

Asignatura: Materiales avanzados y Nanotecnología

Docente: Sandra M. Mendoza

Ciclo lectivo 2019, Facultad Regional Reconquista - UTN

Capítulo 2

Trabajando a escala nanométrica

Microscopías STM, AFM, TEM, SEM y espectroscopía EDS

Microscopías

Microscopías más difundidas

De sonda

De efecto túnel o STM
(STM: Scanning Tunneling Microscopy)

De fuerza atómica o AFM
(AFM: Atomic Force Microscopy)

Electrónicas

De transmisión o TEM
(TEM: Transmission Electron Microscopy)

De barrido, MEB o SEM
(SEM: Scanning Electron Microscopy)

Ópticas



No permiten acceder a la nano-escala.

Microscopías de sonda de barrido

- ☒ La microscopia de sonda de barrido, **SPM**, consiste en una familia de formas de microscopia donde *una sonda puntiaguda barre la superficie de una muestra*, monitorizándose las interacciones que ocurren entre la punta y la muestra.
 - ✓ Es una herramienta de imagen que abarca los reinos de los microscopios óptico y electrónico
 - ✓ Un perfilador con una resolución 3-D

- ☒ Las aplicaciones son muy diversas, en las medidas de propiedades :
 - ✓ Conductividad superficial
 - ✓ Distribución de carga estática
 - ✓ Fricciones localizadas
 - ✓ Campos magnéticos
 - ✓ Modulación elástica

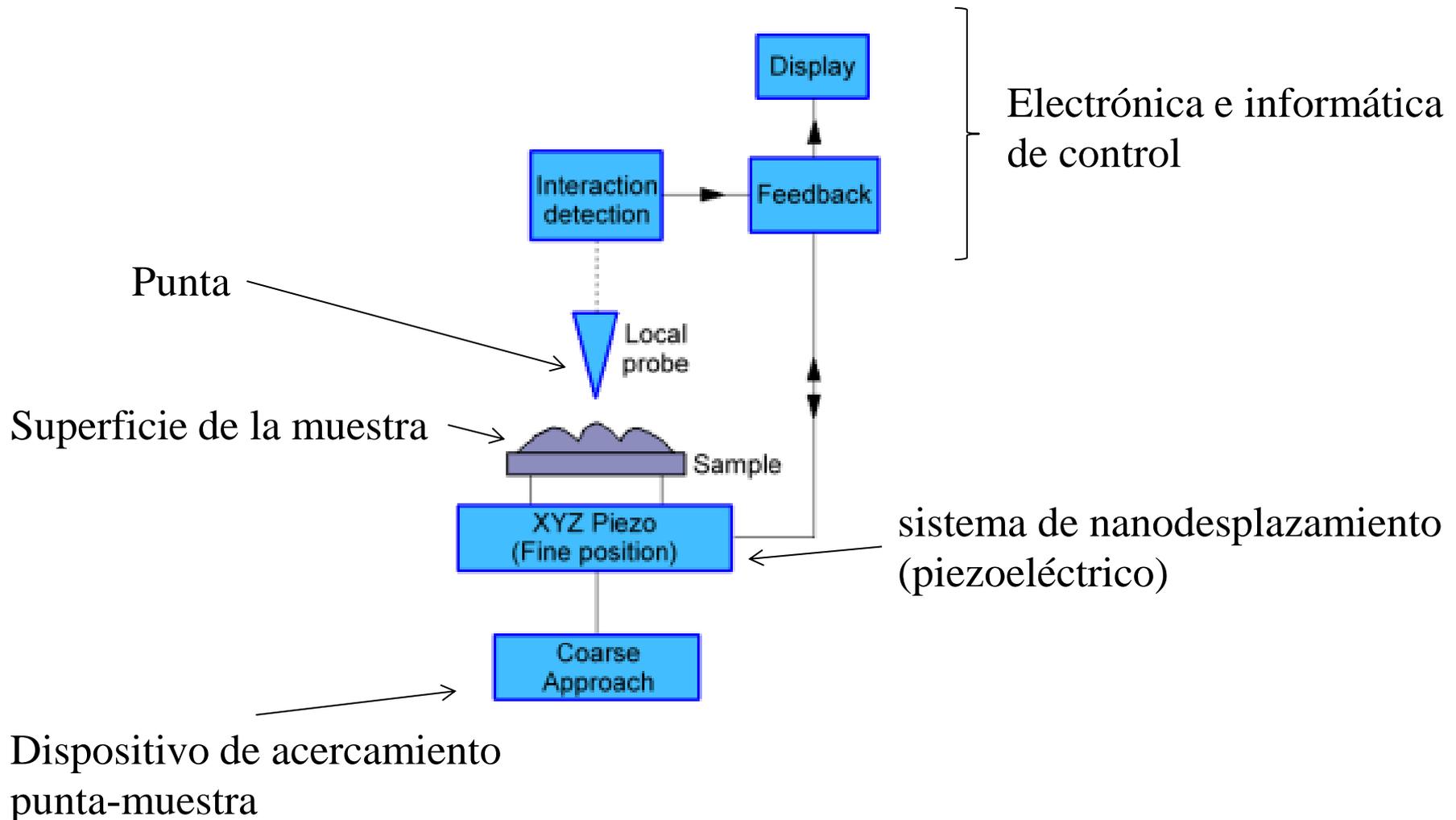
Microscopías de sonda de barrido

- ☒ Las dos principales formas de microscopias SPM son:
 - ✓ **Scanning Tunneling Microscopy (STM)**. Desarrollada por Binnig y Rohrer en los laboratorios IBM (Suiza), descubrimiento por el que recibieron el Premio Nobel de Física en 1986
 - ✓ **Atomic Force Microscopy (AFM)**. (Binnig y col., 1986). En esta se distinguen tres modos principales:
 - i) Modo de contacto, ii) Modo de no-contacto y, iii) Tapping Mode

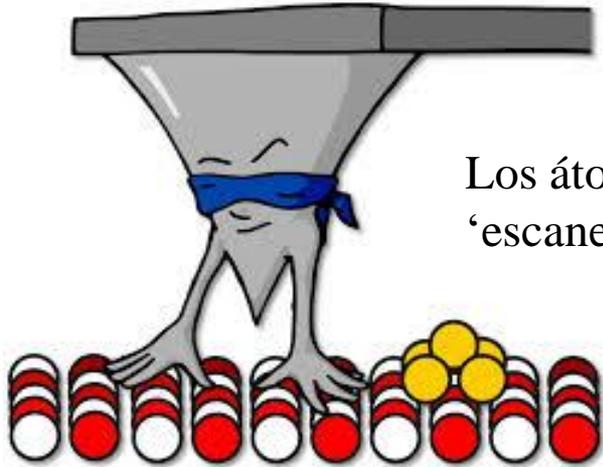
- ☒ Otros tipos de microscopia SPM son:
 - ✓ Lateral Force Microscopy (LFM),
 - ✓ Force Modulation Microscopy
 - ✓ Magnetic Force Microscopy (MFM)
 - ✓ Electric Force Microscopy (EFM)
 - ✓ Surface Potential Force Microscopy
 - ✓ Phase Imaging
 - ✓ Force Volume
 - ✓ Electrochemical STM & AFM (ECM)
 - ✓ Scanning Thermal Microscopy (SThM)

Microscopías de sonda de barrido

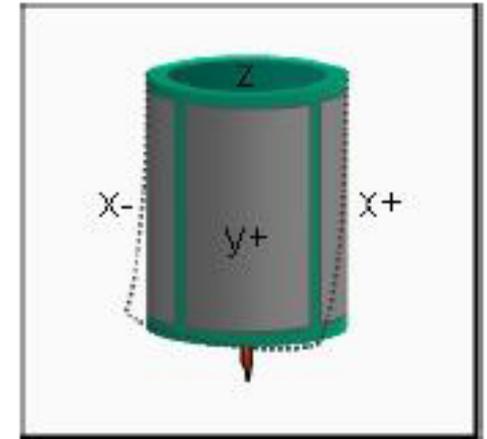
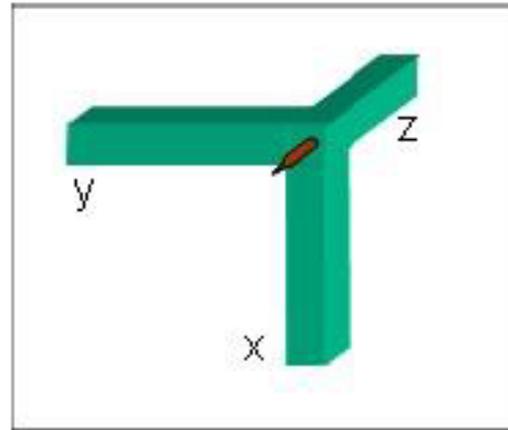
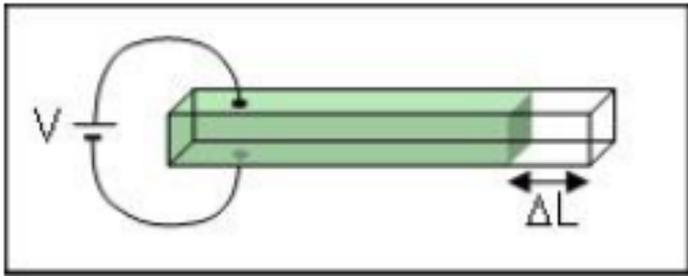
Componentes principales de un microscopio de sonda:



Microscopías de sonda de barrido



Los átomos más extremos de la punta van 'escaneado' los átomos de la superficie de la muestra.

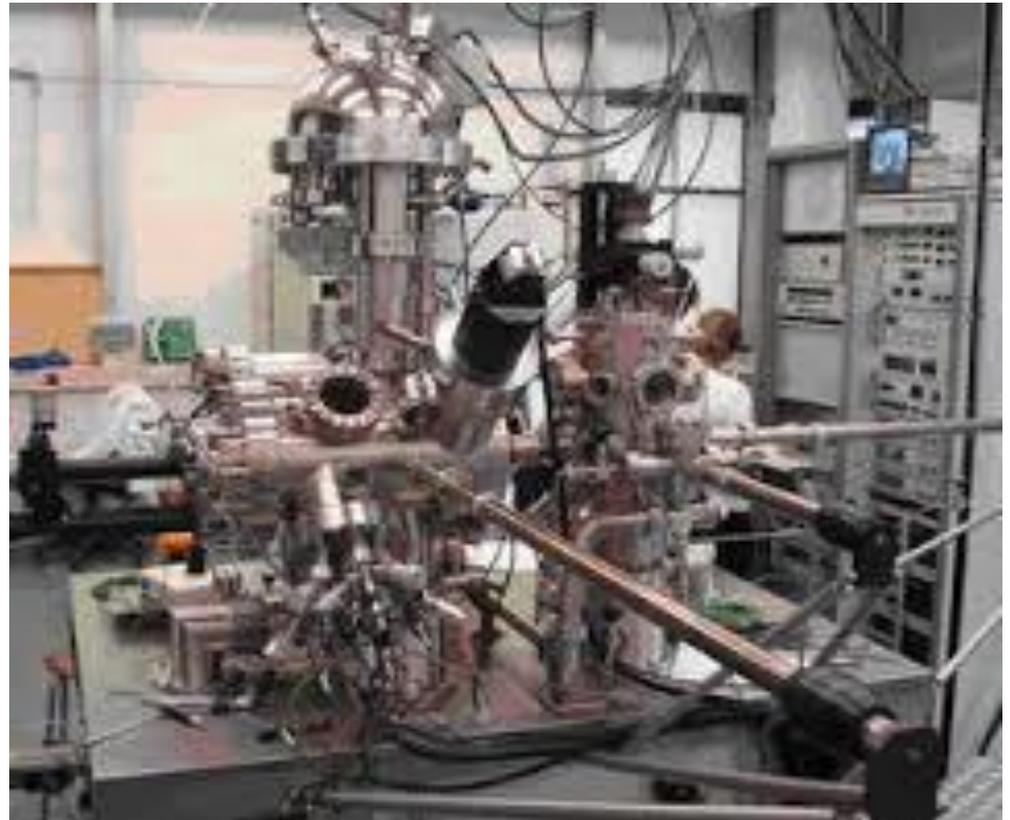


Principio de un elemento piezoeléctrico: el voltaje aplicado origina la elongación o acortamiento del elemento. La combinación de tres elementos permite el movimiento en las tres direcciones espaciales. Los microscopios SPM emplean piezoeléctricos de geometría tubular.

Microscopías de sonda de barrido



SPM que opera en aire,
Marca Keysight modelo 7500.



