

# 19

## LA MICROSCOPIA PARA EL ESTUDIO DE MATERIALES Y LÁMINAS DELGADAS

**J.A. Martín Gago**

La microscopía es una de las herramientas más importante a la hora de estudiar materiales y láminas delgadas. Las nuevas técnicas de ‘microscopía de sonda’ o ‘de campo cercano’, desarrolladas en las últimas décadas han abierto nuevas posibilidades de observación de la superficie de los materiales con resolución atómica. En este capítulo se revisan las principales técnicas microscópicas que se utilizan para el estudio de materiales y láminas delgadas, poniendo especial énfasis en describir sus ventajas e inconvenientes. También se introducen los conceptos fundamentales que intervienen en la formación de la imagen así como la resolución máxima de cada una de las técnicas que se describen.

## 1. INTRODUCCIÓN A LA MICROSCOPIA DE MATERIALES.

Una primera aproximación a la estructura de un material puede obtenerse por un simple análisis visual del mismo. La estructura atómica, y por tanto sus propiedades, se reflejan en la morfología del material. Así, si observamos un mineral que presenta aristas y cortes geométricos podemos asegurar que en su estructura atómica está cristalizado, e incluso podemos aventurarnos a predecir el grupo de simetría espacial al que pertenece. Un material que refleje la luz con un brillo apagado nos indica el carácter metálico del mismo. Si, por ejemplo, sobre un material plano observamos que se levantan flejes o láminas delgadas con facilidad, podemos asegurar que tiene una estructura atómica laminar, o en el caso de una capa delgada, que la adherencia química con el sustrato es muy baja. El objetivo final de un análisis microscópico es obtener precisión en este tipo de observaciones. Para ello es necesario estudiar imágenes de los materiales con una resolución espacial mayor que la que podemos obtener con nuestros ojos. Nuestros ojos, en el mejor de los casos, resuelven objetos separados aproximadamente unas 50  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, en muchas ocasiones la información estructural buscada es de tamaño inferior y por tanto necesitamos utilizar microscopios.

La información que se obtiene del análisis microscópico de una muestra de un material es muy variada. Aparentemente se trata de información muy cualitativa y por tanto pudiera parecer de ‘segunda clase’. Sin embargo, las conclusiones que podamos obtener de un estudio completo y cuantitativo sobre un material deben de estar de acuerdo con su forma externa o morfología. En el estudio de una lámina delgada o material deberíamos siempre intentar contrastar la información que podamos obtener mediante técnicas espectroscópicas o estructurales con imágenes microscópicas del material en estudio. Muchos de los trabajos publicados en revistas científicas no serían tales si se hubiese presentado junto con los resultados una imagen microscópica de la muestra.

La microscopía es un área de trabajo multidisciplinar y por tanto aplicable a muchos tipos de muestras y procesos. Aunque su desarrollo principal e histórico fue motivado por su aplicación a la biología, hoy día se puede utilizar en a infinidad de áreas, y particularmente para el estudio de materiales y capas delgadas. La información que se obtiene es muy variada. Nos permite, por ejemplo, relacionar la forma de un material u objeto con sus propiedades y estructura interna, así como deducir procesos de formación y crecimiento, o inferir información sobre la homogeneidad de la muestra en estudio

La etimología de la palabra microscopía indica ‘reproducción de micras’, y así fue en sus orígenes. Actualmente la resolución es mucho mayor y podríamos por tanto, hablar de ‘Ångstroncopios’ o ‘nanoscopios’ si nos refiriésemos a los microscopios con mayor poder resolutivo que existen actualmente. Con todo, es importante reseñar que la microscopía ofrece una información local. Un buen análisis microscópico debe preocuparse de la representatividad de los resultados, y por tanto acompañarse de una descripción estadística de formas y tamaños. Así, en un estudio, se deberían repetir las imágenes en varias zonas o puntos de la muestra para extraer una información verdaderamente representativa.

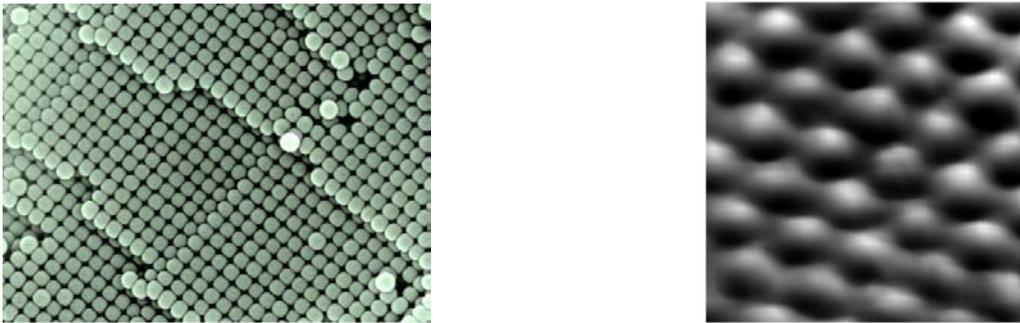
Como hemos dicho, un microscopio se puede considerar como un aparato que amplifica las dimensiones de un objeto. Todo microscopio se puede descomponer en tres partes principales: sonda, interacción sonda-objeto y detección del producto de la interacción. La *sonda* es la partícula o radiación que enviamos contra el objeto que queremos ampliar, por ejemplo electrones en el caso del microscopio electrónico; la *interacción* es el proceso de ‘difusión’ entre la sonda incidente y la muestra que queremos ver. Durante esta interacción, el objeto le transmite información a la sonda, que es por último *detectada* mediante un sistema óptico adecuado para ello. Las combinaciones de estos tres elementos dan lugar a todos los tipos de microscopios existentes. Teniendo en cuenta la sonda utilizada, los tipos principales de microscopios son: el óptico, el microscopio electrónico y los llamados microscopios de campo cercano. En este capítulo vamos a estudiar cada uno de estos tipos ilustrando algunas de sus aplicaciones con ejemplos.

Hay que considerar además que cuando se observa una imagen microscópica de una muestra hay que tener en cuenta, cómo se ha generado, es decir, el tipo de microscopio del que proviene y por tanto la interacción con la que se formó. Una imagen muestra cambios locales que vemos representados mediante variaciones en una escala de colores o grises. Esto es lo que llamamos *contraste*. La información sobre la forma del objeto se transmite a la partícula incidente y debe de ser ‘descifrada’ por el detector. El contraste en una imagen, es decir, la diferencia de brillo o intensidad entre la señal que obtenemos de un objeto respecto al medio que le rodea, viene dada por el proceso de interacción. Por tanto, para entender una imagen microscópica debemos tener en cuenta que lo que vemos no es el objeto propiamente dicho, sino como responde el objeto a la interacción con la sonda. Así, para poder comprender lo que estamos viendo debemos entender cuales son los procesos que tienen lugar para la formación de la imagen. Esto es lo que se pretende en este capítulo: **dar una serie de conceptos básicos sobre el funcionamiento de algunos de los microscopios más importantes que nos permitan entender imágenes de los mismos.**

Otro factor muy importante es la escala de longitud a la que estamos observando la muestra. A cada escala de longitudes hay una información que podemos obtener y que muy pocas veces es extrapolable a otras escalas. Toda imagen debe ir acompañada de información sobre su tamaño lateral. También debemos tener en mente cual es la resolución real en la imagen. Ésta viene determinada tanto por la sonda como por el tamaño del ‘píxel’ de la imagen. Es decir, podemos imaginar una imagen como una tabla X-Y. En cada cuadrícula de la tabla almacenamos la intensidad en este punto. Cada una de esas cuadrículas es lo que llamamos un *píxel*. Es importante tener en cuenta que de una imagen nunca podremos obtener información lateral por debajo tamaño de píxel, por muchas medidas y estadística que realicemos.

