



# *Métodos de Caracterización de Nanomateriales*

## Tema 8

1



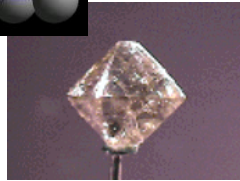
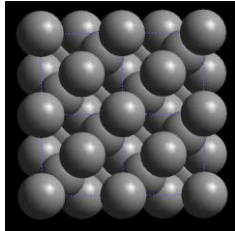
Tema 8: Métodos de caracterización de nanomateriales

- 8.1 Difracción de rayos X de polvo
- 8.2 Microscopías de sonda de barrido
- 8.3 Microscopía electrónica.

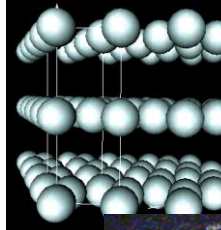
2



☒ El conjunto de técnicas que permiten obtener la mayor información estructural sobre un sólido o un material, incluyendo el orden periódico a larga distancia, son los métodos difractométricos.



Diamante, con estructura muy compacta



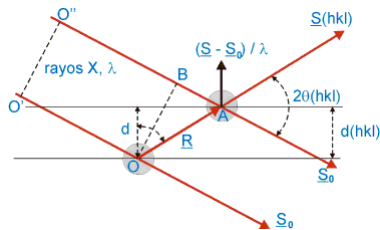
Grafito, con estructura atómica en láminas



### Ley de Bragg

☒ Cuando un haz de rayos X monocromático y despolarizado, de ondas planas, formadas por rayos paralelos de un frente de ondas común, perpendicular al vector unitario de propagación  $\underline{S}_0$  y que baña completamente a la muestra, el modelo cinemático de interacción indica que en la muestra se producen haces difractados en la dirección unitaria  $\underline{S}$  con una intensidad dada que depende de la dispersada por un electrón y a interferencias externas e internas (cuadrado del factor de estructura).

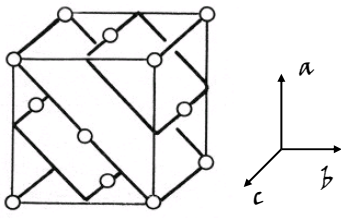
☒ Cuando en la interacción cristal-radiación se produce una situación de máximo de difracción, el fenómeno es como si la radiación incidente se estuviera reflejando en la secuencia de planos cristalinicos de índices  $hkl$  y espaciado  $d_{hkl}$



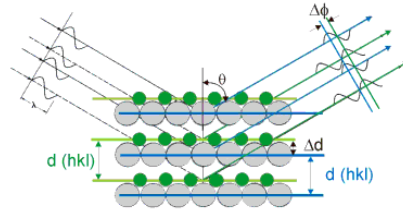
$$n \lambda = 2 d_{hkl} \text{sen } \theta$$

Ley de Bragg

Descripción geométrica de la dirección del máximo de difracción debido a la interferencia constructiva entre los átomos de los planos de espaciado  $d(hkl)$ .

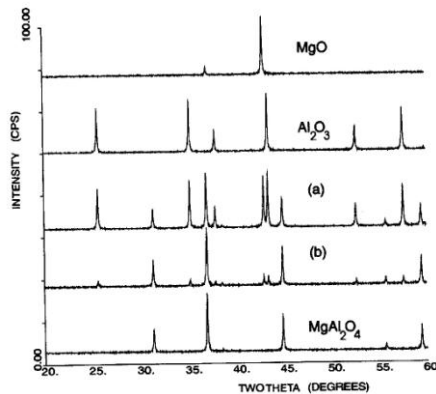
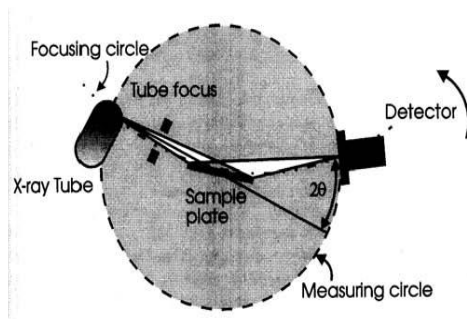


Los planos de átomos del cristal vienen definidos por distancias  $d_{hkl}$ , donde  $hkl$  indica la familia de planos correspondiente. Por ejemplo se presenta la familia de planos  $[220]$  ya que cortan en dos al eje  $a$ , en dos al eje  $b$  y contienen al eje  $c$  de la celda unidad.



Descripción del modelo de Bragg cuando se trata de secuencias de planos del mismo espaciado, pero formados a su vez por átomos de distinto tipo, separados por  $Dd$ . Esta separación geométrica origina diferencias de fase dentro de un mismo haz difractado que provocan interferencias y que dan lugar a variaciones de intensidad (según la dirección), lo que permite obtener información de la estructura de los átomos que forman el cristal.

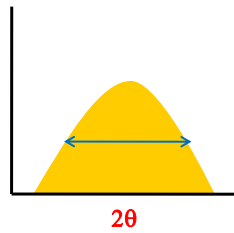
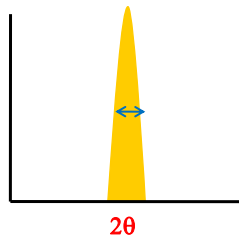
5



☒ Para cada pareja de valores (ángulo incidente  $2\theta$ , distancia interplanar) que cumpla la ley de Bragg, obtenemos un máximo de difracción.

☒ Para una muestra pura, la intensidad de los picos viene dada por los factores de estructura que están relacionados con los diferentes factores de dispersión de cada átomo, con las estructuras cristalinas (planos y distancias) y otros factores (escala, polarización, corrección de Lorentz).