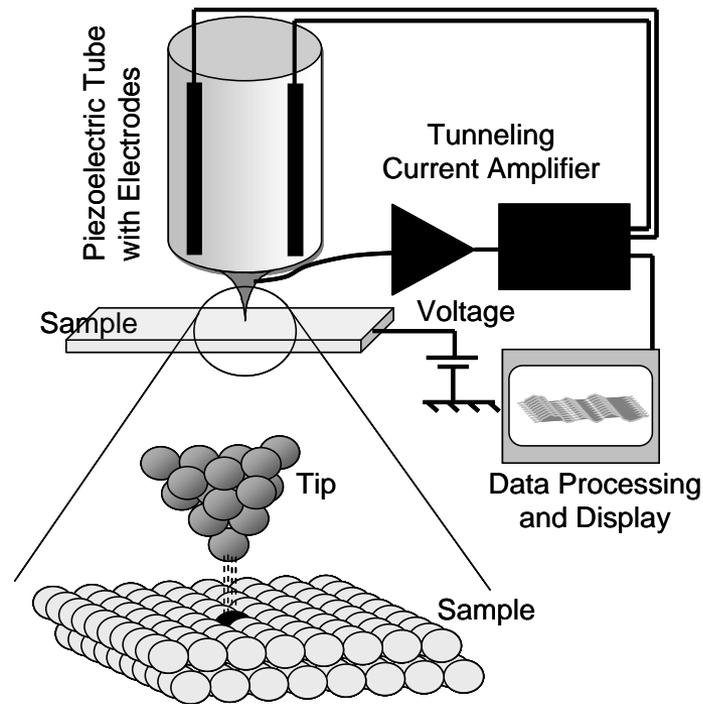
SPM instalado en un sistema de ultra alto vacío (UHV), donde también hay otros instrumentos de caracterización de superficies.

Microscopía de efecto túnel (STM)

En esta técnica se utiliza una punta muy aguda y conductora, y se aplica un voltaje entre la punta y la muestra

Cuando la punta se acerca a unos 10 \AA a la muestra, los electrones de la muestra fluyen hacia la punta, "túnel", o viceversa según el signo del voltaje aplicado

- ✓ Para que ocurra una corriente túnel tanto la muestra como la punta han de ser conductores o semiconductores



Microscopía de efecto túnel (STM)

La imagen obtenida corresponde a la densidad electrónica de los estados de la superficie

- ✓ La corriente túnel es una función que varía de modo exponencial con la distancia \Rightarrow alta sensibilidad
- ✓ Se pueden obtener imágenes con resoluciones de sub-angstrom

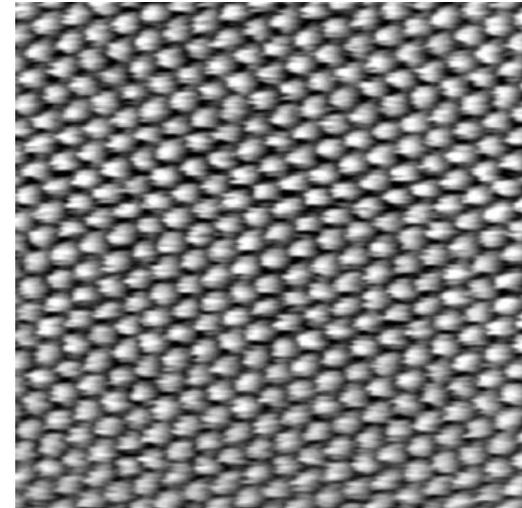
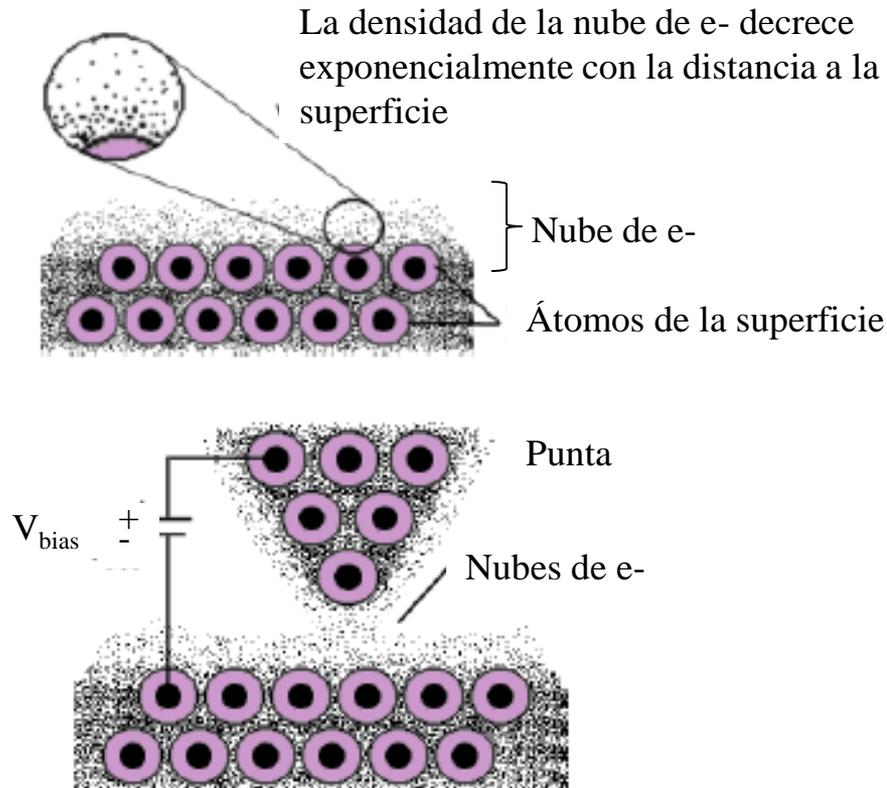
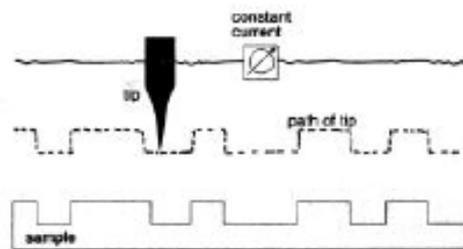
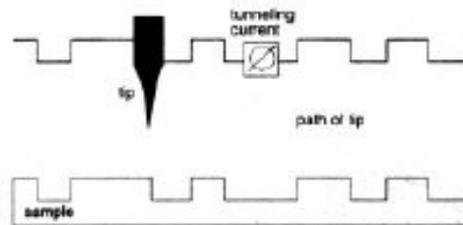


Imagen STM de HOPG (grafito pirolítico altamente orientado), 4.0 x 4.0 nm², adquirida a 0.2 nA de corriente túnel y 500 mV bias, a temperatura ambiente y en aire.

Microscopía de efecto túnel (STM)

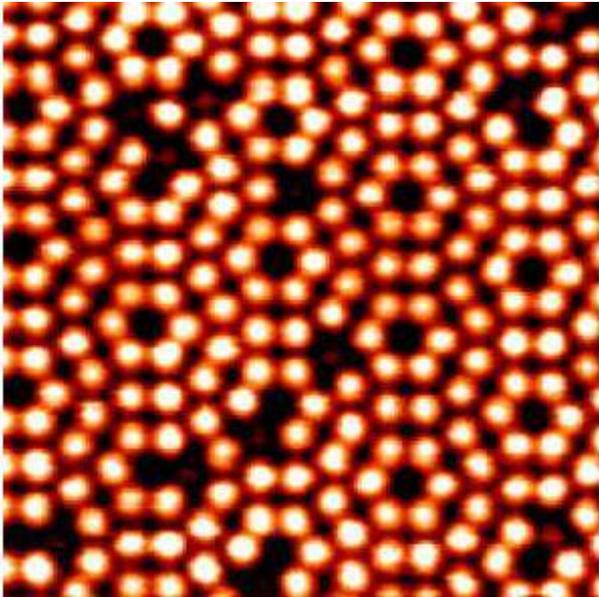
- ✘ Esta técnica se puede utilizar en modo de altura o corriente constante



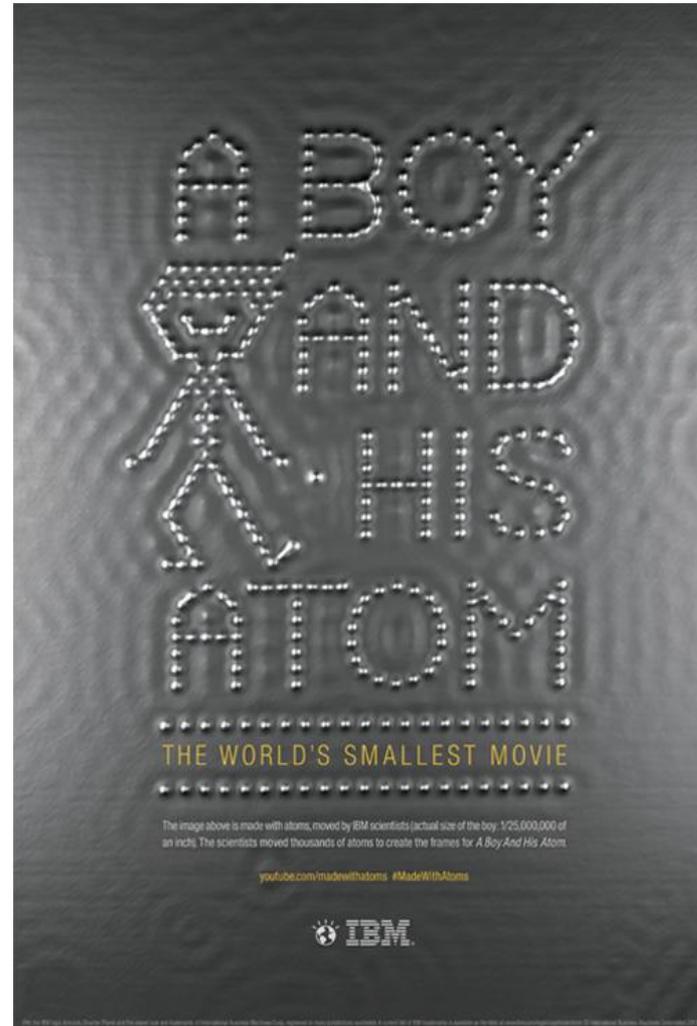
- ✘ La principal ventaja de esta técnica es la resolución a escala atómica que ofrece. ⇒ se ha de trabajar sobre muy buenos conductores (Pt, Au, Cu, Ag)
- ✘ Se ha de trabajar in-situ (evitar oxidación-contaminación de la superficie), al vacío o a baja temperatura, donde el ambiente permite una adecuada preparación de las muestras
- ✘ La principal limitación de la técnica está en la imposibilidad de trabajar con muestras aislantes
- ✘ Las puntas que se utilizan son de W (pulidas electroquímicamente), Pd, Pt-Ir

Microscopías de sonda de barrido

Microscopía de efecto túnel (STM)



Átomos de silicio en la superficie de un cristal



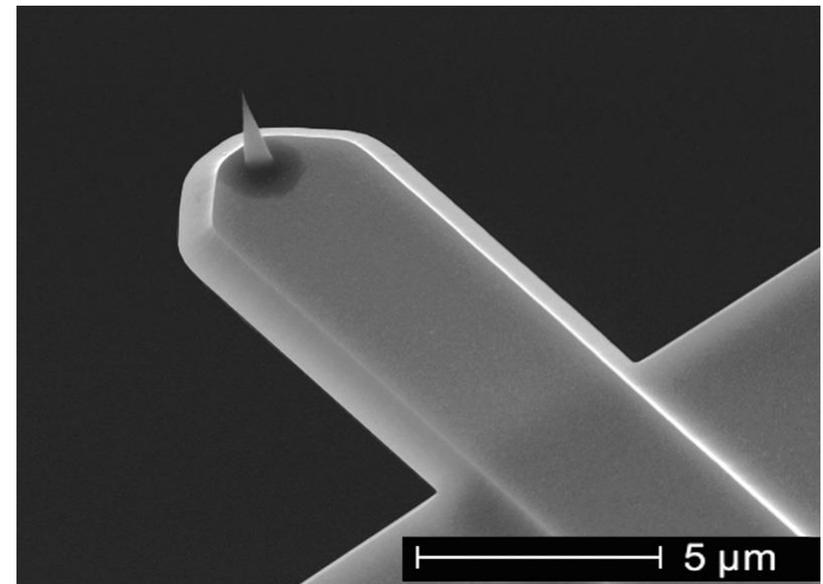
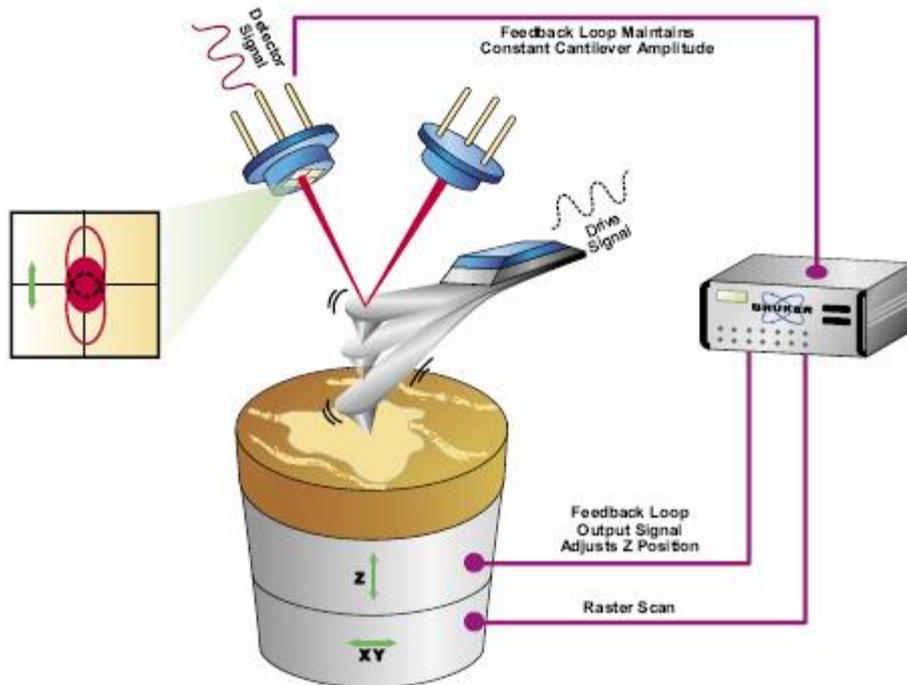
Escritura con átomos de carbono sobre una superficie de cobre.

