

Últimos avances en microscopía electrónica de transmisión y su contribución al estudio de los nanomateriales

A.Fernández

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla

Centro de Investigaciones Científicas Isla de la Cartuja



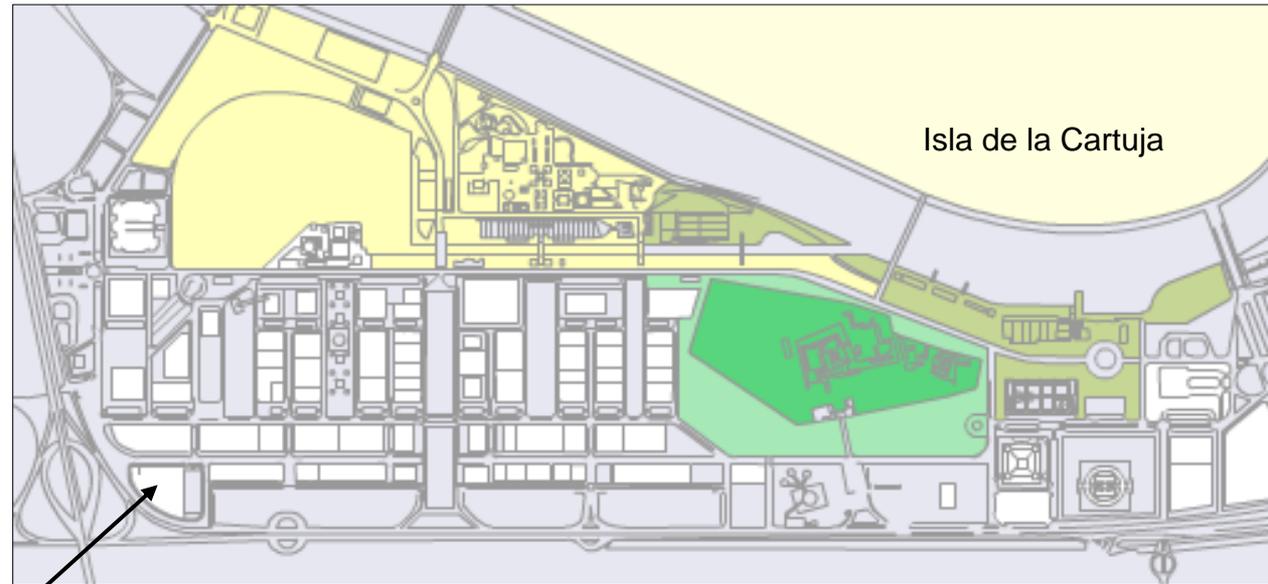
Sevilla 20 de febrero de 2012

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla



Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Universidad de Sevilla

c/ Americo
Vespuccio 49
41092 Sevilla
Tfno.: 954489527
Fax: 954460665



<http://www.icmse.cartuja.csic.es>
e-mail: buzon@icmse.csic.es

Centro de Investigaciones Científicas Isla de la Cartuja

- Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla.
- Instituto de Investigaciones Químicas
- Instituto de Biología Vegetal y Fotosíntesis

Convenio: C.S.I.C. –
Univ.Sevilla– Junta de
Andalucía.

Una visita. Museo del microscopio

Lente
Aguja para colocar la muestra



S XVIII

Uno de los primeros microscopios



S XIX



S XX



S XX



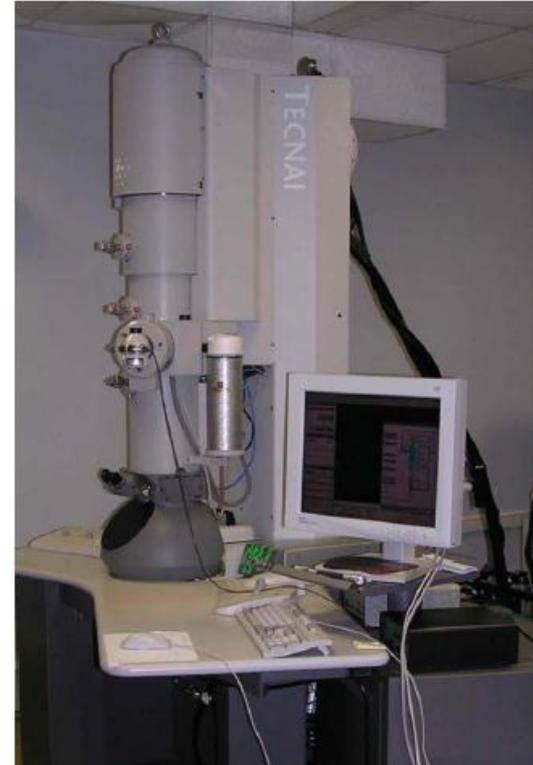
S XXI

Ernst Ruska y Max Knoll construyeron en 1931 el primer microscopio electrónico de transmisión

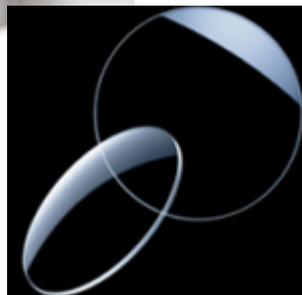
Un microscopio nos da una imagen enfocada y aumentada de lo que a simple vista no podemos ver.