6



$$(\delta 2\theta)^2 \cos^2 \theta = 16 \langle e^2 \rangle \sin^2 \theta + k^2 \lambda^2 / L^2$$

*Warren-Averbach*

$$L = k\lambda / [\delta(2\theta)\cos\theta]$$

*Wilson-Scherrer*

$(\delta 2\theta)$  = anchura de banda a media altura, expresada en radianes

$\theta$  = ángulo del máximo de difracción

$\langle e^2 \rangle$  = microtensiones =  $\Delta d/d_0$

$L$  = tamaño del cristalito en la dirección normal a plano de difracción

$k$  = constante próxima a la unidad y relacionada con la forma del cristal

7



- ☒ 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 la 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 la medidas de propiedades :
  - ✓ Conductividad superficial
  - ✓ Distribución de carga estática
  - ✓ Fricciones localizadas
  - ✓ Campos magnéticos
  - ✓ Modulación elástica

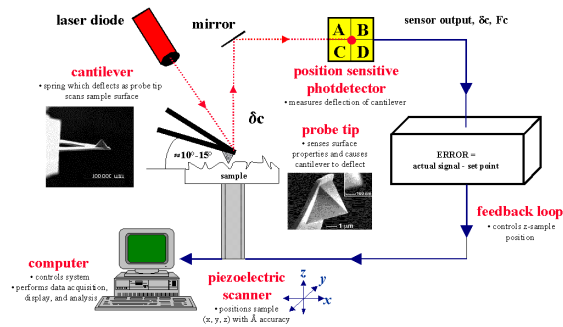
8

- ☒ Las dos principales formas de microscopias SPM son:
  - ✓ **Scanning Tunneling Microscopy (STM)**. Desarrollada por Binnig y Roher 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)

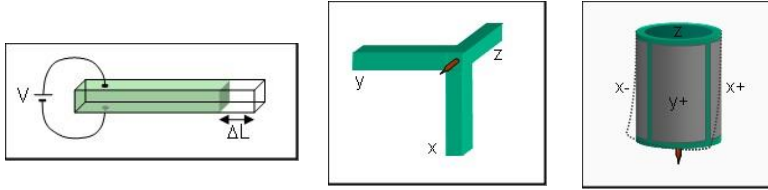
9

- ☒ Dispositivo común de las técnicas de microscopia SPM :
  - ✓ Una punta
  - ✓ Un sistema de nanodesplazamiento
  - ✓ Una muestra
  - ✓ Un dispositivo de acercamiento punta/muestra
  - ✓ Una electrónica y/o informática de control

**Atomic Force Microscopy (AFM) :**  
General Components and Their Functions



10



*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.*

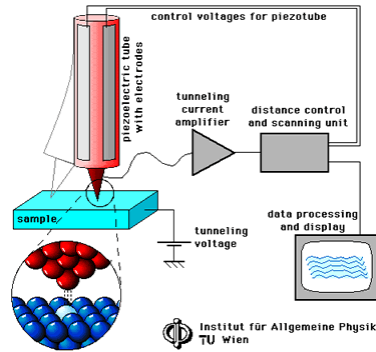
11

- ☒ Los desplazamientos se realizan gracias a cerámicas piezoeléctricas que aseguran el movimiento de la punta o de la muestra en los tres ejes.
- ☒ Toda interacción  $\chi$  que se pueda medir entre la punta y la muestra puede dar lugar a una forma de microscopía SPM.
  - ✓ La resolución de cada tipo de microscopía dependerá, en última instancia, de la dependencia de la interacción  $\chi$  medida con la distancia punta-muestra
- ☒ Durante el barrido de la punta sobre la muestra, se crea una imagen que da las variaciones de  $\chi$  en función de la posición en la superficie. Generalmente, se representa la medida obtenida por una imagen en contraste de color.
- ☒ Cualquiera que sea la naturaleza de  $\chi$  que se mide, se distinguen dos modos de trabajo:
  - ✓ Interacción  $\chi$  constante
  - ✓ Distancia punta-muestra constante
- ☒ Las características generales de las técnicas SPM son:
  - ✓ Desplazamientos de hasta 150  $\mu\text{m}$  en el plano, y 10 - 15  $\mu\text{m}$  en altura
  - ✓ Resolución de hasta 0.01 Å, resolución teórica de las cerámicas piezoeléctricas
  - ✓ Permiten trabajar en medios muy variables: al aire, en atmósfera controlada, en vacío y ultra-alto vacío, altas/bajas temperaturas, líquidos.

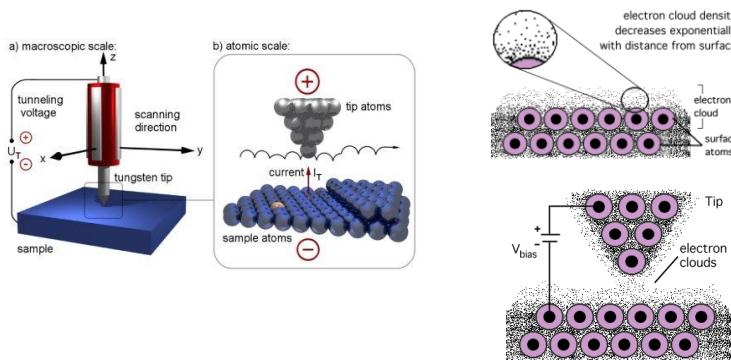
12

**Microscopia de Efecto Túnel (STM)**

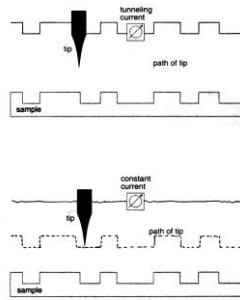
- ⊗ En esta técnica se utiliza una punta muy aguda y conductora, y se aplica un voltaje entre la punta y la muestra
- ⊗ Cuando la punta se acerca a unos 10 Å a la muestra, los electrones de la muestra fluyen hacia la punta, "túnel", o viceversa según el signo del voltaje aplicado
  - ✓ Para que ocurra una corriente túnel tanto la muestra como la punta han de ser conductores o semiconductores



- ⊗ 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 ⇒ alta sensibilidad
  - ✓ Se pueden obtener imágenes con resoluciones de sub-ångström



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

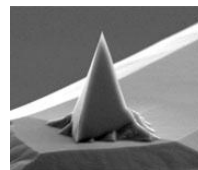
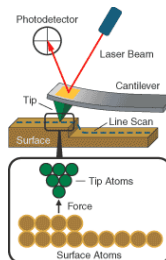
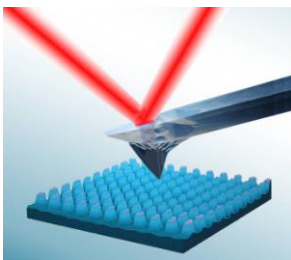


- La principal ventaja de esta técnica es la resolución a escala atómica que ofrece.  $\Rightarrow$  se ha de trabajar sobre muy buenos conductores (Pt, Au, Cu, Ag)
- Se ha de trabajar in-situ (evitar oxidación-contaminación de la superficie), al vacío o a baja temperatura, donde el ambiente permite 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

15

### Microscopia 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 Å 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.

