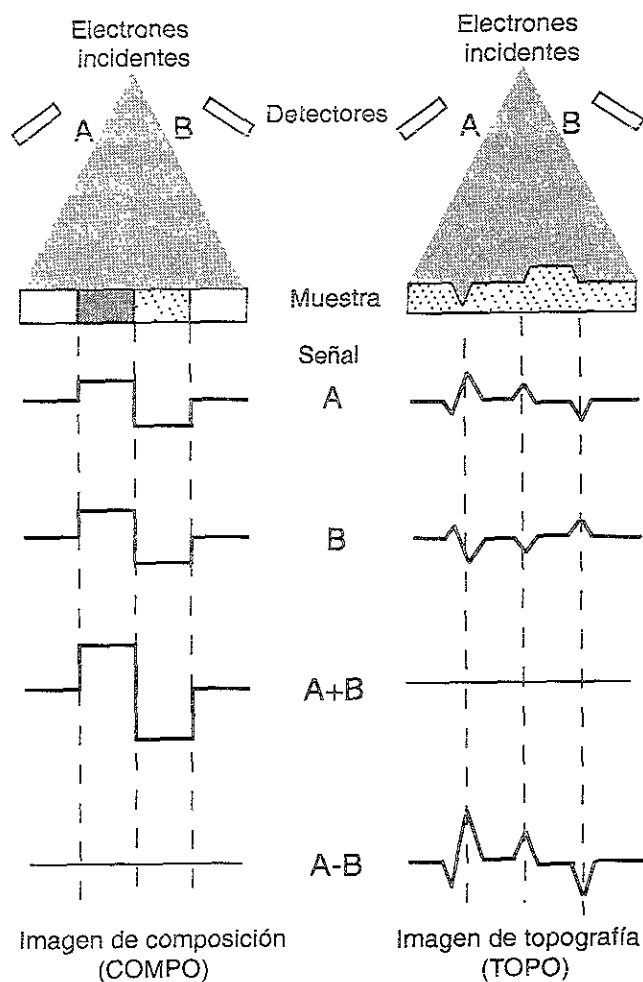


FIGURA 2.23: Esquema de la suma y resta de señales de un detector de electrones retrodispersados en la formación de las imágenes de composición y topografía.

las fracciones de electrones retrodispersados son diferentes para cada detector y las señales de salida de los detectores A y B variarán con la fase invertida. La suma de las señales de salida de los detectores A y B, indican la composición química y minimizan los efectos que produce la superficie. Pero la diferencia de estas señales de salida muestra la topografía de la superficie, minimizando el efecto de la composición química (Kimoto y Hashimoto, 1966).

2.5 Rayos X característicos

Los rayos X característicos se producen en las dispersiones inelásticas que sufren los electrones incidentes cuando golpean la muestra. Cuando el haz de electrones incidentes interacciona con un electrón de una capa interna de uno de los átomos

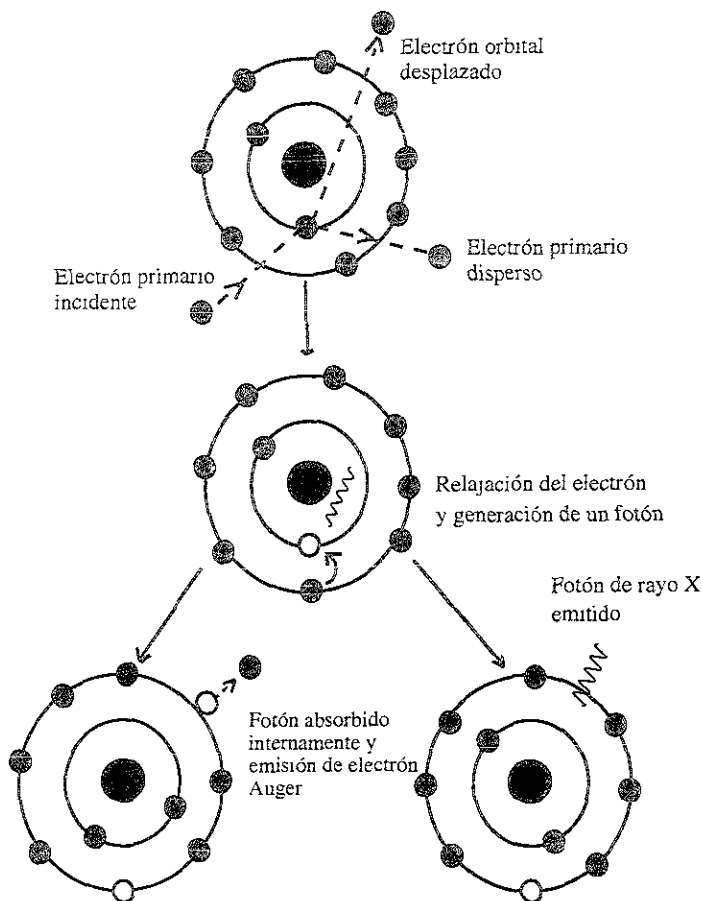


FIGURA 2.24: Producción de rayos X.

de la muestra, provoca la expulsión de un electrón ligado, dejando una vacancia y excitando al átomo (ver Fig. 2.24). Durante la desexcitación, un electrón de las capas externas se transfiere a la vacancia. Como el electrón cambió de una capa de mayor energía a una capa de menor energía, la energía desprendida por el átomo se manifiesta como un fotón de rayos X, o bien en la expulsión de un electrón Auger. Como la energía del rayo X emitido está relacionada con la diferencia de energía de los niveles del átomo que intervienen, se les denominan rayos X característicos. Cuando se crea una vacancia en una capa interna por ionización, la transición de un electrón para llenar la vacancia puede ocurrir de capas más externas. En el diagrama de la figura 2.25, se observa que después de que ocurre una ionización en la capa o nivel K, puede ocurrir una transición para llenar el lugar vacío ya sea de la capa L o de la M. Como estas capas están a diferentes energías, los rayos X que se producen tienen energías diferentes y, por lo tanto, se llaman diferentes. Entonces, un rayo X de tipo K_{α} se produce de una transición L y uno de tipo K_{β} , de una transición de la capa M. Como estas capas están divididas en subcapas de diferentes energías, los rayos X K_{α} se dividen en $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$, etc.

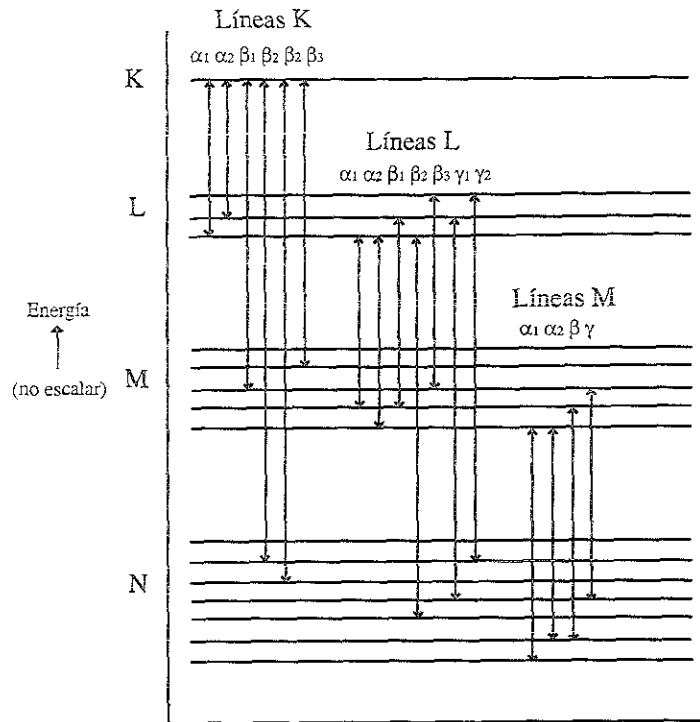


FIGURA 2.25: Algunas de las transiciones más comunes entre las capas K, L, M y N de un átomo, las cuales producen las líneas de rayos X indicadas.

2.6 Rayos X continuos (*Bremsstrahlung*)

Los rayos X continuos representan el fondo, en el cual se encuentran los picos de rayos X característicos y se producen cuando el haz de electrones incidente o los electrones retrodispersados interactúan con el campo eléctrico del núcleo de los átomos de la muestra. Cuando un electrón incidente interactúa con el núcleo, pierde energía, la cual se transforma en un rayo X continuo. Como el electrón incidente puede dar cualquier cantidad de energía en la interacción, la distribución de energía de los rayos X producidos es continua y no característica del número atómico de los átomos de la muestra. La energía de los rayos X continuos refleja solamente qué tanto se acerca el electrón incidente al núcleo de los átomos de la muestra. Entre más se aproxime el electrón al núcleo, más fuerte será su interacción con el campo eléctrico. Mientras más energía pierda el electrón, más energético será el fotón de rayos X emitido.

La mayoría de los espectros de rayos X adquiridos muestran una disminución significativa de los rayos X continuos a bajas energías (ver Fig. 2.26). Esto sucede a causa del proceso de detección. Muchos de los detectores de rayos X utilizados en los microscopios electrónicos tienen el elemento sensible del detector separado de la muestra por una ventana hecha de un polímero muy delgado o berilio. El material

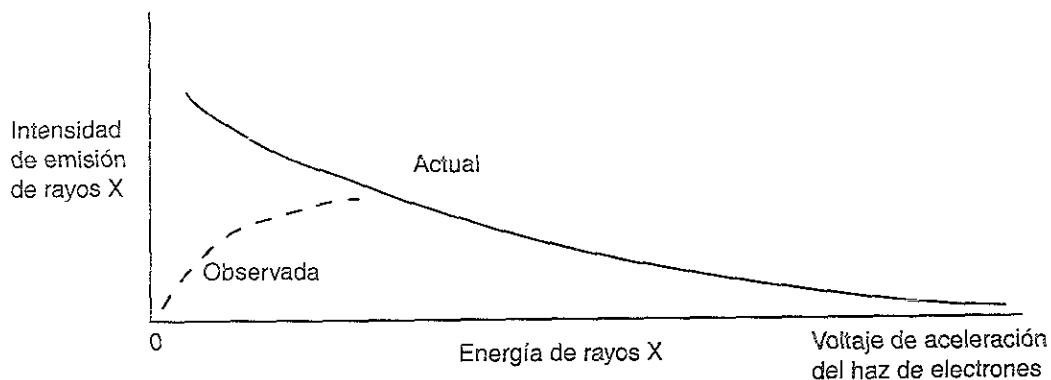


FIGURA 2.26: Gráfica de la intensidad de radiación continua en función de la energía de rayos X. La caída en los rayos X observados a bajas energías, se debe a la absorción de los rayos X de baja energía por la ventana entre el detector y la muestra.

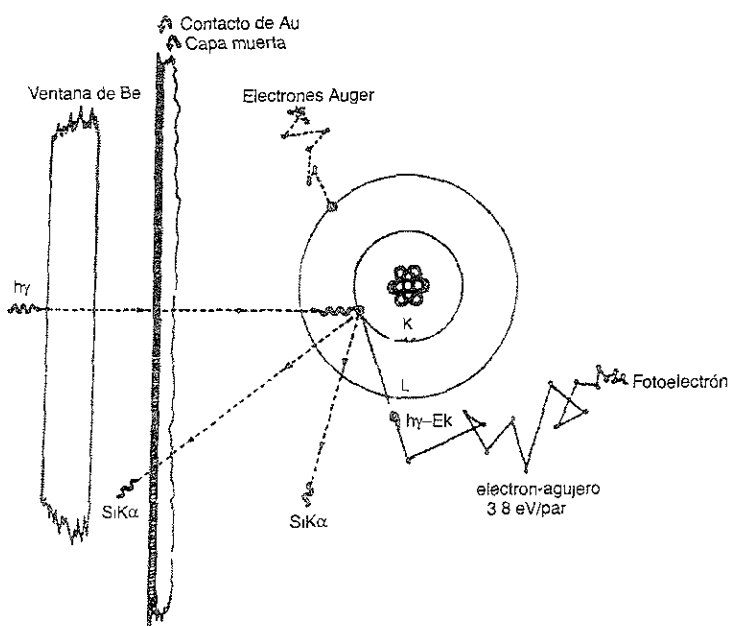


FIGURA 2.27: Proceso de detección de rayos X en un detector de Si(Li).

con que está hecha la ventana absorbe los rayos X continuos de bajas energías, por lo cual están ausentes en el espectro.