VS



Microscopio óptico y lentes ópticas
Funciona **con luz visible**

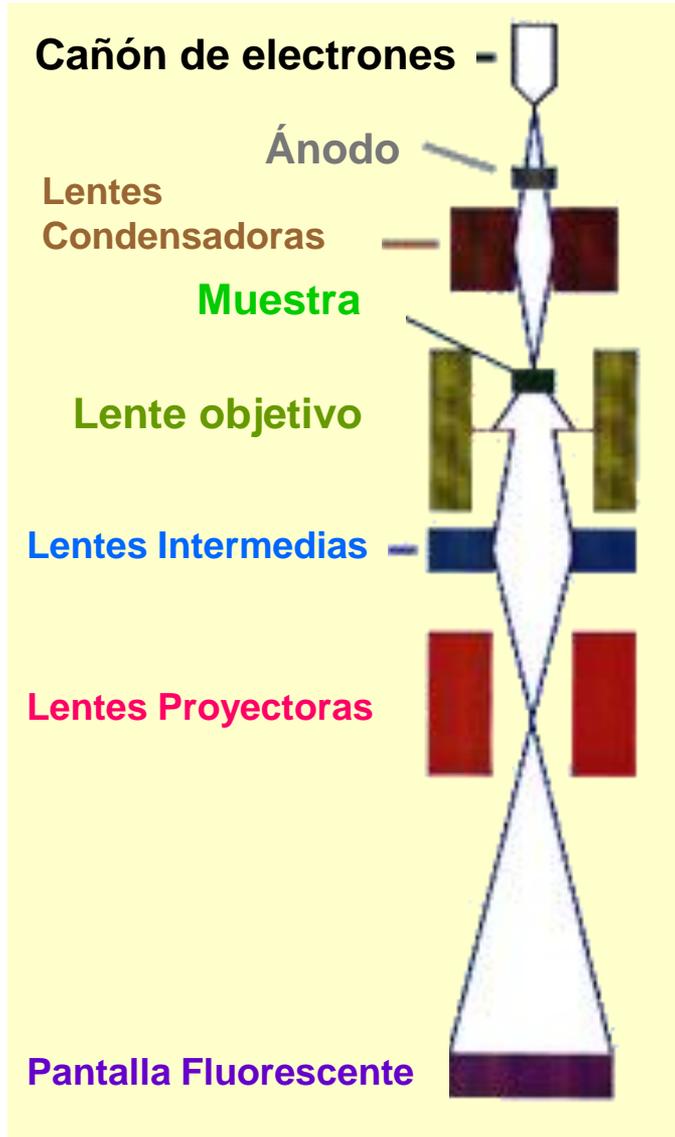


Microscopio electrónico y lentes electromagnéticas
Funciona **con electrones**

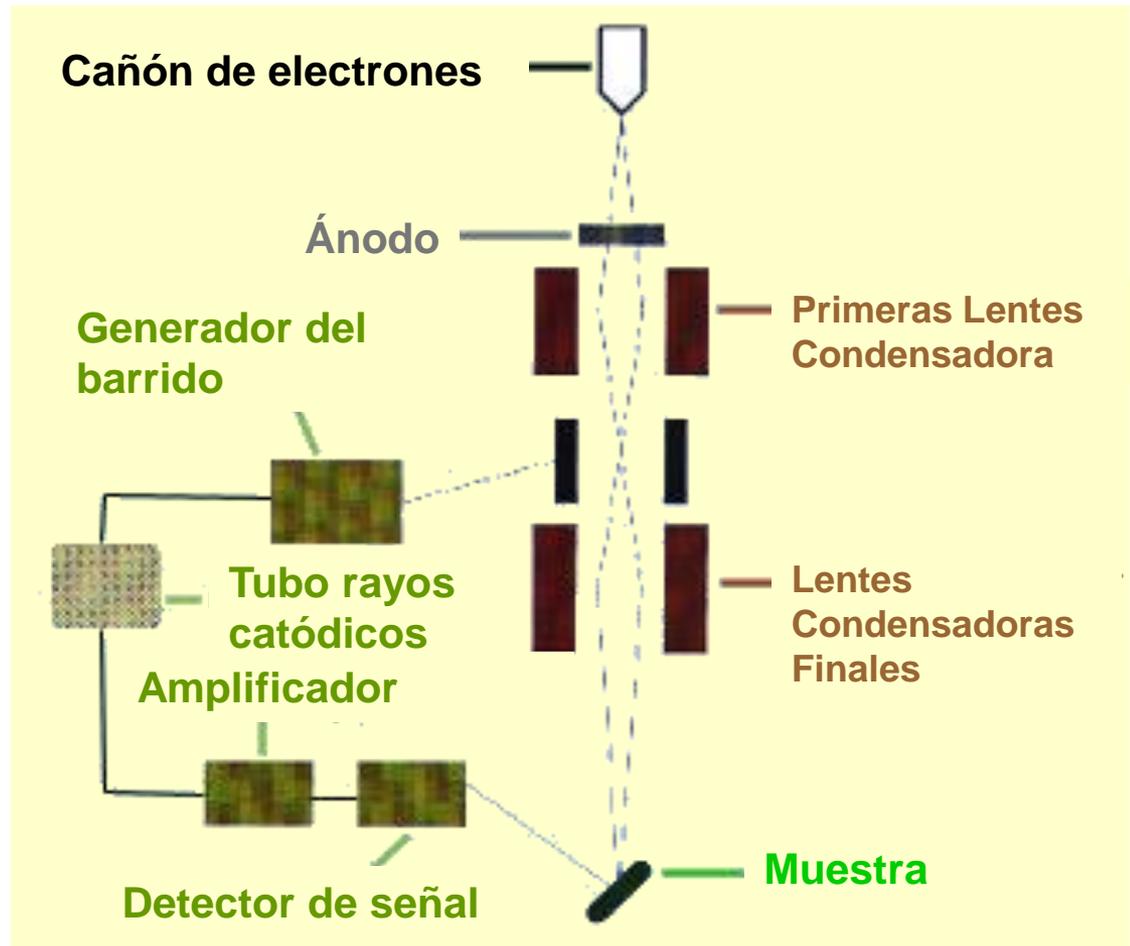


ESQUEMA DEL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO

Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)



Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)



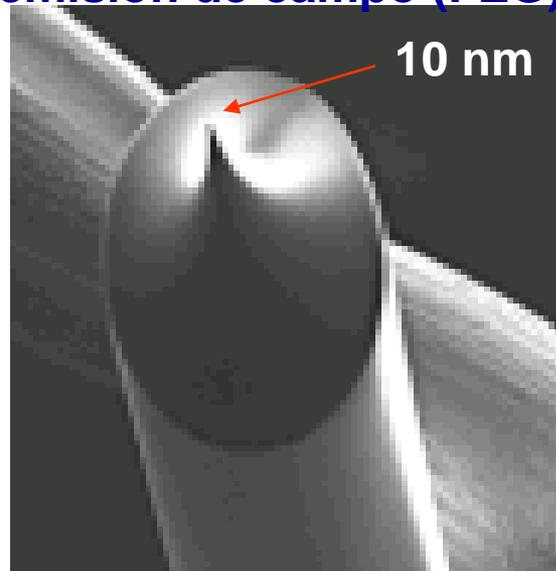
CAÑÓN DE ELECTRONES (Filamentos)

Cañones termoiónicos

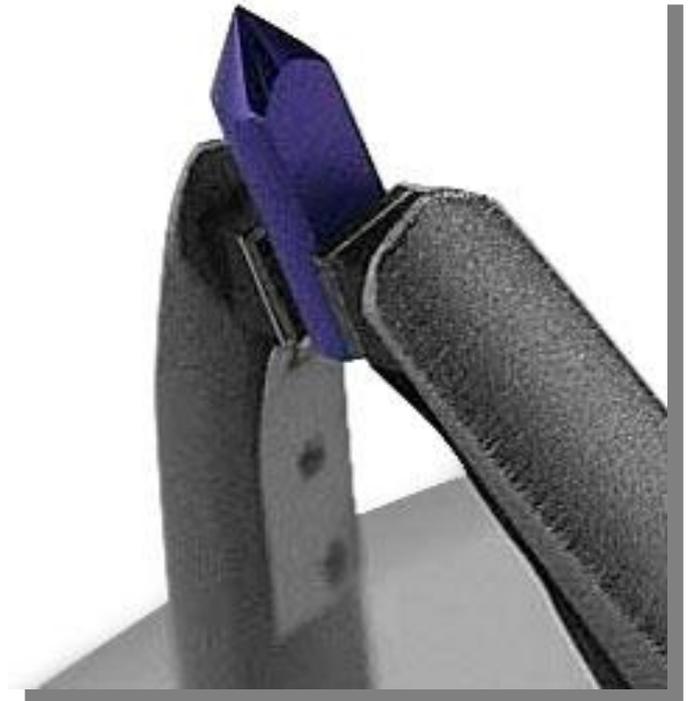


Wolframio

Cañones de emisión de campo (FEG)



Wolframio



LaB₆

A la distancia mínima que puede distinguirse con un microscopio entre dos objetos o detalles se le llama **poder de resolución**, y este parámetro depende de la longitud de onda de la luz con la que iluminemos los objetos

Microscopio óptico.
Funciona **con luz visible**



Longitud de onda de los fotones 400-800 nm



Microscopio electrónico. Funciona **con electrones**.

Los electrones en el microscopio electrónico viajan a una velocidad próxima a la de la luz y llevan asociada una onda electromagnética (al igual que la luz visible). La longitud de onda asociada es extremadamente pequeña.

<i>Voltage de aceleración (kV)</i>	<i>λ (nm) no relativista</i>	<i>λ (nm) relativista</i>	<i>Velocidad ($\times 10^8$ m/s)</i>
100	0,00386	0,00370	1,644
200	0,00273	0,00251	2,086
400	0,00193	0,00164	2,484



Enorme poder de resolución



El electrón a esa velocidad se comporta como una partícula relativista.