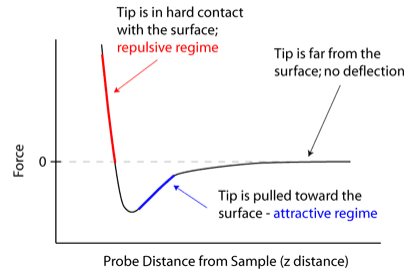


16



### AFM 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.



17

- ☒ 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 refleja 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

18

☒ Ventajas:

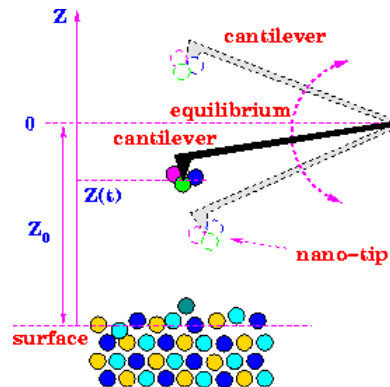
- ✓ Amplia gama de muestras a analizar
- ✓ Se pueden realizar medidas de elasticidad
- ✓ Se pueden realizar medidas in situ en una celda líquida o en la celda electroquímica
- ✓ Las resoluciones verticales y horizontales son muy elevadas

☒ Desventajas:

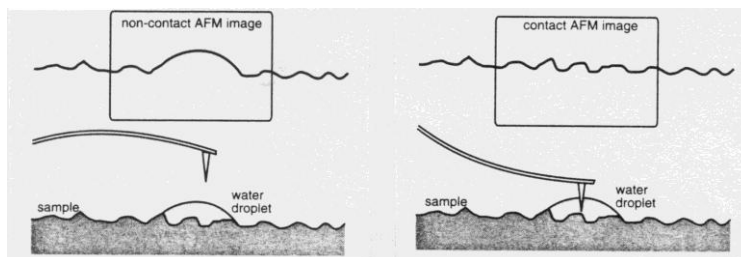
- ✓ La punta está en contacto con la superficie
- ✓ Problemas de destrucción de la punta o modificación de la superficie
- ✓ Arrastre de partículas
- ✓ Las capas de agua absorbida generan problemas de importantes fuerzas de capilaridad
- ✓ Carga electrostáticas de superficie.

**AFM de no-contacto (NC-AFM)**

- ☒ 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.



- ⊗ 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.



### AFM 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.

23

### Aplicaciones de las microscopias STM y AFM

- ⊗ 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

24

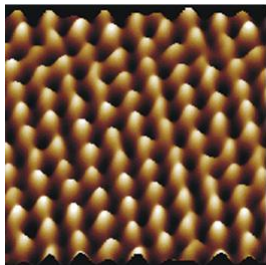
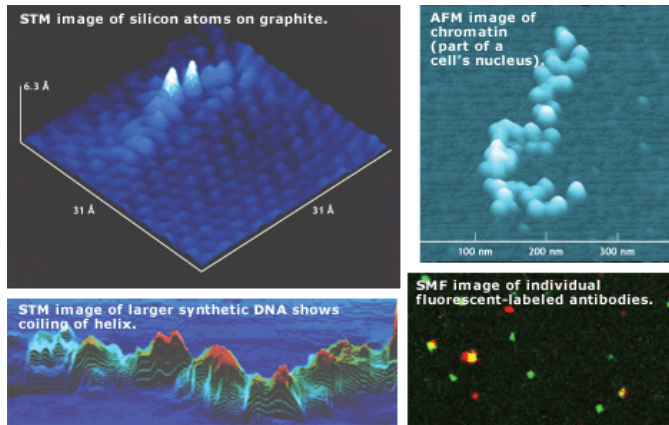


Imagen STM de la superficie del grafito (3 x 3 nm)

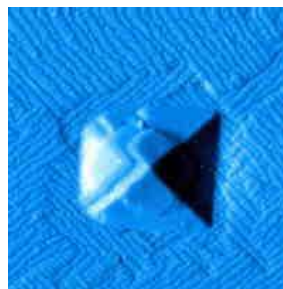
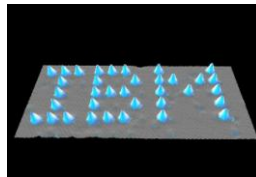
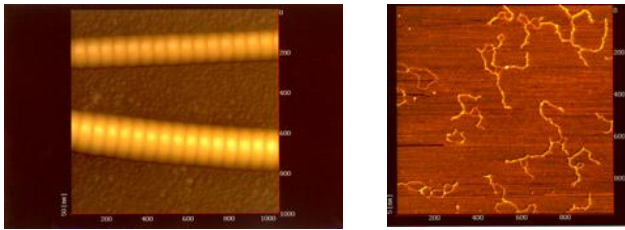
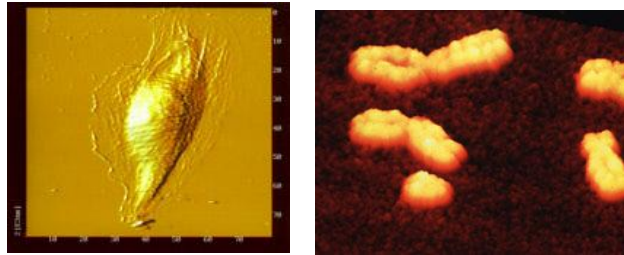


