

MÉTODO NOVEDOSO UTILIZANDO MICROSCOPIA FIB PARA PREPARAR LAMELLAS DE BAJO MÓDULO DE YOUNG

L. A. Patrone

Dto. Micro y Nano Fabricación-DT Micro y Nano Tecnologías-SOAC-GODTel-INTI

lpatrone@inti.gob.ar

Palabras Clave: FIB, *Lamella*, TEM.

INTRODUCCIÓN

El uso extendido de microscopías electrónicas, *scanning electron microscopy* (SEM) y *transmission electron microscopy* (TEM) se han vuelto herramientas fundamentales para la caracterización de nanoestructuras de diversa naturaleza: metálicas, cerámicas o poliméricas, entre otras. Desde su uso masivo en la década del 80, las técnicas de microscopía han hecho avances tecnológicos notables. Actualmente los equipos permiten tomar imágenes con mayor resolución, a menor aceleración y con un menor caudal de electrones, lo que permite reducir considerablemente el daño sobre las muestras, especialmente en aquellas compuestas de materia orgánica, disminuyendo la deriva en las imágenes ocasionada por la baja conductividad de estos materiales. La microscopía de iones focalizados, *focused ion beam* (FIB) se ha utilizado ampliamente para preparar muestras ultra delgadas también llamadas "láminas" o *lamellas* para su estudio por TEM durante más de tres décadas. La técnica consiste en extraer, mediante un micromanipulador, una lámina delgada de una zona de interés, soldarla a una grilla dedicada y adelgazarla (<30nm de espesor) para su posterior caracterización por TEM.

OBJETIVO

Es especialmente difícil trabajar materiales blandos en microscopía, y más aún si poseen baja conductividad eléctrica. Estos materiales presentan una alta tasa de *sputtering* frente al haz de iones dado que se degradan por la radiación incidente. A su vez, al poseer un bajo módulo de Young (< 10 GPa) las *lamellas* se deforman durante el adelgazamiento. Este trabajo muestra una técnica novedosa para la preparación de *lamellas* de muestras orgánicas como los adhesivos en base a proteínas de soja, películas de látex y fibras de policaprolactona (PCL) con nanotubos de carbono.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de láminas para TEM. La preparación de las muestras para TEM se llevó a cabo en un microscopio SEM/FIB modelo Helios Nanolab 650 de la firma Thermo Fisher. En todos los casos se requiere una aceleración de iones de 30 keV para que sea efectiva la transferencia de momento [1]. El flujo de iones varía de acuerdo a una relación de compromiso entre tiempo y profundidad del corte requerido utilizando corrientes que oscilaron entre

los 2,5 nA y 40 pA. Las *lamellas* fueron extraídas de diferentes muestras existentes de adhesivos en base a proteínas de soja, películas de látex y fibras de policaprolactona con nanotubos de carbono.

Una vez elegido el lugar de interés para la extracción de las *lamellas*, en cada muestra se realizó un depósito in-situ de Pt de 20 µm de largo, 4 µm de ancho y 300 nm de espesor para proteger la muestra. Durante la preparación, se fijó un espesor especialmente grueso para las *lamellas* de forma de evitar una torsión por tensiones mecánicas a la hora de extraerlo (Fig. 1).

Las muestras aquí analizadas consisten en: adhesivos, látex y fibras.

Síntesis de adhesivos: mezcla de resina urea formaldehído (UF) comercial con una suspensión de proteína de soja (SP) y arcillas del tipo montmorillonita (Mt) en proporciones entre 1 y 5%.

Síntesis de látex: matriz de látex de NBR (Cova et al 2018[1]) con ingredientes de vulcanización en una carga dispersa acuosa.

Síntesis de fibras: fibras de policaprolactona (PCL) y nanotubos de carbono *multiwalled* (MWCNT) preparadas por *electrospinning*.