EVOLUCIÓN DE LA RESOLUCIÓN

1950

1955

1960

1973

1982

1984

1997

3.0nm

2.0nm

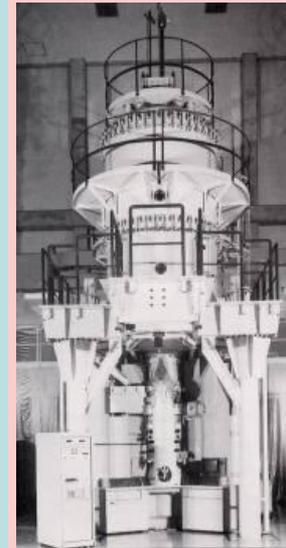
0.8nm

0.2nm

0.18nm

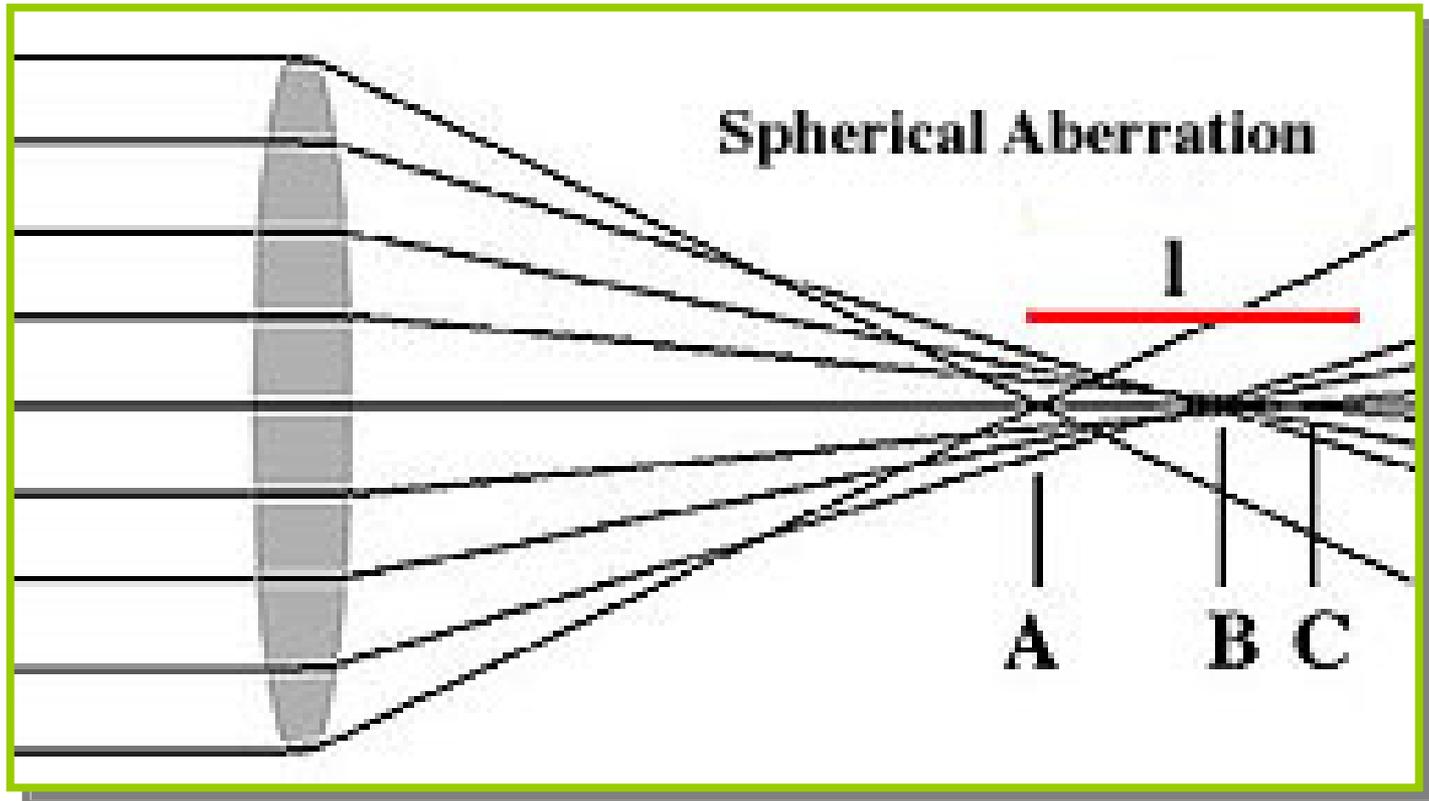
0.17nm

0.1nm



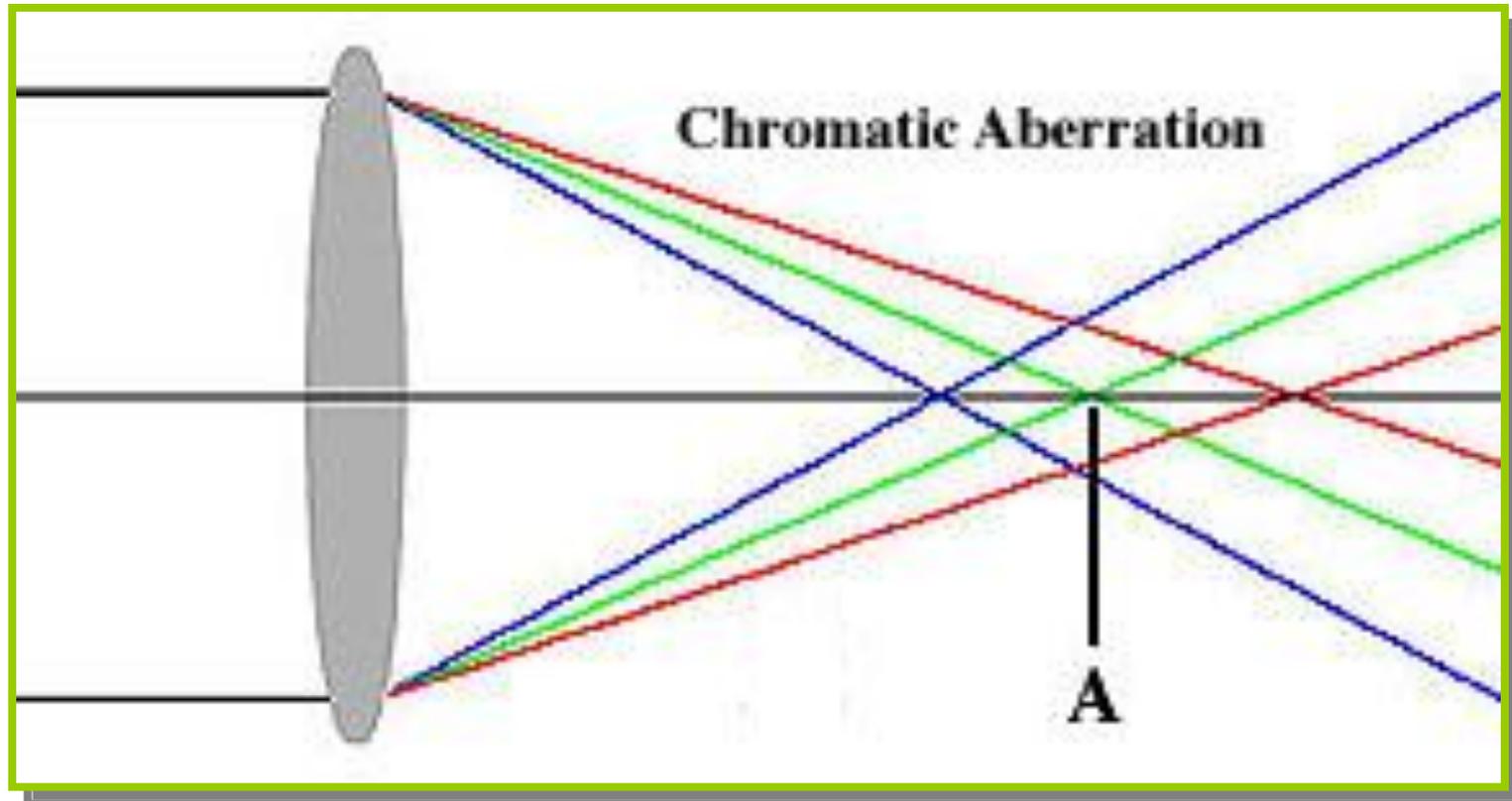
Aberraciones producidas por las lentes electromagnéticas:

Aberración esférica

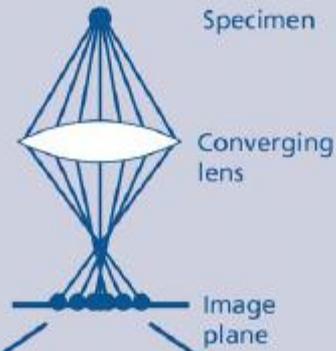


Aberraciones producidas por las lentes electromagnéticas:

Aberración cromática



Spherical aberration: the problem of edge deflection

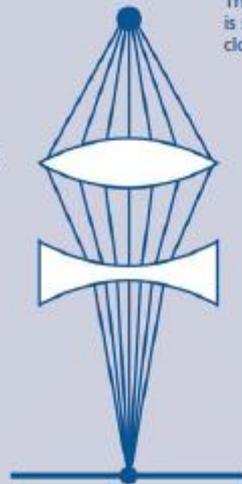


The refractive power of lenses is stronger at the edge than close to the optical axis.