Imagen STM de Ge (105) formado sobre una superficie de Si (100)

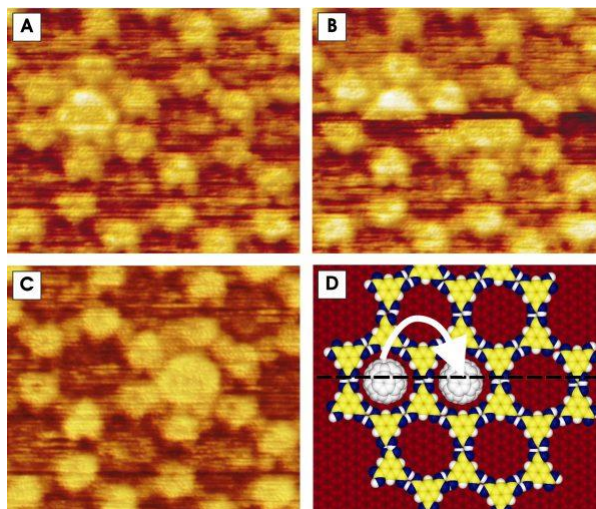


Imágenes AFM de fibras de colágeno (izquierda) y ADN (derecha)



Imágenes AFM de una célula viva en un medio de cultivo (izquierda) y cromosoma humano (derecha)

27



Estudio STM. Uso de una arquitectura bi-dimensional supramolecular de moléculas de ácido trisimétrico adsorbidas en un sustrato de grafito y utilizada como estructura anfitrión para la incorporación de C60 como molécula huésped. Se demuestra la manipulación lateral realizada con el tip de STM: la molécula C60 se mueve entre cavidades adyacentes.

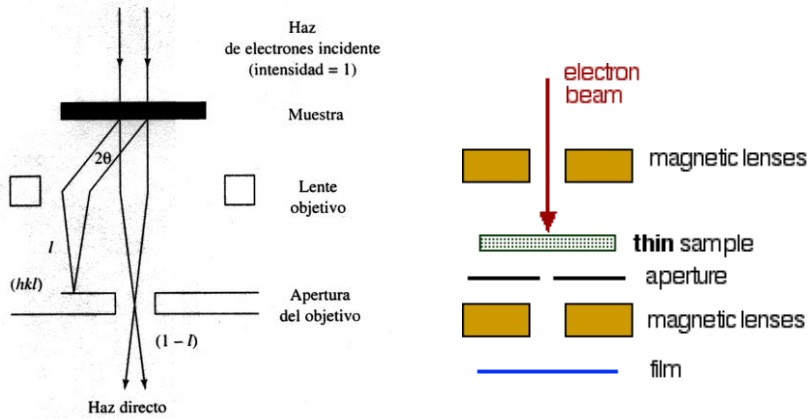
28

**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.



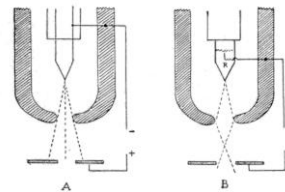
### FORMACIÓN DE LA IMAGEN

- ☒ 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.

31

### FUENTE DE ELECTRONES

- ☒ En el filamento los electrones se desprenden por el mecanismo de emisión termiónica, 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

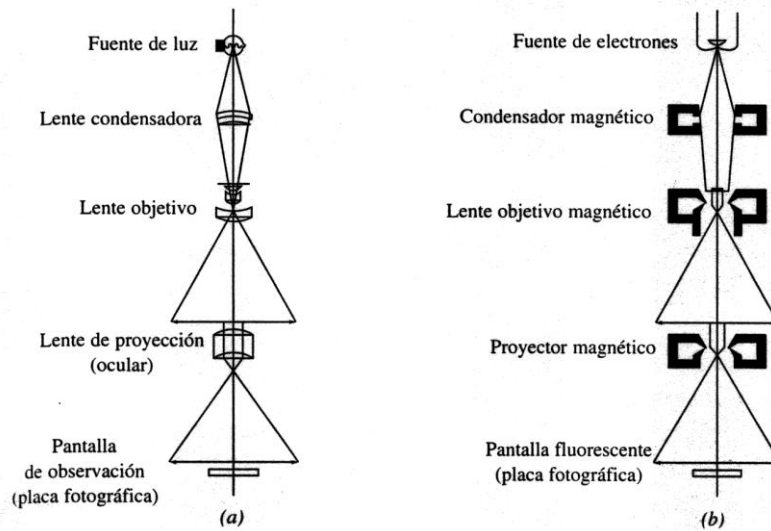


Cilindro de Wehnelt

- ☒ 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.

32





Comparación entre microscopios óptico y electrónico



**PODER RESOLUTIVO**

☒ Definición: capacidad de poder distinguir dos puntos muy próximos entre sí, o máximo número de líneas que aparecen a la observación separadas entre sí en la unidad de superficie.

☒ Resolución del ojo humano = 0.1 mm ⇒ Imposibilidad distinguir puntos separados por una distancia menor

☒ Los microscopios aumentan una imagen hasta la resolución visual humana

☒ Diámetro de la imagen aumentada,  $d$ :

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{n \cdot \text{sen} \alpha} \quad \text{Ecuación de Abbé}$$

$K$ , cte del medio de la lente;  $n$ , índice de refracción del espacio lente-objeto;  $\alpha$ , hemiángulo de incidencia

☒ Aumentos en microscopios:

- Microscopio luz ordinaria:	$d = 0.2$ micras	$Au = \times 550$	$Au = \frac{0.1mm}{d}$
- Microscopio luz ultravioleta:	$d = 0.1$ micras	$Au = \times 1000$	
- Microscopio electrónico:	$d = 5-10$ amstrong	$Au = \times 166000$	

☒ Al aumentar una imagen no se aumenta el poder resolutivo; se ve más borrosa

☒ Aumento máximo útil: aquel en el que los objetos se separen por la distancia límite de resolución del ojo humano (0.1 mm)

**EL ELECTRÓN Y SUS PROPIEDADES**

☒ Cuando un electrón es acelerado y alcanza ciertas velocidades experimenta un aumento de masa.

$$E = M \cdot V^2 \quad F = M \cdot A$$

☒ En el caso del desplazamiento de los electrones en el microscopio electrónico, el campo magnético y eléctrico tienen igual dirección

☒ *El desplazamiento de un electrón al atravesar un campo magnético uniforme es helicoidal*

☒ Los electrones acelerados son desviados por campos eléctricos o magnéticos. El ángulo de desviación es proporcional a la magnitud de la tensión o corriente eléctrica.

