

ANÁLISIS DE CORRELACIÓN MEDIANTE MICROSCOPIA SEM, SPM Y CSI

Introducción

En los últimos años, el uso de bajos voltajes de microscopía electrónica de barrido (SEM) ha utilizado las capas superficiales más externas de las muestras y utilizan simultáneamente uno o más detectores para adquirir varios tipos de información sobre la muestra. La complicación es que las imágenes SEM están influenciadas por la elección del voltaje de aceleración y el uso de los detectores. Por lo tanto, al interpretar imágenes SEM, el operador debe tener en cuenta adecuadamente la profundidad de las imágenes de electrones irradiados y las bandas de energía de los detectores. Los instrumentos de microscopía de fuerza atómica (SPM) ya no se limitan a medir la morfología de la muestra, ahora ofrecen capacidades sofisticadas para medir propiedades físicas de las muestras, incluidas propiedades electromagnéticas y mecánicas. Un tercer método, la interferometría de exploración de coherencia (CSI), permite mediciones sin contacto de una resolución de altura subnanométrica en áreas amplias, del orden de milímetros, y se ha utilizado para probar en las instalaciones de alta resolución espacial está limitada por la longitud de onda de la luz. Aunque cada uno de estos tres pilares de la microscopía de alta resolución (SEM, SPM y CSI) es una herramienta formidable por sí misma, en algunos casos que no pueden resolverse mediante cualquiera de estos métodos, una estrategia poderosa es el método de correlación, una técnica híbrida en la que las imágenes de SEM y SPM de una sola región de muestra se combinan de manera complementaria para aprovechar las fortalezas de cada método y producir una interpretación más profunda de los resultados.

Estudios de caso de análisis de correlación

Observación de la morfología del separador: Los separadores utilizados en las baterías de iones de litio (LIB) y dispositivos similares se dañan fácilmente por la irradiación con haz de electrones y, por lo tanto, las observaciones SEM de las muestras de separadores requieren un ajuste cuidadoso de los voltajes de aceleración y las corrientes del haz. SPM, por supuesto, permite mediciones de morfología sin dañar la muestra, pero tiene un rendimiento limitado y está restringido a áreas de muestra relativamente pequeñas; por lo tanto, existe una necesidad urgente de sistemas SEM capaces de realizar observaciones sin daños de grandes regiones de muestra.

La Figura 1 (ac) son imágenes SEM, adquiridas a tres voltajes de aceleración diferentes, de una muestra del separador LIB; como referencia, la Figura 7 (d) muestra una imagen de topografía SPM de la misma muestra (Figura 1). Para minimizar la carga estática y maximizar la claridad de las observaciones SEM, la muestra se revistió con el líquido iónico reductor de carga estática IL1000 como paso de reprocesamiento antes de las observaciones SEM (Figura 2). Las imágenes SEM adquiridas a voltajes de aceleración de 0.5 kV y 1 kV muestran grandes defectos de muestra que no están presentes en la imagen SPM, lo que indica que la muestra del separador sufrió daño por haz de electrones a estos voltajes. La reducción de la tensión de aceleración a 0,06 kV produce una imagen morfológica de acuerdo con los resultados de SPM, lo que sugiere que se evita el daño del rayo en estas condiciones. Aunque las mediciones de SEM y SPM en este caso no observaron la misma región de muestra, las imágenes producidas por los dos métodos indican patrones de verificación cruzada similares en la morfología de la muestra, lo que lo convierte en una excelente demostración del análisis de correlación.

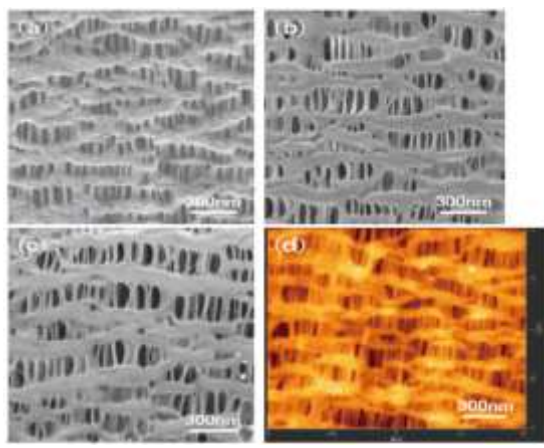


Fig. 1 (ac) Imágenes SEM ($\times 50k$) de la muestra del separador después del recubrimiento con Li1000. (d) Imagen AFM de una muestra del separador sin recubrimiento. Voltajes de aceleración SEM: (a) 0.06 kV, (b) 0.5 kV, (c) 1.0 kV