Converging lens

Diverging lens

Image plane



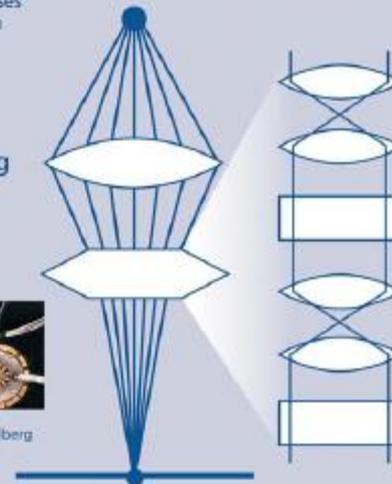
Converging lens

Hexapole corrector



Hexapole corrector
CEOS GmbH, Heidelberg

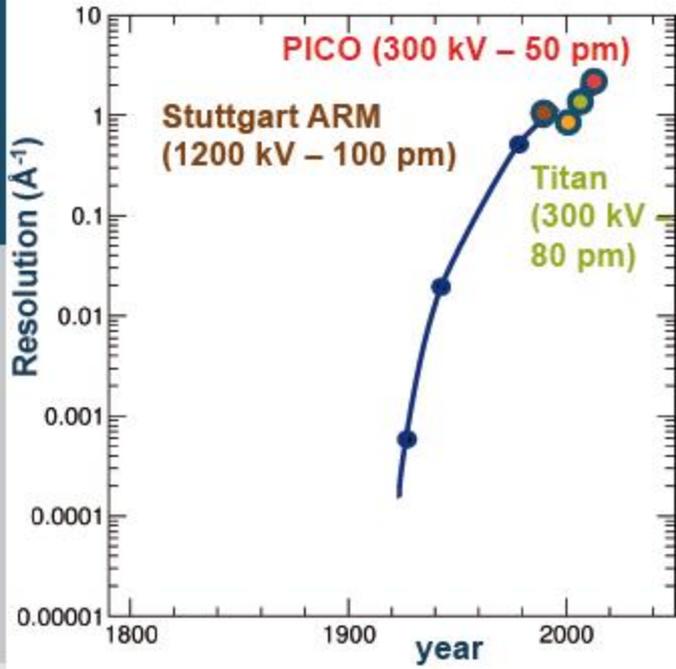
Image plane



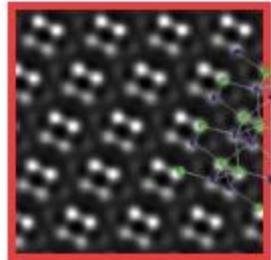
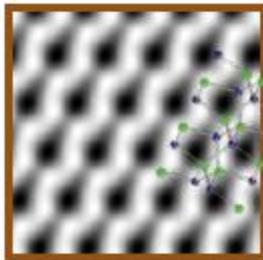
In optical microscopes, a diverging lens ensures that the edge deflection of the converging lens is corrected.

A complex system of electromagnetic lenses, the so-called hexapole corrector, compensates edge deflection in an electron microscope.

PICO

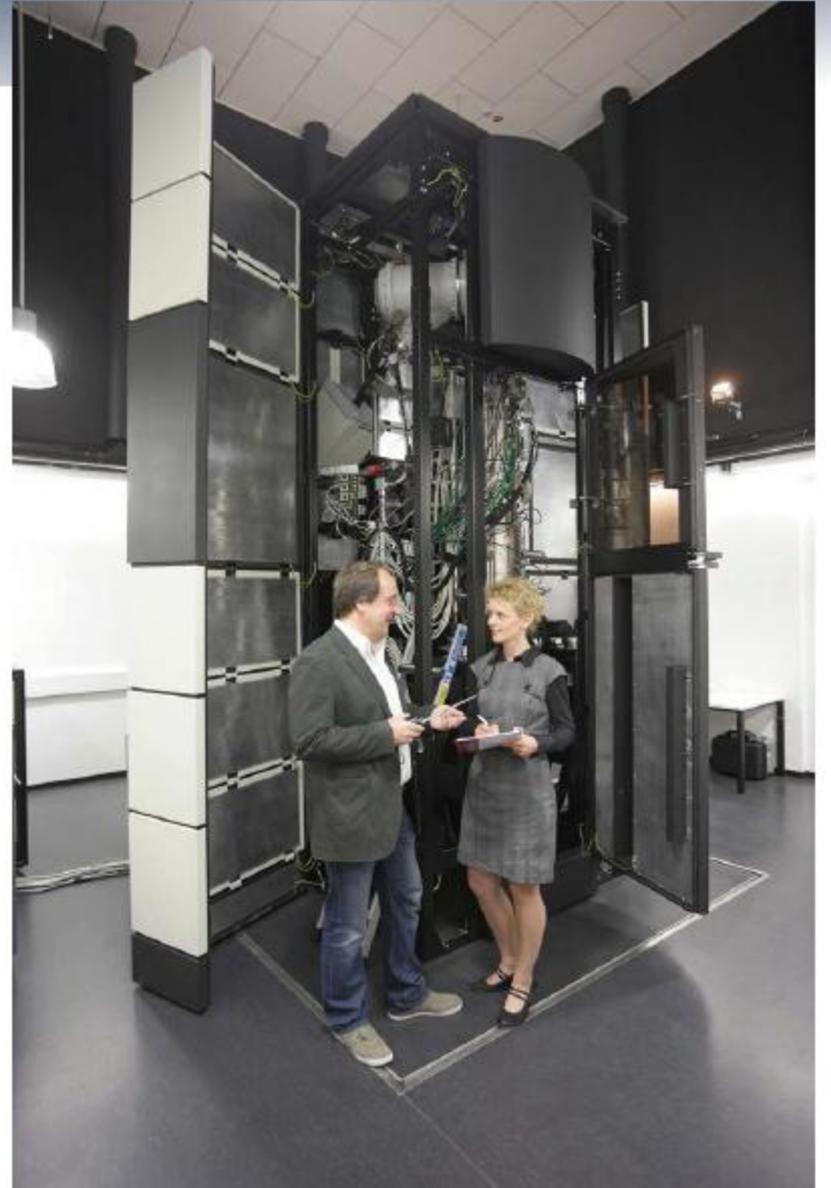


AlN(113)



AlN

89 pm



Muestra

INFORMACIÓN

Real

Espectroscópica

Recíproco

***Imágenes**
Resolución estructural > 1Å
(función del voltaje y de las aberraciones de las lentes)
 $R = 0.6\lambda^{3/4}Cs^{1/4}$

***Procesado y simulación de Imágenes.**

***Filtrado de Energía**

ESTRUCTURA LOCAL DE DEFECTOS

Microdifracción CBDE

Resolución espacial $\geq 5\text{Å}$

CRISTALOGRAFÍA
SIMETRÍA
FACTOR DE ESTRUCTURA
DEFECTOS

***XEDS:**
Na-U
0.1% detección
Resolución espacial
5-10Å
Resolución energética
140eV

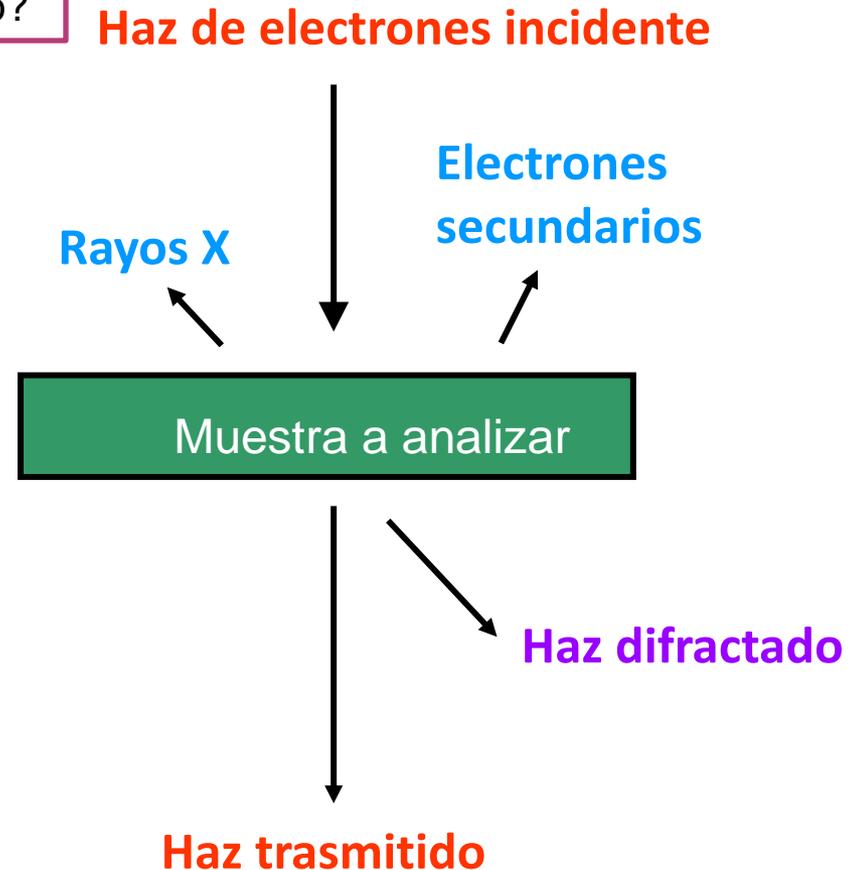
***EELS:**
Elementos ligeros
Enlaces
Estado de oxidación
Resolución espacial
 $\geq 5\text{Å}$ (STEM)
 $\geq 10\text{Å}$ (TEM)
Resolución energética
 $\geq 0.3\text{eV}$