2.7 Espectroscopía por dispersión de energía (EDS)

Para comprender cómo trabaja un espectrómetro de dispersión de energía, se necesita tomar en cuenta que los pulsos de voltaje producidos por el detector son, en promedio,

proporcionales en tamaño a la energía de los fotones de rayos X detectados. El proceso básico de detección, para el cual esta conversión de energía del fotón es proporcional a una señal eléctrica, se ilustra en la figura 2.27. El cristal de Si con impurezas de Li (Si(Li)) tiene una estructura de bandas, en la cual los estados de la banda de conducción están vacíos, mientras los estados de la banda de valencia permanecen llenos. Cuando se captura un fotón, los electrones se mueven a la banda de conducción, dejando agujeros en la banda de valencia. Bajo una diferencia de potencial aplicada, estos agujeros y electrones son colectados en los electrodos sobre la cara del cristal de Si(Li). El fotón de rayos X incidente se absorbe primero por un átomo de silicio y entonces se emite un electrón. Este fotoelectrón crea pares electrón-agujero conforme viaja en el detector de silicio, dispersándose inelásticamente. El átomo de silicio se encuentra en una condición energética debido a la energía requerida para expulsar el fotoelectrón. Esta energía se utiliza posteriormente para producir un rayo X de silicio o un electrón Auger. El electrón Auger se dispersa inelásticamente y produce pares electrón-agujero. El rayo X de silicio puede ser reabsorbido, lo cual inicia el proceso otra vez, o bien, es dispersado inelásticamente. Así, una secuencia de eventos se lleva a cabo permitiendo que toda la energía del fotón original se deposite en el detector, a menos que escape la radiación generada durante la secuencia. El número ideal de cargas creadas por partícula incidente con energía E (eV) está dado por

$$n = \frac{E}{\epsilon}, \quad (2.44)$$

donde $\epsilon = 3.8$ eV para el silicio. Por ejemplo, si el detector captura un fotón con una energía de 5 keV, de la ecuación anterior se tiene que el número total de electrones generados en el cristal de silicio y llevados hasta los electrodos es de aproximadamente 1300. Esto representa una carga de 2×10^{-16} Coulomb, lo cual es muy pequeña. La electrónica correspondiente se encarga de amplificar esta señal 10^{10} veces. Como la señal que se colecta es muy pequeña es esencial reducir el ruido y, para eso, es necesario enfriar el cristal del detector. La cámara donde se encuentra el detector está diseñada para no dejar pasar aquellos fotones que no sean de rayos X, los cuales producirían pares electrón-agujero no deseados. Esta cámara está sellada y al vacío, para prevenir contaminación y para mantener la baja temperatura que ayuda a disminuir el ruido. Una vez amplificada la señal, ésta se envía a un analizador de multicanales (Multichannel Analyzer, MCA), donde los pulsos son ordenados por voltaje. La distribución de voltajes se despliega finalmente en un tubo de rayos catódicos (CRT). La figura 2.28 muestra un sencillo esquema de este proceso .

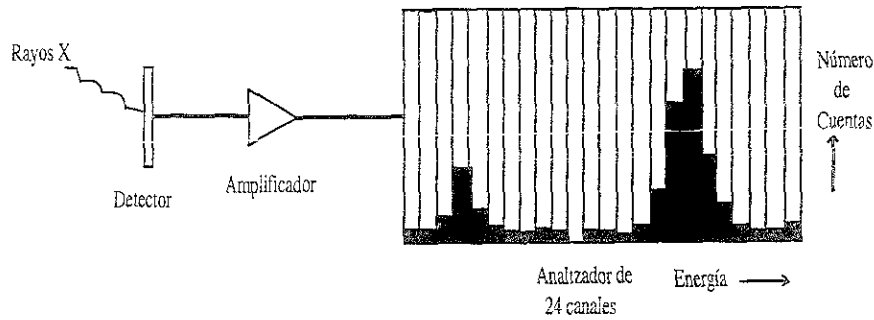


FIGURA 2.28: Esquema simplificado de un análisis por dispersión de energía.

2.7.1 Análisis cualitativo por rayos X

En el análisis cualitativo se identifican los elementos presentes en la muestra. Este análisis se basa en la ley de Moseley:

$$E = C_1(Z - C_2), \quad (2.45)$$

donde E es la energía de la línea de emisión de una serie de rayos X, Z es el número atómico del elemento y C_1, C_2 tienen valor constante (Lee, 1993). Dado que C_1 y C_2 son constantes, esta ley afirma que la energía de rayos X es proporcional al número atómico. La ley de Moseley permite determinar el número atómico de los elementos presentes en la muestra si se conoce la energía de los rayos X sean, K, L o M. El determinar la energía de los rayos X envuelve básicamente la identificación de los picos de rayos X presentes en el espectro. La energía de una serie de rayos X (K, L o M) se incrementa progresivamente conforme se aumenta el número atómico de los elementos presentes. La identificación de la energía de los picos y, por consecuencia, de los elementos presentes se realiza, en la mayoría de los casos, con la ayuda de una computadora de la unidad de microanálisis.

2.7.2 Análisis cuantitativo por rayos X

El análisis cuantitativo, como su nombre lo indica, determina la cantidad presente de un elemento dado en la muestra en estudio. Los resultados que se obtienen se expresan como el porcentaje de cada elemento en la concentración total de la muestra. El microanálisis cuantitativo involucra tres pasos básicos: 1) adquisición de un espectro de rayos X de una muestra o estándar desconocidos bajo condiciones de operación controladas, 2) procesamiento del espectro de rayos X para identificar los picos que están presentes y modelar y eliminar el ruido de fondo y 3) analizar el espectro de rayos X extrayendo las intensidades pico y utilizar una rutina de un programa de análisis cuantitativo para calcular la concentración de los elementos en la muestra.

Es posible desarrollar análisis cuantitativo en el microscopio electrónico en regiones de muestras en bulto de aproximadamente $1 \mu\text{m}^3$ utilizando la técnica no destructiva de rayos X. Para el análisis de diversas muestras se utiliza, comúnmente, la técnica de ZAF, o sea, factores de corrección para el número atómico, absorción y fluorescencia. Con esta técnica es posible utilizar estándares de elementos puros y aleaciones. Las superficies tanto de la muestra como del estándar deben prepararse y analizarse bajo las mismas condiciones de operación. La precisión del análisis depende en gran medida de los estándares utilizados y de las condiciones de operación (corriente, voltaje de operación, línea de rayos X, etc.) que se elijan.

La Técnica ZAF

Generalmente, en un análisis cuantitativo lo que se mide es la razón relativa de las intensidades de rayos X entre los elementos de interés en la muestra y en el estándar. Se conoce como k_i a la razón de la intensidad de rayos X relativa medida,

$$k_i = \frac{I_i}{I_{(i)}}, \quad (2.46)$$

donde I_i e $I_{(i)}$ son las intensidades medidas para la muestra y el estándar respectivamente. Cuando se conocen los valores de k_i en forma experimental, éstos deben corregirse de varios efectos como: 1) diferencias entre la muestra y el estándar en la dispersión y retardo de los electrones, es decir, el efecto del número atómico Z_i , 2) la absorción de rayos X dentro de la muestra, A_i , y 3) efectos de la fluorescencia, F_i . La forma común de la ecuación de corrección es

$$C_i = (ZAF)_i k_i, \quad (2.47)$$

donde C_i es la concentración en peso del elemento de interés.

El factor de número atómico, Z_i

El efecto del número atómico proviene de dos fenómenos: electrones retrodispersados y electrones frenados, donde ambos dependen del número atómico de la muestra. En muestras con número atómico grande se genera una mayor cantidad de rayos X, esto debido a que se producen más colisiones entre los electrones incidentes y los átomos de la muestra (Fig. 2.29).

La fórmula más precisa para el cálculo del factor Z para un elemento i fue dada por Duncumb y Reed (1968):

$$Z_i = \left(\frac{R_i}{R_i^*} \right) \left(\frac{S_i^*}{S_i} \right), \quad (2.48)$$

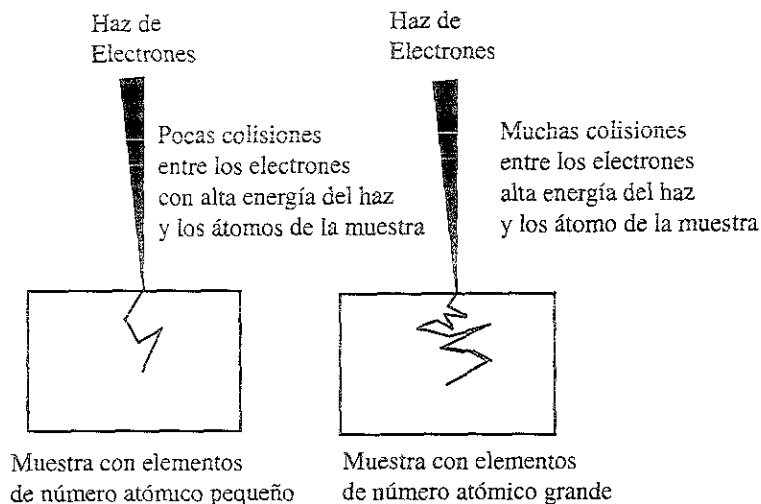


FIGURA 2.29: Muchas colisiones ocurren entre los electrones de alta energía y los átomos de la muestra la cual contiene elementos de número atómico grande.

donde R_i y R_i^* son los factores de corrección de dispersión del elemento i para el estándar y la muestra, respectivamente, donde

$$R_i = \frac{\# \text{ total de fotones generados actualmente en la muestra}}{\# \text{ total de fotones generados si no hubiera retrodispersión}}, \quad (2.49)$$

S_i y S_i^* es la potencia de frenado para el estándar y la muestra dada (Bethe, 1930):

$$S_i = (const) \frac{Z}{A} \frac{1}{E} \ln \left(\frac{C_1 E}{J} \right), \quad (2.50)$$

donde C_1 es una constante y J es el potencial de ionización medio (Heinrich y Yakowitz, 1970).

El factor de absorción, A_i

Algunos de los rayos X generados por el haz de electrones son absorbidos cuando interaccionan con los átomos de diferentes elementos en la muestra, impidiendo que salgan de ésta y sean detectados. La cantidad de rayos X absorbidos se determina en gran medida de acuerdo al voltaje de aceleración del haz de electrones y la densidad de la muestra. Esto determina la forma y el tamaño del volumen donde se generan los rayos X. La absorción de los rayos X es pequeña cuando se utiliza un voltaje de aceleración bajo y la muestra contiene elementos de número atómico pequeño. Bajo estas condiciones, el volumen donde se generan los rayos X es pequeño, y la baja densidad de la muestra permite que la mayoría de los rayos X escapen de la superficie. Las muestras que contienen elementos de número atómico grande y además se utiliza

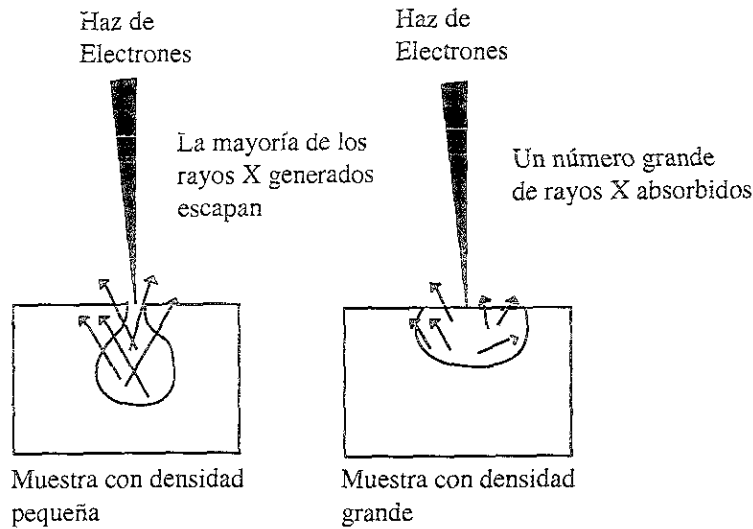


FIGURA 2.30: La mayoría de los rayos X escapan si la muestra es de baja densidad.

un haz acelerado con un voltaje alto, tienen por consecuencia una mayor absorción de rayos X (ver Fig. 2.30).

En la ausencia de absorción, el flujo total de rayos X generados y detectados en el espectrómetro sería

$$I = \int_0^{\infty} \phi(\rho z) d(\rho z), \quad (2.51)$$

donde $\phi(\rho z)$ se define como la distribución de la producción de rayos X característicos con la profundidad. Como la absorción ocurre, entonces el flujo de rayos X generados queda determinado como

$$I' = \int_0^{\infty} \phi(\rho z) \exp \left\{ - \left[\left(\frac{\mu}{\rho} \right) (\rho z) \csc \Psi \right] \right\} d(\rho z), \quad (2.52)$$

donde $\frac{\mu}{\rho}$ es el coeficiente de atenuación de masa de rayos X de la muestra para la línea característica de interés, $(\rho z) \csc \Psi$ es la longitud de la trayectoria y Ψ es el ángulo entre los rayos X y la superficie de la muestra (Castaing, 1951).

Si definimos a χ como $\chi = \left(\frac{\mu}{\rho} \right) \csc \Psi$, Philibert (1963) designó a I como $F(0)$ donde χ era cero, y designó a I' como $F(\chi)$. A la razón $\frac{F(0)}{F(\chi)}$ la llamó $f(\chi)$, lo que es equivalente a $\frac{I'}{I}$. El término $f(\chi)$ es la absorción de la muestra estándar según Philibert. Entonces, el factor A para un elemento i de un compuesto en la muestra se definió como

$$A_i = \frac{f(\chi)_{\text{estándar}}}{f(\chi)_{\text{muestra}}}. \quad (2.53)$$

TABLA 2.1: Absorción del Al K_α en una aleación binaria de Al y Mg.