Análisis de los mecanismos de degradación de un ánodo LIB: El análisis detallado de los factores responsables de la degradación de las LIB bajo el ciclo de carga y descarga es un componente central de los esfuerzos para aumentar el rendimiento y extender la vida útil de estos dispositivos. Para un ánodo hecho de una mezcla de grafito-SiOx, la Figura 8 presenta los resultados de un análisis de correlación en el que las mediciones de SEM-EDX se combinaron con información obtenida mediante microscopía de resistencia de dispersión de barrido (SSRM), un modo de ofrecido por el sistema SPM para caracterizar propiedades eléctricas para estudiar las variaciones en la estructura del ánodo, la distribución elemental y la distribución de la resistencia eléctrica en tres conjuntos de condiciones: antes de las pruebas de ciclo, después del ciclo a temperatura ambiente y después del ciclo a alta temperatura 3). Gracias al soporte de fresado ambientalmente aislado del sistema (un único portamuestras compartido que se utiliza para el fresado SEM, SPM y de iones), la muestra de medición se puede preparar y transferir de un instrumento a otro sin exposición al medio ambiente. Si bien las imágenes SSRM adquiridas antes del ciclo de carga-descarga muestran una resistencia relativamente baja en las regiones cercanas al perímetro exterior del material activo de grafito, en las imágenes SSRM adquiridas después del ciclo a temperatura ambiente y después del ciclo de alta temperatura, los límites del material activo son claramente discernibles.

En imágenes posteriores al ciclismo, La presencia de flúor cerca de los límites exteriores de la región de material activo de grafito y de la región de material activo de Si, donde la concentración de flúor es particularmente alta, sugiere la formación de una interfaz sólido-electrolito (SEI) en estas regiones, lo que explica el aumento resistencia observada allí. SSRM tiene la ventaja de capturar distribuciones de resistencia, con un amplio rango que se extiende desde 10^4 a $10^{10} \Omega$ — después de un solo escaneo. En este caso, la combinación de SEM-EDX con SSRM permite un potente análisis de correlación que aclara una contribución importante al aumento de la resistencia interna de la batería.

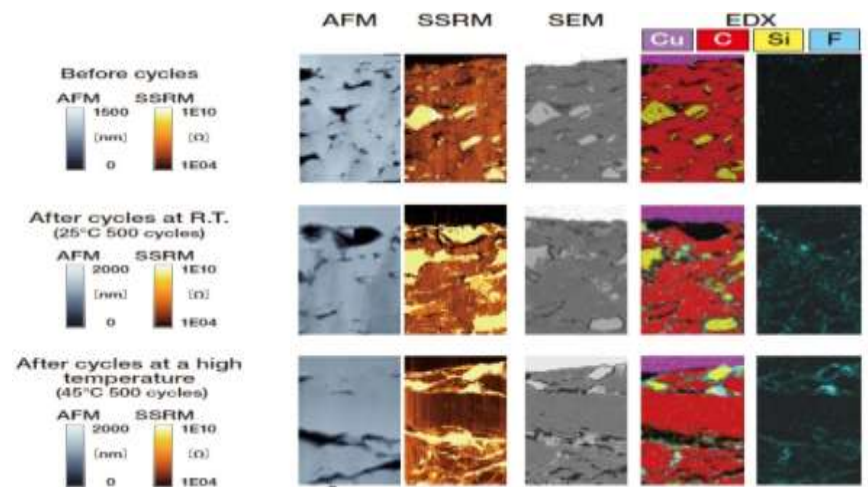


Fig. 2 Resultados de las observaciones SSRM / SEM / EDX de una muestra de sección transversal molida de un ánodo de batería de iones de litio antes y después del ciclo de carga-descarga.

Conclusiones

Los estudios de caso presentados en este artículo demuestran que el uso de múltiples instrumentos para analizar la misma región de la misma muestra no solo ayuda a confirmar la confiabilidad de los datos, sino que también brinda una visión más profunda de la interpretación de los datos. La técnica es útil para fines de detección y también ofrece una variedad de otras ventajas.

* Aplicación tomada de https://www.hitachi-hightech.com/global/sinews/technical_explanation/130310/

Información de Contacto

(57) 316 3550400
 contacto@intekgroup.com.co
 Bogotá, Colombia