Esquema de cómo interaccionan los electrones con la muestra

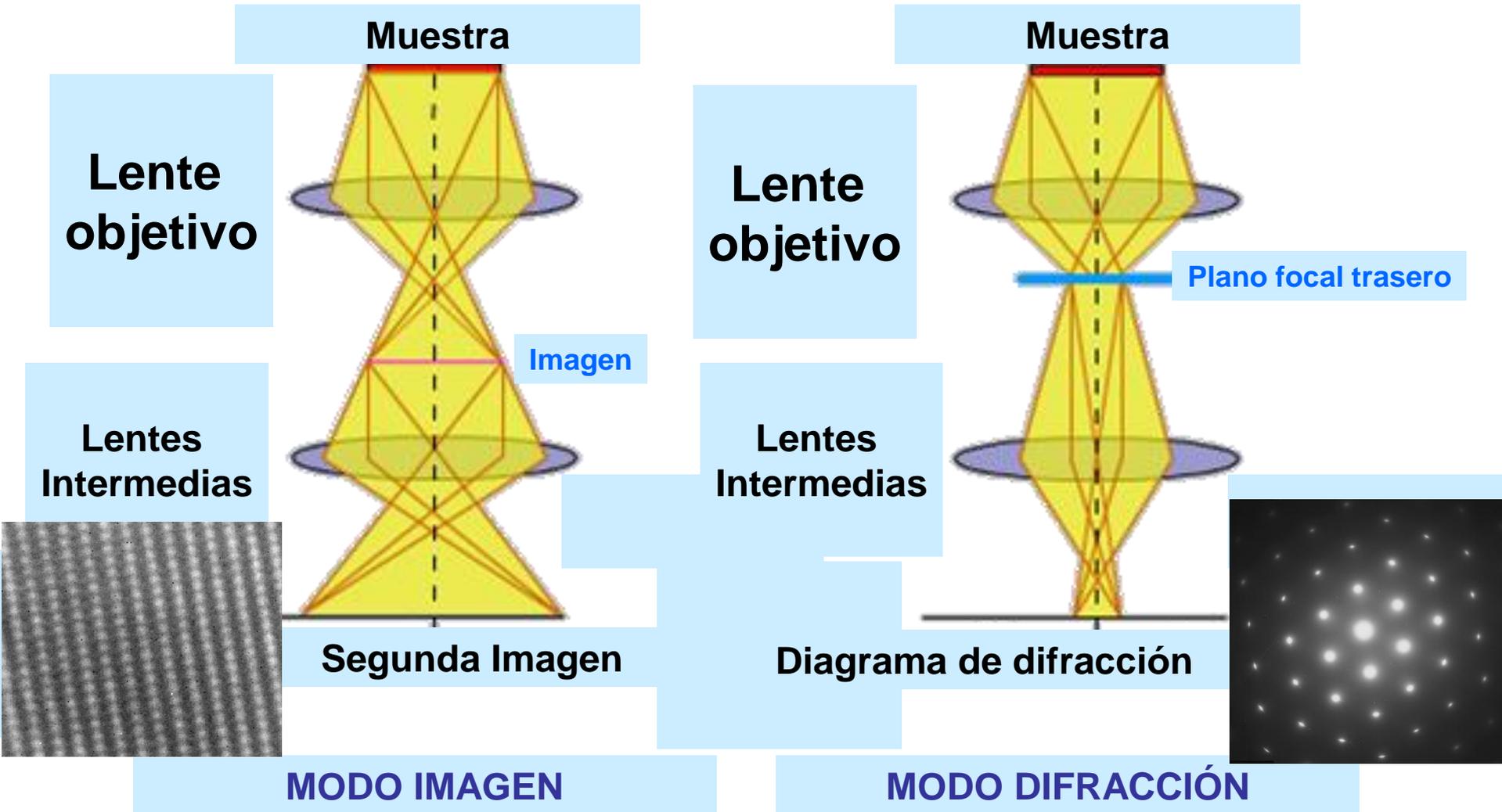
¿Qué podemos hacer con un microscopio electrónico?

- Ampliar la imagen utilizando los electrones “rebotados” (secundarios). Vemos la **topografía/morfología** de la muestra. **SEM**
- Ampliar la imagen utilizando los electrones transmitidos. Podemos ver forma, tamaño, contrastes entre distintas zonas y aumentar la imagen hasta **ver los átomos**. **TEM**
- Como las ondas electromagnéticas dan lugar a interferencias (difracción) podemos saber como se ordenan los átomos en los cristales. **La estructura**.
- La **composición química** analizando los rayos X emitidos por la muestra.
- El **estado químico** con el espectro de pérdida de energía de los electrones.
- Mapas elementales

Todo ello en la escala NANO

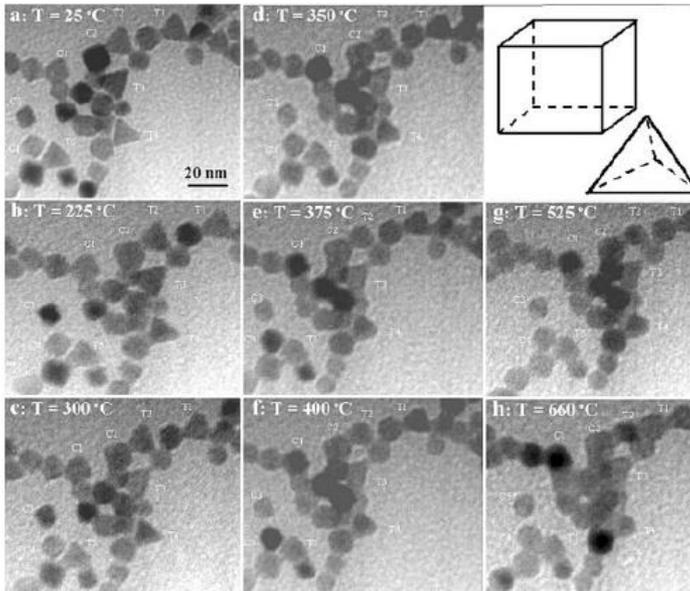


LENTES INTERMEDIAS (Modo Imagen y Modo Difracción)



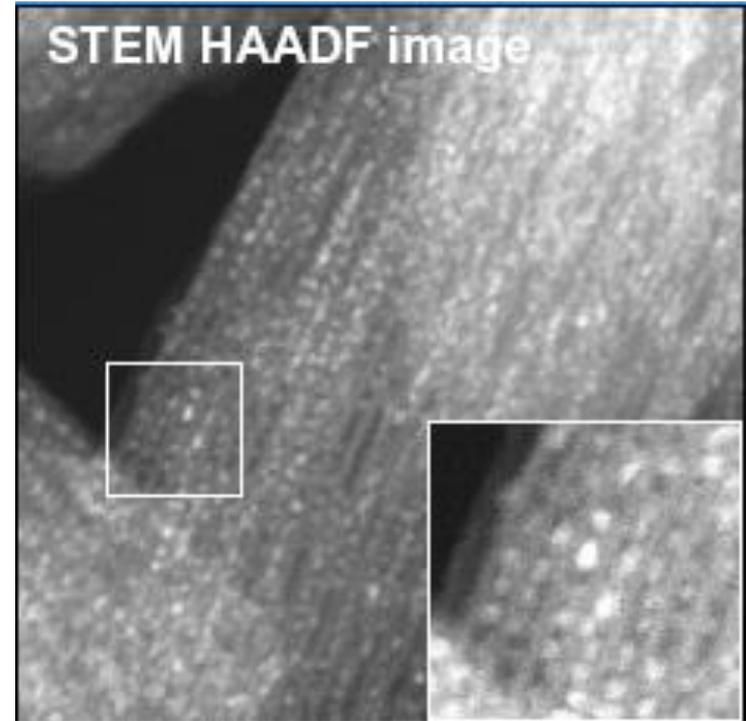
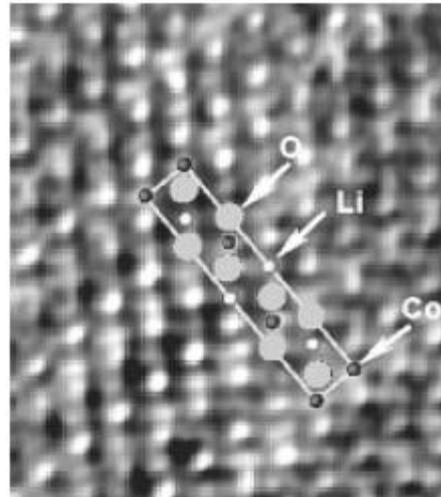
Imágenes con el microscopio electrónico de transmisión