☒ *Desviación electrostática*

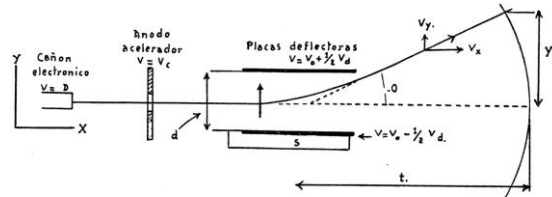


Fig. 5.—Dinámica de la desviación electrostática. (Tomado de Dr MARCO.)

- El ángulo de desviación  $\theta$  viene dado por: la tensión aceleradora, tensión desviadora aplicada a las placas deflectoras, la longitud de estas y la separación entre las mismas.

☒ *Desviación magnética*

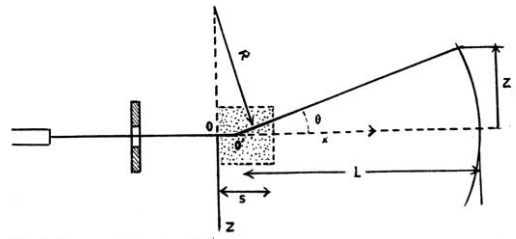


Fig. 6.—Esquema de la dinámica de la desviación magnética. (Tomado de Dr MARCO.)

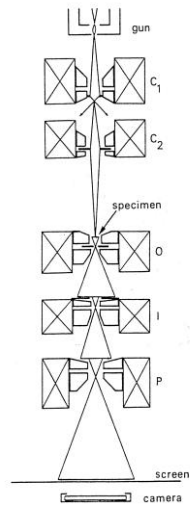
✓ *El haz de electrones se desvía por acción magnética al atravesar el campo magnético perpendicularmente.*

✓ La desviación angular  $\theta$  es proporcional a la inducción magnética

✓ Las lentes electromagnéticas proporcionan mayores ángulos de desviación que las lentes eléctricas

✓ La desviación en las lentes electromagnéticas está en función de:

- Relación carga/masa del electrón (direc. proporcional)
- Raíz cuadrada de la tensión aceleradora (inv. proporcional)



Esquema trayectorias del electrón en microscopio TEM



### ABERRACIONES

☒ Aberraciones: discordancia que existe entre la imagen que se forma y la que se debiera formar; según la teoría de la producción de imágenes en óptica fotónica y electrónica

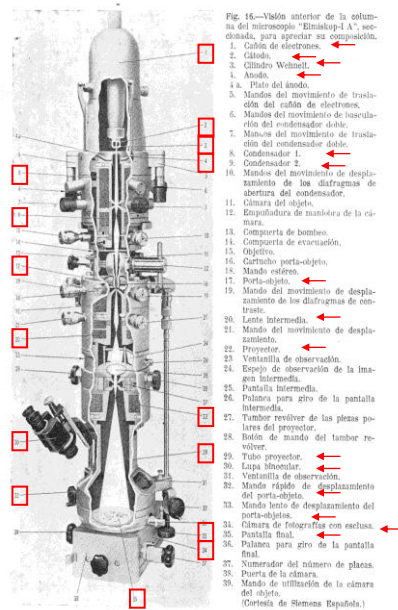
☒ Aberraciones cromáticas: producidas por la variación de los índices de refracción según las distintas longitudes de onda.

☒ Aberraciones geométricas: producidas aunque el haz sea monocromático

☒ Las aberraciones se deben tanto a los defectos de construcción de las lentes o forma del campo magnético, así que también son consecuencia de la aplicación de las leyes de refracción de los haces electrónicos al atravesar dichas lentes.

☒ Tipos de aberraciones: cromática, de esfericidad, en coma, astigmatismo, fenómeno de distorsión, fenómeno de difracción

☒ Las diferentes aberraciones pueden ser corregidas en gran manera manipulando el microscopio

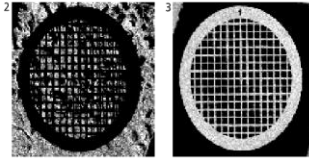
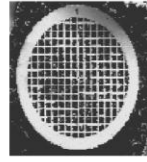


### APLICACIONES

- ☒ 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.



