



## LA MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO EN LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

DR. RODRIGO ALONSO ESPARZA MUÑOZ

e-mail: resparza@fata.unam.mx

Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada

La aparición del microscopio electrónico de barrido comercial (SEM, por sus siglas en inglés) se remonta al año de 1965, varios años después de que Siemens y Halske comercializaron el primer microscopio electrónico de transmisión (1939) (TEM, por sus siglas en inglés). En el caso particular de México, el primer microscopio electrónico instalado fue un SEM de la marca RCA modelo I-MC-1 con un voltaje de aceleración de 30 kV [1]. Este tipo de microscopía ha avanzado rápidamente constituyéndose en una técnica indispensable en el estudio de diversos materiales tales como: metales, cerámicos, materiales compuestos, semiconductores, polímeros y minerales. Un microscopio electrónico es un instrumento que utiliza electrones en lugar de fotones o luz visible (como lo hace el microscopio óptico) para la formación de las imágenes de la superficie de la muestra. En un SEM un haz de electrones focalizado escanea o recorre la superficie de la muestra, produciéndose así varias señales que pueden ser colectadas por diversos detectores y que contienen información acerca de la topografía de la superficie y de la composición de la muestra.

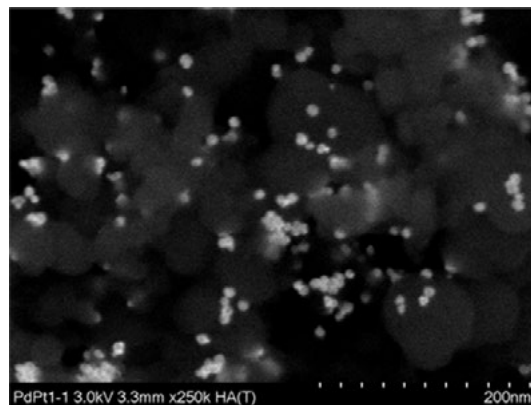
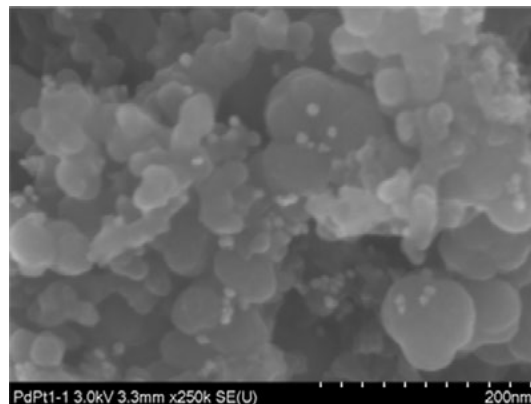
Actualmente, los nuevos SEM pueden conseguir una resolución menor a 1 nanómetro (nm), siendo 1 nanómetro la millonésima parte de un milímetro, por lo que son llamados “microscopios electrónicos de barrido de alta resolución” (HR-SEM, por sus siglas en inglés). Para obtener una alta resolución, el haz de electrones del microscopio debe ser uniforme, coherente y muy fino. Entre más pequeño sea el diámetro del haz de electrones, mayor será la resolución espacial, por lo que podemos obtener mayor y mejores detalles de la superficie de las muestras. Por lo tanto, una de las partes esenciales del microscopio electrónico es la fuente emisora del haz de electrones. Un SEM convencional utiliza una fuente de electrones con un filamento de tungsteno, lo cual origina que el diámetro del haz sea igual o mayor a 200 nm, limitando su resolución. En cambio, un HR-SEM utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo que proporciona un haz muy focalizado con un diámetro entre 10 y 25 nm, lo que mejora notablemente la resolución espacial. Esto, además, permite trabajar a voltajes muy bajos, que en el caso de un SEM convencional no es posible; lo que ayuda a minimizar el efecto de la carga en las muestras que no son conductoras y a evitar daños en muestras que son sensibles al haz. Otra forma de aumentar la resolución es utilizando una fuente de electrones llamado “cátodo frío”. Este cañón de emisión de campo permite que el haz tenga un diámetro entre 3 y 5 nm, lo que significa un aumento considerable en la resolución espacial de las imágenes,



además de una resolución mejorada a bajos voltajes de aceleración para reducir el daño de la muestra. En los últimos años, el uso de bajos voltajes de aceleración en el SEM ha hecho posible observar las capas superficiales más externas de las muestras mientras se utilizan simultáneamente uno o más detectores adicionales para adquirir varios tipos de información sobre la muestra.