RESULTADOS

En la Fig. 2 quedan expuestas las tensiones residuales en la *lamella* haciendo que ésta se doble dado que el material posee un bajo módulo de Young frente al depósito de Pt. Aquí se trabajó con un ancho menor a 4 µm, lo cual provocó una curvatura importante al adelgazarlas.

En la Fig. 3 se observa una *lamella* ya extraída y soldada a la grilla, realizada por el método convencional, indispensable para la observación por TEM, la cual sufrió una deformación durante el proceso de adelgazamiento. Para evitar estas deformaciones se realizó (una vez soldada la muestra a la grilla) un depósito de Pt extra en la parte inferior de la muestra, de forma de mejorar la estabilidad mecánica de la *lamella* (Fig. 4). Una vez realizado dicho depósito se llevó a cabo el adelgazamiento solo en algunos sectores de la *lamella* para no liberar tensiones mecánicas. El adelgazamiento se hizo hasta obtener zonas con huecos (donde el material adopta forma de cuña) dejando regiones con espesores por debajo de los 5nm de espesor, ideales para tomar imágenes por microscopía TEM. Como se puede observar la lámina permanece rígida, sin deformarse y con el espesor adecuado para su observación por TEM (Fig. 5).

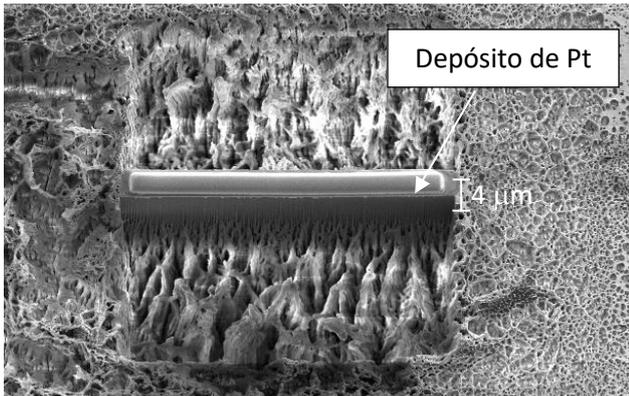


Fig. 1. Vista superior de la muestra policaprolactona, donde se observa el depósito de Pt que protege la futura lámina.

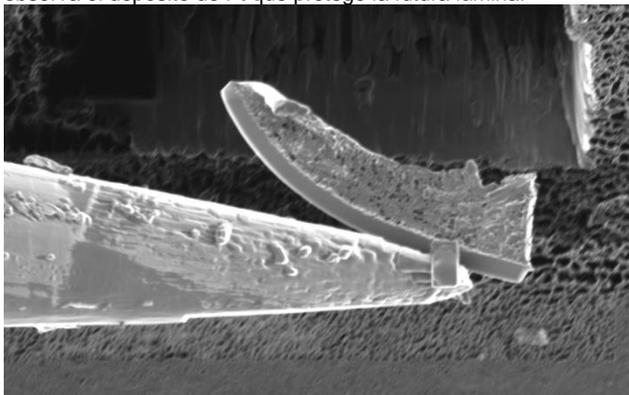


Fig. 2. *Lamella* flexionada debido a las tensiones mecánicas, con un solo depósito de Pt.

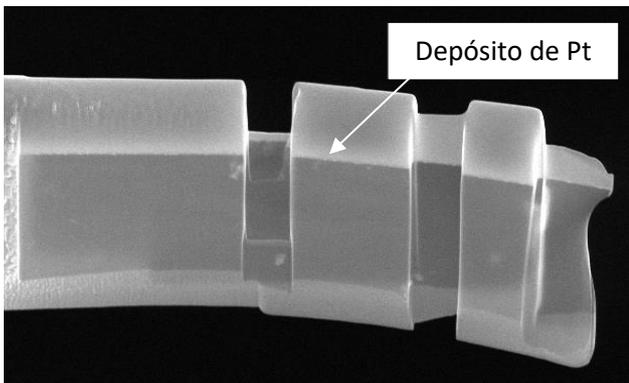


Fig. 3. *Lamella* con tensiones mecánicas generadas durante el proceso de adelgazamiento, presentando una visible deformación.