Para ilustrar la importancia de estos conceptos, en la figura 1 presentamos dos imágenes microscópicas muy similares en forma. Sería muy ingenuo y equivocado pensar que ambas imágenes representan un mismo objeto o tipo de material. Si observamos las escalas de longitud, vemos que en la imagen de la izquierda (a) su lado corresponde a unas 10  $\mu\text{m}$ , mientras que el lado de la imagen derecha corresponde a unos 10  $\text{Å}$ . Por tanto las esferas que se observan en (a) tienen un diámetro aproximado de 415 nm y las de (b) de 1.5  $\text{Å}$ . La primera de ellas es una imagen de un microscopio electrónico de barrido de un ópalo sintético formado por

esferas de sílice de 415 nm de diámetro. En la segunda imagen cada ‘bulto’ corresponde a un átomo de silicio de un siliciuro visto por un microscopio de efecto túnel.



*Fig.-1. Imágenes que aunque presentan el mismo tipo de estructura corresponden a objetos diferentes. La escala de longitudes de ambas imágenes es muy distinta. (Cortesía de C. López, izquierda, y C. Rogero, derecha).*

## 2. EL MICROSCOPIO ÓPTICO

Los microscopios de tipo óptico se basan en la ampliación de la imagen de un objeto mediante el uso de lentes convergentes. Este es el tipo de microscopio más antiguo y más utilizado. La sonda en estos microscopios es la radiación visible que ilumina la muestra que queremos estudiar. Poseen una óptica doble (objetivo y ocular), a diferencia de las lupas, que presentan una sola lente.

El microscopio óptico fue inventado a finales del siglo XVI por el holandés Zacharías Janssen, quien construyó un tubo con lentes en los extremos que le permitía obtener imágenes borrosas debido a la mala calidad de las lentes que empleaba. Posteriormente, en el siglo XVII, Van Leuwenhoek utilizó una versión diferente de este microscopio para descubrir la célula como constituyente de los seres vivos. La mayor parte de las células no son visibles para el ojo humano pero sí con un microscopio de pocos aumentos. Van Leuwenhoek observó células de musgo, espermatozoides, huevos y hasta alguna bacteria. Estos estudios fueron la base de la teoría celular moderna.

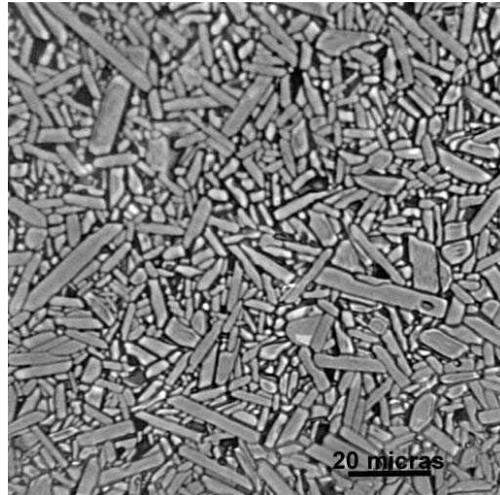
La resolución máxima de este tipo de microscopios viene dada por fenómenos de difracción en el borde del objetivo. Es decir, si suponemos que las lentes son perfectas, sin ningún tipo de aberración ni defectos de construcción, siempre tendríamos difracción en el

borde de la lente. En este caso se puede demostrar que el aumento máximo de un microscopio viene dado por la expresión:

$$r = \frac{0.61\lambda}{n \sin \sigma}$$

donde  $r$  es la distancia mínima a la que pueden estar dos puntos para que se distingan en la imagen,  $\lambda$  es la longitud de onda,  $n$  el índice de refracción y  $\sigma$  es el ángulo entre el objeto y el borde de la lente. Poniendo valores típicos en la ecuación anterior, podemos estimar que  $r \approx 0.5 \cdot \lambda$ . Esta expresión nos indica que si iluminamos nuestro objeto con luz blanca, es decir de unos 5000 Å, podremos distinguir, en el mejor de los casos, puntos separados de 0.25 μm. La manera de mejorar la resolución utilizando este tipo de microscopios es utilizando radiaciones más cortas. Así la utilización de luz ultravioleta, con longitud de onda de unos 2000 Å, nos permitiría distinguir puntos separados de 0.1 μm. Sin embargo trabajar con luz ultra-violeta complica enormemente el diseño del microscopio, ya que es una radiación dañina para el ojo humano. La idea que sigue a este concepto es mejorar la resolución utilizando rayos X. El problema es doble, por una parte, los rayos X son difíciles de producir y por otra parte no existe una óptica sencilla que permita focalizar los rayos X por debajo de 0.1 μm.

Así pues, la resolución límite del microscopio óptico implica que podamos distinguir objetos del tamaño de una micra. Objetos de ese tamaño son las células biológicas. Respecto a la aplicación al estudio de materiales, este microscopio se utiliza para de forma fácil determinar propiedades macroscópicas, como fracturas, texturas, tamaño de poro, etc... En la fig.2 vemos una imagen de una cerámica de  $\text{Bi}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_9$ , obtenida a partir de precursores amorfos en polvo mediante sinterización a 1100°C durante 1h. Este compuesto tiene estructura de perovskita laminar, tipo Aurivillius, constituida por capas de perovskita, de fórmula general  $[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$ , intercaladas con capas de óxido de Bismuto  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ . Este tipo de compuestos son ferroeléctricos, con la particularidad de tener altas temperaturas de transición de fase ferro- para-eléctrica. La muestra fue preparada mediante pulido, finalizando con pasta de alúmina de 0.3 μm, seguido de un tratamiento térmico a 900°C durante 15 minutos, desde el que recibe un choque térmico hasta temperatura ambiente para resaltar los bordes de grano.



*Fig.2.- Fotografía de microscopía óptica en la que se aprecia la estructura de una cerámica de  $\text{Bi}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_9$ . (Cortesía de. L. Pardo).*

Un avance importante en este tipo de microscopios fue la invención de los llamados *microscopios confocales*, en los años 40. Estos microscopios multiplican la resolución por un factor 1.5 respecto a su operación habitual y están basados en sistemas de discriminación de señales fuera de foco, de ahí su nombre. Cuando en un microscopio óptico intentamos obtener la mejor resolución posible, la imagen se degrada por el hecho de que sólo una parte de la misma está enfocada. Este problema es importante con especímenes gruesos. En los microscopios convencionales todo el objeto se ilumina a la vez, originando que algunos puntos, por encima y por abajo de la zona enfocada, presenten un aspecto difuso, y por tanto se pierda el contraste en la imagen. Los microscopios confocales incorporan un sistema de barrido por el que el objeto es iluminado en un solo punto, y solamente ese punto es medido mediante un sistema de diafragmas (“pin-hole”). La focalización del láser que realiza el barrido, y por tanto la resolución es de  $0.25 \mu\text{m}$  y la profundidad de campo que estos sistemas pueden atrapar es aproximadamente de  $0.5 \mu\text{m}$ . Este tipo de microscopios tiene un gran interés principalmente en el estudio de muestras biológicas.