	Al	Mg
$\frac{\mu}{\rho} Al K_\alpha (\text{cm}^2/\text{g})$	385.7	4376.5
A	26.98	24.305
Z	13	12
$E_c(\text{KV})$	1.56	1.303

La tabla 2.1 ilustra las correcciones de absorción necesarias para Al K_α en una aleación con Mg al 10% en peso.

El factor de corrección de la fluorescencia característica, F_i

La fluorescencia se produce cuando los fotones de rayos X con alta energía que se generan en un átomo, chocan con otro átomo produciendo fotones de rayos X de energía menor. En otras palabras, si la energía E de un pico característico de rayos X de un elemento j en una muestra, es mayor que la energía E_c del elemento i , entonces se produce fluorescencia secundaria. Como los rayos X de la fluorescencia producida se suman a la intensidad de los rayos X del elemento i , se puede utilizar la siguiente ecuación para el factor de corrección F_i

$$F_i = \frac{\left(1 + \sum_j \frac{I_{ij}^f}{I_i}\right)}{\left(1 + \sum_j \frac{I_{ij}^f}{I_i}\right)^*}. \quad (2.54)$$

El factor $\frac{I_{ij}^f}{I_i}$ relaciona la intensidad de radiación del elemento i producida por la fluorescencia del elemento j , I_{ij}^f , con la intensidad de radiación generada por los electrones en el elemento i , I_i .

Estas correcciones se realizan automáticamente por medio de una computadora y un programa apropiado, en conjunto con el microscopio electrónico de barrido.

2.8 Equipo utilizado en el desarrollo del trabajo

Esta sección da una breve descripción de los equipos utilizados en la realización de este trabajo.

Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El microscopio electrónico utilizado en el desarrollo de este trabajo es del tipo JEOL JSM-5300. La figura 2.31 muestra una imagen del microscopio. Además, se

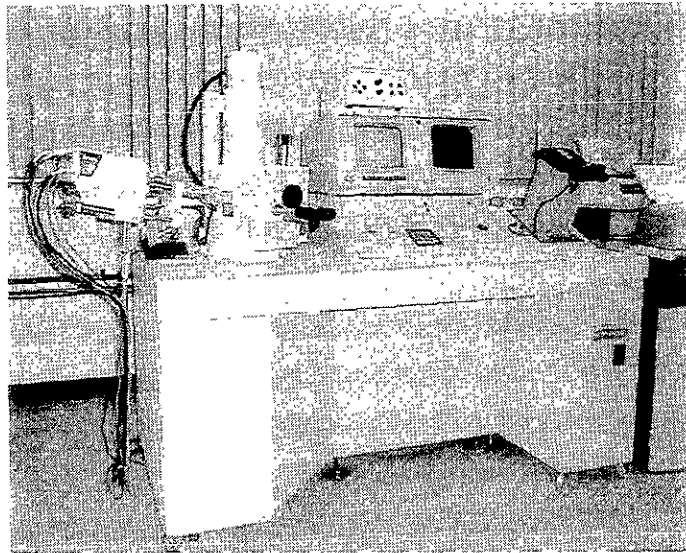


FIGURA 2.31: Microscopio electrónico de barrido JEOL 5300.

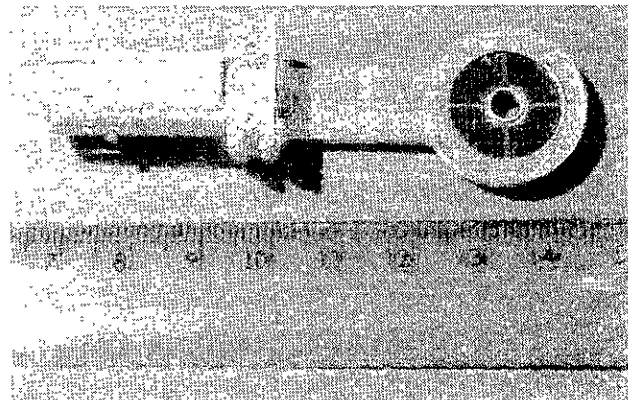


FIGURA 2.32: Detector de electrones retrodispersados de estado sólido.

utilizó una computadora APPLE POWER PC para la adquisición de las imágenes tanto para electrones secundarios como retrodispersados.

Detector de electrones retrodispersados

El detector de electrones retrodispersados utilizado en este trabajo es del modelo SYSTEM 47 de GW Electronics. Este es un detector de estado sólido que cuenta con cuatro cuadrantes manejados automáticamente mediante electrónica con reducción de ruido automatizado (ver Fig. 2.32). Para el manejo de los cuadrantes del detector, se utiliza un preamplificador de cuatro canales que permite utilizar de manera independiente o simultánea cada cuadrante. Es decir, a cada cuadrante se le puede indicar que sume o reste su señal con las señales de los otros tres, o bien que no

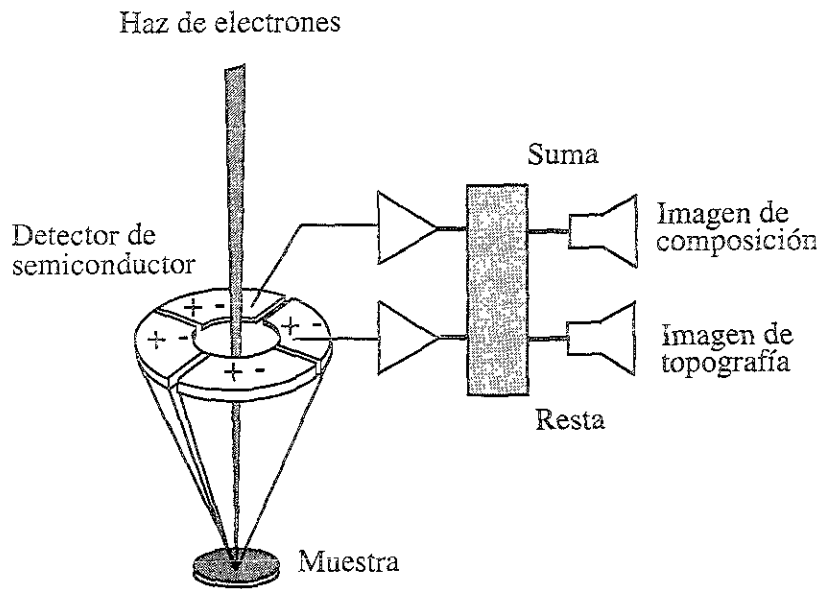


FIGURA 2.33: Esquema de un detector de electrones retrodispersados.

aporte ninguna señal (ver Fig. 2.33). Esto le permite al usuario enfatizar la información composicional cuando todos los cuadrantes se suman y la topográfica al restar las señales de los lados opuestos del detector. El detector está sujeto a una montura retráctil que facilita su manejo en la cámara del microscopio (ver figuras 2.34 y 2.35).

La sensibilidad que este detector posee es de 0.1 de unidad de número atómico, como se mostrará mas adelante. Es decir, posee la capacidad de dar diferente contraste a las fases donde la diferencia de los números atómicos promedio de los compuestos contenidos sea de 0.1, para un número atómico promedio de 30. La electrónica permite el ajuste de brillo y contraste. Además, es posible seleccionar los cuadrantes del detector que se desee aporten señal. La figura 2.36 muestra la caja de controles del detector.

Detector de rayos X

El detector de rayos X utilizado en la realización de los análisis mediante la espectroscopía por dispersión de energía es del modelo KEVEX SUPER DRY (Fig. 2.37) y está montado en la columna del microscopio.



FIGURA 2.34: Detector de electrones retrodispersados en el interior de la cámara del microscopio.

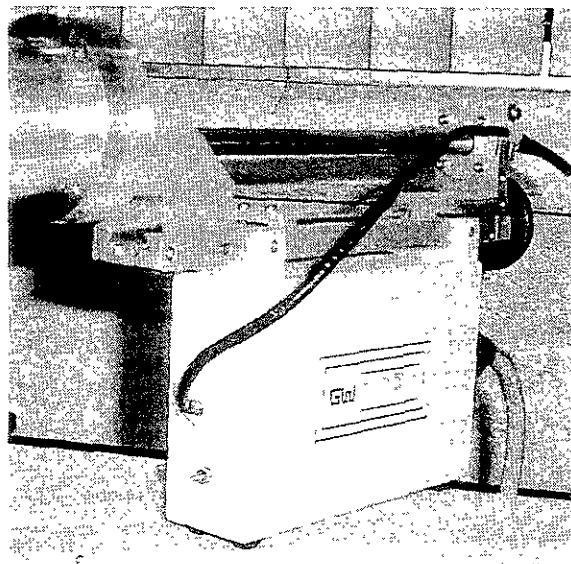


FIGURA 2.35: Montura exterior retráctil del detector de electrones retrodispersados.

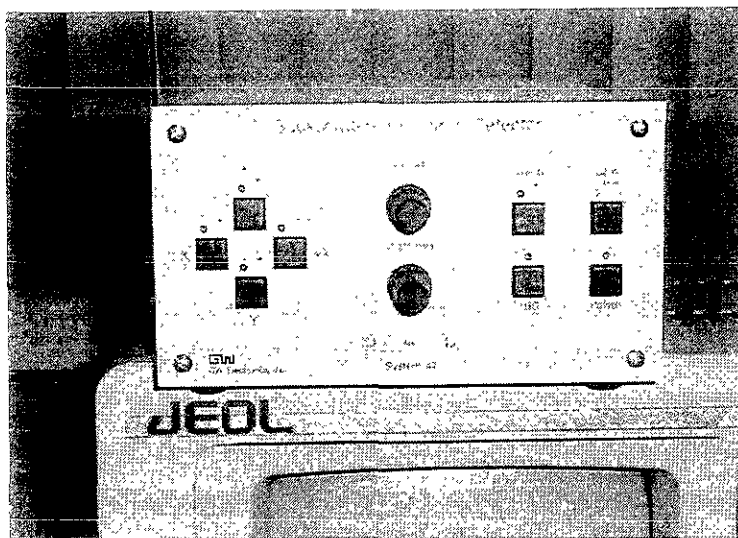


FIGURA 2.36: Electrónica que controla las funciones del detector de electrones retrodispersados.

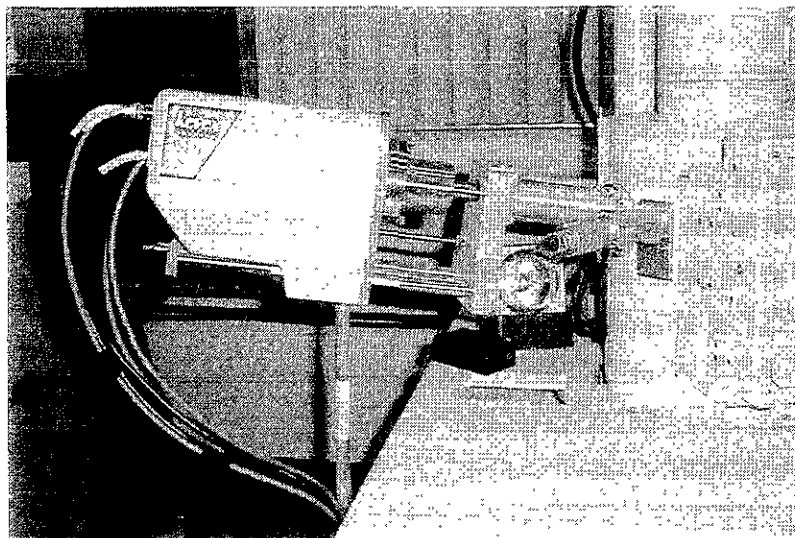


FIGURA 2.37: Detector de rayos X del modelo KEVEX.

Capítulo 3

DESARROLLO Y RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se describe la selección y preparación de las muestras utilizadas en este trabajo, presentando los resultados obtenidos en las microscopías de electrones retrodispersados y secundarios, así como los análisis mediante la espectroscopía por dispersión de energía realizados a dichas muestras. Se presentan también las discusiones acerca del estudio de cada muestra resaltando las diferencias encontradas con las técnicas mencionadas anteriormente. Cabe mencionar que ninguna de las muestras estudiadas fue recubierta, por lo que no se evitó la carga superficial que se genera en ellas.

3.1 Resolución Química

3.1.1 Mezcla de SiO_2 (conteniendo 10% de Ni), Al_2O_3 , ZnO , CuO y WO_3

Se preparó una muestra de 1 gr partiendo de la mezcla de los compuestos SiO_2 (con 10% de Ni y $\bar{Z} = 8.2$), Al_2O_3 ($\bar{Z} = 10$), ZnO ($\bar{Z} = 19$), CuO ($\bar{Z} = 18.5$) y WO_3 ($\bar{Z} = 25.75$) como polvos, conteniendo 0.2 gr de cada compuesto. Estos polvos fueron mezclados ligeramente para obtener zonas de cada material y así, según su número atómico promedio, se pudieran distinguir mediante una imagen de microscopía de electrones retrodispersados. Esta mezcla de polvos se comprimió en forma de pastilla, la cual fue horneada por un tiempo de un hora a 300°C con la finalidad de que obtuviera firmeza.