Microscopía de fuerza atómica (AFM)

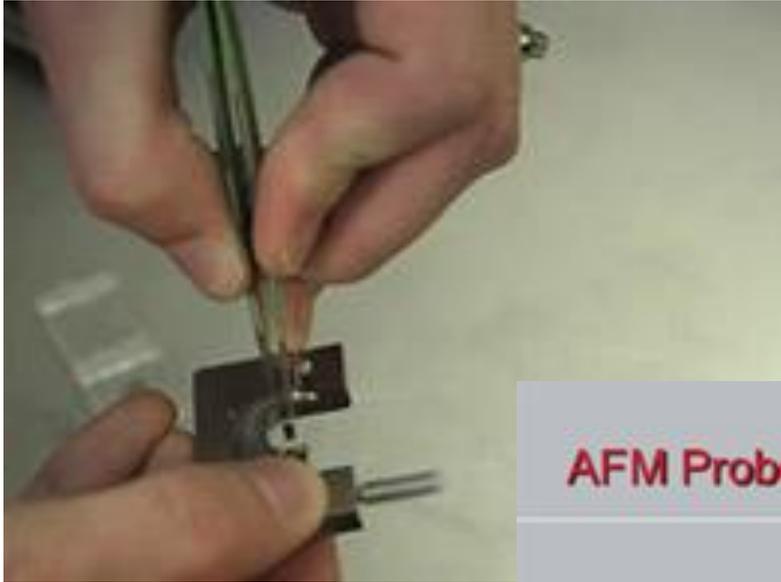
La microscopia AFM sondea la superficie de una muestra con una punta muy aguda, de un par de micras de largo y menos de 100 \AA de diámetro.

- ✓ La punta se localiza al final del brazo del cantilever de 100 a 200 micras de largo
- ✓ La fuerza entre la punta y la superficie de la muestra hace que el cantilever se doble o flexione
- ✓ Un detector mide esta flexión que ocurre conforme la punta barre la superficie y con ello se obtiene un mapa topográfico.

Este tipo de medida puede ser aplicada tanto a materiales aislantes, semiconductores o conductores.



Microscopía de fuerza atómica (AFM)



AFM Probes

③ Support Chip (handling)

1.6 mm x 3.4 mm

② Cantilever

Force Constant: 0.007 to 2000 N/m

Resonance Frequency: 1 kHz to 25 MHz

Length: 7 to 500 μm

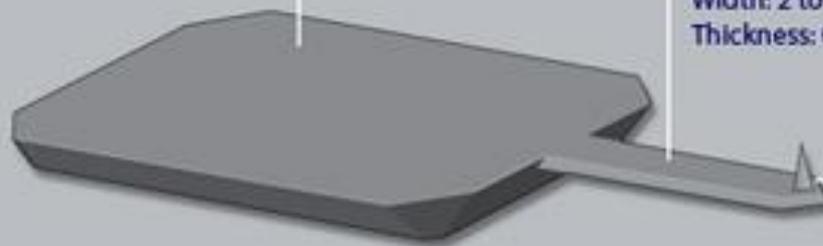
Width: 2 to 50 μm

Thickness: 0.8 to 10 μm

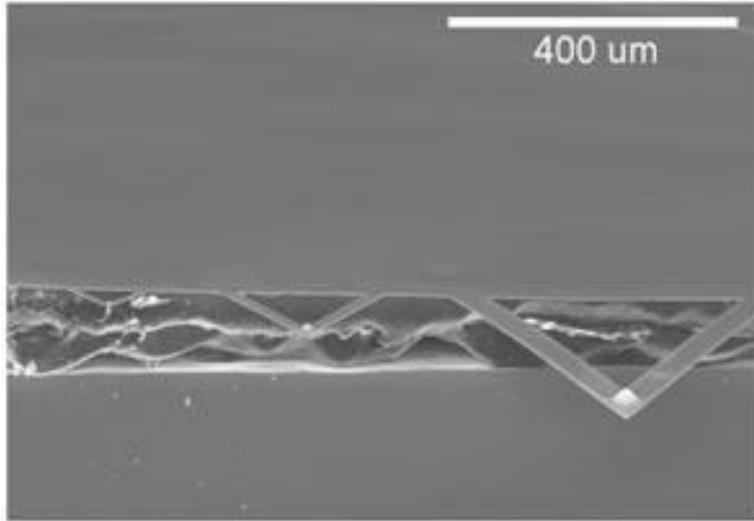
① Tip

Radius of curvature: 2 nm to 2 μm

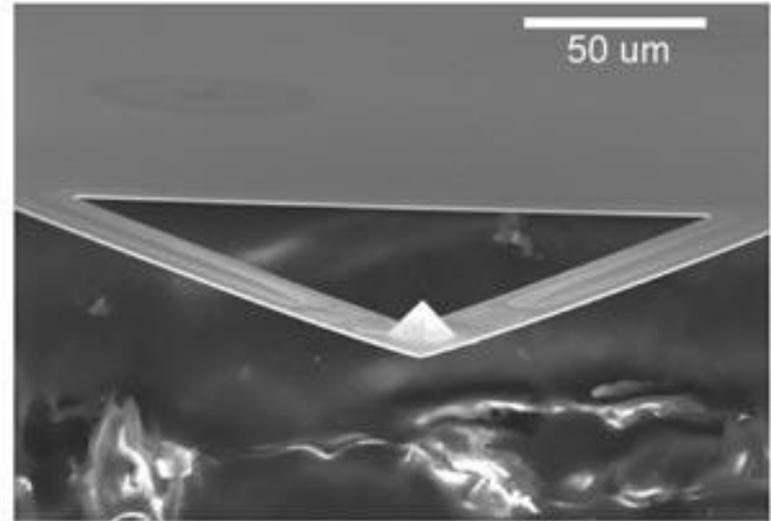
Height: 3 to 50 μm



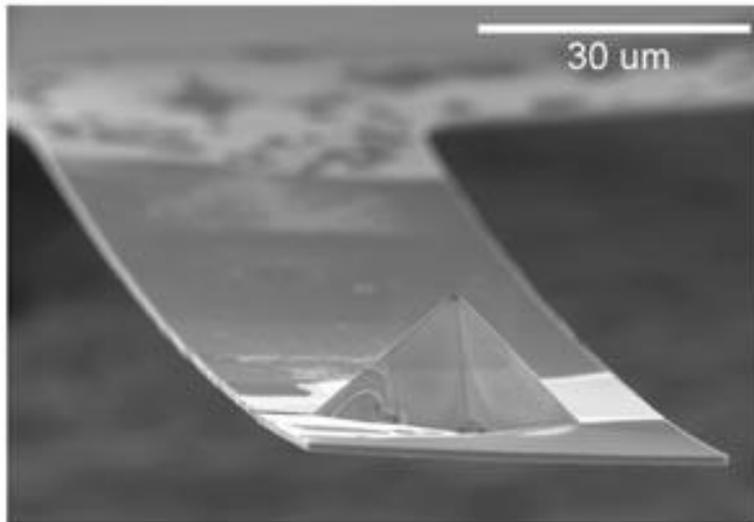
Microscopía de fuerza atómica (AFM)



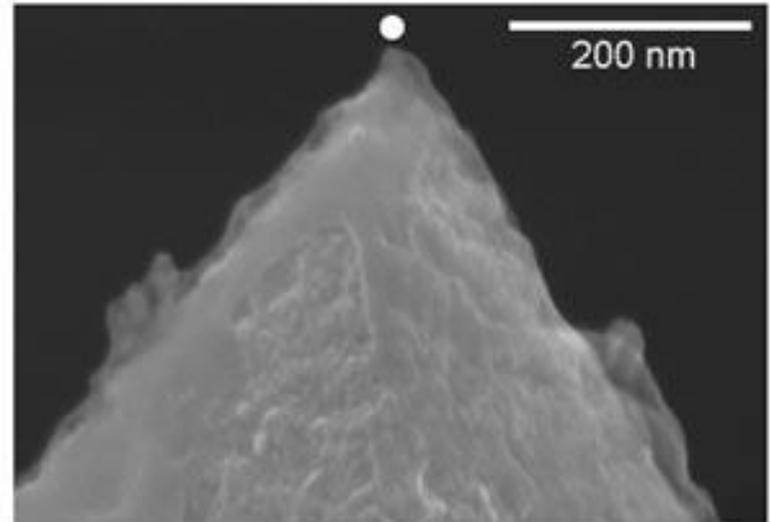
(a)



(b)



(c)



(d)

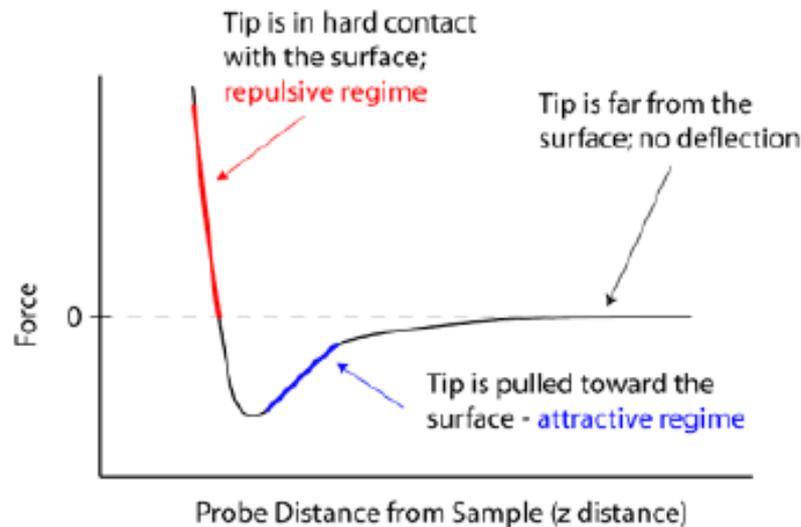
Microscopía de fuerza atómica (AFM)

- ⊗ Otras dos fuerzas han de considerarse también en la AFM de contacto:
 - ✓ i) La fuerza de capilaridad ejercida sobre una delgada lámina de agua que a menudo está presente en el medio ambiente
 - ✓ ii) La fuerza ejercida por el mismo cantilever
- ⊗ La fuerza total que ejerce la punta sobre la muestra es la suma de las fuerzas de capilaridad y del cantilever, y debe equilibrar a la fuerza repulsiva de van der Waals. La magnitud de la fuerza total que se ejerce sobre la muestra varía entre 10^{-8} N y $10^{-7} - 10^{-6}$ N.
- ⊗ Para obtener una imagen gráfica de la superficie, se detecta la posición del cantilever, mediante el empleo de técnicas ópticas. :
 - ✓ Una radiación láser incide sobre el dorso especular del cantilever, y de ahí se refleje sobre un fotodetector sensible a la posición
- ⊗ La relación entre la longitud del camino recorrido por la radiación láser entre el cantilever y el detector, y la longitud propia del cantilever origina una amplificación mecánica. Como resultado el sistema puede detectar movimientos verticales de la punta del cantilever inferiores a los Å.
- ⊗ Se puede trabajar en modo de fuerza constante o modo de altura constante

Microscopía de fuerza atómica (AFM)

AFM en modo de contacto

- ☒ En este modo, la punta mantiene un contacto físico suave con la muestra.
- ☒ La punta se une al final del cantilever con una baja constante de resorte, menor que la constante de resorte efectiva que mantienen los átomos de la muestra.
 - ✓ La fuerza de van der Waals se equilibra con cualquier otra fuerza que intente mantener juntos a los átomos.
 - ✓ Cuando el cantilever empuja a la punta contra la muestra, este se flexiona forzando a los átomos de la punta y muestra a permanecer juntos.