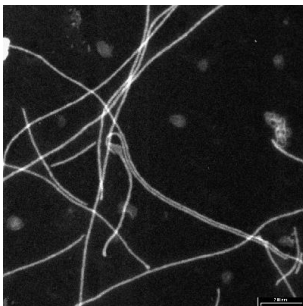
Microscopio TEM



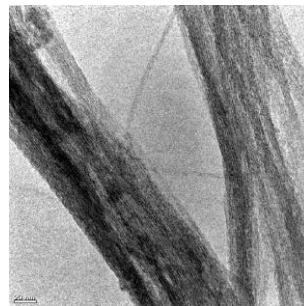
Rejillas – Soporte de muestra



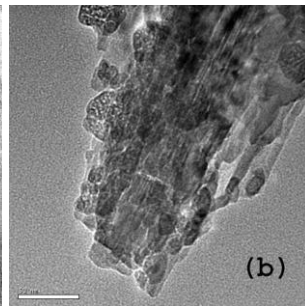
Identificación de morfologías



Nanofibras de silicio



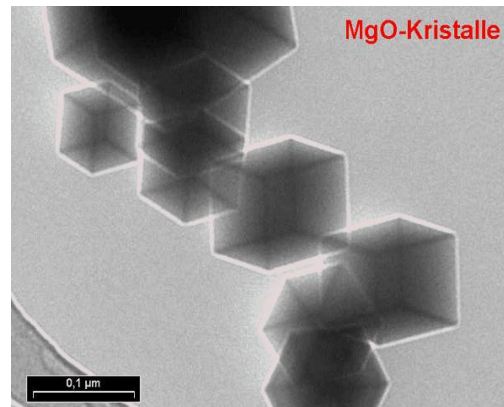
Nanotubos de carbón



Nanobelts de  $\text{LiFeO}_2$



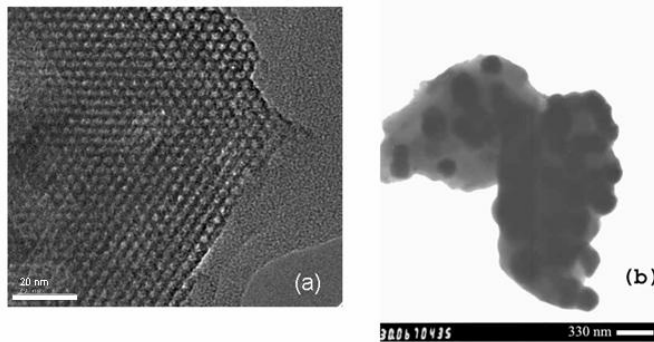
Identificación de morfologías



43



Seguimiento de una transformación química

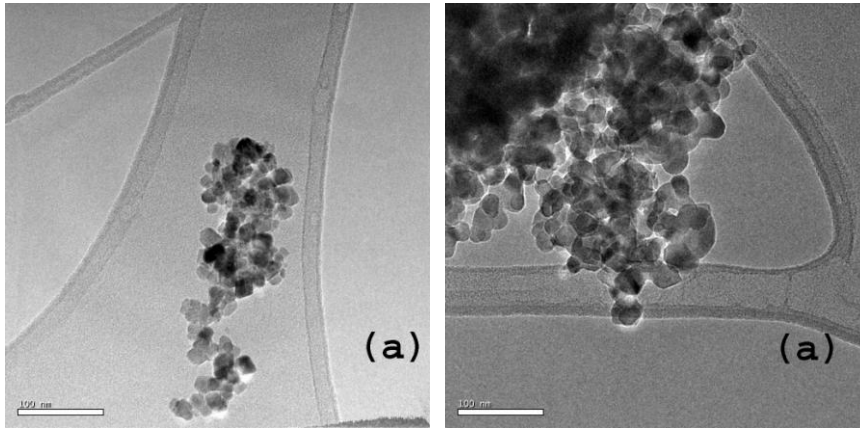


MCM-41 y composite Sn/silice

44



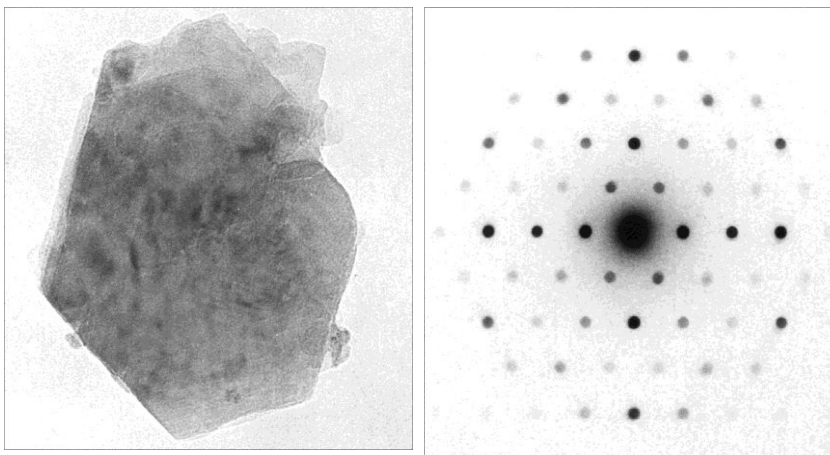
Seguimiento del crecimiento cristalino



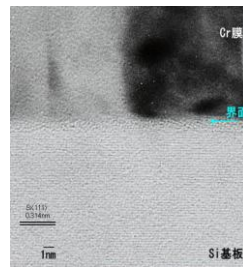
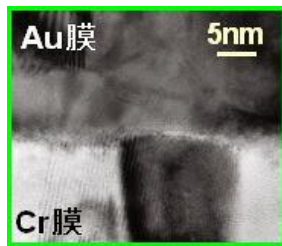
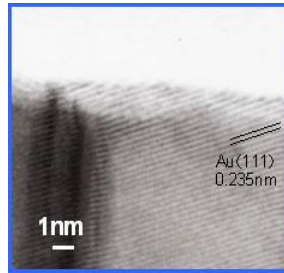
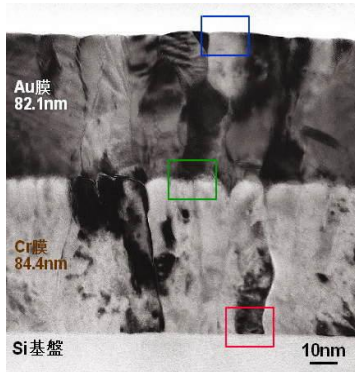
45



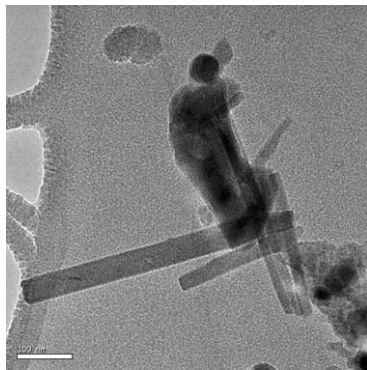
Descripción de fases cristalinas por difracción de electrones