Nanomateriales y Nanotecnología



Nanopartículas de Pt

Resolución atómica en un material LiCoO_2 para baterías de litio



Nanopartículas de PdRu embebidas en una sílice mesoporosa

Imágenes con el microscopio electrónico de transmisión

Alta resolución clásica

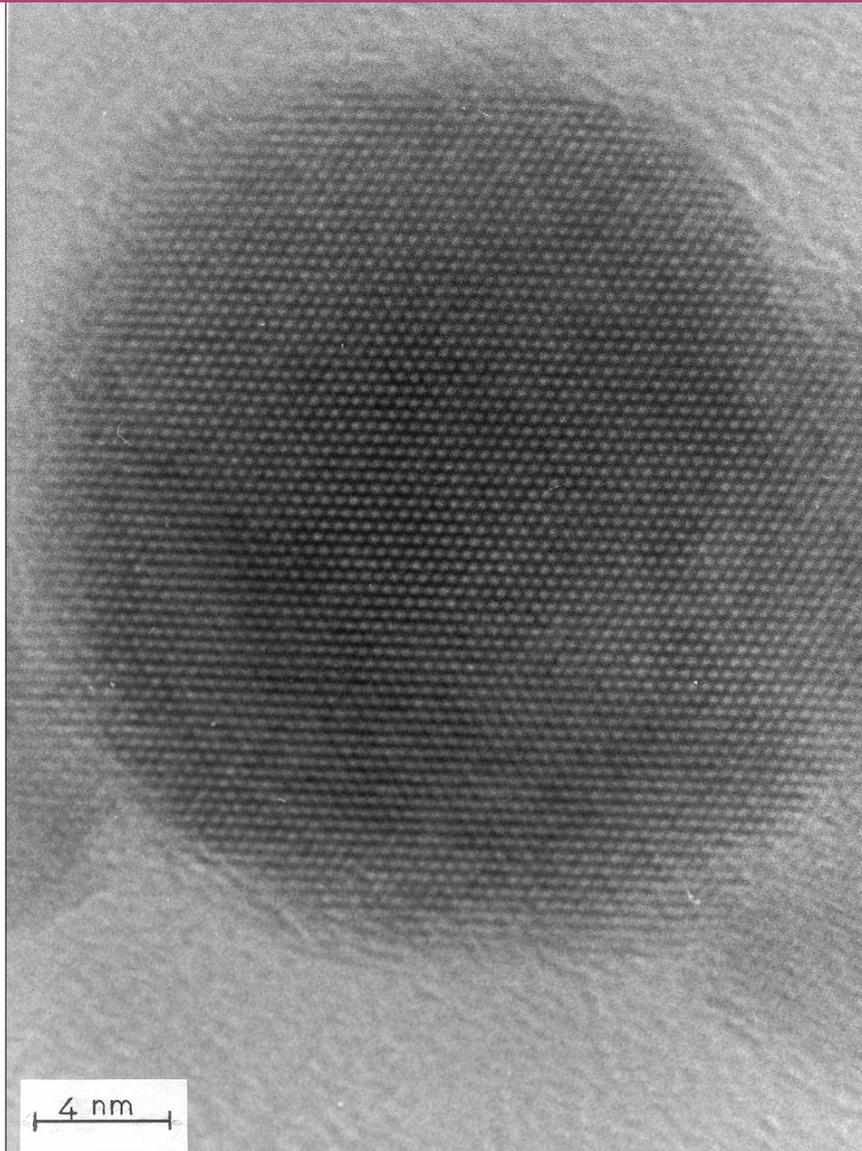
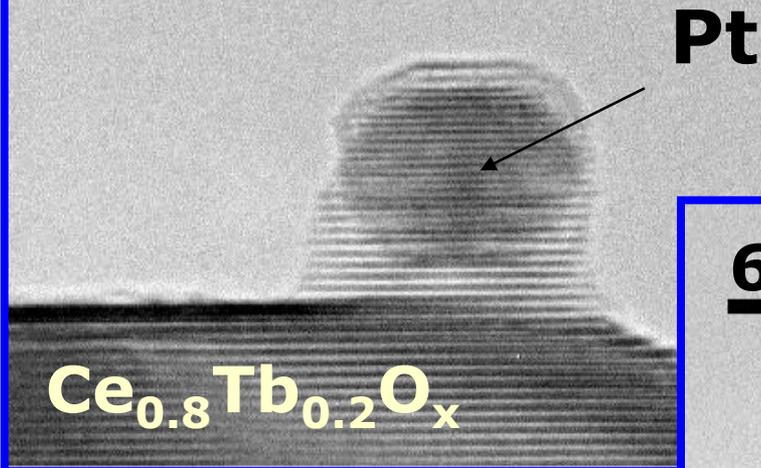


