

# MICROSCOPIA ELETTRONICA

## Introduzione

La microscopia elettronica a scansione è una tecnica poco costosa e non distruttiva per lo studio delle superfici dei materiali.

Nel microscopio elettronico a scansione un fascio di elettroni (*primari*) colpisce il campione che si vuole osservare; dal campione vengono emesse numerose particelle fra le quali elettroni (*secondari*) che vengono rilevati da uno speciale rivelatore e convertiti in impulsi elettrici, in modo da ricostruire con un'elevata risoluzione la superficie del materiale.

Alcune applicazioni tipiche sono:

- identificazione dei prodotti di corrosione su bolle o crateri di superfici di metallo ossidato
- studi di microstrutture normalmente presenti sulla superficie di materiale geologico
- identificazione delle principali fasi presenti sui campioni
- analisi delle superfici dei polimeri
- analisi di fibre e di altri contaminanti nei rivestimenti
- analisi di dispositivi per microelettronica

## 1 IL MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE

Il microscopio elettronico a scansione (SEM, Scansion Electron Microscope) fornisce informazioni sull'aspetto, sulla natura e sulle proprietà di superfici e di strati sottostanti di campioni solitamente solidi, con risoluzioni medie di  $2\div 5$  nm.

Esso è essenzialmente costituito da una sorgente di conveniente intensità (generalmente un filamento incandescente che emette elettroni per effetto termoelettronico) e da un dispositivo che imprime forti accelerazioni (con tensioni che vanno da 20 a 200 kV); quando una superficie è investita da elettroni con elevata energia, sono prodotti diversi tipi di segnali, tra cui elettroni *secondari*. Questi, raccolti attraverso dei rivelatori ed 'amplificati' vanno ad incidere su uno schermo fluorescente (o su una lastra fotografica) l'immagine per l'osservazione visiva; quanto descritto avviene nel vuoto. La lunghezza d'onda degli elettroni varia da 0.1 a 0.005 Angstrom ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10}$  metri).

Gli elettroni *secondari* (SE, Secondary Electron) sono quegli elettroni uscenti dal campione con energia minore o uguale a 50eV. Oltre ad essi, l'interazione elettrone materia produce elettroni *retrodiffusi* (BSE, Back Scatterei Electron): si tratta di elettroni di energia superiore a 50eV che derivano principalmente da interazioni del fascio primario coi nuclei degli atomi del campione e forniscono indicazioni sul numero atomico medio della zona di provenienza, sulla topografia e sulla struttura cristallina del campione.

Gli elementi costituenti l'immagine finale prendono il nome di 'punti immagine' o *pixel*; l'ingrandimento ottenuto con un tale sistema ottico è dato dal rapporto tra la larghezza dello schermo del tubo a raggi catodici e la lunghezza del corrispondente tratto percorso dalla sonda (generalmente una punta di metallo) sulla superficie del campione.

Il potere risolutivo (di cui parleremo più avanti) è essenzialmente limitato dalla lunghezza d'onda della luce impiegata; esso infatti cresce proporzionalmente al decrescere di  $\lambda$ . La scoperta che gli elettroni hanno una radiazione di bassissima lunghezza d'onda (che come vedremo è legata all'energia), ha suggerito la possibilità di usare fasci di elettroni per ottenere poteri risolutivi assai elevati. La microscopia ottica ad esempio, fa uso di fotoni, i quali, come noto, hanno lunghezze d'onda ben più elevate e pertanto non raggiungono alte risoluzioni.

Per i campioni conduttori l'analisi risulta più facile poiché sono ridotti al minimo gli inconvenienti dovuti all'accumulo di cariche e la degradazione termica è minima (i conduttori elettrici sono spesso conduttori di calore). Per ottenere immagini SEM da campioni non conduttori, si rivestono le superfici con sottili strati metallici (per *sputtering*), oppure con sottili strati di grafite.

## 2 IL MICROSCOPIO ELETTRONICO A TRASMISSIONE

Il microscopio elettronico a trasmissione (TEM) ha identico principio di funzionamento (con energie di utilizzo che vanno da 75 a 120 kV), ma fornisce informazioni anche sulla struttura interna del campione analizzato, a patto che lo strato dello stesso sia piuttosto sottile ( $\sim 200$ nm) in modo che alcuni elettroni incidenti siano in grado di attraversarlo completamente.

Questi, focalizzati assieme agli elettroni deviati, attraverso un sistema di lenti e successivamente proiettati su uno schermo fluorescente, forniscono delle zone (sullo schermo) che appaiono più o meno scure se si è in presenza di dislocazioni (le quali appunto determinano l'irregolare deviazione degli elettroni). Dunque la focalizzazione dell'immagine dipende dalla diffrazione degli elettroni.

La risoluzione ottenibile con un microscopio TEM (in condizioni ideali) è di circa 2.3 Angstrom.

### 3 I PARAMETRI DELLA MICROSCOPIA ELETTRONICA

#### POTERE RISOLUTIVO

La **risoluzione** di un microscopio a scansione è la distanza minima alla quale due punti possono essere distinguibili,

#### LUNGHEZZA D'ONDA

Louis-Victor de Broglie scoprì che tutte le particelle con una quantità di moto ( $m \cdot v$ ) hanno una **lunghezza d'onda** pari a:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \quad \text{e poiché} \quad E = \frac{1}{2} m \cdot v^2 \quad \Longrightarrow \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2m \cdot E}} \quad (\text{formula di De Broglie})$$

dove:

$m$  è la massa della particella associata alla radiazione

$v$  è la velocità della particella

$h$  è la costante di Plank

$E$  è l'energia della radiazione incidente

#### COSTANTE DI CAMERA

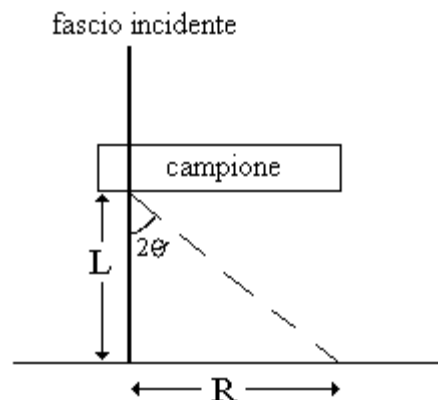
La parte di elettroni diffratta devia di un angolo pari a  $2\theta$  secondo la legge di **Bragg**:

$$\lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

dove :

$$d = \frac{\lambda \cdot L}{R}$$

Il prodotto  $\lambda \cdot L$  rappresenta la **costante di camera** che ci consente di risalire (una volta misurata 'R') a 'd'.



#### CONTRASTO

Il termine **contrasto** si riferisce alle differenze di intensità che rendono distinguibili dalla sfondo le parti di un'immagine e si può calcolare così:

$$\text{Contrasto} = \frac{I - B}{B}$$

dove 'B' è l'intensità dello sfondo ed 'I' è l'intensità locale (luminosità).

#### INGRANDIMENTO

Con il termine **ingrandimento** indichiamo invece il rapporto tra la lunghezza del display sul quale è riprodotta l'immagine e il lato della regione del campione che viene investita dal fascio elettronico (cioè l'area sottoposta a scansione); per mantenere una buona risoluzione ad ingrandimenti elevati, si può ridurre la sezione del fascio.

#### PROFONDITA' DI CAMPO

Rappresenta la minima e la massima distanza di focalizzazione.

## 4 INTERAZIONE ELETTRONI – MATERIA

Vediamo cosa succede quando un fascio di elettroni colpisce una superficie.

Possiamo suddividere le interazioni elettroni-materia in due categorie: interazioni elastiche ed interazioni anelastiche<sup>(13)</sup>.

Le **interazione elastiche** non comportano una significativa variazione di energia delle particelle incidenti e determinano l'emissione di elettroni *retrodiffusi* (o '*backscatterati*'); questi sono sostanzialmente dovuti agli urti degli elettroni incidenti coi nuclei del campione (lo spettro di emissione dipende fortemente dal numero atomico del campione). Le **interazione anelastiche** comportano una perdita di energia da parte del fascio incidente e riguardano emissione di elettroni *secondari*, raggi X, fotoni di fluorescenza ed elettroni di Auger.

### Elettroni backscatterati

Si ottengono per effetto degli urti (elastici) tra gli elettroni del fascio ed i nuclei degli atomi del campione. L'energia dell'elettrone *backscatterato* può variare a seconda del numero di urti e di energia persa per ciascun urto; più alto è il numero atomico del materiale, più urti in prossimità della superficie e più elettroni fuoriescono dal campione; più basso è il numero atomico, più il fascio entra in profondità, meno elettroni escono dal campione e con minor energia.

### Elettroni secondari

L'elettrone del fascio interagisce con gli elettroni delle orbite esterne debolmente legati che vengono espulsi mediante trasferimento di energia cinetica. Sono caratterizzati da una bassa energia (<50eV) e vengono facilmente riassorbiti dalla materia (quindi riescono ad emergere in superficie solo quelli generati a piccole profondità, circa 10nm).

### Raggi X

Se l'elettrone del fascio interagisce anelasticamente con il campo coulombiano del nucleo atomico, la perdita di energia avviene sotto forma di radiazione X; ogni materiale ha una emissione spettrale caratteristica. Esistono due tecniche fondamentali per la rilevazione dei raggi X: la spettroscopia a dispersione di lunghezza d'onda e la spettrometria a dispersione di energia.

A partire dalle radiazioni X è possibile determinare quali elementi sono presenti in un campione, cioè eseguire un'analisi chimica qualitativa.

#### 4.1 SPETTROMETRIA A DISPERSIONE DI ENERGIA (ESD)

Sfrutta l'interazione tra i fotoni X e il semiconduttore di cui è fatto il sensore (generalmente silicio drogato con litio). Il fotone genera nel cristallo coppie elettrone-lacuna che, in presenza del campo elettrico applicato alle due facce del rivelatore, producono impulsi di corrente proporzionali all'intensità del fotone. Il numero medio di cariche elementari generate da ciascun fotone di energia E è dato da:

$$n = \frac{E}{\varepsilon}$$

L'impulso di corrente così generato viene amplificato e inviato in un analizzatore multicanale che permette di contare il numero di fotoni rilevati in finestre di energia prefissata consentendo di ottenere uno spettro. Poiché ciascun elemento presenta uno spettro caratteristico, confrontando quello rilevato con quelli in 'archivio' è possibile risalire all'analisi qualitativa del campione.

I raggi X sono ampiamente utilizzati in campo medico.

---

<sup>(3)</sup> un urto è elastico se vi è conservazione di energia meccanica

## 4.2 ANALISI QUANTITATIVA DEI CAMPIONI

L'analisi quantitativa, cioè la determinazione della concentrazione di un dato elemento nel campione, si basa sul confronto tra l'intensità determinata sperimentalmente di una data linea caratteristica del campione di composizione incognita 'I' e l'intensità della linea stessa anch'essa misurata sperimentalmente, ma di un campione di composizione nota 'I<sub>S</sub>'.

La relazione fondamentale del metodo è del tipo:

$$\frac{C}{C_s} = k \frac{I}{I_s}$$

dove 'C' è la concentrazione dell'elemento del campione incognito, 'C<sub>S</sub>' è quella dell'elemento nel campione standard e 'k' una costante di proporzionalità che va valutata analiticamente