La figura 3.1, muestra las imágenes de las microscopías de electrones secundarios y retrodispersados a baja amplificación utilizando un haz de electrones a una aceleración de 30 keV. La figura 3.1 (a), presenta la imagen obtenida mediante electrones secundarios donde se observa la topografía de la superficie mostrando la porosidad del material, así como cúmulos de tono grisáceo y algunos granos de tono brillante. En la figura 3.1 (b), obtenida con electrones retrodispersados, se pueden distinguir diferentes segregaciones de material por las diferencias de contraste de cada área, conteniendo los compuestos mezclados en al menos tres proporciones diferentes ya que se observan zonas oscuras, grisáceas y muy brillantes. Considerando que esta técnica no indica cuáles son los elementos que están presentes pero sí dónde se localizan según

su contraste, debido al número atómico promedio, este estudio se complementó con la técnica de EDS.

El análisis químico realizado con EDS señaló que las áreas oscuras muestran un alto contenido de Al ($\bar{Z} = 13$) en un porcentaje en peso del 36.6%, de Si ($\bar{Z} = 14$) del 2.6%, un contenido de Cu ($\bar{Z} = 29$) del 7.9%, de Zn ($\bar{Z} = 30$) del 6.6%, de Ni ($\bar{Z} = 28$) de 1.3% y de W ($\bar{Z} = 74$) del 4.3%. El porcentaje restante se debe al contenido de un 40.6% de O ($\bar{Z} = 8$). Las áreas muy brillantes corresponden a zonas que contienen los porcentajes en peso de 10.8% de Al, 0.8% de Si, 12.2% de Cu, 10.2% de Zn, 2.7% de Ni y 36.6% de W. Finalmente, en las áreas de tono grisáceo predomina el contenido de Zn en un porcentaje en peso del 67.5%, un contenido de Si del 0.9%, de Cu del 1.7%, de Al del 5.3% y de W de 1.3%. Estos resultados concuerdan con las diferencias de contraste observadas en la imagen obtenida con electrones retrodispersados.

3.1.2 Mezcla de SiO₂ (conteniendo 10% de Ni) y Al₂O₃

Con el propósito de estimar la sensibilidad del detector de BSE en una muestra que contenga elementos con números atómicos muy cercanos, se preparó una muestra en forma de pastilla mezclando los compuestos SiO₂ (conteniendo 10% de Ni y $\bar{Z} = 8.2$) y Al₂O₃ ($\bar{Z} = 10$) en forma de polvo conteniendo el 50% de cada uno. Esta pastilla fue horneada a 300° C por un período de una hora para que adquiriera una consistencia firme pero sin que reaccionara químicamente.

La figura 3.2, muestra las imágenes obtenidas con ambas microscopías, de electrones secundarios y retrodispersados, a baja amplificación y utilizando un haz de electrones con una energía de 30 keV. En la figura 3.2 (a), se presenta una imagen de la superficie de la muestra obtenida mediante la detección de electrones secundarios donde es posible notar una pérdida de definición, o bien, una degradación de la imagen, causada por la carga superficial de la muestra impidiendo ver los detalles topográficos. A pesar de esto, es posible distinguir algunas zonas irregulares con sobrerrelieves. Además, se logran observar difícilmente, algunos granos y grietas sobre la superficie a lo largo de la muestra. La figura 3.2 (b) es una imagen de la muestra obtenida mediante la detección de electrones retrodispersados. A diferencia de la figura 3.2 (a), no se encuentra pérdida de definición de la imagen debida a la carga superficial, por lo que la superficie muestra sus características tales como los sobrerrelieves, grietas y granos, con muy buena definición. En esta imagen, también se observan con claridad algunas áreas con diferente contraste, es decir, zonas ligeramente brillantes y zonas oscuras. Estos cambios de contraste muestran una diferencia en la composición química de estas áreas, indicando que hay varios compuestos presentes. La poca diferencia en el contraste se debe a que los números atómicos promedio de ambos compuestos son muy cercanos, donde se puede inferir que el contraste brillante corresponde a las zonas que contienen un número atómico promedio mayor. El con-

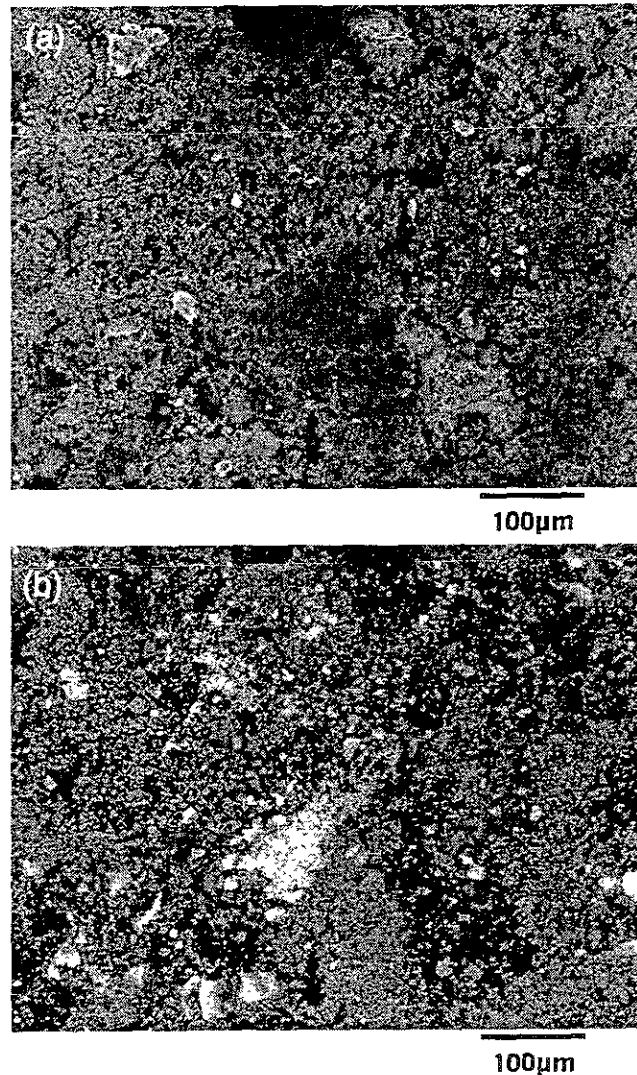


FIGURA 3.1: Imágenes de la muestra compuesta por SiO_2 (con 10% de Ni), Al_2O_3 , ZnO, CuO y WO_3 a baja amplificación y utilizando una energía de 30 keV. (a) electrones secundarios y (b) electrones retrodispersados.

traste oscuro corresponde a zonas donde predomina el contenido de material con un número atómico promedio menor al presente en las zonas brillantes.

El análisis químico realizado con EDS, confirma los resultados obtenidos mediante la microscopía de electrones retrodispersados. Este análisis indicó que las zonas brillantes contenían Al ($\bar{Z} = 13$) en un porcentaje en peso de 12.4%, Si ($\bar{Z} = 14$) en un 26.6% y Ni ($\bar{Z} = 28$) en un 15.3%. El 45.6 % restante se debe al contenido del O. El contraste oscuro corresponde a zonas donde predomina el contenido de Al en un 47.9 %, el cual posee el número atómico menor, conteniendo también un 3.9 % de Si y un 0.8 % de Ni. La cantidad de Si y Ni, con números atómicos mayores al de Al,

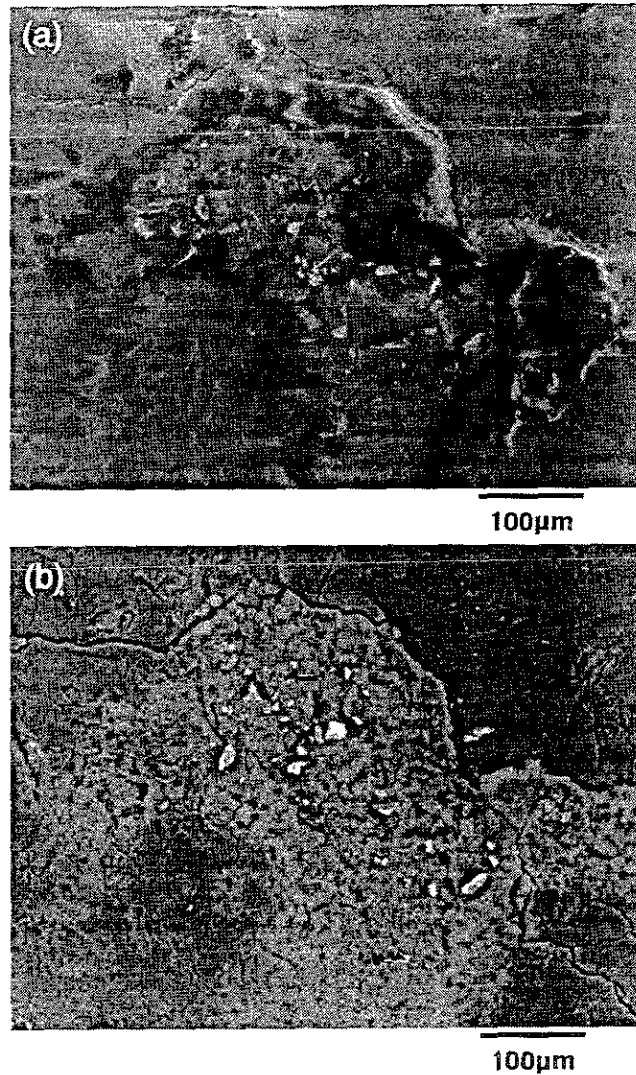


FIGURA 3.2: Imágenes de la muestra compuesta por las mezclas de SiO_2 (conteniendo 10% de Ni) y Al_2O_3 , utilizando una energía de 30 keV y a baja amplificación. Imágenes obtenidas mediante (a) electrones secundarios y (b) electrones retrodispersados.

resultó ser mayor en las zonas brillantes tal y como se observó en la imagen obtenida con BSE.

3.1.3 Aleaciones de Cu y Au en diferentes proporciones

En la figura 3.3, se muestran las microfografías de topografía y composición de un grupo de aleaciones de oro y cobre en las proporciones indicadas en la tabla 3.1. Estas aleaciones se encuentran a su vez incrustadas sobre una aleación de Sn ($\bar{Z}=50$) y Pb ($\bar{Z}=82$) en proporciones de 60% y 40% respectivamente. Estas microfografías se

TABLA 3.1: Porcentajes de oro y cobre en las aleaciones.

	Au	Cu	\bar{Z}
1)	-	100%	29
2)	20%	80%	39
3)	80%	20%	69
4)	40%	60%	49
5)	60%	40%	59

obtuvieron a baja amplificación utilizando una energía de 20 keV. La figura 3.3 (a), muestra la topografía de la superficie del conjunto de aleaciones de Au y Cu obtenida mediante electrones secundarios. Aquí, se pueden apreciar cambios de contraste entre las aleaciones. Esto es a causa de que en el proceso de detección de los electrones secundarios se detectan también algunos electrones retrodispersados proporcionando información composicional de la muestra. En esta imagen se observan detalles topográficos de la muestra como son los bordes de las aleaciones y ciertos defectos en la aleación que las contiene. También es posible observar una rayadura en la superficie de la muestra de 100% de cobre debido a un daño en su manejo.

La figura 3.3 (b), presenta la imagen formada con electrones retrodispersados donde se observa con más nitidez la diferencia en el número atómico promedio de las aleaciones mediante los cambios de contraste. De esta imagen se puede asegurar que la aleación de tono más brillante es la que contiene el porcentaje de oro más alto (80%), es decir, el número atómico promedio mayor ($\bar{Z} = 69$). La aleación de tono más oscuro es la que está formada por Cu en un 100%, el cual posee el número atómico promedio más bajo ($\bar{Z} = 29$). De manera similar es posible identificar las aleaciones restantes según la intensidad de contraste que poseen. En esta imagen, los detalles topográficos como los bordes de las aleaciones y el daño en la superficie de la muestra de 100% cobre, no se aprecian. Sin embargo, los defectos visibles sobre la aleación de Pb y Sb muestran un contraste diferente, lo que indica que poseen una composición química diferente. Estos resultados fueron confirmados al realizarle a cada aleación análisis cualitativo y cuantitativo de EDS, confirmando la identificación hecha con la microscopía de BSE. La figura 3.4, muestra un espectro de rayos X obtenido mediante EDS de la aleación con 80% de Au y 20% de Cu, donde se observan los picos correspondientes a Cu y Zn.