Por último, cabe reseñar una aplicación de la microscopía óptica para estudiar muestras magnéticas: Es la llamada *microscopía ‘Bitter’*. Está basada en la atracción de agregados (“clusters”) de Ni, de tamaño nanométrico, por el gradiente de un campo magnético en el centro de los vórtices. Una imagen de microscopía óptica o electrónica de la muestra así tratada permite localizar los depósitos magnéticos y por tanto, la localización de los vórtices. La figura 3 está tomada en una cinta amorfa de FeNi(PB) obtenida por enfriamiento ultrarrápido y no relajada. Es una foto de microscopía óptica de pocos aumentos. El campo de la imagen es del orden de los cientos de micras. La zona central muestra dominios en laberinto de imanación perpendicular (entrante y saliente de la superficie) y alrededor de ella la imanación va

cambiando de dirección hasta ponerse paralela a la superficie. En esta cinta la estructura de dominios refleja directamente las tensiones mecánicas y, en particular, muestra que la aleación metálica fundida de la que procede el amorfo era un líquido en régimen turbulento, dando una idea de lo drástico del enfriamiento pues ¡se ha congelado un remolino de ese líquido!



*Fig. 3: Ejemplo de microscopía 'Bitter' para visualizar líneas de campo magnéticas. (Cortesía de J. González).*

**Tabla I: Algunas ventajas y limitaciones de la microscopía óptica.**

<b>Ventajas</b>	<b>Limitaciones</b>
Manejo muy fácil y rápido	Objetos gruesos aparecen desenfocados
Puede verse material de cualquier tipo.	Resolución lateral límite 0.1 mm

### 3. MICROSCOPIOS ELECTRÓNICOS

Los microscopios ópticos presentan una gran sencillez y versatilidad, sin embargo, muchas estructuras, principalmente en el área de materiales presentan dimensiones inferiores a la micra y por tanto para su caracterización morfológica es necesario utilizar microscopios con mayor poder resolutivo que los ópticos. La resolución máxima en el microscopio óptico depende del ‘tamaño’ de la sonda. Al ser ésta radiación electromagnética, la resolución es aproximadamente la mitad de la longitud de onda con la que se ilumine el objeto. En los microscopios electrónicos la sonda que interacciona con la muestra es un haz de electrones de dimensiones nanométricas. La idea básica consiste en acelerar a altas energías un haz de electrones y focalizarlo de manera a irradiar la muestra en un punto de unos 10 nm. Durante la interacción de este haz con la muestra se producen una infinidad de procesos: generación de electrones secundarios, electrones elásticos, rayos X, etc. El microscopio detecta y ‘cuenta’ el número de partículas de un determinado tipo emitidas en cada uno de los puntos irradiados.

El concepto y primer diseño de los microscopios electrónicos de barrido vienen de Knoll en 1935, aunque su desarrollo y fabricación hasta alcanzar resoluciones de 100 nm comenzó sobre los años 40. De todos los tipos de microscopios electrónicos nos centraremos en este capítulo en el llamado microscopio electrónico de barrido o SEM, ya que es el microscopio más utilizado. Al final del capítulo describiremos brevemente el llamado microscopio de electrónico de transmisión (TEM).

#### 3.1 El Microscopio electrónico de barrido (SEM)

En el SEM (del inglés: “Scanning electron microscope”) un haz de electrones, la sonda del microscopio, es generado por un filamento incandescente. Los electrones emitidos son acelerados por una rejilla cercana polarizada positivamente. Este haz de electrones, en su viaje a través del vacío, tiende a separarse debido a las fuerzas de repulsión electrostáticas que actúan entre ellos. Un campo eléctrico, generado por unas placas, se encarga de focalizar el haz y condensarlo. Por último, en su camino hacia la muestra, el haz es deflectado hacia un punto mediante bobinas electromagnéticas, de manera que estas permiten realizar un barrido en la zona que queremos estudiar. Este proceso está ilustrado en la fig. 4.

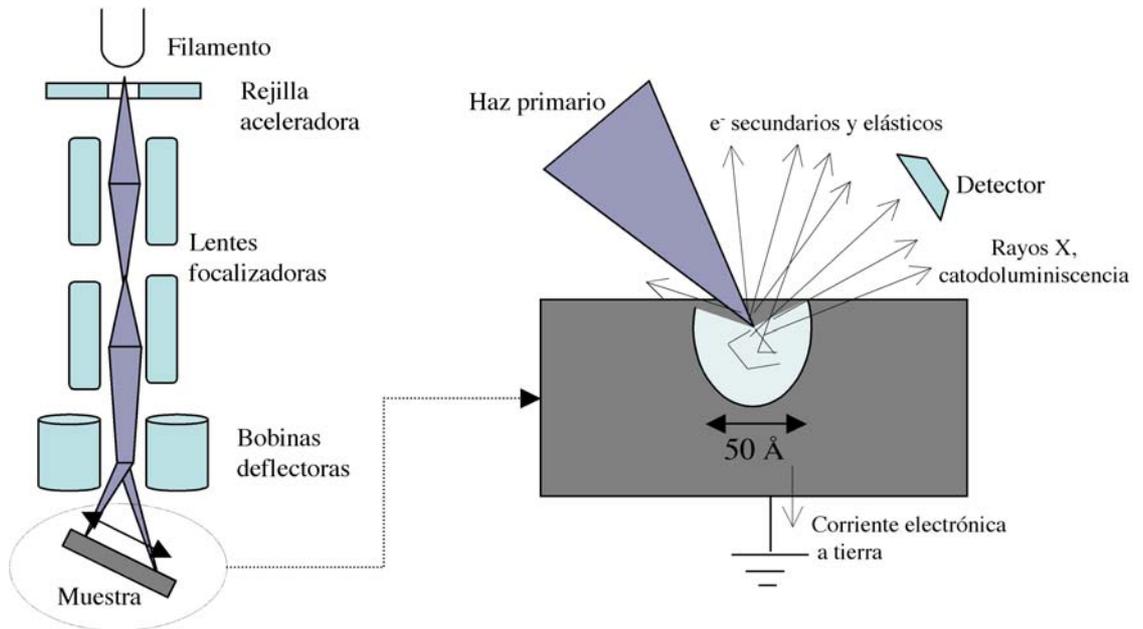


Fig.4: Esquema de funcionamiento del microscopio electrónico de barrido.

Cuando el haz de electrones incide sobre un punto de la muestra, se produce una gran variedad de procesos. Los productos de esta interacción son los que se utilizan para formar la imagen y son esencialmente, electrones secundarios, electrones elásticos, rayos X y catodoluminiscencia. Vamos a pasar rápidamente por ellos.