Microscopía de fuerza atómica (AFM)

AFM en modo de contacto

☒ Ventajas:

- ✓ Amplia gama de muestras a analizar
- ✓ Se pueden realizar medidas de elasticidad
- ✓ Se pueden realizar medidas in situ en una celda líquida o en la celda electroquímica
- ✓ Las resoluciones verticales y horizontales son muy elevadas

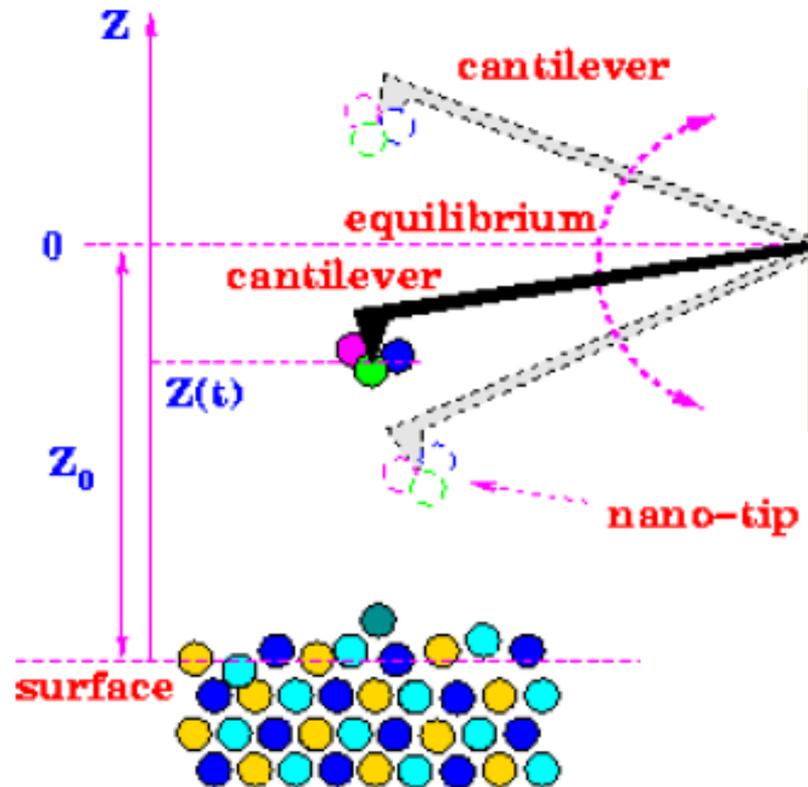
☒ Desventajas:

- ✓ La punta está en contacto con la superficie
- ✓ Problemas de destrucción de la punta o modificación de la superficie
- ✓ Arrastre de partículas
- ✓ Las capas de agua absorbida generan problemas de importantes fuerzas de capilaridad
- ✓ Carga electrostáticas de superficie.

Microscopía de fuerza atómica (AFM)

AFM en modo de no-contacto

En esta técnica se excita cantilever cerca de su frecuencia de resonancia de modo que vibre cerca de la superficie de la muestra, a una distancia comprendida entre 10 y 100 Å.



Microscopía de fuerza atómica (AFM)

AFM de no-contacto (NC-AFM)

- ⊗ La técnica NC-AFM se utiliza cuando no se quiere deteriorar la superficie a medir. La fuerza que ejerce la punta sobre la muestra es muy baja, 10^{-12} N.
- ⊗ El trabajo con fuerzas tan débiles hace imposible usar el modo de fuerza constante, y además estas son difíciles de medir.
- ⊗ La sensibilidad de la técnica proviene de la frecuencia de resonancia del cantilever.
- ⊗ El cantilever vibra a frecuencias de 100 a 400 kHz y amplitudes de 10 a 100 Å, y conforme se acerca la punta a la superficie se detectan cambios en la frecuencia de resonancia o en la amplitud, con una resolución vertical por debajo de los Å.
- ⊗ *Ventajas:* no existe modificación ni contaminación de la superficie de la muestra; se pueden medir diferentes gradientes de fuerza (magnética, electrostática, etc.).
- ⊗ *Desventajas:* resoluciones altas requieren que la punta se sitúe muy cerca de la superficie; el barrido ha de ser muy lento para no perder el “contacto” con la superficie; la oscilación de la punta se puede ver frenada por la existencia de capas de agua/contaminación; las gotas de agua se confunden con la topografía de la muestra.

Microscopía de fuerza atómica (AFM)

AFM en modo de contacto intermitente (tapping mode)

- ✘ Uno de los problemas que presenta la técnica AFM es el deterioro que ocasiona en algunas muestras por el arrastre continuo de la punta sobre la superficie de la muestra.
- ✘ Para solventar este problema se utiliza una variante de la técnica AFM conocida popularmente como *Tapping Mode*. En esta aplicación, la punta está en intermitente contacto con la superficie a la vez que la barre.
- ✘ La variación de la amplitud de oscilación de la punta, debida a la amortiguación sobre la superficie es lo que se utiliza como señal de control.
- ✘ Esta técnica evita las fuerzas de laterales y de fricción que ocurren en la AFM, y en general solventa algunas de las limitaciones de la técnicas AFM y NC-AFM.
- ✘ *Ventajas*: medida muy estable; fuerza de presión muy débil; resolución elevada; proporciona las mejores prestaciones para la medida topográfica de alta resolución; evita imágenes artificiales que ocurren en AFM.
- ✘ *Desventajas*: no puede trabajar en medio líquido; no se llega a resolución atómica; barridos más lentos.

Aplicaciones

- ☒ Herramienta indiscutible de caracterización de materiales y superficies a nanoescala.
- ☒ Microelectrónica
 - ✓ Medida de semiconductores al vacío y ultra-vacío, cristalografía, estructura, etc.
 - ✓ Nanolitografía ⇒ utilización de la punta para modificar las superficies.
 - ✓ Identificación sustratos: epitaxias (dislocación, defectos, ángulos, etc.); rugosidad del sustrato; seguimiento de los procesos de limpieza y de los diferentes tratamientos relacionados con el proceso; etc.
- ☒ Capas finas
 - ✓ Medidas de tamaño de grano, distribución, rugosidad y perfil.
- ☒ Caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos
 - ✓ Cálculos de parámetros de celda unidad, orientación cristalina, defectos puntuales, crecimientos de monocapas, absorción de moléculas, etc.
- ☒ Aplicaciones relacionadas con polímeros y composites
 - ✓ Medidas de elasticidad y de fricción local.
- ☒ Biología
 - ✓ Visualización de células vivas

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

✘ **Fundamento:** *un haz de electrones que manejado a través de lentes electromagnéticas se proyecta sobre una muestra muy delgada situada en una columna de alto vacío. Los electrones atraviesan la muestra o bien chocan con átomos de la misma y acaban su viaje.*

✘ **Fuente y flujo de electrones en TEM:**

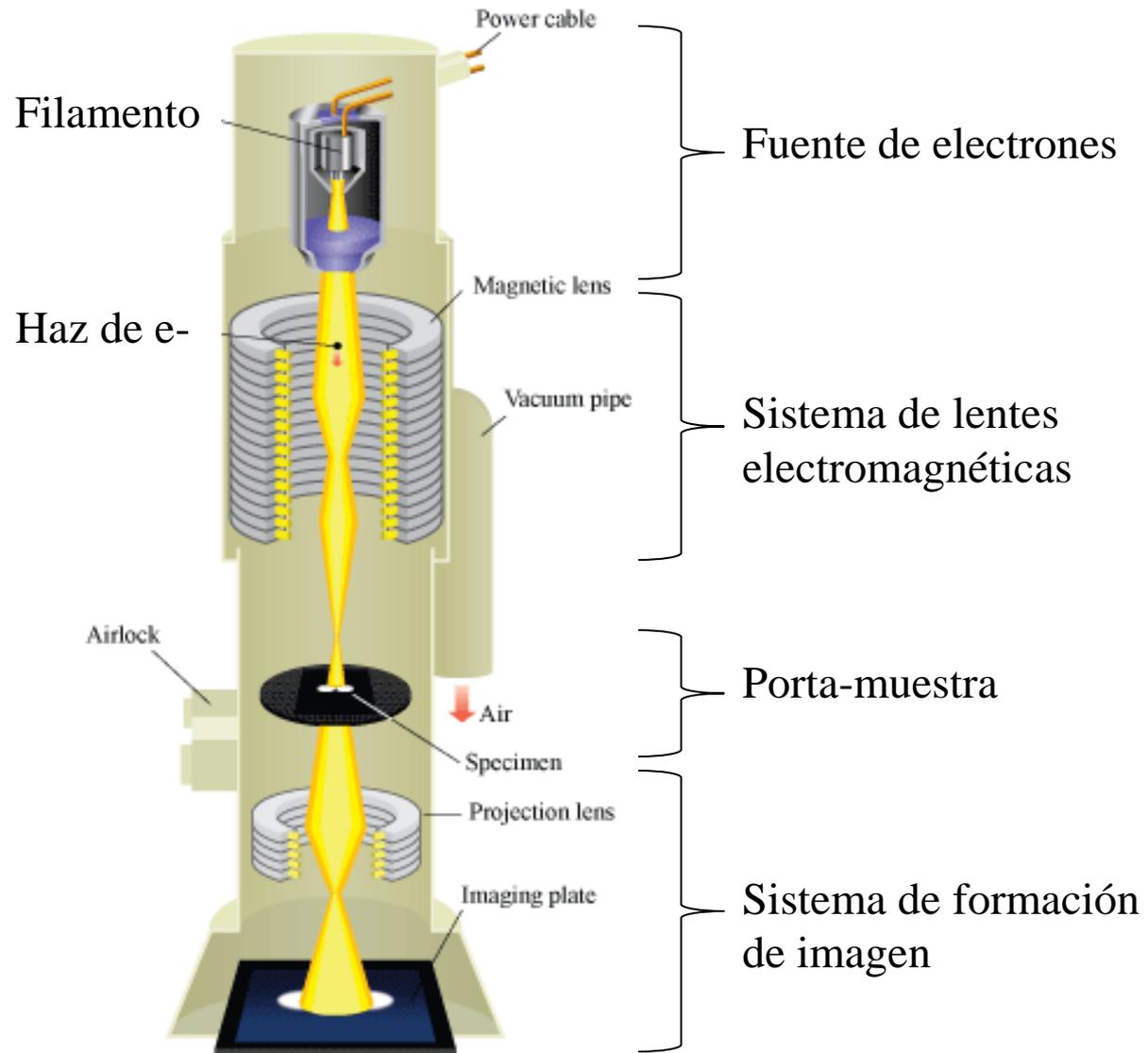
- ✓ La fuente es un cátodo constituido por un filamento de wolframio incandescente (alto vacío).
- ✓ Los electrones son térmicamente arrancados a baja velocidad.
- ✓ Los electrones son acelerados mediante la creación de un alto potencial (*cilindro de Wehnelt*), el cual permite una trayectoria rectilínea de los electrones de muy baja longitud de onda.
- ✓ Los electrones se desvían de su trayectoria al atravesar un campo electromagnético (lente electromagnética).
- ✓ La desviación se acentúa al colocar varias lentes
- ✓ Un haz muy desviado, muy abierto, se recoge en una pantalla fluoroscópica para poder ser visible al ojo humano.

Ventajas y desventajas.