La figura 3.5 (a) es un mapa químico, análogo al de BSE, realizado mediante EDS donde se muestra el contenido de Cu en las aleaciones. En este mapa la distinción entre una aleación y otra no es tan evidente como en el mapa de BSE (Fig. 3.3 (b)), aunque sí es posible identificar cada aleación según su contenido de Au y Cu. La cantidad de Cu en cada aleación se determina por la cantidad de puntos brillantes que forman la imagen, por lo que no es muy preciso el determinar por este medio cuáles son las muestras que contienen 40% de Cu y 60% de Au y viceversa. Indudablemente

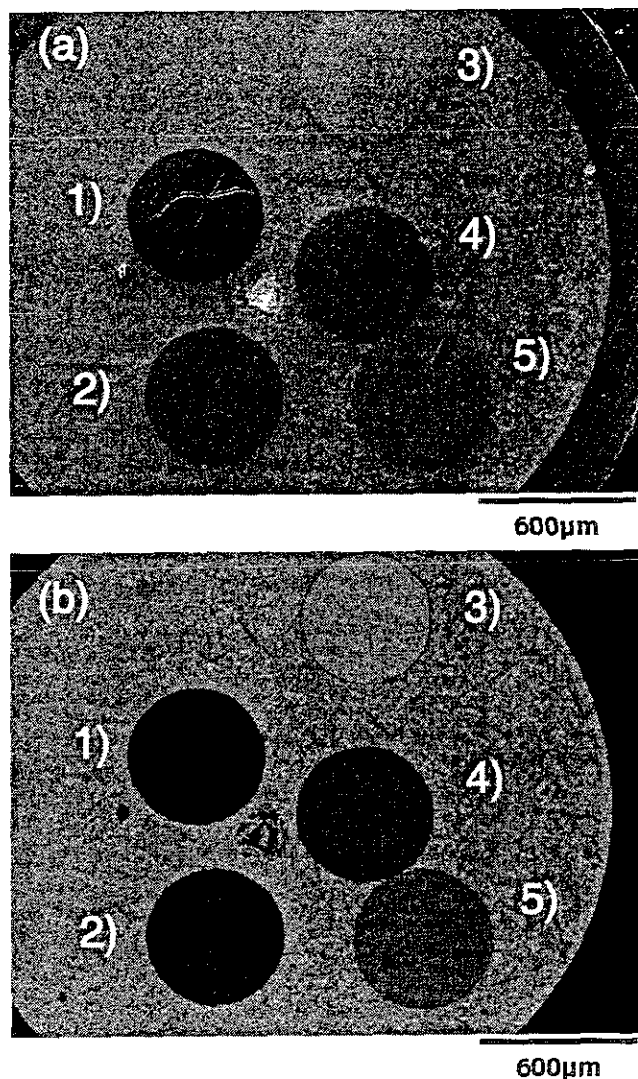


FIGURA 3.3: Imágenes de aleaciones de Cu y Au en las proporciones indicadas en la tabla 3.1. (a) imagen de topografía formada por electrones secundarios y (b) imagen de composición formada por electrones retrodispersados.

la aleación compuesta por 100% de Cu es fácil de apreciar. La figura 3.5 (b), muestra un mapa químico donde se detecta al Au. De manera similar a la figura 3.5 (a), solamente se identifica con claridad la aleación con mayor contenido de Au (80%). Estas aleaciones resultaron identificables utilizando mapas químicos de EDS debido a que sus números atómicos promedio no son cercanos. Para el caso de materiales con números atómicos promedio con una o dos unidades de diferencia, esta técnica de análisis químico no hace distinción entre un material y otro.

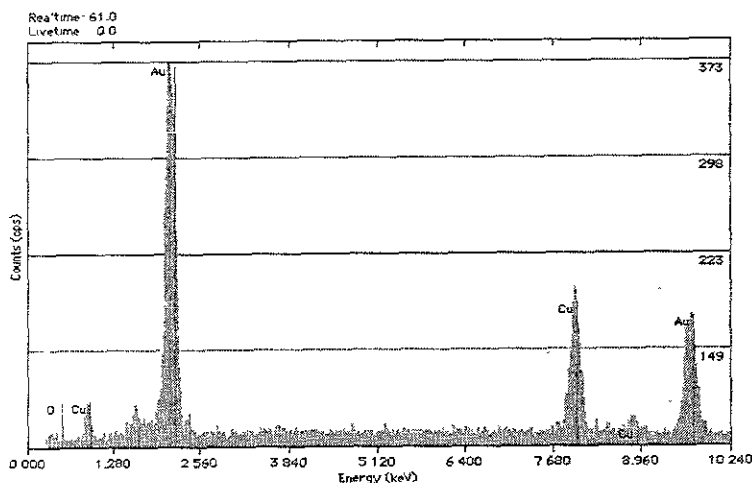


FIGURA 3.4: Espectro de rayos X obtenido mediante EDS donde se identifica el contenido de Cu y Zn.

3.1.4 Aleación de Zn y Cu en las fases α y β

Se estudió una aleación de cobre y zinc en forma de bulto, con la superficie pulida a espejo, utilizando una energía de 30 keV y a alta amplificación. Esta aleación contiene dos fases de números atómicos promedio muy próximos conocidas como fases α y β (ver Fig. 3.7).

En la figura 3.6 (a), se observa la topografía del material mostrando áreas de diferente contraste y detalles de tono oscuro, así como marcas debidas al pulido de la superficie. Estos detalles oscuros no se observan en la imagen de composición obtenida mediante electrones retrodispersados (ver Fig. 3.6 (b)), lo que indica que son de la misma composición química que el resto de la muestra, además las marcas del pulido se observan con mejor definición que en la figura 3.6 (a). Las zonas donde se aprecian las diferencias de contraste, indican la presencia de la fase α (flecha blanca) y la fase β (flecha negra), las cuales se identificaron mediante el análisis químico con EDS. En la figura 3.7, se muestra un diagrama de fases de las diferentes aleaciones de Cu y Zn que se obtienen en función de la temperatura según el porcentaje de Zn utilizado. De este diagrama se puede observar que la diferencia en el número atómico promedio de algunas de estas fases, como las fases α y β , es muy cercana a la resolución indicada por los fabricantes del detector utilizado. Esta resolución, como ya se mencionó en el capítulo anterior, es de 0.1 en la diferencia de los números atómicos promedio.

En la figura 3.8, se muestra un espectro de rayos X de la fase β obtenido al realizar un análisis cualitativo mediante la espectroscopía por dispersión de energía (EDS). La concentración de estas fases fue calculada con ayuda del análisis cuantitativo mediante EDS donde los resultados obtenidos al calcular el número atómico promedio para cada

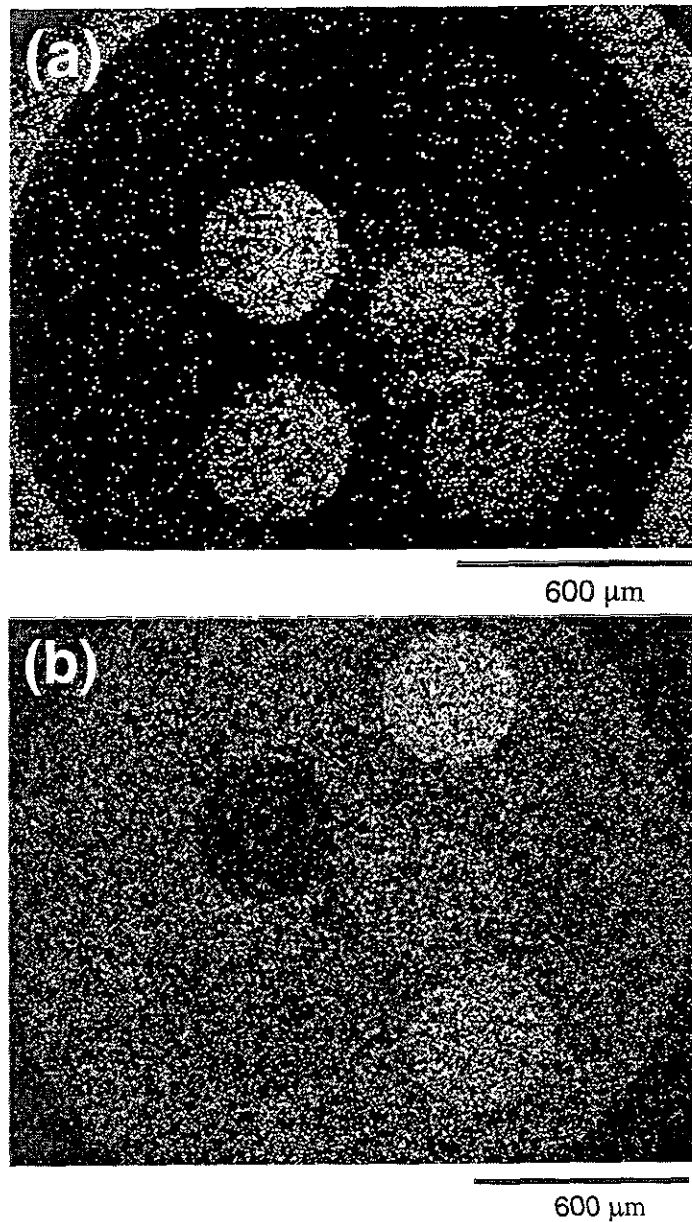


FIGURA 3.5: Mapa de composición química de las aleaciones de Au y Cu realizado mediante la espectroscopía por dispersión de energía (EDS): (a) detectando el cobre y (b) detectando el oro.

fase fueron $\bar{Z} = 29.38$ para la fase α y $\bar{Z} = 29.44$ para la fase β . La diferencia entre estas fases es de 0.06, resultando ser menor a la especificada por el fabricante del detector de 0.1. Esto muestra una mayor sensibilidad del detector a la esperada.

3.2 Resolución Espacial

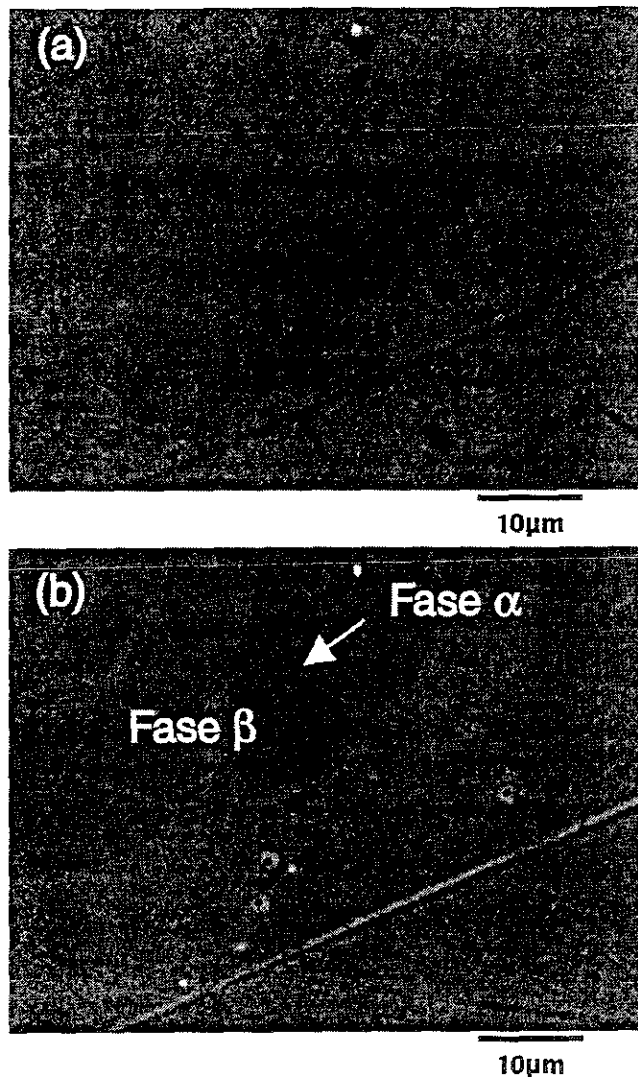


FIGURA 3.6: Imágenes obtenidas de una aleación de Cu y Zn con la superficie pulida, utilizando: (a) electrones secundarios y (b) electrones retrodispersados.

3.2.1 Película delgada de Nitruro de Berilio

Se estudió una película delgada de N_yBe_x depositada por el método de *Sputtering*. Esta película se analizó a 20 keV considerando que a esta energía se observan mejor los detalles más importantes de la superficie de la película. En la figura 3.9 (a), se muestra una micrografía obtenida con electrones secundarios mostrando la topografía de la superficie de la película. En esta, se observan pequeños cúmulos de material de forma esférica (flecha blanca), mostrando diferentes contrastes. Además, se observó material depositado sobre la superficie de la película en forma de pequeños puntos de tono brillante (flecha gris). En la figura 3.9 (b), se muestra una micrografía obtenida

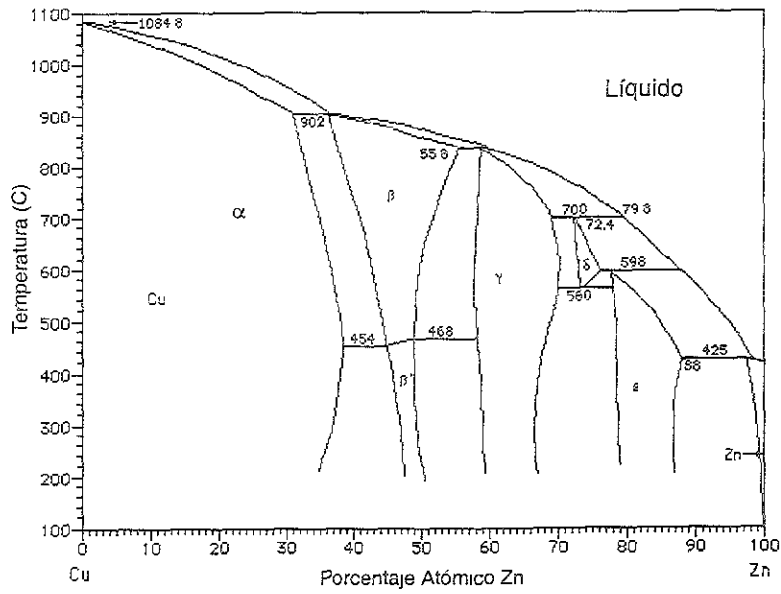


FIGURA 3.7: Diagrama de fases de las aleaciones de Cu y Zn producidas en función de la temperatura.