A continuación, se describen algunos ejemplos de diversos materiales obtenidos bajo diferentes condiciones de operación de un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo de cátodo frío. La Figura 1 muestra las imágenes obtenidas utilizando bajos voltajes de aceleración (3 kV). Las imágenes fueron obtenidas de nanopartículas de PdPt soportadas en carbón Vulcan, las cuales son empleadas como electrocatalizadores en celdas de combustible de alcohol directo que convierten la energía química en energía eléctrica, proporcionando así una fuente de energía limpia y eficiente para aplicaciones fijas y móviles. La Figura 1a muestra la imagen obtenida con electrones secundarios (SE), donde se aprecia la topografía del material, la cual corresponde a partículas con un tamaño aproximado de 100 nm que corresponde a carbón Vulcan, así como nanopartículas del orden de 20 nm que corresponden al catalizador (PdPt). Por otro lado, la imagen de la Figura 1b es obtenida mediante electrones retrodispersados (HA-BSE), en la que se aprecia una diferencia de contraste, donde las nanopartículas de PdPt presentan mayor brillantez debido a la diferencia en número atómico con respecto al carbón de soporte. Asimismo, es posible sumar las imágenes anteriores para una mejor visualización, donde la Figura 1c muestra la imagen obtenida sumando las señales SE+HA, donde claramente se observa la buena dispersión de las nanopartículas sobre el carbón de soporte.

Una de las ventajas que ofrecen los microscopios electrónicos y en específico un SEM es poder obtener la composición química de los elementos presentes en la muestra mediante el detector de rayos X de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés). La Figura 1d muestra un espectro de EDS donde los elementos Pd y Pt son relacionados con el electrocatalizador, el elemento C proviene principalmente del carbón Vulcan, el elemento Cu proviene del porta-muestra utilizado y el elemento O del medio. Por lo tanto, a través de imágenes de SEM se logró observar una adecuada distribución de las nanopartículas PdPt sobre el carbón Vulcan de soporte, lo cual es fundamental para obtener una mejor interacción entre los sitios activos con las especies reactivas durante la reacción de oxidación de los alcoholes, logrando un buen desempeño del electrocatalizador [2].



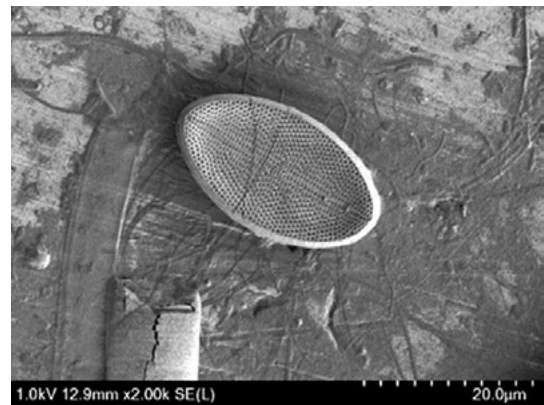
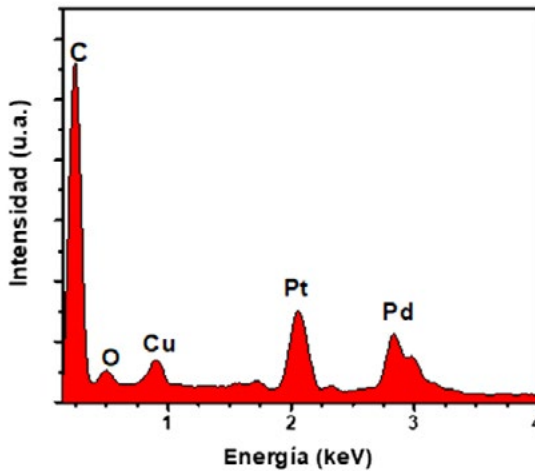
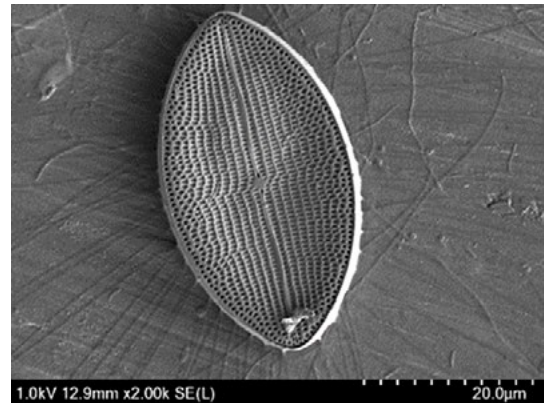
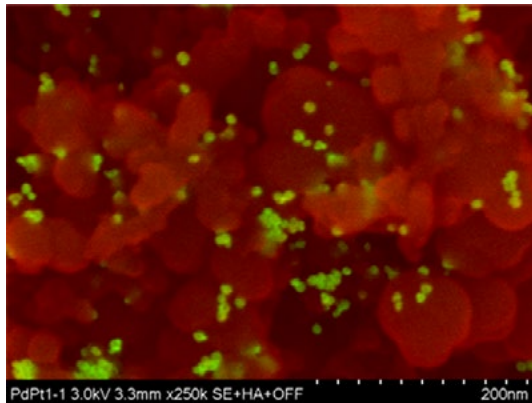


Figura 1. Imágenes de SEM de catalizadores PdPt soportados en carbón Vulcan, a) imagen de electrones secundarios, b) imagen de electrones retrordispersados, c) imagen conformada por la suma de a) y b), d) espectro de EDS mostrando la composición de las nanopartículas.