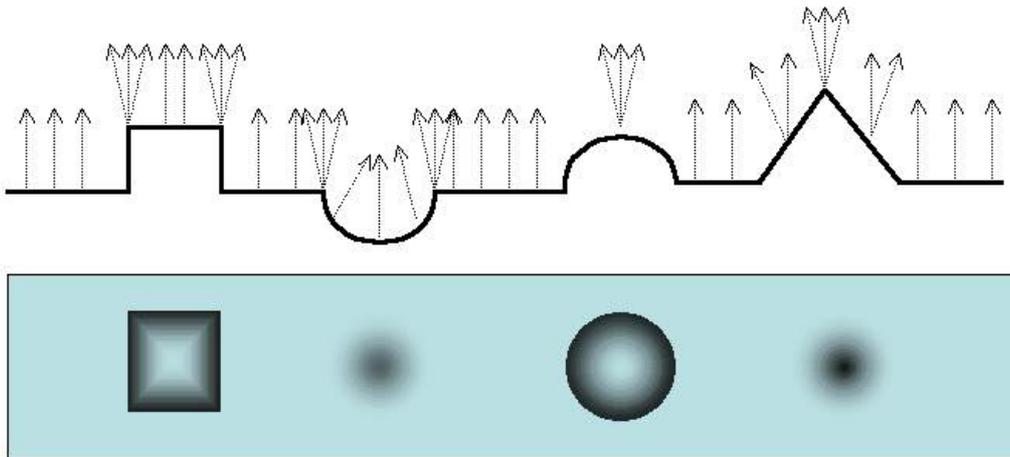
Una parte importante del haz electrónico pierde energía mediante la excitación de procesos inelásticos con los átomos del material. Los principales procesos involucrados en la pérdida de energía son: la producción de electrones secundarios, la excitación de fonones y plasmones, la emisión de electrones Auger, la producción de rayos X por radiación de frenado (“Bremsstrahlung”), y la producción de radiación electromagnética en infrarrojo, visible y ultravioleta debido a transiciones electrónicas. La energía de los electrones secundarios emitidos es inferior a 100 eV, y su rendimiento es muy alto, es decir, por cada electrón incidente podemos obtener varios electrones secundarios. Estos electrones son los que se utilizan normalmente para la formación de la imagen, aunque también se puede formar con cualquiera de los otros productos de la interacción.

Así pues, una parte del haz de electrones incidente es adsorbido por el material y la otra es expulsada como electrones secundarios y elásticos. De este balance se genera una corriente eléctrica a tierra que repone (o elimina) ese defecto (o exceso) de electrones y que en algunos casos también puede utilizarse para crear la imagen. Como hemos indicado, no todos los electrones que inciden pierden energía. Una parte importante de ellos son dispersados elásticamente, es decir, re-emitidos por el material en todas las direcciones y con la misma

energía que llegaron. Por otra parte, hay electrones que debido a su alta energía producen rayos X mediante la creación de transiciones electrónicas internas, y que como veremos pueden ser utilizados para obtener señal espectroscópica.

Todos estos procesos tienen lugar en una pequeña zona de unos 50 Å. El tamaño de esta región, y por tanto el contraste de la imagen, se deriva directamente del proceso que detectemos. Así, la resolución límite de los microscopios electrónicos viene dada esencialmente por dos factores: el tamaño del haz de electrones y la extensión de la zona donde tiene lugar la interacción sonda-objeto. Ambos factores dependen a su vez de otros, como la energía del haz electrónico incidente. Esta es seleccionable por el usuario y oscila entre 1 y 40 keV. A mayor energía mayor penetración del haz en la muestra y mayor focalización del mismo.

La imagen SEM se forma por barrido. El haz incide sobre un punto y produce un número de electrones secundarios. El número de electrones producidos en el proceso de interacción depende tanto del material (cuanto mayor es el número atómico mayor es la emisión: *contraste por diferente elemento químico*) como de su forma (la emisión sobre una zona rugosa, borde o arista es mayor debido entre otras cosas a la mayor concentración de carga en esos puntos: *contraste topográfico*). Si ahora desplazamos el haz a través la muestra, mediante las lentes deflectoras (ver fig. 4), podemos generar una línea y, superponiendo líneas, formar una imagen. En cada punto recogemos el número de electrones emitidos por la muestra (secundarios o elásticos). La emisión será constante hasta que cambie la morfología o el material, entonces apreciaremos un cambio en el número de electrones dispersados recogidos por nuestro detector. De esto se deduce que en una imagen SEM la información vertical no tiene sentido físico. En el proceso de formación de la imagen perdemos la información sobre las distancias verticales. El contraste de la imagen viene dado por la morfología exterior, pero la información a escala de los tamaños de los objetos se pierde. Así muchas veces objetos prominentes pueden aparecer en una imagen como agujeros. Esta característica importante está representada esquemáticamente en la figura 5. en ella podemos ver como se verían en una imagen SEM objetos geométricos de formas diversas. Como se observa, la topología de los objetos de la imagen corresponde exactamente con los objetos reales, sin embargo su forma exterior si se corresponde.



*Fig.5: Esquema de un perfil de una muestra con diferentes objetos geométricos (arriba) y como se verían estos en un microscopio electrónico de barrido(abajo).*

La principal ventaja de este microscopio es la facilidad en su manejo combinada con una buena resolución. Por otra parte, las imágenes obtenidas presentan una amplia profundidad de campo, que posibilita el estudio de muestras rugosas o microcristales. Dentro de los inconvenientes cabe destacar el que la muestra en estudio debe de ser metálica. Si la muestra no es capaz de liberarse de los electrones que le llegan derivándolos a tierra, estos se acumulan localmente, creando una carga negativa importante localizada en la superficie. Esta acumulación de carga origina una distorsión en la imagen como consecuencia de la deflexión del haz de electrones al incidir cerca de esas zonas de la muestra. La manera de solucionar este problema es recubriendo la muestra a estudiar con una pequeña capa de oro, que proporciona la conductividad eléctrica necesaria para dirigir los electrones a tierra.

La irradiación de electrones a energías de decenas de kilovoltios sobre una muestra, puede producir daño en la misma, ya que generan un calentamiento local e inducen reacciones de oxidación o reducción. Este es un serio problema p.e. cuando se trabaja con material orgánico, ya que puede degradarse por el haz de electrones. Por esta razón su uso en muestras biológicas es limitado.

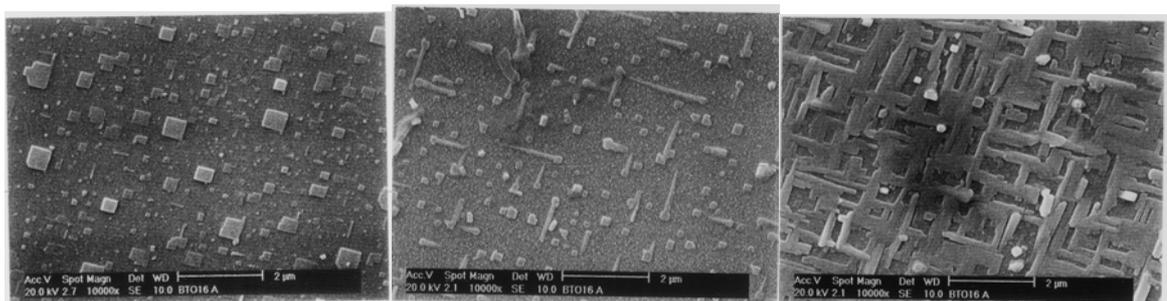
Por otra parte, la muestra debe de ir dentro de un sistema de vacío. Esto, aunque no es siempre un problema, en algunas muestras que incluyan elementos volátiles o con presión de vapor alta puede llegar a serlo. Por último, este equipo presenta un coste muy elevado por lo que suele ser un servicio de algunos centros más que una instrumentación básica en un laboratorio de investigación.

En la Tabla II se presenta un resumen de algunas de las ventajas y limitaciones de la microscopía electrónica de barrido.

**Tabla II: Algunas ventajas y limitaciones de la microscopía electrónica de barrido.**

Ventajas	Limitaciones
Facilidad de manejo	Las muestras deben de ser metálicas, o recubiertas de oro
Elevada Resolución	Posible daño en el material
Amplia profundidad de campo.	Necesita vacío
Posibilidad de combinar microscopía con análisis espectroscópico.	Alto coste.