46



Análisis composicional



Carbón/LiFePO<sub>4</sub>

Elemento	% Atómico
<b>CK</b>	<b>61.93</b>
OK	21.40
Si K	0.57
<b>PK</b>	<b>6.42</b>
Ca K	0.09
Cr K	0.08
<b>Fe K</b>	<b>4.87</b>
Ni K	2.28
Cu K	2.36
Total	100





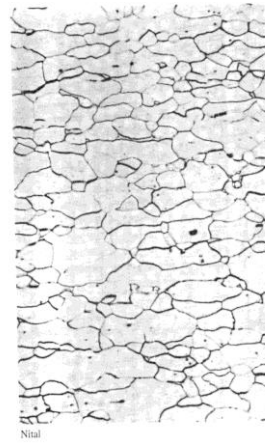
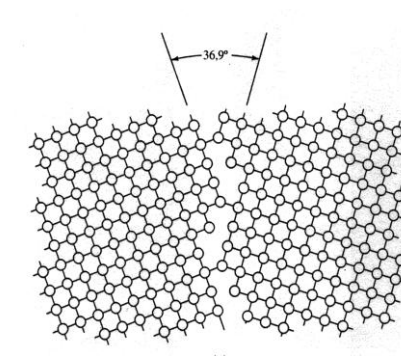
Estudios biológicos



49



Dislocaciones



50

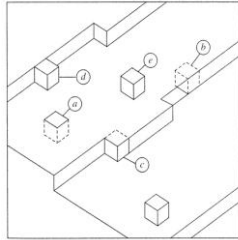
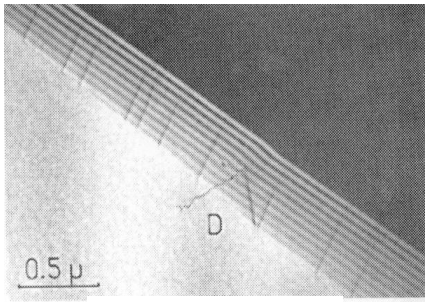
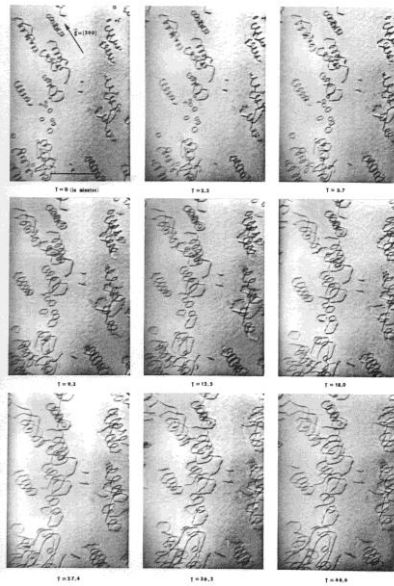
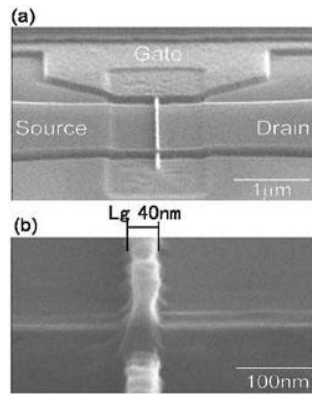


Imagen de campo de brillo de un óxido de metal de transición





### Microelectrónica



### Resolución atómica

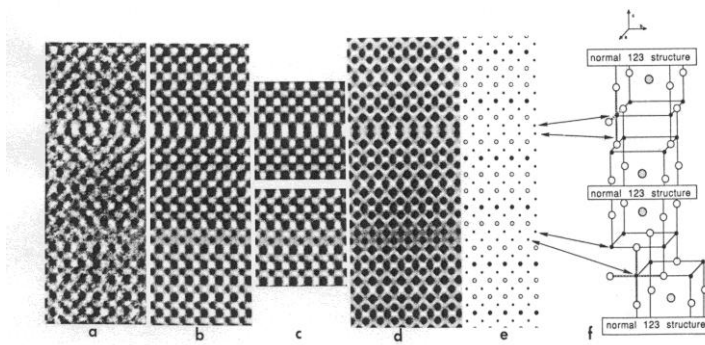


Figure 5.35 Atomic structural image of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  superconductor (123 phase) showing intercalation of Cu-O layers (arrowed): (a) digitized image; (b) averaged over 10 multislices; (c) rotation after averaging of (b); (d) multislice calculated image; (e) projection of model; (f) the 3D representation of the faulted structure.

## Microscopia 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).

55

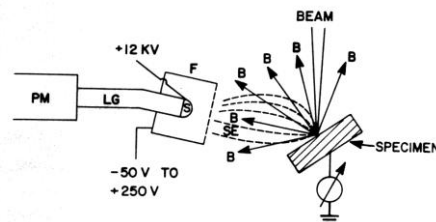


Figure 2.4 Schematic drawing of the Everhart-Thornley electron detector. Courtesy of Plenum Press.

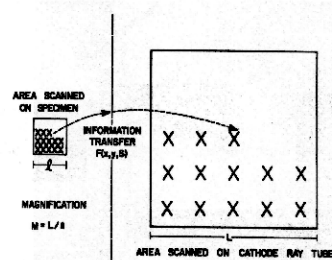
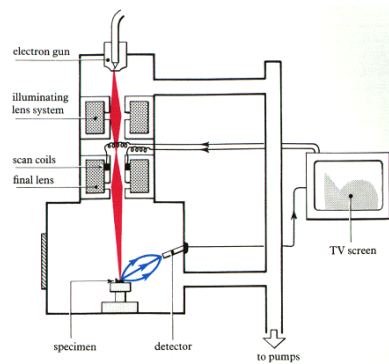


Figure 2.5 Schematic drawing to illustrate how magnification is achieved without losses in the SEM. Courtesy of Plenum Press.