Figura 2. Imágenes de SEM de diatomeas obtenidas a bajos voltajes.

Como se mencionó anteriormente, una de las aplicaciones de SEM es en la caracterización de materiales biológicos. La Figura 2 muestra dos imágenes de SEM obtenidas a un voltaje de aceleración de 1 kV de diatomeas, las cuales son un grupo de algas unicelulares que constituyen uno de los tipos más comunes de fitoplancton. Dichas diatomeas están incrustadas en la superficie de una placa metálica la cual tiene un recubrimiento polimérico. Punto interesante aquí es que la muestra no se tuvo que metalizar debido a las condiciones de operación y tipo de microscopio utilizado (emisión de campo de cátodo frío).

Finalmente, algunos microscopios SEM de emisión de campo vienen equipados con tecnología de desaceleración del haz de electrones. En muestras sensibles al haz de electrones o muestras no conductoras, la tecnología de desaceleración de haz logra una mayor resolución y un mayor detalle de la superficie. La Figura 3 muestra las imágenes de SEM obtenidas en modo de desaceleración del haz de electrones de nanopartículas de polimetilmetacrilato, también conocido por sus siglas como PMMA, el cual es un polímero termoplástico. Dichas nanopartículas se encuentran decoradas con nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  y fueron empleadas como recubrimiento polimérico de un acero inoxidable 304SS para evitar la corrosión del material en ambientes marinos [3]. Cabe



señalar que, a pesar de que la muestra no es conductora y se observan algunas zonas con efecto de carga, no fue necesario metalizarla debido a que la energía de impacto se reduce. Se puede apreciar claramente los detalles superficiales con una muy buena resolución de las nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  con un tamaño promedio de 20 nm sobre las nanopartículas de PMMA con un tamaño promedio de 100 nm.

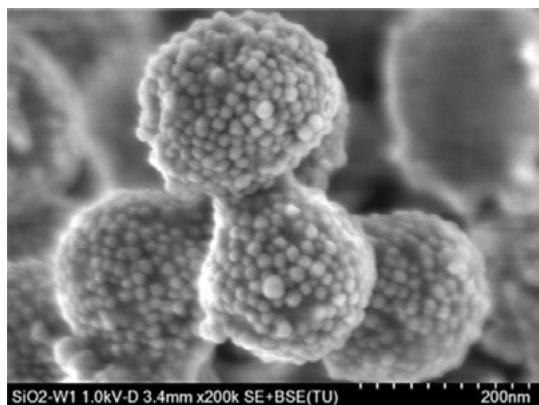
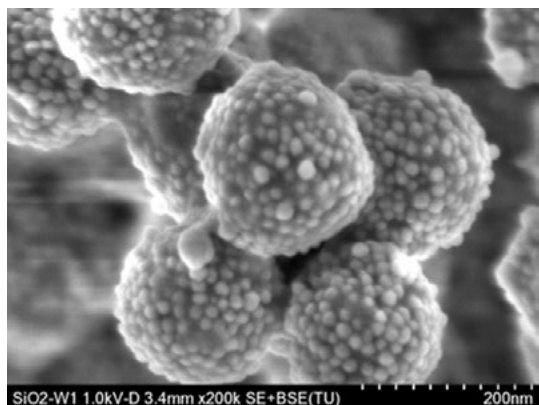


Figura 3. Imágenes de SEM de nanopartículas de PMMA- $\text{SiO}_2$  obtenidas mediante la técnica de desaceleración del haz de electrones.

En conclusión, la microscopía electrónica de barrido permite la caracterización y observación de muestras sólidas mediante imágenes obtenidas con electrones secundarios y retrodispersados. Se pueden analizar una amplia gama de materiales como metales, cerámicos, poliméricos, híbridos, compuestos y biológicos. El uso de bajos voltajes nos permite obtener mayor información sobre la superficie de los materiales analizados. Se puede determinar el tipo y la cantidad respectiva de los elementos químicos de la muestra, además de mostrar cómo se distribuyen en la superficie mediante el análisis por EDS. La tecnología de deceleración del haz de electrones nos permite analizar muestras sensibles al haz de electrones sin destruirlas.

## Referencias

- [1] Reyes, J. Breve reseña histórica de la microscopía electrónica en México y el mundo. (2020). *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 13, 79-100.
- [2] Higareda, A., Rosas, G., Pérez, R., Esparza, R. Characterization and Electrocatalytic Features of PtPd and PdPt Bimetallic Nanoparticles for Methanol Electro oxidation. (2021). *ChemNanoMat*, 7, 958-965.
- [3] González-Reyna, M.A., Espinosa-Medina, M.A., Esparza, R., Hernández-Martínez, A.R., Maya-Cornejo, J., Estévez, M. (2021). Anticorrosive Effect of the Size of Silica Nanoparticles on PMMA-Based Hybrid Coatings. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 30, 1054-1065.