En la figura 6 mostramos una secuencia de imágenes obtenidas con un microscopio electrónico de una lámina delgada de  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  depositadas mediante la técnica de ablación con láser sobre  $(100)\text{ZrO}_2$ . En ellas podemos observar la evolución de la morfología de la película que nos da información sobre los procesos de nucleación y crecimiento que tienen lugar sobre la superficie. Estas láminas se comportan como guías ópticas. La imagen 6a muestra la presencia de núcleos cúbicos de 50 nm de lado. De la segunda de ellas podemos inferir una fuerte difusión anisotrópica que conduce a la formación de núcleos alargados en esa dirección. Por último, la imagen 6c nos muestra como es el entramado final de la lámina.



*Fig.6: Serie de imágenes SEM mostrando las distintas fases del crecimiento de una lámina delgada de  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ . (Cortesía de C. Zaldo).*

### 3.2 Análisis cuantitativo de Rayos X

Según hemos visto en la primera parte de este apartado, al incidir el haz de electrones de alta energía sobre la superficie en estudio, además de generar electrones secundarios y elásticos, produce también transiciones electrónicas. Es decir, un electrón incidente con alta energía puede arrancar un electrón profundo ligado a un átomo del material. Este electrón saliente deja un hueco en su nivel de procedencia, que es cubierto por otro electrón ligado mediante la emisión de un fotón. La energía de ese fotón corresponde a la diferencia de energía entre niveles electrónicos, y por tanto es característica del átomo que la emite (este proceso, conocido como *fluorescencia* ha sido descrito en el capítulo 14). Un análisis de la energía de estos fotones, que se encuentra en el rango de los Rayos-X, nos permite conocer el número atómico del átomo de procedencia y por tanto determinar la composición elemental de una muestra. Normalmente, la forma de operar con los microscopios que incluyen esta posibilidad, es realizar una imagen topográfica y tomar espectros de rayos-X posicionando el haz de electrones en puntos específicos de la muestra, de manera que se pueda asociar la composición elemental con la morfología. Un ejemplo de aplicación lo podemos encontrar en el trabajo de Martín-Gago y col. [Langmuir **13**, 3355 (1997)]. En este trabajo se estudia una muestra de pirita que ha sido sometida a diferentes tratamientos con bacterias. En la mayor parte de la muestra, y mediante esta técnica, se identifican sólo 2 elementos: S y Fe. Sin embargo, se observan una gran cantidad de pequeños granos metálicos, en los que se identifica la presencia de oxígeno, y por tanto de óxidos de S y Fe. (Ver fig. 7).

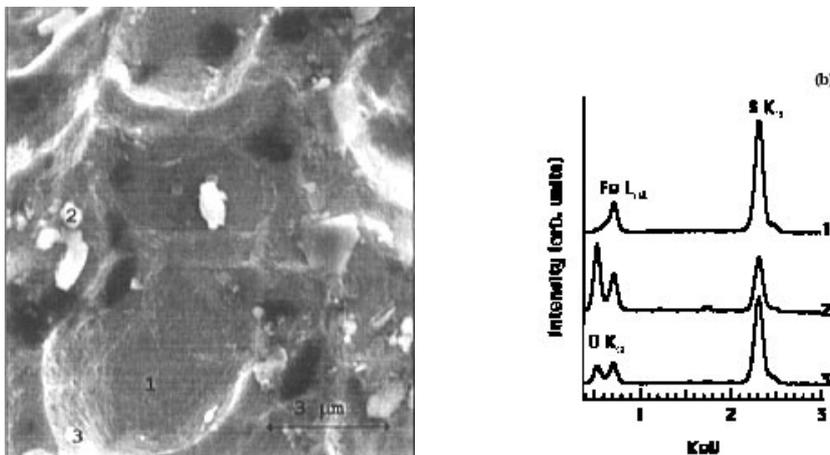
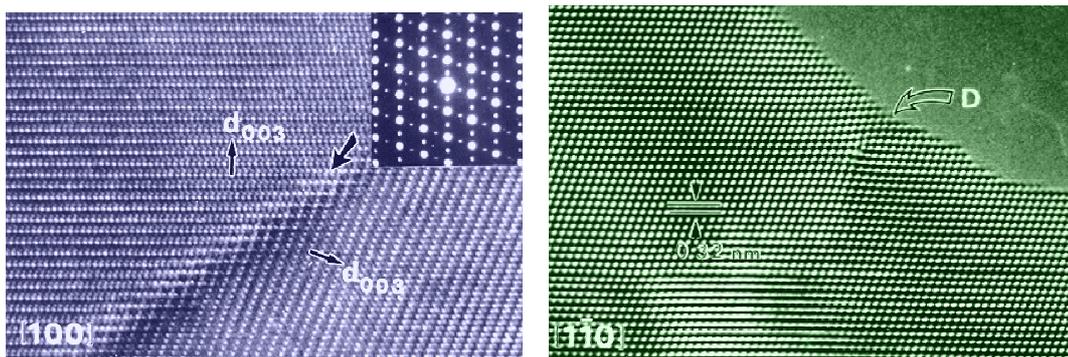


Fig.7: Imagen SEM junto con espectros de fluorescencia tomados en algunos puntos específicos de la imagen.

### 3.3 Microscopio de transmisión electrónico (TEM)

El microscopio de transmisión electrónico, conocido como TEM (del inglés, “transmission electron microscope”) funciona esencialmente como un SEM, pero la señal que utilizamos para formar la imagen es la que proviene de los electrones transmitidos a través de la muestra. Puesto que el proceso de absorción electrónica por un medio es muy eficiente, los electrones transmitidos a través de la muestra son muy pocos. Por tanto, para tener intensidad suficiente como para formar una imagen, es necesario que la energía del haz electrónico incidente sea muy alta (80-400 KeV) y reducir al máximo el espesor de la muestra (100-200Å). En esta configuración tenemos acceso a dos tipos de imágenes: una directa de la estructura de la muestra que estudiamos y otra del diagrama de difracción producido por los electrones al atravesar un medio ordenado. Las imágenes de difracción que se obtienen son un conjunto de puntos con la simetría cristalina. La inversión de estas imágenes mediante métodos de transformada de Fourier nos da directamente una visión de la muestra en la que se pueden llegar a observar planos atómicos internos de un material o capa delgada.



*Fig 8: Imágenes TEM de una muestra de  $U_{0.4}La_{0.6}O_{2-x}$ . En la imagen de la izquierda se observa una micro-macla característica de estos materiales. El diagrama de difracción de electrones está tomado en la frontera de la macla. La imagen de la derecha representa una dislocación de arista. (Cortesía de P. Herrero).*

Uno de los aspectos más importantes para lograr imágenes TEM de buena calidad es la preparación de las muestras. Para ello existen varios métodos aunque la mayor parte se basan en un adelgazamiento homogéneo de la lámina. Las imágenes TEM pueden llegar a mostrar planos atómicos con una alta resolución, y son por tanto una herramienta única para estudiar defectos en el interior de materiales a escala atómica. La figura 8 muestra dos fotografías tomadas en una muestra de  $U_{0.4}La_{0.6}O_{2-x}$ , material caracterizado por ser un conductor tanto iónico como electrónico. En la imagen de la izquierda, que se presenta junto con su diagrama de difracción correspondiente, se puede medir el espaciado interatómico, que es 3.20 Å. Se observa también

una micro-macla que corre desde el extremo inferior izquierdo de la imagen al vértice opuesto. El diagrama de difracción ha sido tomado justo en la frontera de la macla, entre ambos microcristales, y por tanto presenta la simetría de ambos lados. En la imagen de la derecha podemos apreciar una dislocación de arista (D) en los planos (111) de la red de fluorita.