Imagen de alta resolución de una nanopartícula de CdS

ESTUDIO DEL SISTEMA $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{O}_x$

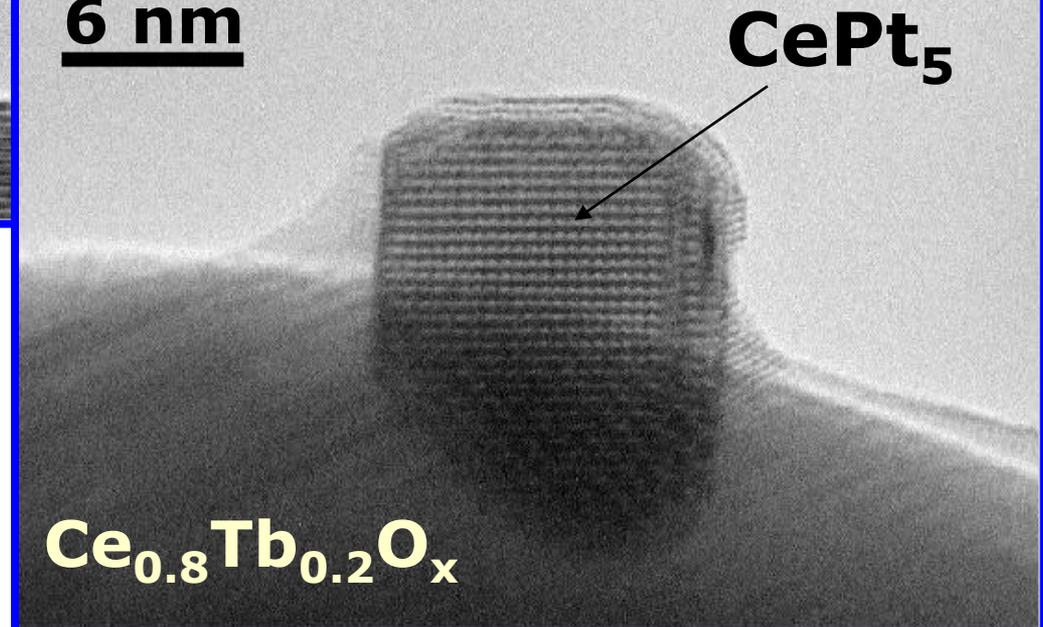
Alta resolución clásica

5 nm



La técnica HREM
demuestra
estructuralmente
la formación de
la fase CePt_5

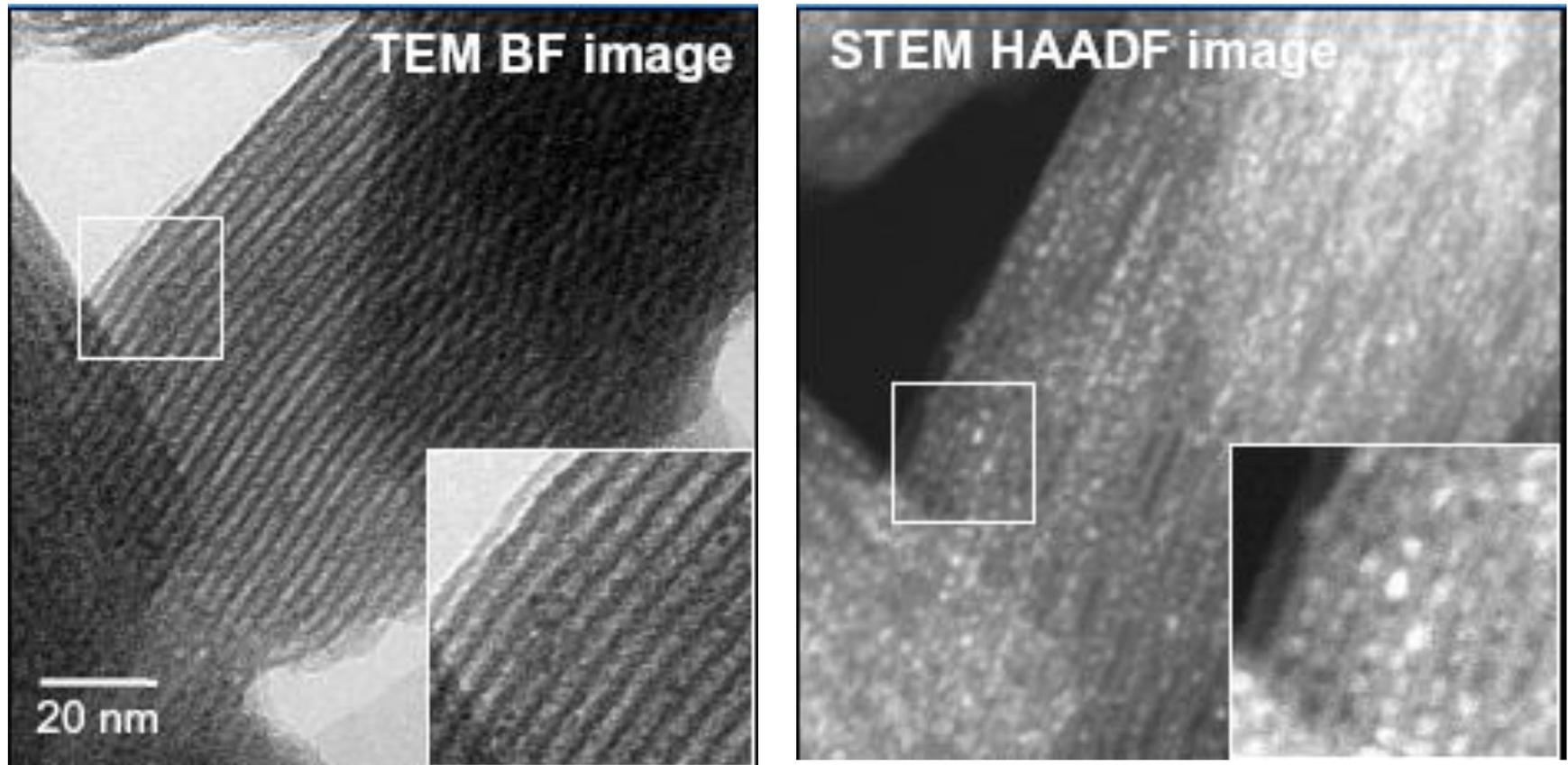
6 nm



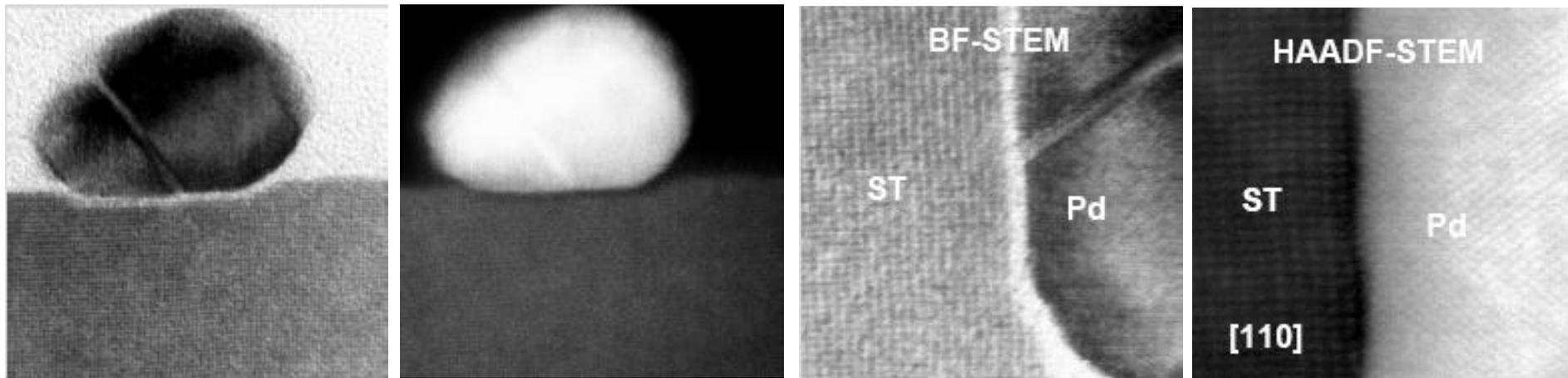
**Necesitamos
Una confirmación
química**

STEM-HAADF: Z- Contrast Image

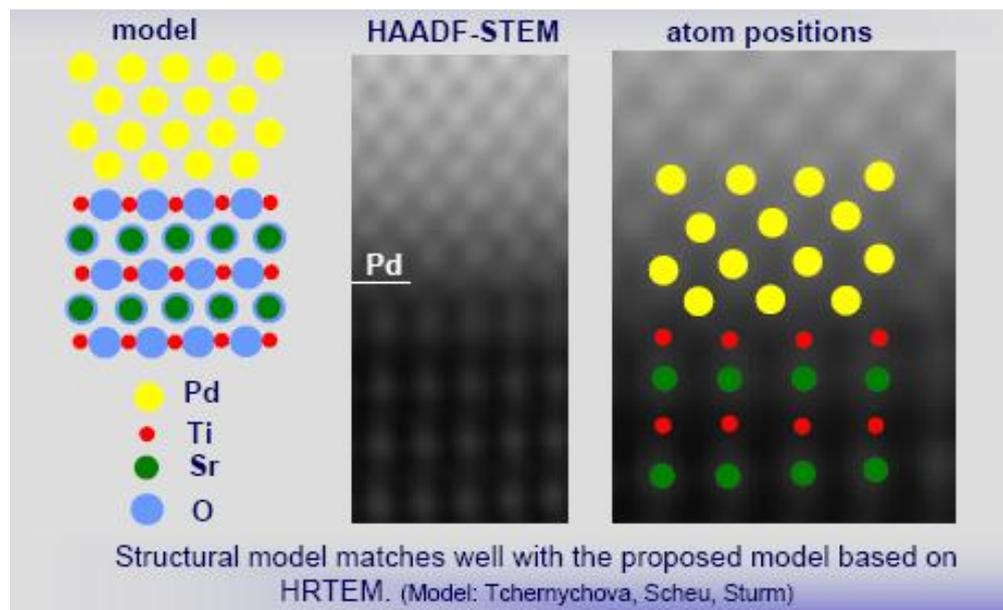
Meso-porous Silica MCM with PdRu embeded nanoparticles