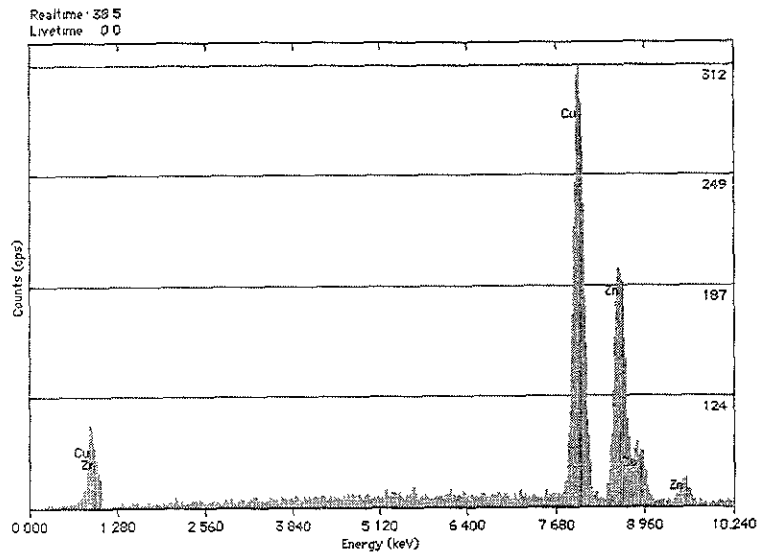


FIGURA 3.8: Espectro de rayos X de la fase β obtenido mediante EDS.

con electrones retrodispersados de la misma zona de la película y con las mismas condiciones de energía y amplificación. En ella se observa que todos los pequeños cúmulos esféricos son del mismo contraste, por lo que se puede deducir que son de número atómico promedio muy cercano o igual. Además, estos cúmulos muestran una diferente composición química a la de la base de la película delgada. Las formaciones

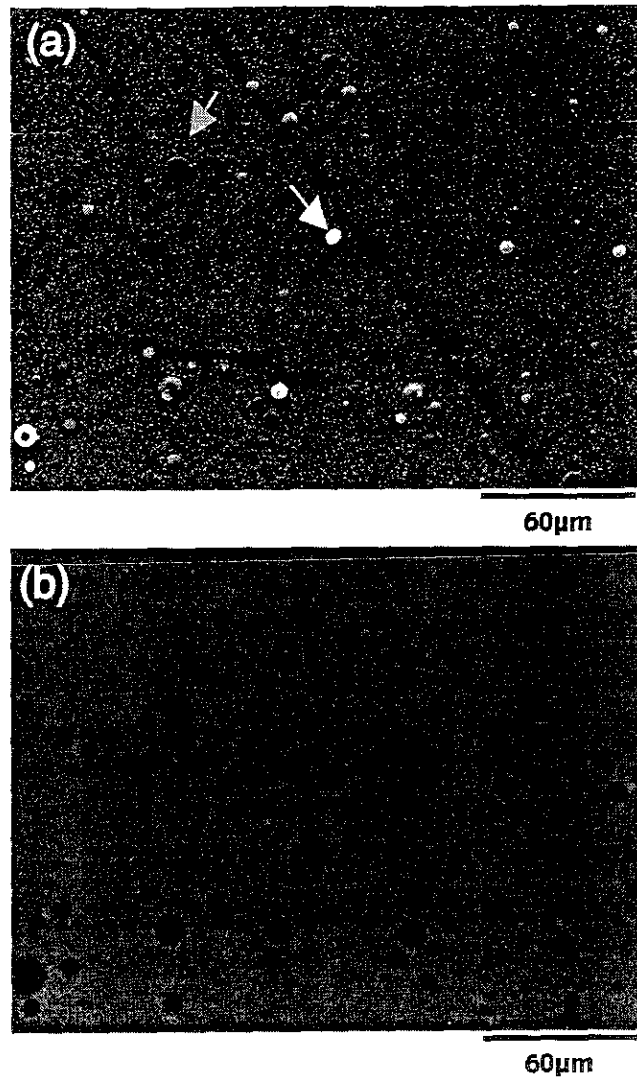


FIGURA 3.9: Película delgada de nitruro de berilio analizada a 20 keV. Imágenes formadas con (a) electrones secundarios y (b) electrones retrodispersados.

de material que se observaron en la figura 3.9 (a) como puntos brillantes no se aprecian en esta micrografía.

En la figura 3.10 (a), se presenta la película de nitruro de berilio a una mayor amplificación, donde se pueden observar con mayor claridad los cúmulos de material que se habían visto como puntos brillantes pero ahora con forma alargada (flecha blanca). Estos cúmulos no se aprecian en la imagen de composición (Fig. 3.10 (b)), obtenida mediante electrones retrodispersados. Esto indica que tienen la misma composición química del material de la película. Debido a que los números atómicos tanto del Be como del N son muy pequeños, no fue posible realizar un análisis químico cuantitativo

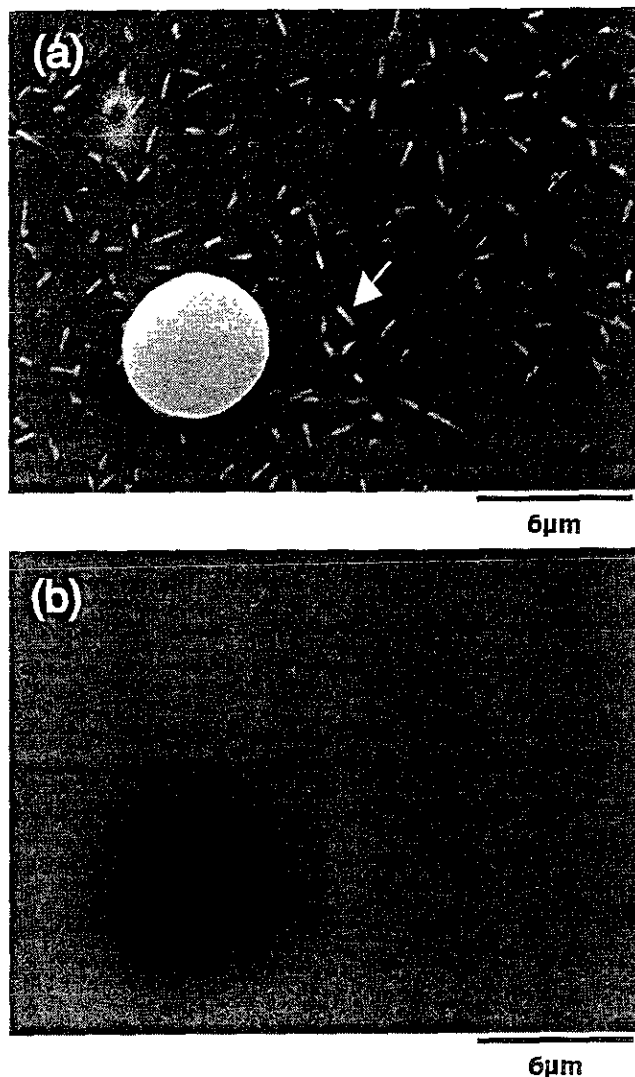


FIGURA 3.10: Imágenes a alta amplificación de una película delgada de nitruro de berilio analizada a 20 keV; (a) electrones secundarios y (b) electrones retrodispersados.

mediante la espectroscopía por dispersión de energía (EDS) por las limitaciones del detector de rayos X, que puede detectar nitrógeno pero no berilio.

3.2.2 Compuesto catalizador Au/TiSi5

Se estudió el material catalizador Au/TiSi5 ($\bar{Z} = 61.57$) en forma de polvo preparado a partir de los compuestos TiO₂ ($\bar{Z} = 12.6$), SiO₂ ($\bar{Z} = 10$) y oro metálico ($\bar{Z} = 79$). En la figura 3.11 (a), se muestra una imagen a baja amplificación de la topografía del material mediante electrones secundarios. Como el material es aislante, la imagen sufrió una pérdida de definición a causa de la carga superficial. En la figura 3.11 (b),

se observa la imagen de composición obtenida mediante electrones retrodispersados. En esta imagen se observan claramente cúmulos de material que muestran un contraste muy brillante, lo cual indica que son de número atómico promedio mayor al resto del material. También, es posible apreciar detalles topográficos, como lo son la porosidad del material y algunas grietas. Se realizó un análisis de espectroscopía por dispersión de energía (EDS) tanto en las zonas brillantes como oscuras para identificar la composición química. Los resultados indicaron que las zonas brillantes son cúmulos de oro mientras que las zonas oscuras son óxidos de silicio y titanio, silicio en mucho mayor cantidad que titanio, conteniendo oro en muy baja proporción.

Con el fin de estudiar con más detalle los cúmulos de oro, la figura 3.12 presenta imágenes de la muestra a mayor amplificación. La figura 3.12 (a), muestra una micrografía de electrones secundarios, afectada por la carga superficial, en donde se observa la topografía del cúmulo de oro. En la figura 3.12 (b), es posible distinguir el tamaño de grano del óxido de titanio y silicio (flecha blanca), pero no es posible distinguir con claridad el tamaño de grano de las partículas de oro (flecha negra). A simple vista, se puede ver que los granos de óxido son de mucho mayor tamaño que los de oro. La figura 3.12 (c), es una imagen de topografía de la muestra mediante electrones retrodispersados. Esta imagen se logra cambiando el modo de detección de dos de los cuadrantes del detector, lo que provoca que las señales se resten y se produzca la imagen de topografía. Aquí se aprecia un sobrerrelieve en la zona que contiene oro.

Se realizaron mapas químicos de EDS detectando el oro (Fig. 3.13 (a)) y el silicio (Fig. 3.13 (b)), los cuales, en comparación con las imágenes de BSE, proporcionaron una información muy pobre de las distribuciones de estos elementos en la muestra. Este resultado afirma que las imágenes de BSE tienen una mejor calidad y que, además, se puede distinguir entre un elemento y otro de forma muy precisa.

La figura 3.14, muestra las micrografías obtenidas mediante electrones secundarios y retrodispersados a alta resolución. En la figura 3.14 (b), se aprecian claramente los tamaños de las partículas de oro, donde la partícula más pequeña resoluble mide aproximadamente 100 nm y se indica en la figura dentro de un círculo.

La información y las imágenes de BSE obtenidas en el estudio de este material catalizador fueron de gran ayuda para su caracterización, ya que la microscopía de electrones secundarios y la técnica de EDS en conjunto, no lograron determinar el tamaño y la posición de las partículas de oro en el material.

3.3 Muestras Aislantes

3.3.1 Insecto

Como estudio de una muestra biológica, se analizó la cabeza de un mosquito utilizando una energía de 20 keV. En la figura 3.15 (a), se pueden observar zonas muy brillantes y con mala definición (flecha) debido a la carga de la superficie de la muestra, ya

que ésta es aislante. A pesar de esto, se observan algunos detalles como son los vellos y poros del insecto. En comparación con la imagen anterior, la figura 3.15 (b) presenta una imagen con mejor definición ya que la carga de la muestra no afecta la detección de los electrones retrodispersados. En este caso, la utilización de la microscopía con electrones retrodispersados en vez de determinar la composición química de la muestra, logra imágenes con mayor definición y detalle que la microscopía de electrones secundarios.

3.4 Topografía

3.4.1 Superconductor de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$

Se obtuvieron imágenes de un superconductor de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ en bulto utilizando una energía de 30 keV. La figura 3.16 (a), muestra la topografía del superconductor, obtenida mediante electrones secundarios, donde se observan zonas difusas en donde no es posible distinguir el tamaño de grano. Esto es a consecuencia de la carga superficial del material, lo cual produce que la imagen se degrade. En la figura 3.16 (b), obtenida con electrones retrodispersados, se observan con mayor claridad los contornos de los granos de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ (flechas), siendo posible estimar con mayor precisión su tamaño. A diferencia de la figura 3.16 (a), no se presentan zonas cargadas.