### 3.4 Microscopías con resolución química: Microscopía Auger y de rayos X.

Una modalidad de la microscopía electrónica es la microscopía con resolución química. Como hemos explicado anteriormente, si incidimos con un haz de electrones sobre la muestra que queremos estudiar, se producen muchos procesos, entre ellos la emisión de electrones *Auger* (ver Capítulo 16). La energía con que son emitidos estos electrones es característica de cada elemento y por tanto un análisis de su energía cinética nos permite conocer el elemento químico del que provienen. Si recogemos todos los electrones emitidos para formar una imagen, esta será similar a la que se obtendría mediante un microscopio electrónico de barrido. Sin embargo, si separamos entre todos los electrones emitidos en un punto (mediante un analizador electrostático de energía de electrones, descrito en el Cap. 16) los que tienen una energía Auger particular, y formamos una imagen exclusivamente con estos electrones, tendremos una imagen de concentración de un determinado elemento atómico en una superficie. Este método nos permite conocer los elementos químicos presentes en el área irradiada por el haz incidente así como su distribución en la superficie.

Normalmente, para maximizar la contribución de electrones Auger respecto a la de emisiones secundarios o elásticos se utilizan energías del haz primario mucho más bajas, de manera a que la eficiencia del proceso Auger sea favorecida, aún a costa de perder algo de resolución. Este tipo de técnica es conocido como microscopía Auger de barrido (“Scanning Auger Microscopy” o SAM)

Los electrones Auger presentan una alta sensibilidad superficial debida a sus bajas energías cinéticas, de manera que la señal que obtenemos proviene exclusivamente de las últimas capas atómicas de la superficie de la muestra. Así pues esta técnica no será adecuada para estudiar sistemas donde la contaminación por carbono u oxígeno atmosférico pueda ser importante. En estos casos deberemos ‘limpiar’ previamente la muestra mediante abrasión iónica in-situ, poniendo atención a no alterar las propiedades de la película durante el proceso. Estos equipos suelen funcionar acoplados a sistemas de Ultra Alto vacío.

Esta técnica nos da información muy valiosa ya que nos permite relacionar la estructura de la película con su composición química. Así, podemos obtener información sobre homogeneidad, procesos de difusión, segregación de contaminantes, composición de conglomerados, localización y tipo de impurezas, etc. Una gran parte de las aplicaciones están dirigidas al campo de la catálisis, ya que esta técnica permite seguir procesos dinámicos en tiempo real asociados a temperatura, o reacción química.

Un tipo particular de estos microscopios es el llamado *microscopio de rayos X o de fotoemisión*. Estos utilizan como sonda rayos X en lugar de electrones. Los rayos X producen infinidad de procesos y entre ellos la generación de fotoelectrones. De nuevo, y al igual que los

electrones Auger, la energía de estos electrones es específica para cada átomo, y por tanto nos permite la identificación de los elementos presentes en la superficie. Incluso más que eso, información química que nos permite distinguir el estado de oxidación. Este tipo de microscopios necesita una fuente micrófono de rayos X y con alto flujo. Por tanto los más eficientes son los que operan con una fuente de radiación sincrotrón, que produzca los rayos X. Este tipo de microscopios está operativo en los sincrotrones europeos de ESRF, BESSY y ELETTRA entre otros. (Ver capítulo 18).

#### 4. MICROSCOPIOS DE CAMPO CERCANO: STM Y AFM

Imaginemos una técnica microscópica que presente una resolución lateral y vertical inferior a la distancia típica entre átomos, es decir una resolución mejor que 0.2 Å; con la que podamos hacer imágenes que cubran un rango desde la micra hasta unos pocos angstroms; que pueda funcionar en cualquier ambiente (vacío, líquido, celda electroquímica, aire, alta presión, bajas temperaturas...) y que, además, el aparato experimental fuese pequeño y de muy bajo coste. Estas son las características de los llamados *microscopios de campo cercano*. Una técnica así parece el sueño de todo microscopista, y lo sería de no ser por que estas técnicas utilizan como sonda una punta cuya forma es incontrolada.

El primero de los microscopios de campo cercano fue el llamado *microscopio de efecto túnel* o STM (del inglés “scanning tunneling microscope”). Este microscopio fue inventado en 1982 por dos científicos, Binnig y Rohrer, trabajando para la compañía IBM en Zurich. Está basado en la propiedad cuántica de la materia conocida desde principios del siglo XX como el *efecto túnel*, de ahí su nombre. El efecto túnel es un proceso por el cual una partícula es capaz de atravesar una barrera de potencial cuya altura es mayor a su propia energía, y por tanto se trata de un proceso imposible dentro de las leyes de la dinámica clásica. Por este fenómeno, un electrón que se encuentra en la superficie de un material, atrapado en un pozo de potencial, presenta una probabilidad no nula de escapar de escapar de la superficie. Por tanto, si acercamos una punta de un material metálico a otro que queremos observar, cuando ambos estén muy cerca, justo antes del contacto, los electrones de la punta tendrán una probabilidad pequeña, pero distinta de cero, de saltar desde la punta a la muestra a través del vacío. La probabilidad de que este fenómeno ocurra se puede calcular analíticamente y la expresión para la corriente de electrones que genera es:

$$j = AVN \exp(-B\sqrt{\phi d})$$

Podemos ver en la fórmula anterior que *la corriente túnel*,  $j$ , depende de manera exponencial de la distancia,  $d$ , entre la punta y la muestra. Depende también del potencial aplicado,  $V$ , entre ambos electrodos, ya que éste reduce la barrera entre ambos. Por otra parte depende de la densidad de estados ocupados y desocupados en punta y muestra,  $N$  y del material que estemos estudiando, mediante su función de trabajo,  $\phi$ . Este proceso se representa de forma esquemática en la figura 9.

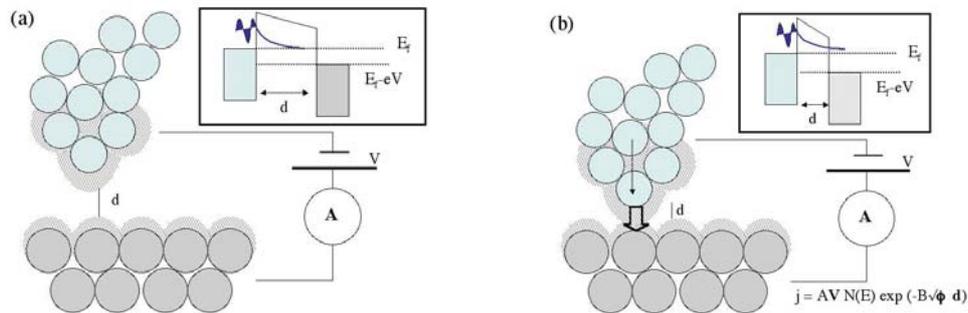


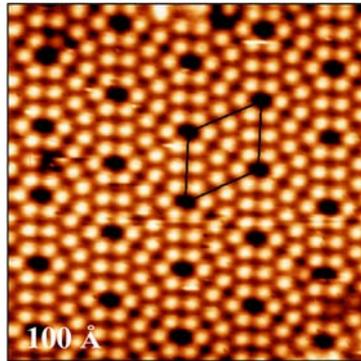
Fig. 9: Esquema de funcionamiento de un microscopio de efecto túnel. En el recuadro se presenta el diagrama de energías correspondiente. Figura (a): la punta está muy separada de la muestra y por tanto no circula corriente. Figura (b) El solapamiento de las nubes electrónicas hace que la función de onda de los electrones de la punta pueda atravesar la barrera de potencial y circule una pequeña corriente de efecto túnel entre punta y muestra.