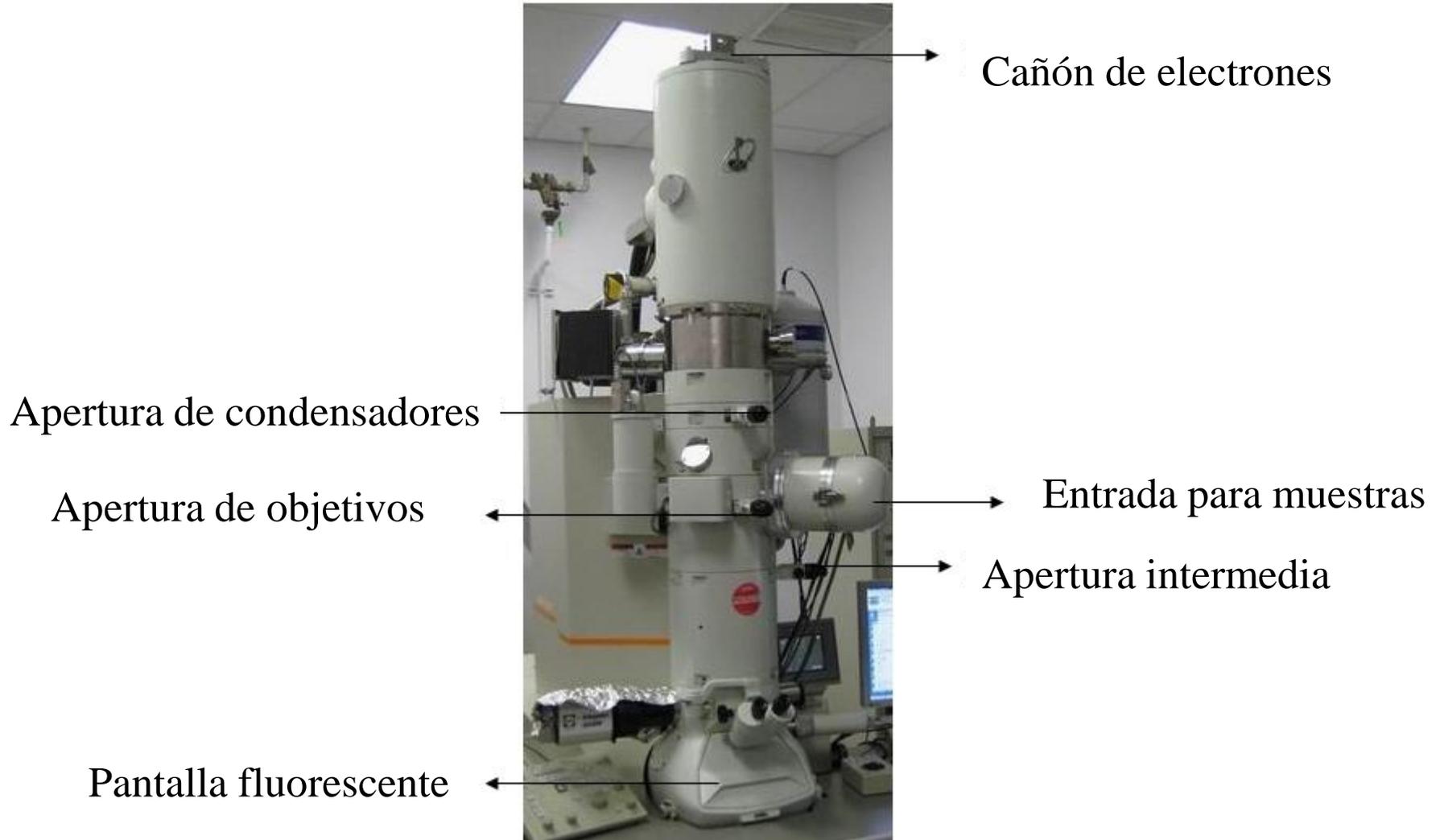
La muestra debe ser extremadamente delgada (50 a 100 nm de espesor). Su preparación es dificultosa y requiere tiempo.

La gran resolución de un TEM (0,1 nm) permite observar átomos individuales.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)



Microscopía electrónica de transmisión (TEM)



Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

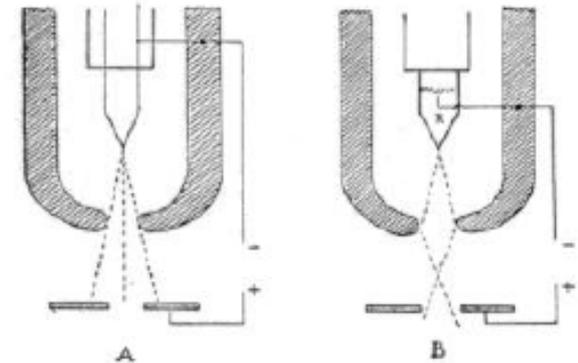
Formación de la imagen

- ⊗ Algunos electrones son absorbidos en función del grosor y composición de la muestra ⇒ *Contraste de amplitud de la Imagen*
- ⊗ Otros electrones se dispersan a bajos ángulos ⇒ *Contraste de fase de la Imagen*
- ⊗ En muestras cristalinas, los electrones se dispersan en direcciones muy diferentes (en función de la estructura del cristal) ⇒ *Contraste de difracción de la Imagen*
- ⊗ El contraste de amplitud y de fase contribuyen a la formación de la imagen de muestras no cristalinas, mientras que el contraste de difracción es el factor más importante para formar la imagen de muestras cristalinas.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Fuente de electrones

- ☒ En el filamento los electrones se desprenden por el mecanismo de emisión termoiónica, al oponer una resistencia al paso de corriente.
- ☒ El metal ha de poseer baja afinidad electrónica y baja vaporización (larga vida del filamento).
- ☒ Mínima oxidación del filamento:
 - Realizar el vacío
 - Suministrarle la menor temperatura
- ☒ Duración máxima depende de:
 - Punto fusión del metal
 - Temperatura de trabajo
 - Voltaje de aceleración de los electrones



Cilindro de Wehnelt

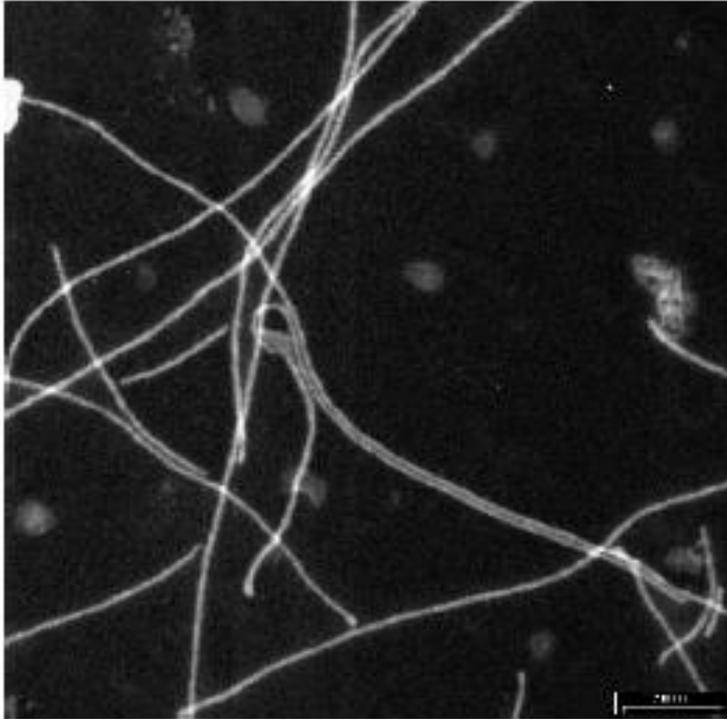
- ☒ El filamento más común es de W (baja afinidad electrónica y alto punto de fusión).
- ☒ Otros filamentos: Ni-Sr, W-Th
- ☒ Para la aceleración de los electrones desprendidos se promueve una diferencial de potencial entre el cátodo y el ánodo.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

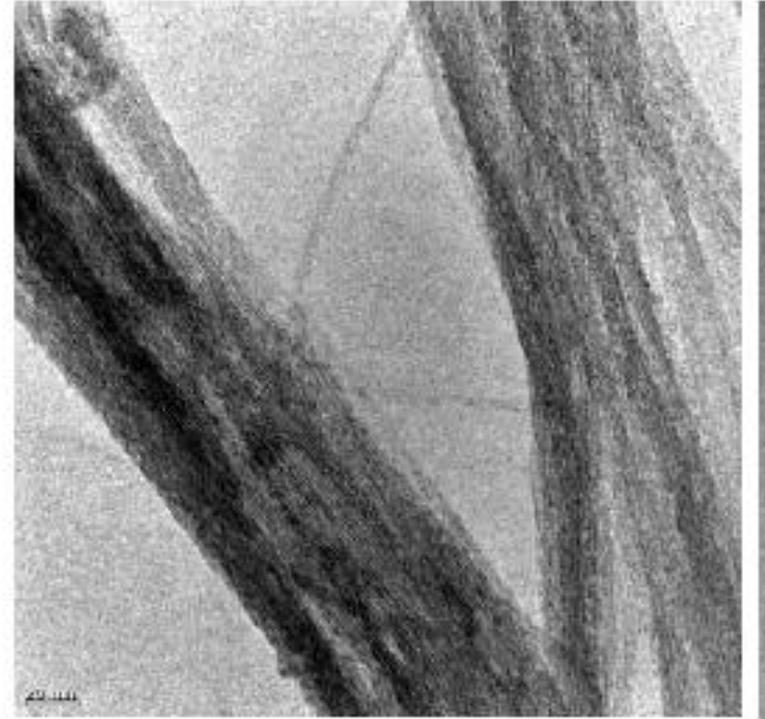
Aplicaciones

- ☒ Observar y fotografiar zonas de la muestra, desde 10 aumentos a 200.000, con una resolución espacial < 5 nm
- ☒ Medida de longitudes nanométricas.
- ☒ Distinción, mediante diferentes tonos de grises, de zonas con distinto número atómico medio.
- ☒ Análisis cualitativo y cuantitativo de volúmenes de muestra en un rango de una a varios millones de micras cúbicas
- ☒ Mapas de distribución de elementos químicos, en los que se puede observar simultáneamente la distribución de hasta ocho elementos, asignando un color diferente a cada uno
- ☒ Perfiles de concentración, es decir, la curva de variación de la concentración de un elemento químico entre dos puntos de la muestra
- ☒ Observar la ultraestructura de células, bacterias, etc
- ☒ Localización y diagnóstico de virus
- ☒ Control del deterioramiento de los materiales
- ☒ Control de tratamientos experimentales
- ☒ Grado de cristalinidad y morfología
- ☒ Defectos en semiconductores, etc.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