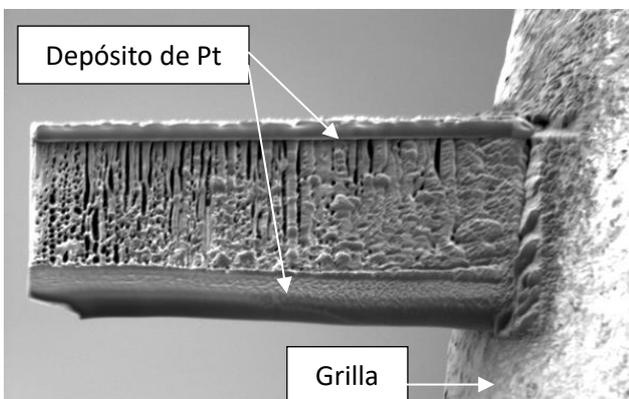


Fig. 4. *Lamella* con doble depósito de Pt, soldada a la grilla TEM, previo a su adelgazamiento.

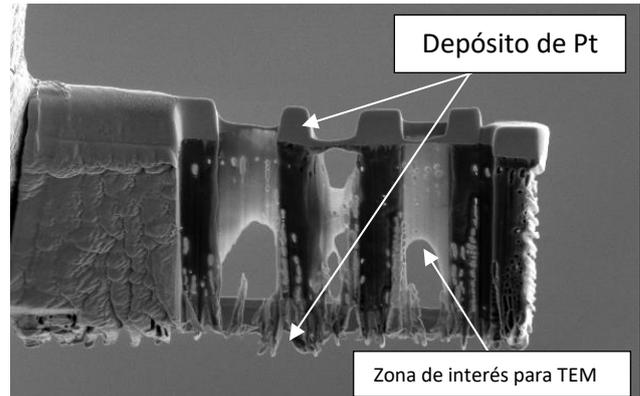


Fig. 5. *Lamella* adelgazada, con depósito de Pt en la parte superior e inferior.

Un depósito de Pt extra en la parte inferior de la muestra, no solo mejora la estabilidad mecánica de la *lamella* evitando que ésta se flexione por stress o tensiones mecánicas inherentes del material, sino que además evita que se pierda parte de la lámina en el proceso de adelgazamiento, como puede apreciarse en la Fig. 5, el depósito de Pt forma un puente o cuadro de contención, dando rigidez a la *lamella*. Esto evita deformaciones pronunciadas, y permite obtener un espesor ultra delgado adecuado para su observación por TEM.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

La técnica para preparar muestras TEM por microscopía FIB es un procedimiento versátil que tiene como ventajas poder elegir una zona donde realizar imágenes de alta resolución y preservar el material en las mismas condiciones en las que se encontraba en la muestra, espacialmente de interés para estudios de orientación cristalina.

La incorporación de un soporte de Pt en la parte inferior de las *lamellas* evitó que las mismas se doblen por tensiones en el material. Por otra parte, de producirse un corte de Pt en la parte superior debido al adelgazamiento, no se pierde el extremo de la muestra, ya que esta queda adherida al soporte inferior.

Para los tres tipos de muestras se pudieron obtener láminas ultra delgadas montadas en grillas para TEM, rígidas y con espesores por debajo de los 30 nm.

AGRADECIMIENTOS

Por la síntesis de los materiales a Maria José Cova, Alejandro Bacigalupe, Fabricio Molinari, Leandro Monsalve y Mariano Escobar. Por la colaboración en la preparación de las *lamellas* a Gustavo Giménez. Laura Malatto por sus invaluable aportes.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

[1] Michael Jublot, Michael Texier. "Sample preparation by focused ion beam micromachining for transmission electron microscopy imaging in front-view" (2013).

[2] Cova, M. et al "Functional clays as reinforcement of nitrile latex films" (2019) Progress in Organic Coatings. 129:271-277.