Las corrientes ‘túnel’ típicas son del orden de nanoamperios o inferiores, y su medida es la base de esta microscopía. En un microscopio a efecto túnel la punta ‘sobrevuela’ la superficie de la muestra sin llegar al contacto, a una altura constante, describiendo líneas que van a formar la imagen. El parámetro que se utiliza para mantener la altura constante (el ‘altímetro’) es la corriente túnel, ya que esta depende exponencialmente de la distancia; por tanto, si esta corriente aumenta (o disminuye) significa que la distancia entre punta y muestra se acorta (o se alarga). Como consecuencia el microscopio encoge (o estira) la punta de manera a mantener la distancia constante. Este proceso lo realiza un circuito electrónico de retroalimentación. Los movimientos de subida y bajada de la punta cuando esta se mueve sobre la superficie para mantener la corriente constante dan una medida del perfil de la muestra.

Este método, aparentemente tan ‘naïf’ es extremadamente sensible, tanto que si la punta acaba en un solo átomo podemos obtener variaciones en la corriente que sigan el perfil de los átomos de la superficie de la muestra. La capacidad del STM la pusieron de manifiesto sus inventores en 1985 cuando fueron capaces de obtener imágenes con resolución atómica de una muestra de Si(111) reconstruida  $7 \times 7$  (descrita más abajo). Estos trabajos les valieron el reconocimiento de la técnica y el premio Nóbel.

La precisión en los movimientos de la punta es muy elevada ( $0.01 \text{ \AA}$ ) y se consiguen mediante sistemas de cerámicas piezoeléctricas. Estos materiales presentan coeficientes de elasticidad que son del orden de  $10 \text{ \AA/Voltio}$ , de manera que controlando el voltaje controlamos la extensión del material con precisión asombrosa. Los piezoeléctricos van unidos a la punta, y mediante, por ejemplo, la combinación de tres de ellos formando ejes cartesianos, a  $90^\circ$ , se puede conseguir que la punta se desplace a voluntad por la superficie, realizando así barridos similares a los del SEM. Sin embargo conseguir llegar a obtener resolución atómica con un

STM no es tarea fácil. La punta debe de acabar en un solo átomo y además, es requisito indispensable aislar el microscopio de vibraciones (tanto mecánicas como electrónicas) de manera a conseguir una estabilidad en la amplitud de movimientos inferior a  $0.05\text{\AA}$ .



*Fig. 10: Imagen de un STM mostrando resolución atómica sobre una muestra de Si(111). El orden tan particular que presentan los átomos de Si es conocido como la reconstrucción 7x7. (Cortesía de C. Rogero)*

La figura 10 representa la famosa *reconstrucción 7x7* en la superficie del silicio (111). Cada punto brillante corresponde a un átomo de Si. Esta *reordenación* de los átomos de superficie de un cristal de Si se obtiene después de calentar la superficie a  $1200^{\circ}\text{C}$  en ultra alto vacío (presión del orden de  $10^{-10}$  mbar). En la imagen se pueden apreciar átomos que no están presentes o que brillan con menor intensidad. Esto corresponde bien a vacantes atómicas en la superficie, o bien a átomos de oxígeno que han reaccionado con el Si, reduciendo la densidad de estados, y por tanto, el contraste. Esta imagen nos da idea del elevado poder resolutivo local de la técnica y de como con ella podemos obtener información sobre vacantes y procesos locales a escala atómica. Esta información no es accesible por otra técnica y puede llegar hasta el punto de mostrarnos procesos dinámicos en tiempo real. [J.M. Gómez-Rodríguez et al. Phys. Rev. Lett. **76**,799(1996)]

El principal problema del microscopio de efecto túnel o STM es que su uso queda restringido a superficies metálicas o semiconductoras, ya que para que los electrones puedan atravesar la barrera por efecto túnel, deben de estar cerca del nivel de Fermi. Este problema fue superado por su ‘hermano’, el llamado *microscopio de fuerzas atómicas* (“atomic force microscopy” o AFM). En este microscopio, de funcionamiento similar al STM, la magnitud que se mantiene constante (la que se usa como altímetro para sobrevolar la muestra) no es la corriente túnel sino la fuerza de atracción y repulsión entre la punta y la muestra. A distancias de unos pocos angstroms, las fuerzas entre ambas (de unos  $10^{-10}$  N) presentan dos contribuciones bien diferenciadas: para distancias más pequeñas que una distancia crítica, las repulsiones electrónicas debidas al principio de repulsión de Pauli actúan de manera importante,

mientras que para distancias superiores a esta, las fuerzas atractivas de Van der Waals o electrostáticas son las que dominan el sistema. Para mantener la fuerza entre punta y muestra constante y medir las variaciones de ésta, se monta la punta en el extremo de una micro-palanca flexible, cuya deflexión es proporcional al desplazamiento entre punta y muestra. Esta deflexión, que se mide mediante la reflexión de un láser en su extremo de la micro-palanca, es la que experimentalmente se mantiene constante durante la imagen (el altímetro).

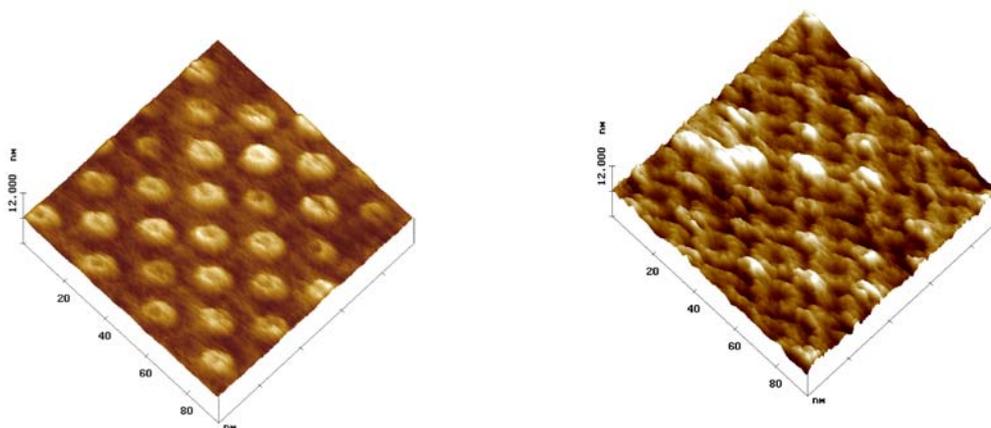
Las puntas del AFM, al ir montadas en una micro-palanca especial, presentan radios de curvatura de unos 10 nm, siendo de ese orden el tamaño del objeto más pequeño que pueden distinguir. Sin embargo la punta del STM consiste en un trozo de alambre de W afilado por métodos electroquímicos llegando a presentar un solo átomo en la punta, condición indispensable para obtener imágenes de resolución atómica.

A estos microscopios se les conoce también por el nombre de *microscopios de sonda* o campo cercano (“scanning probe microscopy” o SPM). Su elevado poder resolutivo hace que ha veces sea difícil comprender las imágenes obtenidas por lo que es preciso realizar, como se decía en la introducción, un análisis estadístico para comprobar cuales son las características representativas y cuales las circunstanciales. Por eso es importante entender cual es el proceso por el que se forma la imagen. En el caso del STM la imagen representa en realidad la densidad de estados electrónicos de la muestra a la altura de la punta. Por tanto, en una imagen con resolución atómica de STM, las ‘bolas’ que vemos no siempre corresponden a los átomos, sino a la densidad de carga en torno a ellos. Esto hace que su interpretación no sea siempre evidente. Por otra parte, las imágenes de AFM, dependen mucho menos de la naturaleza electrónica del material, y por tanto las imágenes que genera son mucho más cercanas a la topografía real del material.