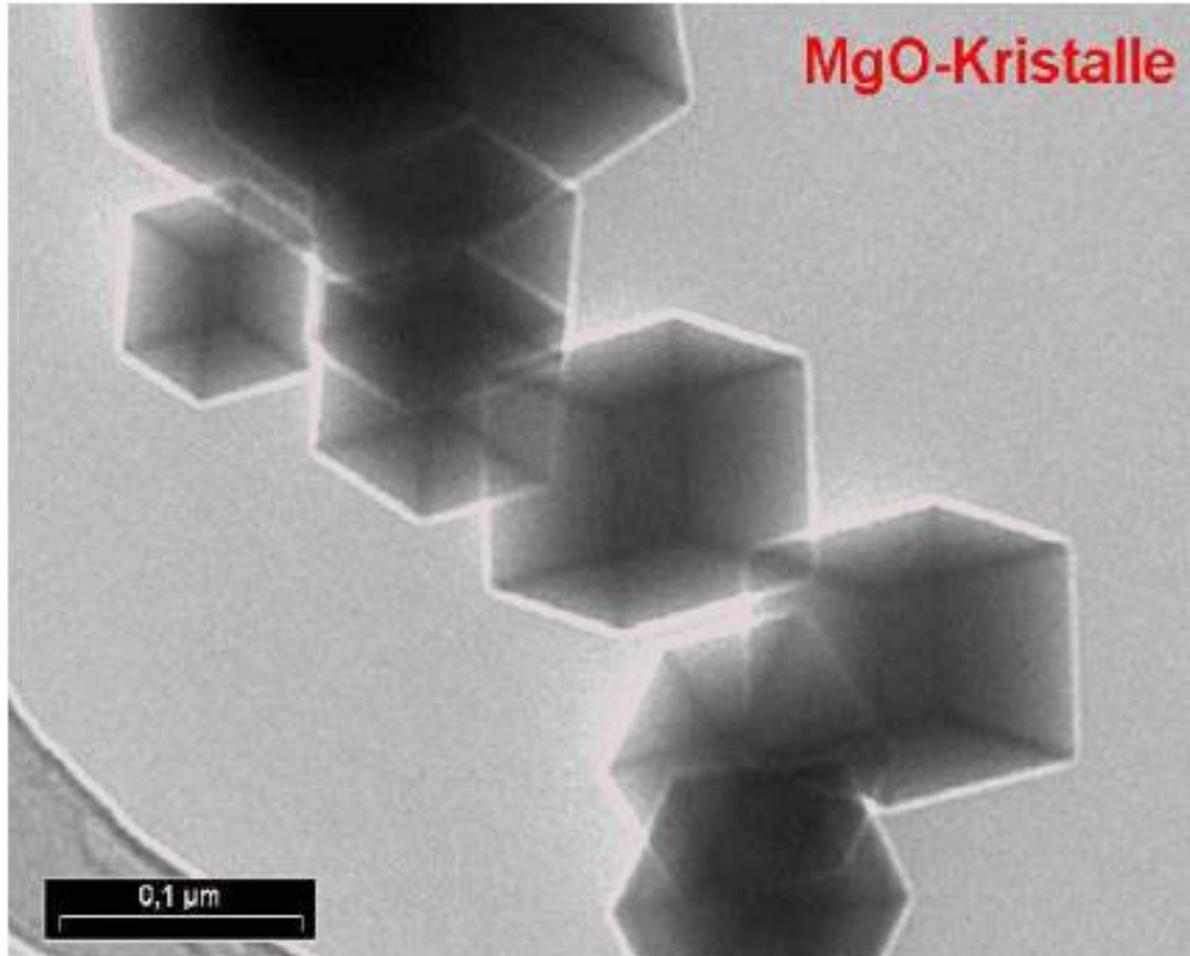


Nanofibras de silicio



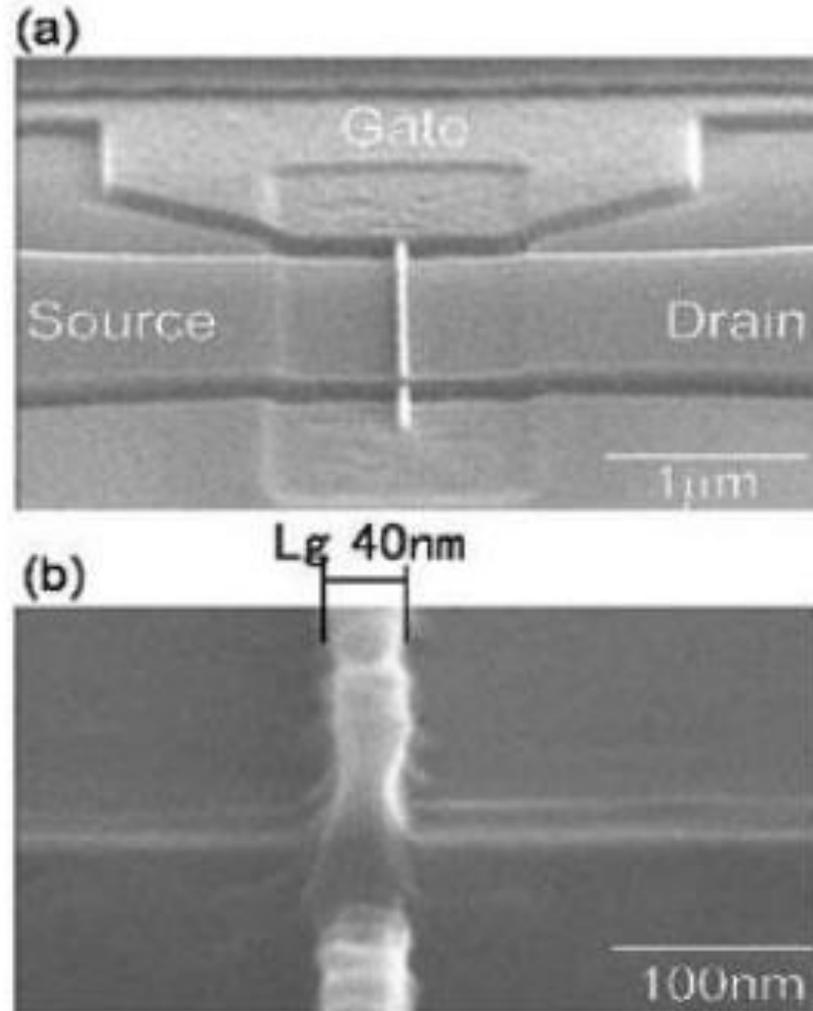
Nanotubos de carbón

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)



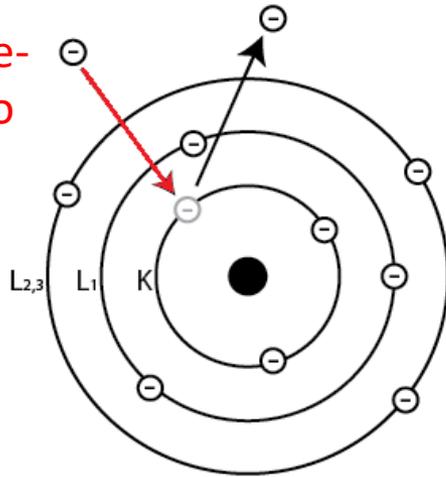
Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Microelectrónica

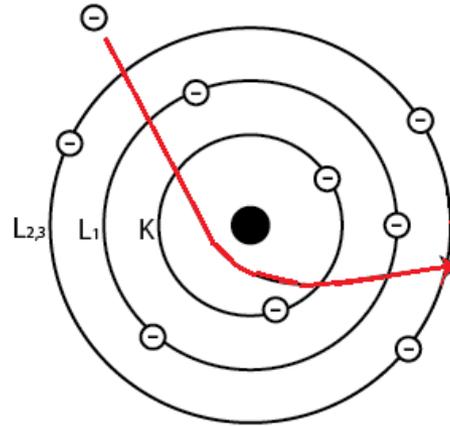


Interacción entre un haz de electrones y la superficie de un material

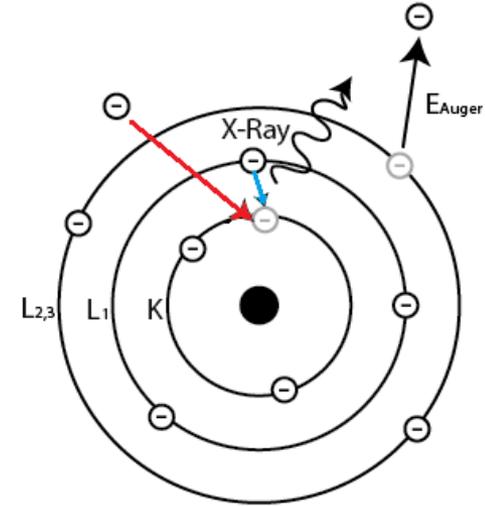
Haz de e-primario



Secondary Electrons



Backscattered Electrons

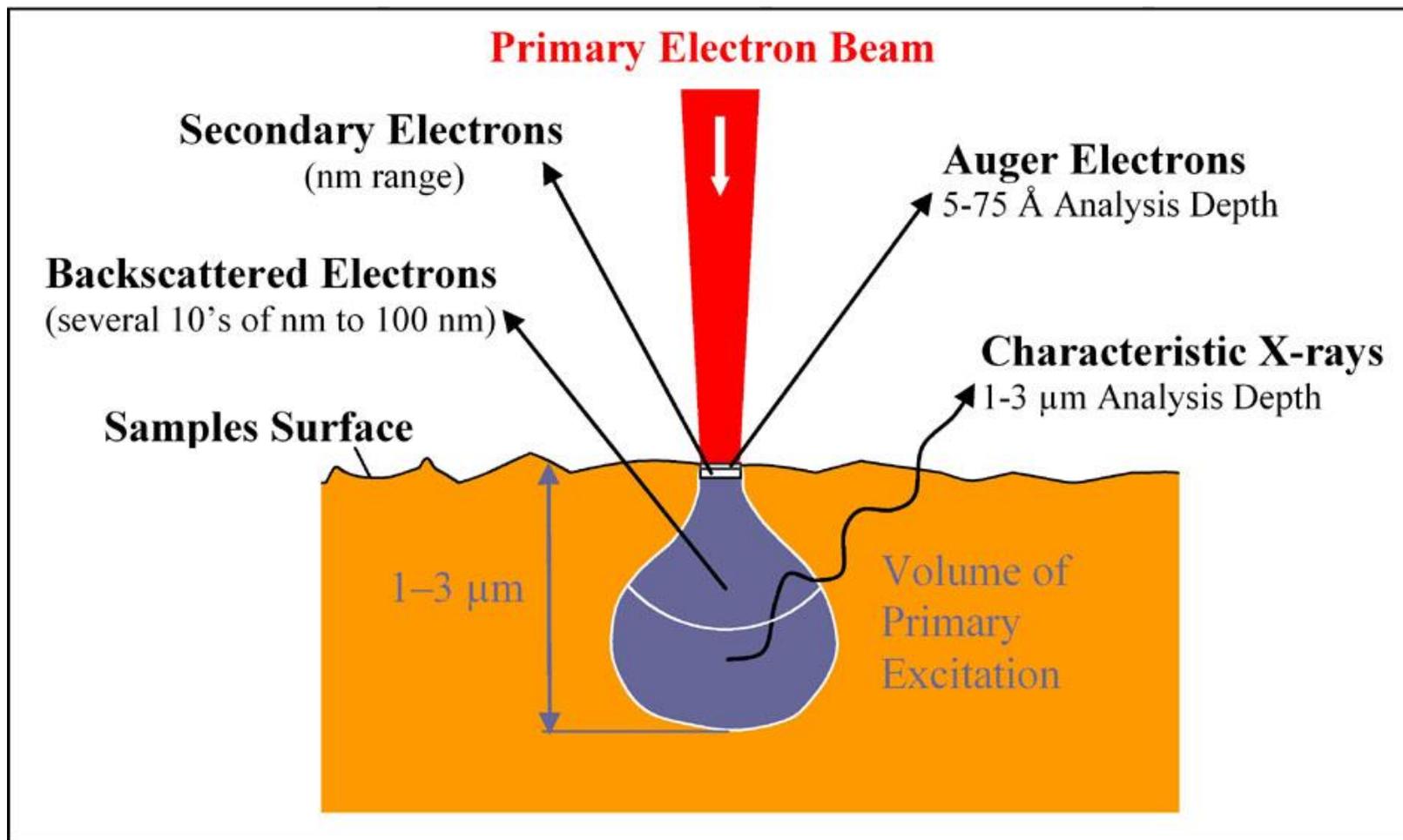


Auger Electrons or
X-Ray Fluorescence

Por incidencia de un haz de electrones sobre la superficie de un material, pueden ocurrir varios fenómenos:

- Emisión de electrones secundarios. Proceso inelástico (= pérdida de energía), donde participan electrones de valencia.
- Electrones retrodispersados elásticamente.
- Emisión de electrones Auger o de rayos-X. Ocurre a partir de la vacancia dejada por un electrón interno (secundario). Otro electrón de un orbital superior ocupa esa vacante, liberando la diferencia de energía. Esa energía se libera en forma de rayos-X (de energía característica) o se utiliza para liberar un tercer electrón, denominado electrón Auger (también de energía característica).