56

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



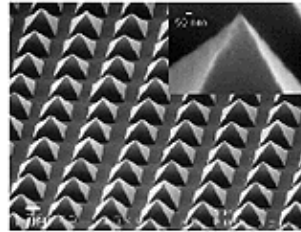
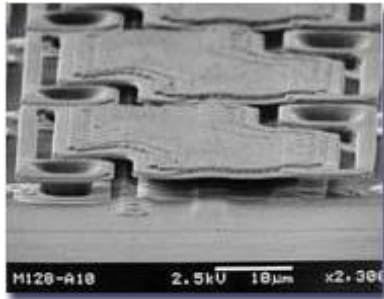
PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

- ☒ 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
- ☒ SEM de alto vacío sirve para todo tipo de muestras





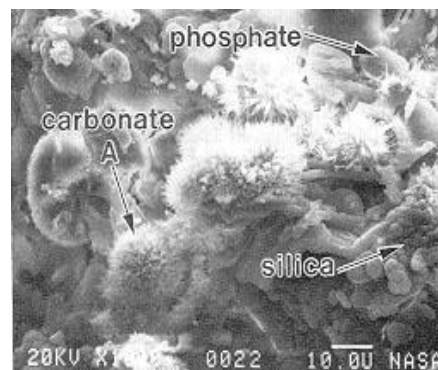
Control de calidad

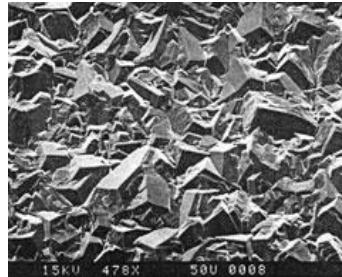


SEM micrograph (22 x 17 µm, inset is 1 x 0.67 µm) of an array of silicon pyramidal tips fabricated by sol-gel micro-molding.



Caracterización de compuestos



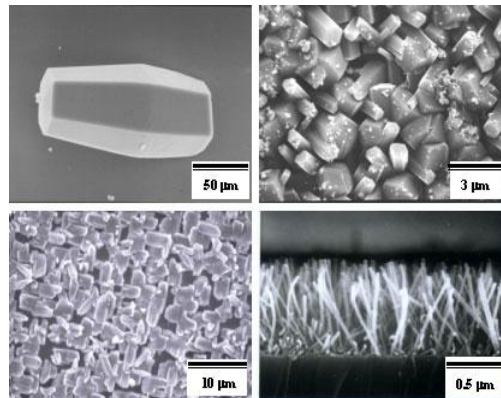


*Película de diamante: grosor y superficie*

61



Determinación de morfologías



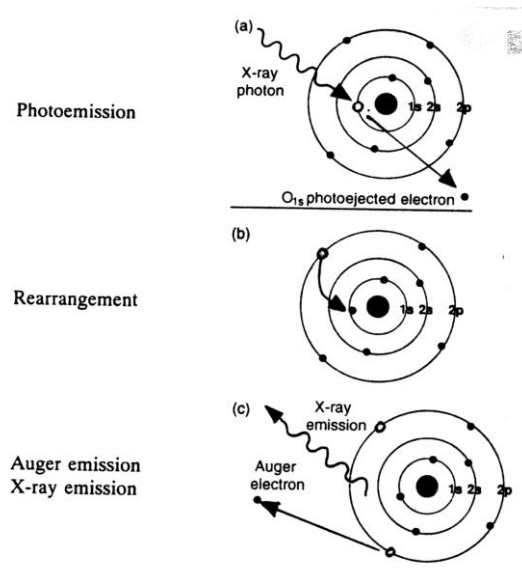
*Cristales y nano-hilos de Carbonitruro de silicio ( $Si_3C_2N_4$ )*

62

### Energy Dispersion Absorption X-ray Spectroscopy (EDAXS)

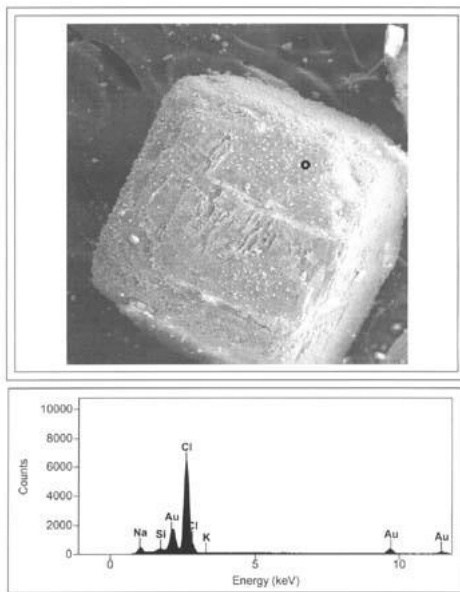
- ☒ La interacción de la radiación con la muestra también produce una radiación de tipo X que puede ser recogida por el detector (cristal de silicio)
- ☒ La absorción individual de cada rayo X genera un fotoelectrón que lleva a la formación de un par hueco-electrón y este forma un pulso de carga
- ☒ Un amplificador convierte los pulsos de carga en pulsos de voltaje, y este se amplifica y se convierte en un histograma en el que se representa la intensidad vs. Energía
- ☒ Ventajas:
  - El detector tiene la capacidad de recoger al mismo tiempo todas las energía de rayos X.
  - Se puede determinar con precisión la naturaleza y cantidad de los elementos presentes
- ☒ La desventaja es que la intensidad de estas radiaciones es pequeña y la resolución energética es baja. Dificulta la identificación de ciertos elementos y existe confusión con artefactos

63



64





(Top) Scanning electron microscope image of salt crystals. (below) Spectrum of the energy of characteristic X-rays emitted from the salt (NaCl) crystals shown above. In the energy spectrum the X-ray peaks from sodium (Na) and chlorine (Cl) are identified.

65

- *"Elements of X-ray Diffraction"* (2ª edición), Ed. B.D. Cullity, Addison-Wesley, 1978
- *"Surface Analysis with STM and AFM"*, Eds. S.N. Magonov y M-H Whangbo, VCH Publishers, 1996
- *"The operation of the transmission electron microscope"*, Chescose D., Goodhew P.J., Ed. Oxford University Press (1984)
- *"Specimen preparation for transmission electron microscopy of materials"*, Goodhew P.J., Ed. Oxford University Press (1984)

66