El éxito de estas técnicas se basa en mantener la distancia punta muestra constante, con una precisión de angstroms. Pequeñas vibraciones mecánicas, ruidos electrónicos, o incluso acústicos pueden originar inestabilidades en la corriente túnel o en la curva de fuerzas que se manifiesten en una distorsión de la imagen. Por ejemplo, la histéresis de los materiales piezoeléctricos en los que va sujeta la punta, hace que estos no siempre presenten un comportamiento lineal; o la diferencia térmica entre punta y muestra, son causas frecuentes de distorsión de las imágenes de SPM. Estas inestabilidades y deformaciones dan lugar a artefactos diferentes y cambiantes durante una sesión de medida, originando que estas técnicas no sean fáciles y que necesiten horas de práctica antes de obtener imágenes de calidad.

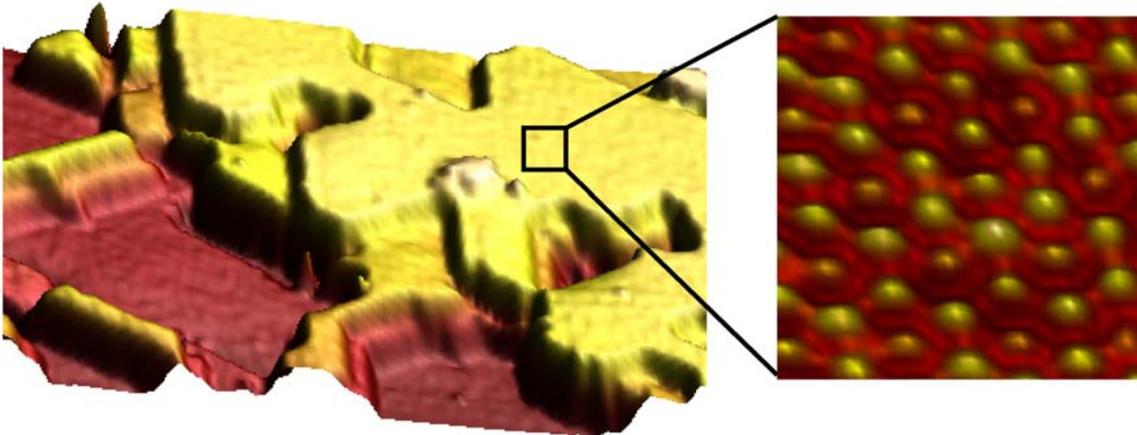
Aunque las técnicas de STM y AFM tienen una base común e históricamente comenzaron abordando los mismos problemas, con el tiempo cada una de ellas va adquiriendo una especificidad en su utilización, es decir, definiendo los campos en los que se aplica. El AFM, mucho más versátil que el STM, se emplea sobre todo para estudiar superficies tanto en aire como en líquidos. Debido a su resolución máxima de 10 nm se emplea en estudios aplicados de materiales y capas delgadas. Por otra parte, el STM se emplea cada vez más para estudiar sistemas que presenten resolución atómica, como por ejemplo, para el estudio de superficies ‘controladas’, es decir en entornos de UHV, celda electroquímica, o criostatos. El AFM es una técnica en clara expansión y ha pasado a ser un complemento importante de una imagen SEM.

Uno de los campos en los que el AFM se está desarrollando de manera más importante es el de la biología. La posibilidad de realizar imágenes dentro de una solución y sin necesidad de irradiar la muestra es de vital importancia para mantener las condiciones fisiológicas del material biológico. Otro requisito importante es la posibilidad de obtener imágenes aplicando fuerzas pequeñas para evitar deformar el material. Para ello se utilizan estos microscopios en el denominado modo de *contacto intermitente* o “tapping”. Un ejemplo se encuentra en la figura 11 que corresponde a un cristal 2D del bacteriófago  $\phi$ -29. Este cristal está compuesto por una sucesión ordenada de conectores en forma de “T”, con un canal que lo atraviesa, dispuestos alternativamente hacia arriba y hacia abajo (según el esquema:  $T^{\perp}T$ ). A baja fuerza (imagen izquierda) sólo se distingue la parte superior de los conectores orientados hacia arriba y el orificio superior del canal. A alta fuerza (imagen derecha) estos conectores están deformados pero se observa claramente la base de los conectores orientados hacia abajo, que está formado por 12 sub-unidades que muestran cierta vorticidad y el orificio inferior del canal.



*Fig. 11: Imágenes de AFM en el modo de “tapping” realizadas en solución a  $pH=8.4$  de un cristal bidimensional del conector cabeza-cola del bacteriófago  $\phi$ -29 depositado sobre mica tomadas a baja (izquierda) y alta fuerza (derecha). (Cortesía de M. Vélez y L. Vázquez)*

La figura 12 representa un ejemplo de utilización del STM para investigar la topografía resultante de un proceso de crecimiento epitaxial de una lámina ultra delgada de un siliciuro de itrio. A la izquierda se puede ver una imagen del aspecto de las terrazas atómicas de la superficie, en concreto del  $YSi_{1.7}$  crecido mediante evaporación térmica en ultra alto vacío sobre un sustrato de Si(111). La diferencia de altura de las terrazas es de tan sólo de un átomo. Haciendo un ‘zoom’ en cualquiera de ellas se puede llegar a apreciar cómo se ordenan los átomos de la superficie, formando una estructura hexagonal. Incluso se puede distinguir la presencia de dos tipos de átomos. Las imágenes son de 100x53nm y de 3x3nm respectivamente.



*Fig. 12: Imágenes de un microscopio STM mostrando la topografía general de una lámina delgada de  $YSi_{1.7}$  crecida epitaxialmente sobre Si. Los escalones que se aprecian son de una capa atómica de altura (derecha). Detalle mostrando la ordenación atómica en la superficie (izquierda). (Cortesía de C. Rogero).*

Por último, hay que reseñar que existen versiones especialmente adaptados de estos microscopios para obtener ‘contraste magnético’ y por tanto información acerca de dominios magnéticos en las superficies de algunos materiales y capas delgadas.

La Tabla 3 resume algunas ventajas y limitaciones de la microscopía de campo cercano.

**Tabla 3: Algunas ventajas y limitaciones de la microscopía de campo cercano.**

<b>Ventajas</b>	<b>Limitaciones</b>
Funcionan en cualquier ambiente	Muestras deben de ser metálicas, o semiconductoras (sólo para el STM)
Imágenes realmente 3D	Artefactos originados por la punta y los piezos de barrido
Bajo coste.	Baja profundidad de campo
Posibilidad de análisis espectroscópico. (solo para STM)	

## BIBLIOGRAFÍA

- I. Goldstein: '*Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*', Plennun press, New York. (1992).
- S. Gunter, B. Kaulich, L. Gregoratti, M. Kiskinova: '*Photoelectron microscopy and applications in surfaces and materials science*' Progress in Surf. Sci. **70** (2002) 187
- G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel: Phys. Rev. Lett. **50** (1983) 120
- E. Meyer, Atomic force microscopy: Progress in Surf. Sci. **41** (1992).3
- J. A. Stroscio and W. J. Kaiser: '*Scanning tunneling microscopy*', 1993, , Academic Press