Interacción entre un haz de electrones y la superficie de un material

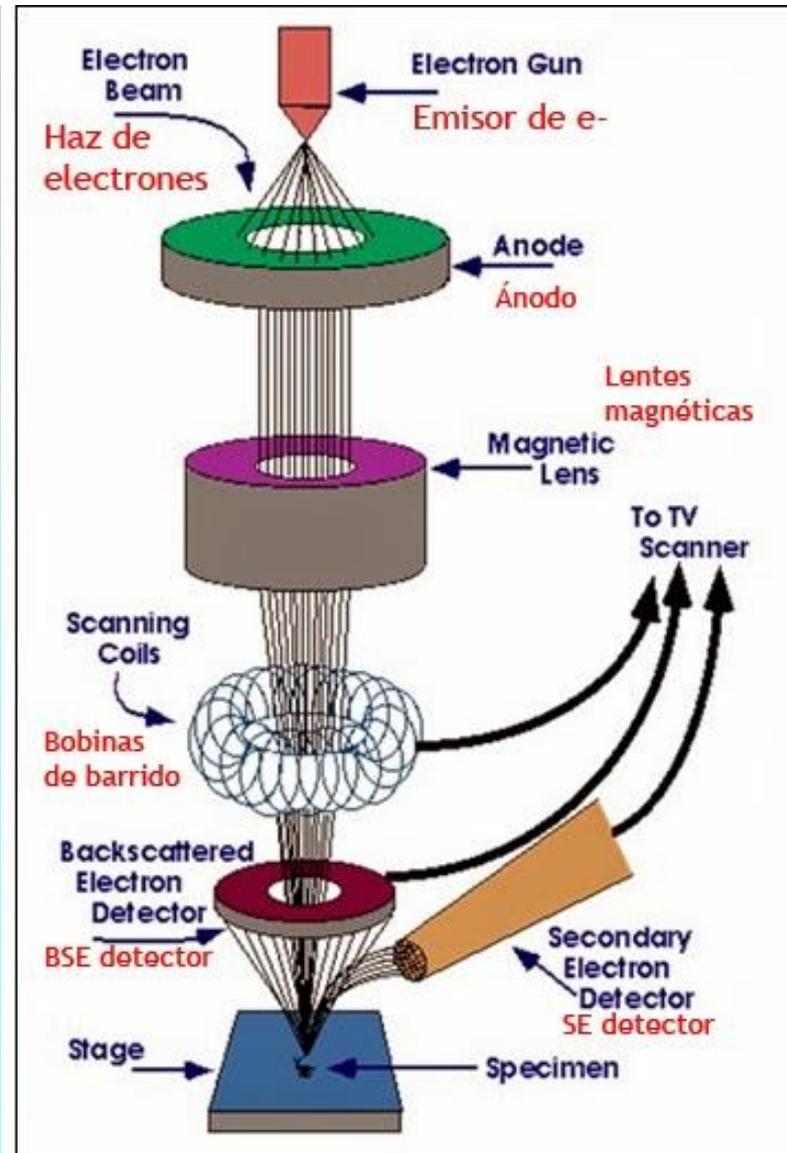
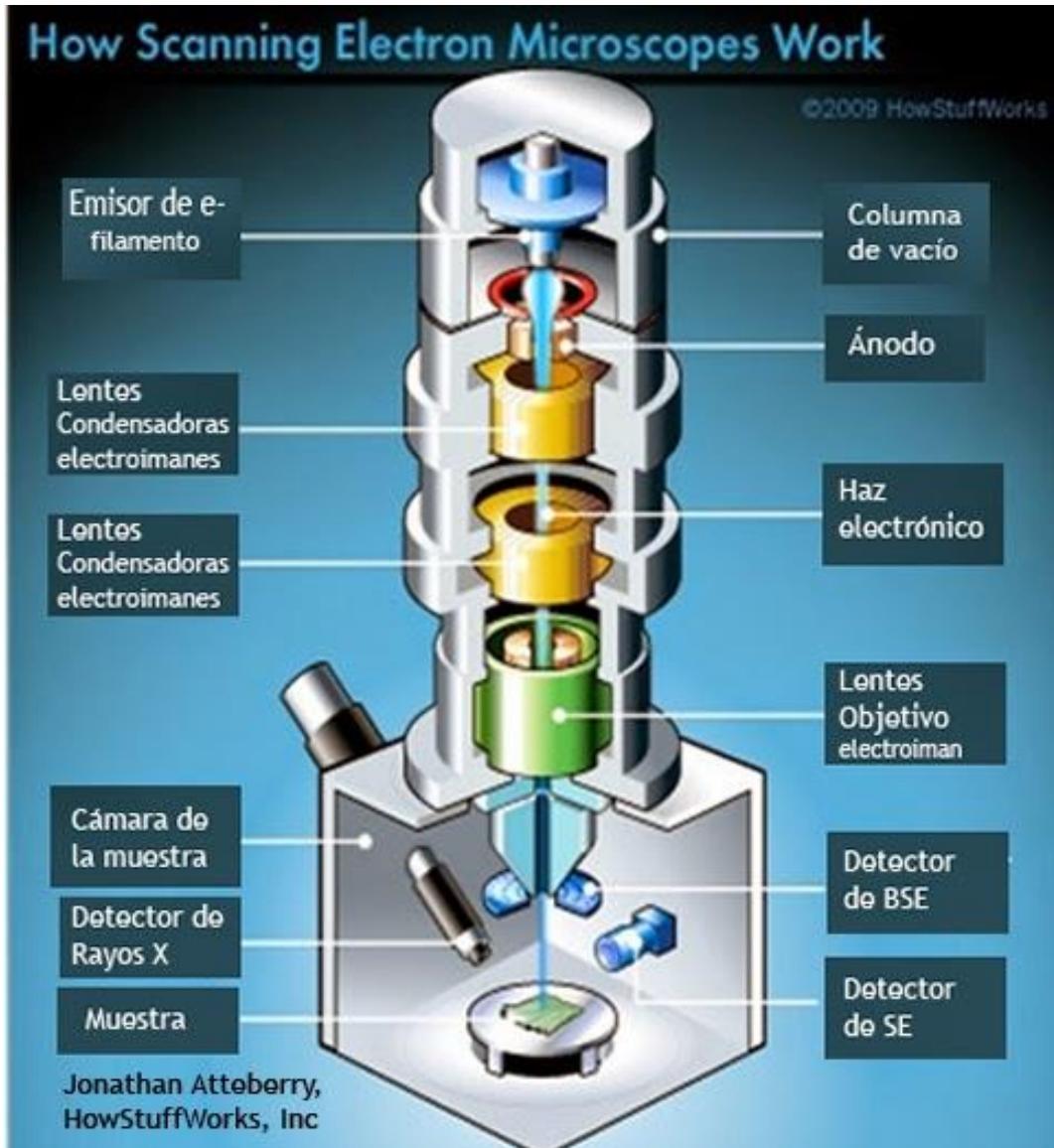


Microscopía electrónica de barrido (SEM)

LA FORMACIÓN DE LA IMAGEN

- ☒ *Es formada mediante la focalización de una fina fuente de electrones sobre la superficie de la muestra.*
- ☒ La fuente de electrones barre la muestra en una serie de líneas y redes, construyéndose una imagen de la superficie en un monitor.
- ☒ Los electrones bombardean una pequeña área y pueden sufrir:
 - Reflexión elástica sin pérdida de energía
 - Absorberse por la muestra y producir electrones secundarios de baja energía (+ rayos X)
 - Absorberse por la muestra y producir luz visible
- ☒ La imagen se forma a partir de los electrones secundarios, que surgen de la muestra, y son atraídos hacia el portamuestras (reflectante) mediante un potencial positivo (50 volt).
- ☒ Al atravesar la muestra e incidir sobre el portamuestras se genera una luz que mediante un fotomultiplicador se convierte en una señal de voltaje, la cual se convierte en imagen.
- ☒ La magnificación de la imagen se produce al barrer un área muy pequeña.
- ☒ Las imágenes SEM se pueden obtener sobre cualquier especie en masa (no han de ser muy finas como en TEM).

Microscopía electrónica de barrido (SEM)



Microscopía electrónica de barrido (SEM)

COMPONENTES DEL MICROSCOPIO SEM

- ✘ Una fuente de electrones que proporciona la iluminación. Consta normalmente de un filamento de W.
- ✘ Sistema óptico de iluminación que consta de dos lentes magnéticas. Su función es focalizar lo máximo posible la fuente de electrones
- ✘ Un juego de tornillos que permite que la radiación sea movida sobre la superficie de la muestra.
- ✘ Un portamuestras y lentes objetivo. La resolución obtenida por el microscopio depende de las propiedades de estas lentes y su distancia a la muestra.
- ✘ Un sistema de detección

Microscopía electrónica de barrido (SEM)



Microscopía electrónica de barrido (SEM)

PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

- ☒ La muestra ha de ser necesariamente conductora
- ☒ Las muestras aislantes son recubiertas con una película delgada de un material conductor (C, Au, Cr)
- ☒ Existe posibilidad de perder información al recubrir la superficie de la muestra



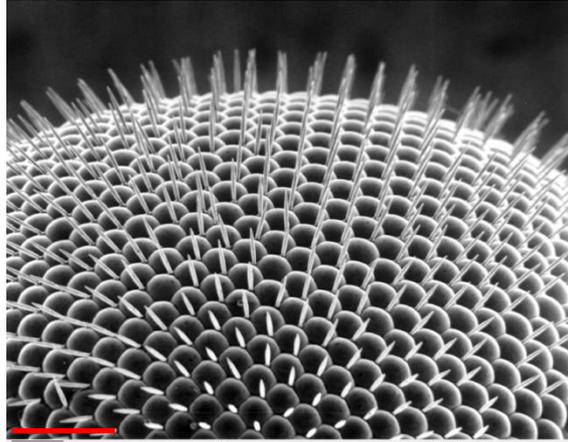
Equipo para preparar muestras para SEM



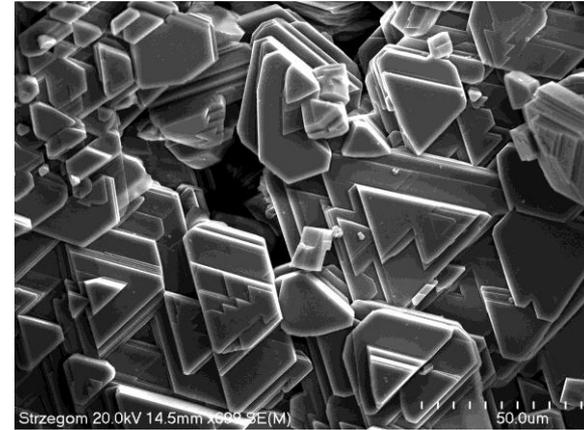
Muestras ya recubiertas con una película metálica

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

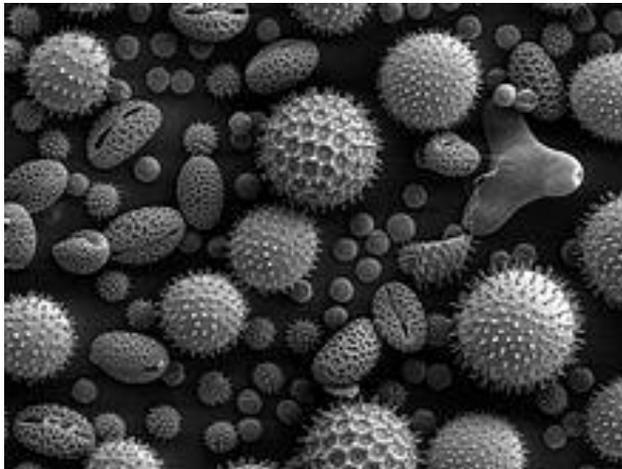
Ojo de una mosca de fruta



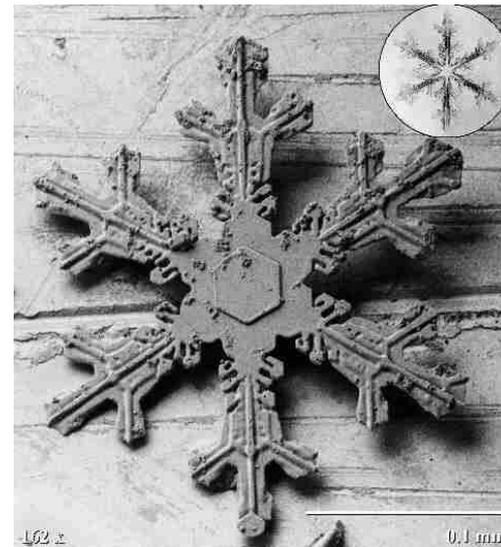
50 μm



Mineral pegmatita enriquecido con Fe y Al.

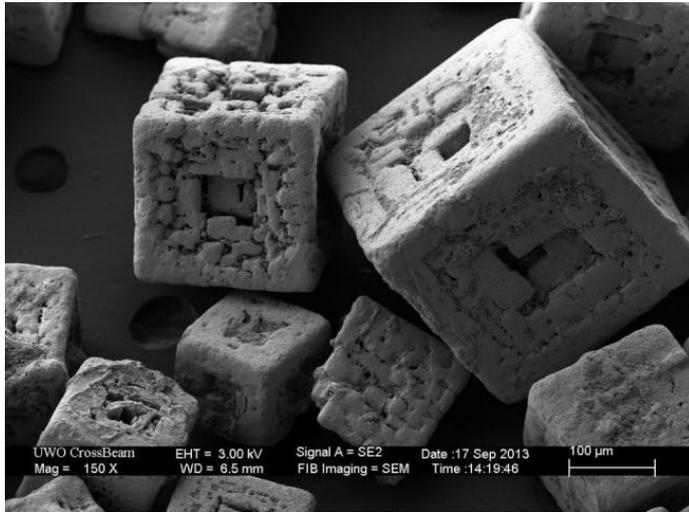


Granos de polen

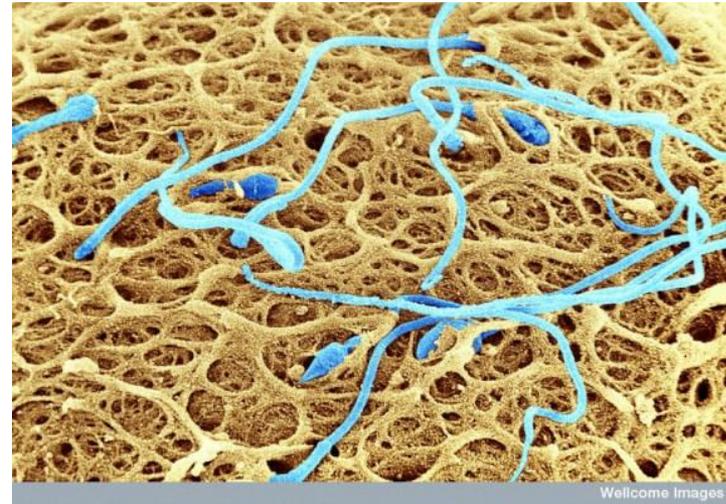


Cristales de nieve

Microscopía electrónica de barrido (SEM)