La figura 3.17, muestra una imagen de topografía obtenida con el detector de electrones retrodispersados. Si se compara con la imagen topográfica obtenida con electrones secundarios (figura 3.16 (a)), es posible notar que cada imagen presenta diferentes características de la topografía de la misma muestra. En la figura 3.17, se observa que resaltan principalmente los sobrerrelieves y sus contornos sin apreciar distinción entre las fronteras de grano, mostrando sólo los detalles topográficos de las cimas que se encuentran en la superficie de la muestra. Además, se da forma de valle a los espacios profundos. En la figura 3.16 (a), se aprecian las formas y fronteras de cada grano tanto en las cimas como en los sitios profundos. Esto proporciona información de la distribución de los tamaños de grano pero no se distingue entre los puntos altos y los profundos.

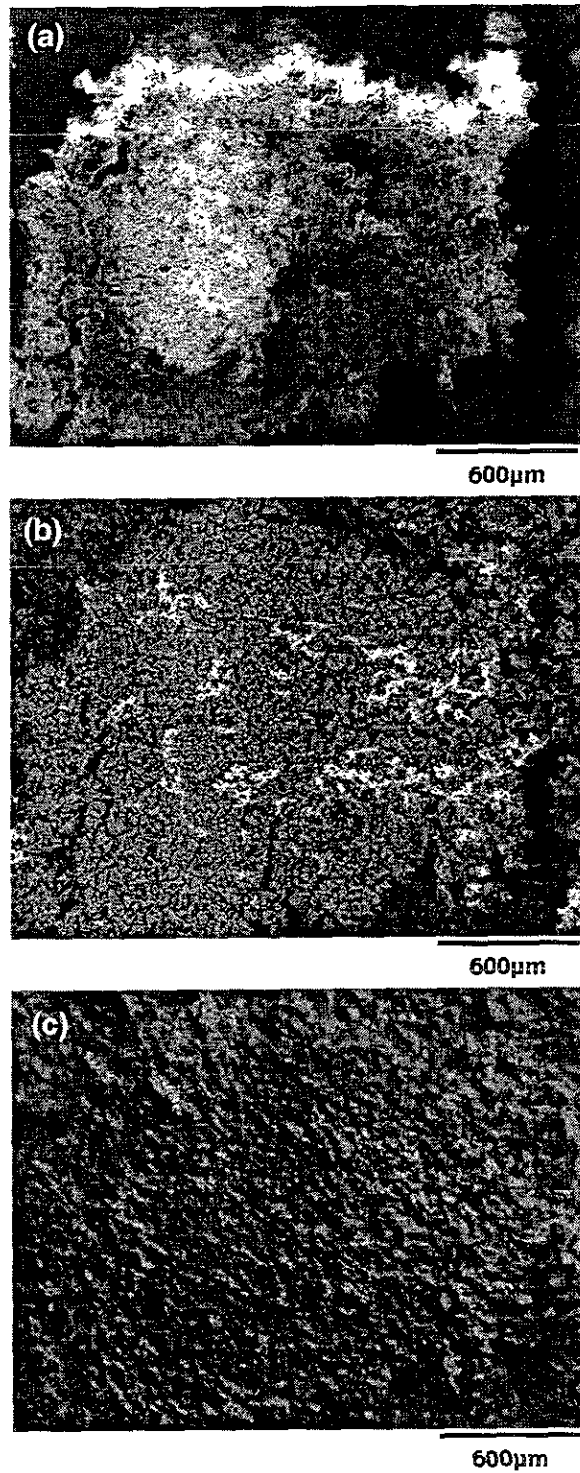


FIGURA 3.11: Imágenes de la muestra de Au/TiSi₅ a baja amplificación utilizando una energía de 30 keV. (a) Imagen obtenida mediante electrones secundarios, (b) imagen de composición obtenida mediante electrones retrodispersados y (c) imagen topográfica de electrones retrodispersados.

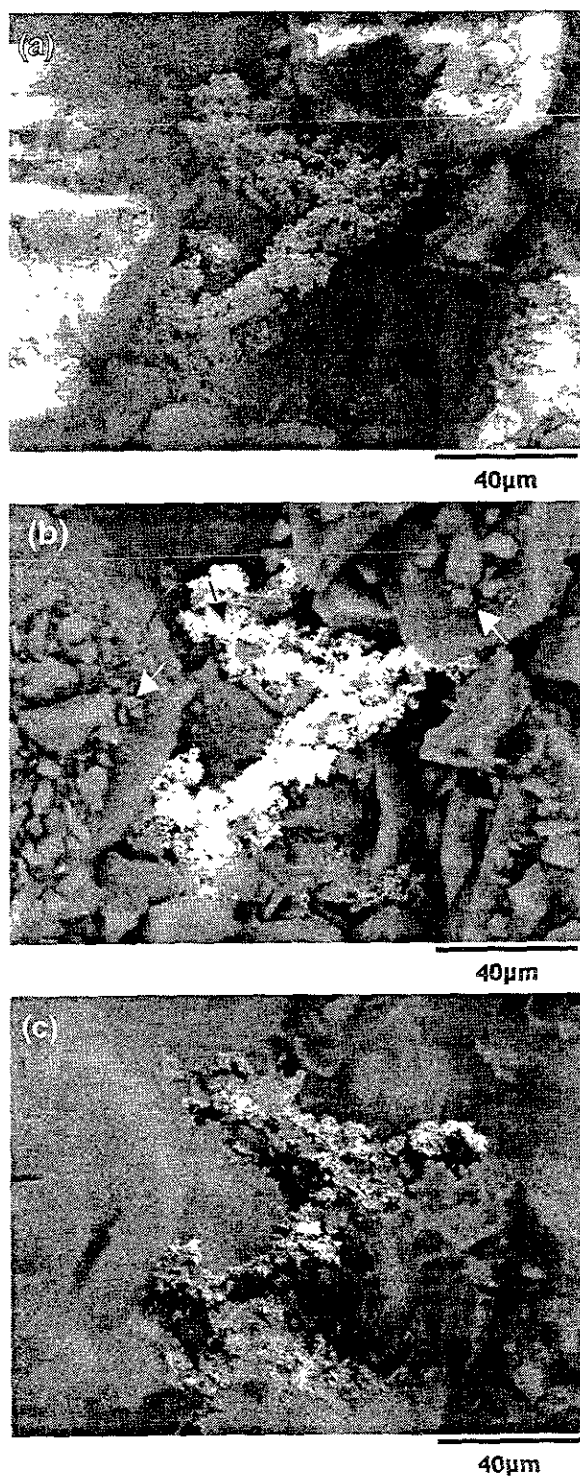


FIGURA 3.12: Imágenes de la muestra Au/TiSi₅ utilizando una energía de 30 keV. (a) Imagen obtenida mediante electrones secundarios, imágenes de (b) composición y (c) topografía obtenidas mediante electrones retrodispersados.

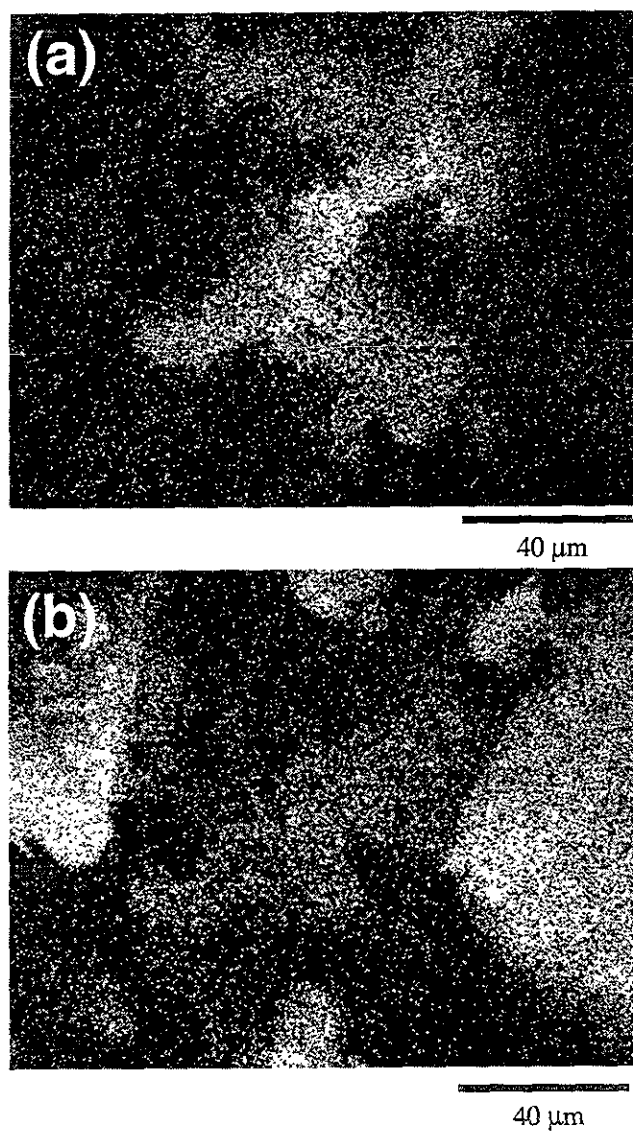


FIGURA 3.13: Mapas de EDS de la muestra de Au/TiSi₅ utilizando una energía de 30 keV (a) detectando el oro, y (b) detectando el silicio .

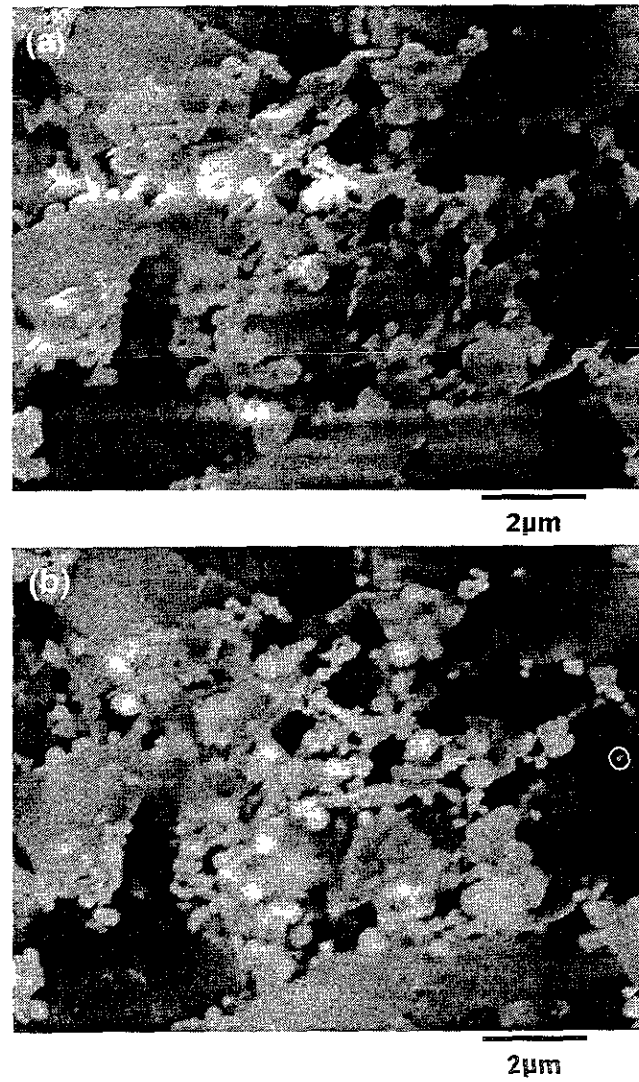


FIGURA 3.14: Imágenes de la muestra de Au/TiSi₅ a alta resolución utilizando un haz con una energía de 30 keV. Imágenes obtenidas mediante (a) electrones secundarios y (b) electrones retrodispersados. El círculo encierra una partícula de oro de aproximadamente 100 nm de grosor.

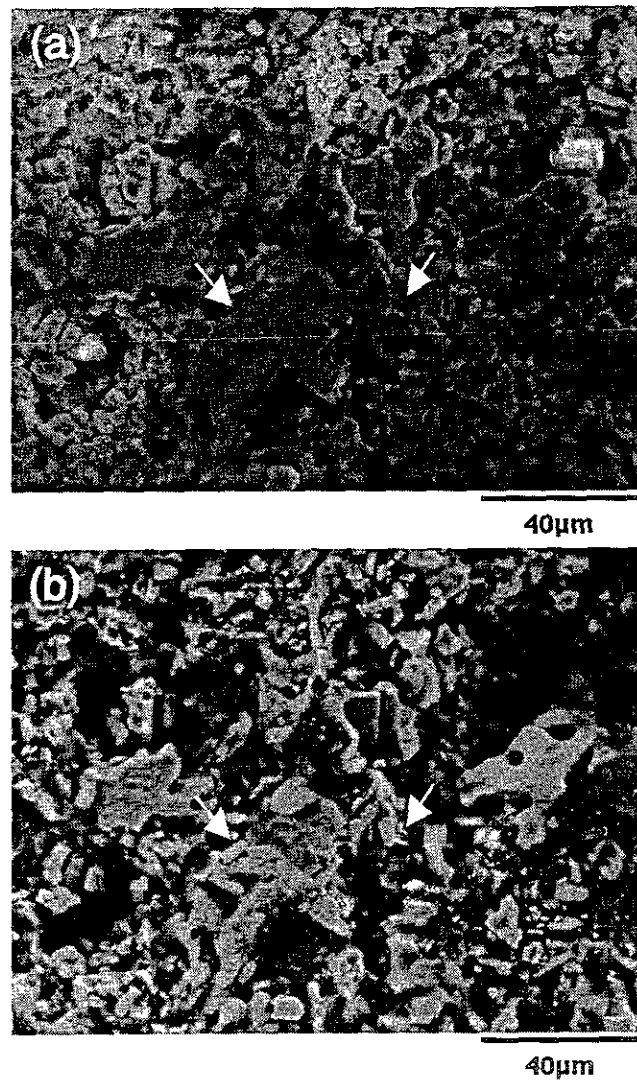


FIGURA 3.16: Imágenes de un superconductor de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ en bulto obtenidas a 30 keV mediante (a) electrones secundarios y (b) electrones retrodispersados.

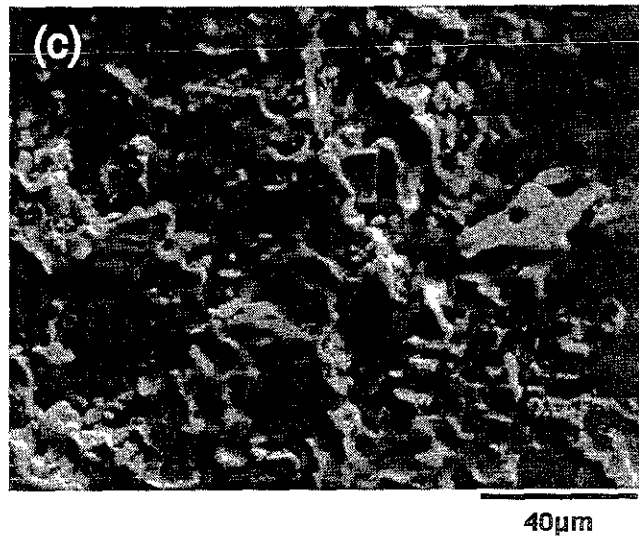


FIGURA 3.17: Imagen de topografía obtenida mediante el detector de electrones retrodispersados.

UNIVERSIDAD DE
CANTABRIA

Capítulo 4

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se revisaron las aplicaciones de las imágenes formadas mediante la detección de electrones retrodispersados. Se encontró que los trabajos publicados en los últimos diez años sobre esta técnica se hallan principalmente en las áreas de biología, medicina y geología, o bien en cálculos teóricos, dejando olvidada a la ciencia de materiales. Esta técnica tiene mucho que ofrecer a aquellos que se dedican a la creación o mejoramiento de los materiales y, que hasta el momento, no se utiliza en la investigación en materiales desarrollada en el país. La ventaja principal que ofrece esta técnica, es la facilidad con la que se obtienen mapas de composición química e imágenes de la morfología de muestras, ya sean en bulto, polvo o película delgada, proporcionando información única en comparación con las demás técnicas de caracterización.

Se desarrolló, también, una revisión de los conceptos básicos que involucran la producción y detección de los electrones retrodispersados, encontrándose que las publicaciones, tanto libros como artículos en revistas, algunas tienen más de 70 años y en ninguna de ellas se expone de forma clara y concisa este fenómeno. Debido a esto, en este trabajo se detalló el proceso de producción y detección de los electrones retrodispersados como no se ha reportado aún. Además, se describió el funcionamiento del microscopio electrónico de barrido y los fenómenos que se producen en la interacción de los electrones incidentes al ser irradiados sobre una muestra. Se expusieron, también, los dos principales modelos físicos del proceso de retrodispersión de los electrones, los cuales fueron desarrollados por T. E. Everhart y G. D. Archard y las características más importantes del proceso de generación de los electrones retrodispersados, como son la dependencia con la energía del haz incidente, la dependencia con el número atómico de la muestra, entre otros. Se detalló también la estructura física del detector de electrones retrodispersados de estado sólido, su funcionamiento y las diferentes imágenes que genera.

Se expusieron los principales fundamentos que hacen posible la espectroscopía por dispersión de energía (EDS) como una técnica complementaria a la detección de electrones retrodispersados para un análisis químico exitoso.

Se estudiaron muestras seleccionadas especialmente con el fin de determinar las limitaciones de esta técnica en el área de la ciencia de materiales y, de manera muy particular, las limitaciones del detector de estado sólido modelo SYSTEM 47 de GW

ELECTRONICS, el cual fue utilizado en este trabajo y por primera vez en este Centro de investigación (CCMC-UNAM).

Las muestras estudiadas contuvieron diferentes elementos químicos comprendidos en el intervalo delimitado por Be ($\bar{Z}=4$) y Au ($\bar{Z}=79$). Cabe aclarar que no se estudiaron todos los elementos dentro de dicho intervalo, sino sólo algunos de ellos. Al haber obtenido imágenes de diferente contraste con estos elementos de números atómicos diferentes, se infiere que el detector, en principio, es sensible a la mayoría de los elementos de la tabla periódica.

Al analizar una aleación de Cu y Zn, conteniendo diferentes fases de número atómico promedio muy cercano, se determinó que el detector de electrones retrodispersados utilizado en este trabajo posee una sensibilidad de contraste de número atómico de 0.06 en la diferencia de los números atómicos promedio de cada fase, mostrando tener una mayor sensibilidad que la determinada por fabricación de 0.1.

Se estudiaron las topografías de una muestra cerámica de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ y de una muestra de catalizador en polvo de Au/TiSi5 mediante BSE, comparándose con las imágenes topográficas obtenidas mediante electrones secundarios. Se observó que la técnica de BSE presenta características topográficas diferentes que las imágenes de electrones secundarios no muestran, como por ejemplo, mayor claridad en los tamaños de grano, la localización de sobre y bajorrelieves, entre otros. Observando los tamaños de grano de estas muestras, se encontró que el detector de electrones retrodispersados posee una resolución espacial de aproximadamente 100 nm. Es importante señalar que para el caso de la muestra Au/TiSi5, las imágenes de BSE obtenidas, tanto de composición como topográficas, proporcionaron información fundamental para su caracterización, formando parte de los resultados de una valiosa investigación de este material.

También se encontró que al analizar muestras aislantes, a diferencia de las imágenes de electrones secundarios, la carga que se genera en la superficie de estas muestras no causó una pérdida de definición en las imágenes de BSE. Por lo que no fue necesario recubrir las superficies de las muestras utilizadas, obteniendo imágenes de buena calidad y definición.

Es necesario hacer notar que todas las imágenes presentadas en este trabajo, excepto las figuras 1.1, 1.2, 1.3 y 2.22, fueron adquiridas con el detector de electrones retrodispersados de estados sólido en este centro de investigación.

Finalmente, se determinó que la microscopía de electrones retrodispersados resultó ser una técnica rápida y muy útil en el área de la ciencia de materiales, facilitando la identificación de las diferentes fases o compuestos que contienen las muestras en estudio de manera visual mediante mapas de composición química. Así, cuando se complementa con la espectroscopía por dispersión de energía (EDS), la determinación de la composición química de las muestras se vuelve un proceso muy eficiente y

confiable. No presenta limitaciones en el tamaño de la muestra, que puede ser tan grande o pequeña como la estructura del microscopio utilizado lo permita.

Sin embargo, se encontró que esta técnica no es útil en el estudio de la topografía de muestras cuyo tamaño de grano esté muy por debajo de la resolución encontrada de 100 nm, ya que no hay distinción entre las fronteras de un grano y otro. Existen limitaciones en la obtención de imágenes en algunas muestras muy aislantes, ya que se producen imágenes de baja calidad y con muy mala definición, siendo casi imposible utilizar la información que proveen.

Bibliografía

- [1] G. D. Archard. "Back scattering of electrons". *J. Appl. Phys.*, 32(8):1505–1509, 1961.
- [2] H. A. Bethe. "Zur Der Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie". *Ann. Physik.*, 5:325, 1930.
- [3] H. E. Bishop. *Some electron backscattering measurements for solid targets*. En Castaing, R. Deschamps, P. y Philibert, J. *Optique des Rayons X et Microanalyses*. Hermann, Paris. 153-158, 1966.
- [4] M. Dapor. "Backscattering of electrons from solid targets". *Phys. Lett. A*, 151(1,2):84–89, 1990.
- [5] M. Dapor y A. Miotello. "Backscattering of electrons from selected oxides: MgO, SiO₂, and Al₂O₃". *Eur. Phys. J. AP*, 5:143–148, 1999.
- [6] T. E. Everhart. "Simple theory concerning the reflection of electrons from solids". *J. Appl. Phys.*, 31(8):1483–1490, 1960.
- [7] E. Fernández-Segura, F. J. Cañizares, M. A. Cubero, F. Relles y A. Campos. "Backscattered electron imaging of cultured cells: application to electron probe x-ray microanalysis using a scanning electron microscope". *J. Microscopy*, 188(1):72–78, 1997.
- [8] D. A. Gedcke, J. B. Ayers, y P. B. DeNee. "A solid state backscattered electron detector capable of operating at T.V. scan rates". *Scanning Electron Microscopy*, 1:581–594, 1978.
- [9] J. E. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echllin, D. Joy, C. Fiori y E. Lifshin. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Plenum Press, New York, 1981.
- [10] P. J. Goodhew y F. J. Humphreys. *Electron Microscopy and analysis*. Taylor and Francis, Londres, 1988.
- [11] K. F. J. Heinrich. *Electron probe microanalysis by specimen current measurements*. En Castaing, R. Deschamps, P. y Philibert, J. *Optique des Rayons X et Microanalyses*. Hermann, Paris. 159-167, 1966.

- [12] J. E. Holliday y J. Sternglass. "Backscattering of 5-20 kev Electrons from Insulators and Metals". *J. Appl. Phys.*, 28:1189, 1957.
- [13] D. B. Holt y I. M. Boswarda. *Quantitative Scanning Electron Microscopy*. Academic Press, 1974.
- [14] S. J. Jones, F. H. Glorieux y A. Boyde. "The microscopic structure of bone in normal children and patients with osteogenesis imperfecta: a survey using backscattered". *Calcif Tissue Int*, 64:8-17, 1999.
- [15] H. Kanter. "Electron Scattering by Thin Foils for Energy Below 10 kev". *Phys. Rev.*, 121:461, 1961.
- [16] S. Kimoto, H. Hashimoto y T. Suganuma. *Stereoscopic observation in scanning microscopy using multiple detectors*. En McKinley T. D., Heinrich K. F. J. y Wittry D. B. eds, *The Electron Microprobe*, John Wiley and Sons, N.Y., 480-489, 1966.
- [17] D. H. Krinsley, K. Pye, S. Boggs y N. Keith-Tovey. *Backscattered Scanning Electron Microscopy and Image Analysis of Sediments and Sedimentary Rocks*. Cambridge University Press, 1998.
- [18] R. E. Lee. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Prentice Hall, New Jersey, 1993.
- [19] T. Mulvey y N. Doe. *Comunicación Privada con [1]*, 1960.
- [20] K. Murata "Spatial distribution of backscattered electrons in the scanning electron microscopy". *J. Appl. Phys.*, 45(9):4110-4117, 1974.
- [21] D. E. Newbury, H. Yakowitz y R. L. Mykelurst. "Monte carlo calculations of magnetic contrast from cubic materials in the scanning electron microscope". *Appl. Phys. Lett.*, 23:488-490, 1973.
- [22] P. C. R. Palluel. *Compt. Rend.*, 224:1492-1551, 1947.
- [23] T. N. Rhodin y J. W. Gadzuk. *The nature of the surface chemical bond*. Amsterdam: North Holland, 1979.
- [24] B. W. Robinson y E. H. Nickel. "A useful technique for mineralogy: the backscattered-electron/low vacuum mode of sem operation". *A. Mineral.*, 64:1322-1328, 1979.
- [25] B. F.J. Schonland. *Pro. Roy. Soc. (London)*, A104:235, 1923.

- [26] J. Stephen, B. J. Smith, D. C. Marshall y E. M. Wittam. "Applications of a semiconductor backscattered electron detector in a scanning electron microscope". *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 8:607–610, 1975.
- [27] P. R. Thornton. *Scanning Electron Microscopy*. Chapman and Hall LTD, Londres, 1968.
- [28] P. Y. Timbrell, A. Bulinski, S. S Banji y J. Densley. "Backscattered electron imaging and energy-dispersive x-ray studies of water-treed polymeric insulation". *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, 25(4):730–736, 1990.
- [29] D. B. Williams y C. B. Carter. *Transmission Electron Microscopy*. Plenum Press, New York, 1996.
- [30] D. B. Wittry. *Secondary electron emission in the electron probe*. En Castaing, R. Deschamps, P. y Philibert, J. *Optique des Rayons X et Microanalyses*. Hermann, Paris. 168-180, 1966.