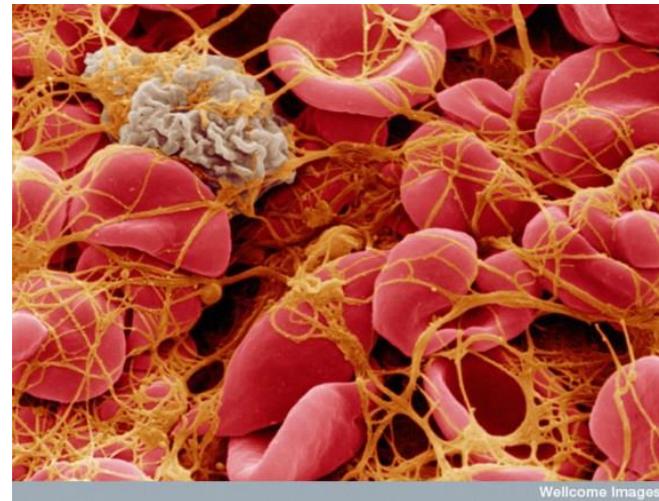
Sal común



Espematozoide en la superficie de un óvulo

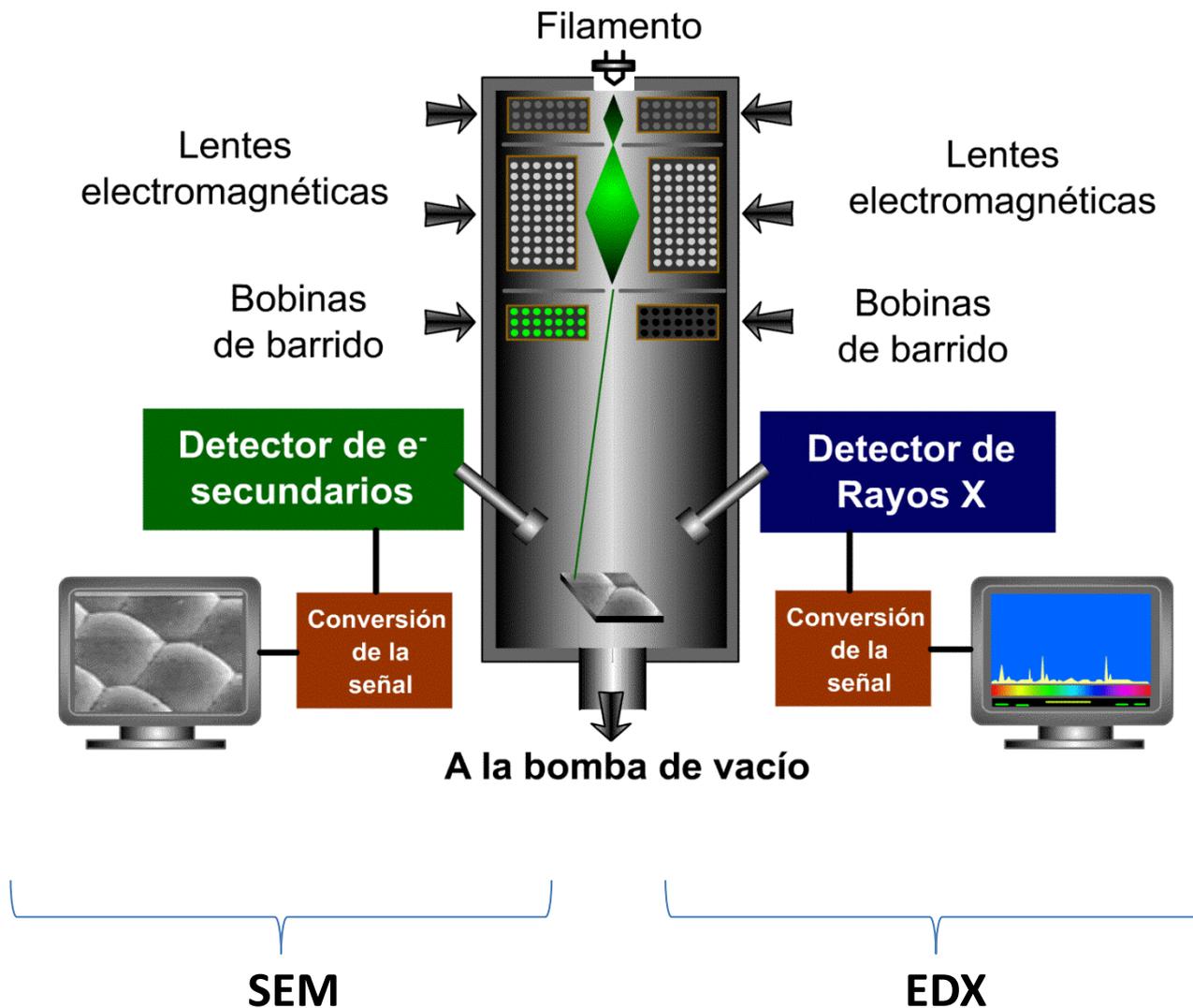


Cabello cortado



Células sanguíneas en un coágulo

SEM y EDS

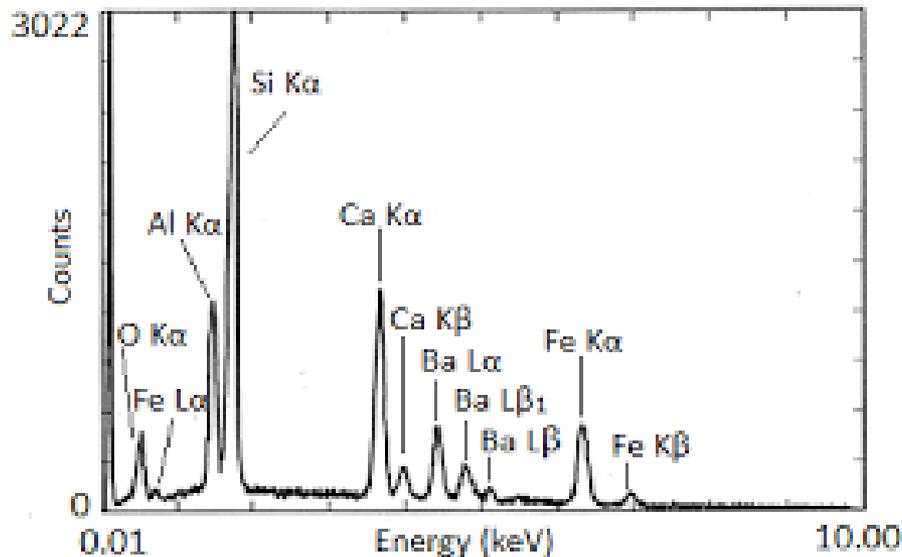
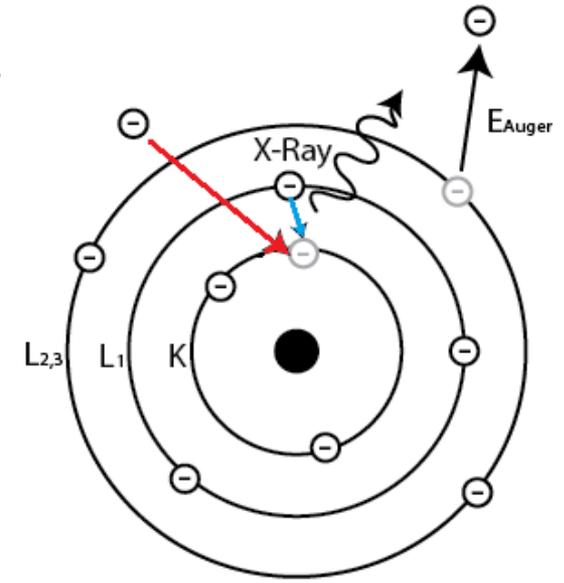


SEM y EDX

Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS o EDX)

EDS utiliza la emisión de radiación X que se genera al excitar una muestra con una fuente emisora primaria (que es el haz de electrones en el caso de utilizar un SEM).

La radiación primaria expulsa electrones de las capas interiores de los átomos del material a analizar. Entonces, los electrones de capas más externas de esos átomos ocupan los lugares vacantes, y al decaer, el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones: la llamada radiación X. Esta radiación es característica para cada elemento químico. Por lo tanto, es posible identificar los elementos dentro de la muestra midiendo la energía de esa radiación.

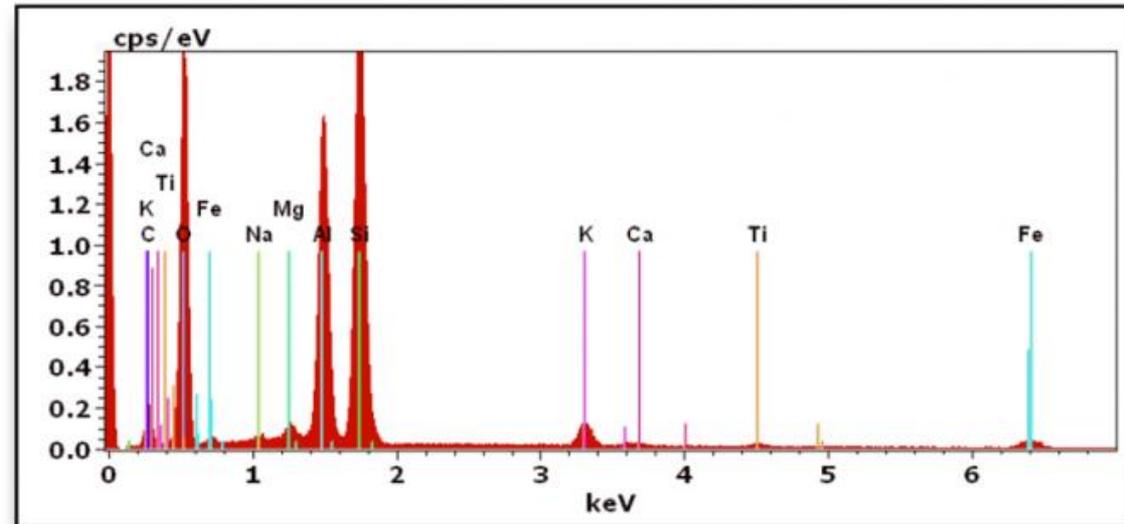
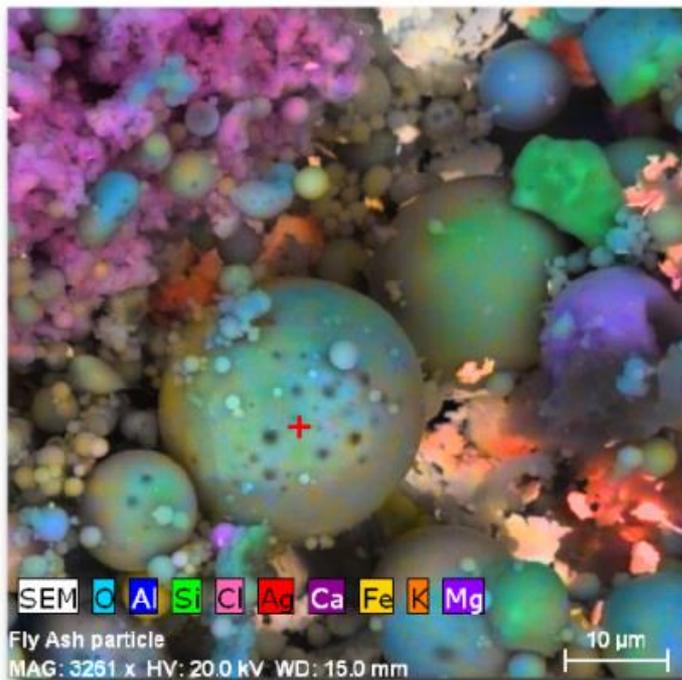
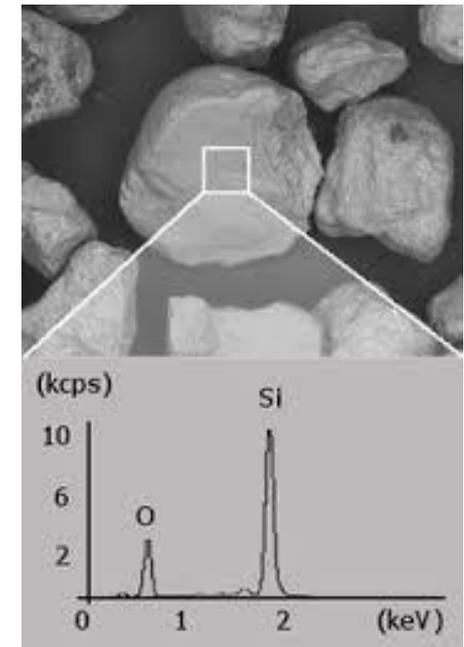


El resultado de un análisis EDS, es un espectro que muestra la intensidad de [radiación](#) X en función de la energía. La concentración (cantidad) de cada elemento se detecta midiendo la intensidad de cada señal en el espectro.

SEM y EDX

Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS o EDX)

Al combinar SEM con EDS, es posible hacer un “mapeo” de la composición química en la superficie de una muestra.



Comparación entre microscopio óptico, TEM y SEM