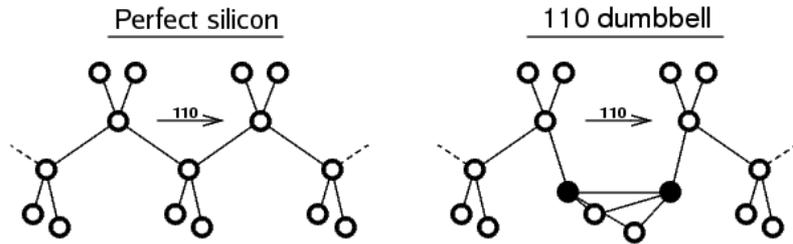
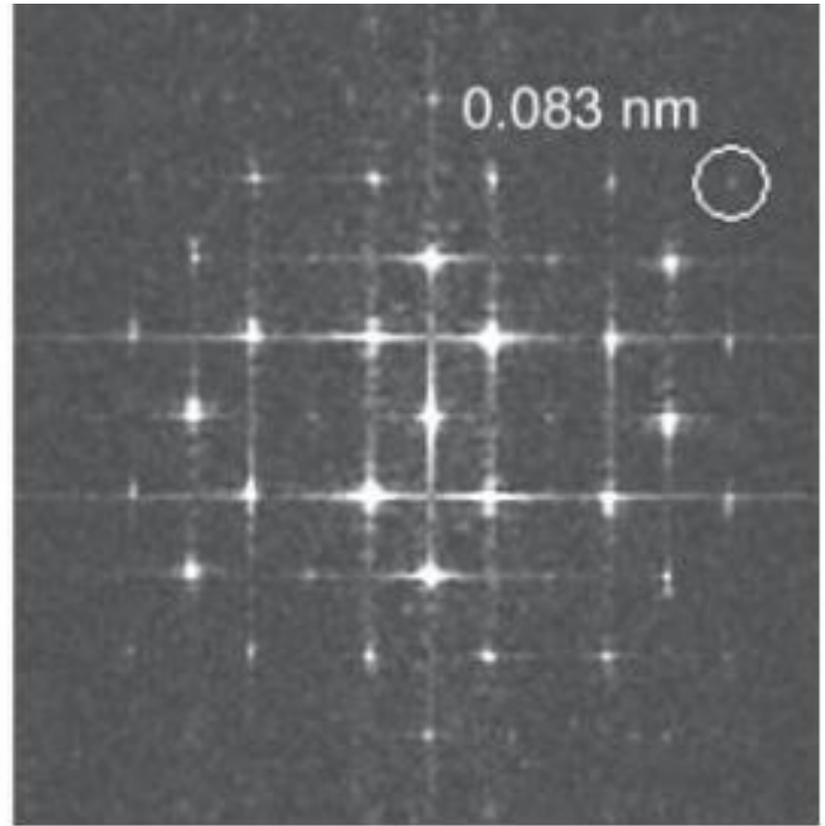
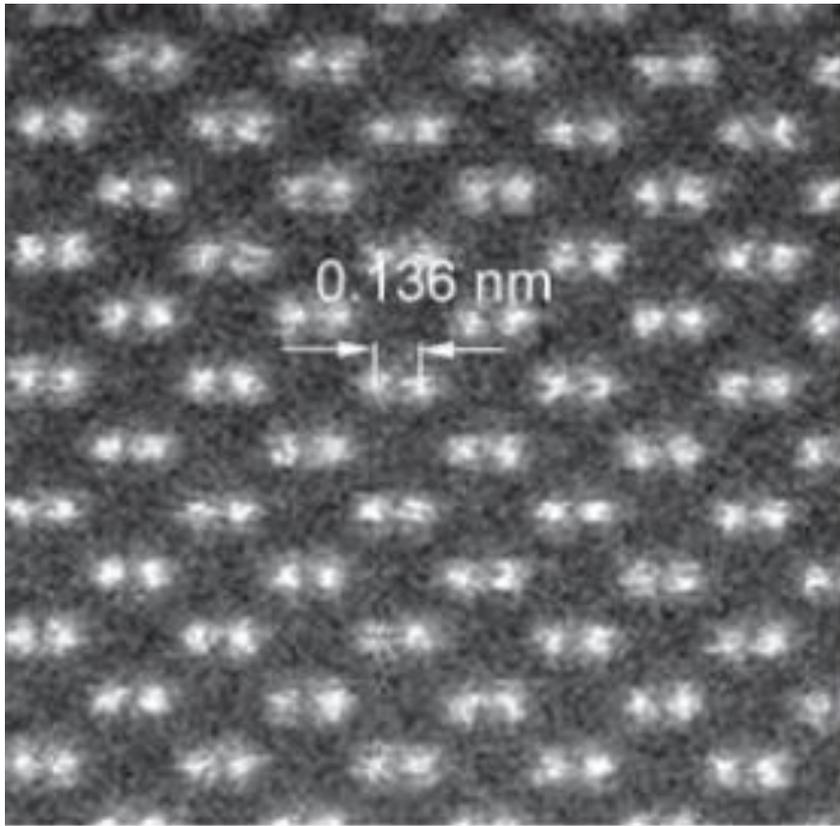
STEM-HAADF: Z- Contrast Image



Interface Pd/SrTiO₃



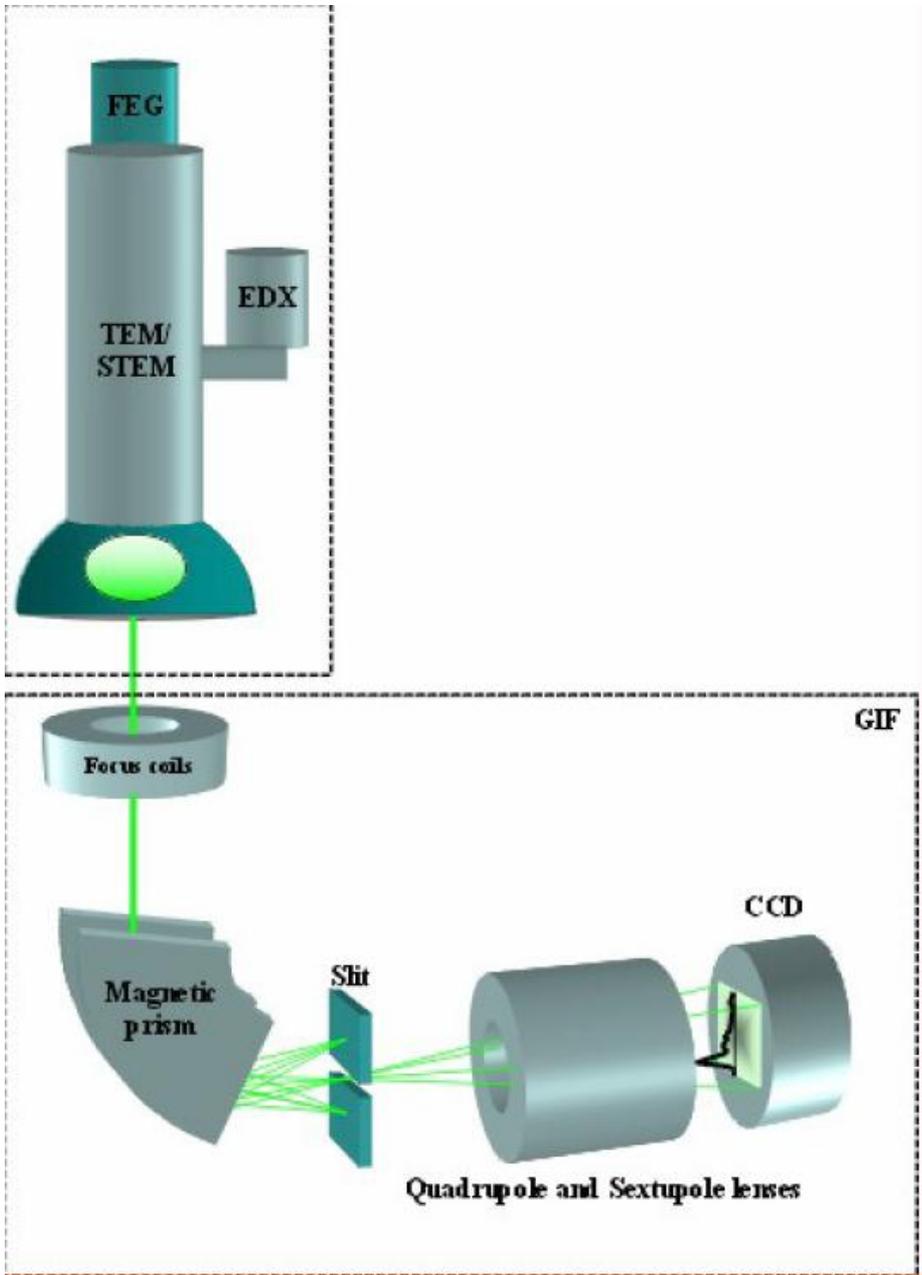
Cs corrector 300kV STEM



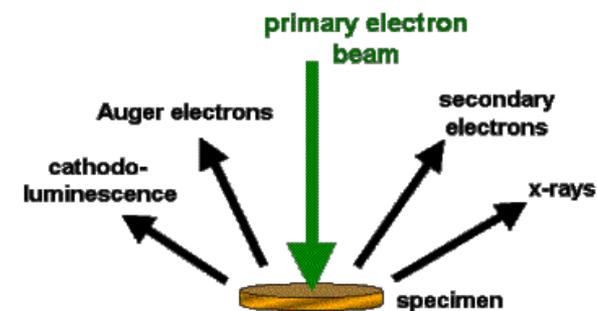
Cristal de Si.
Si atomic structure
(*dumbbells*)

Chemical information by **X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)**

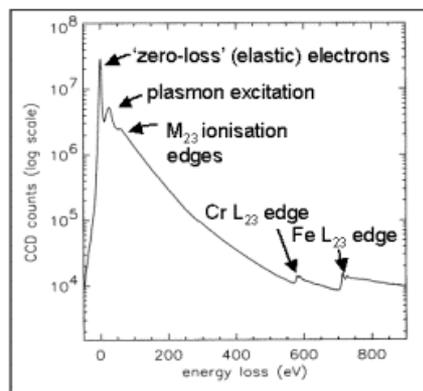
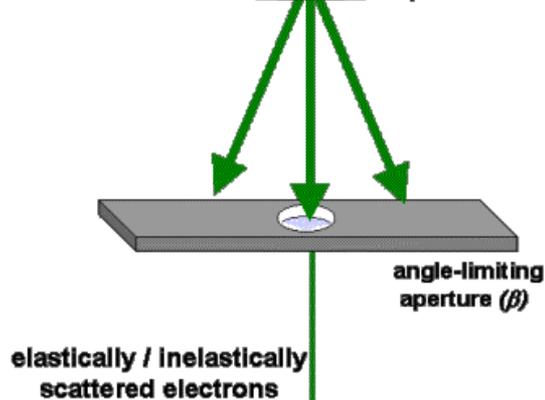
Chemical and electronic information through **EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy**



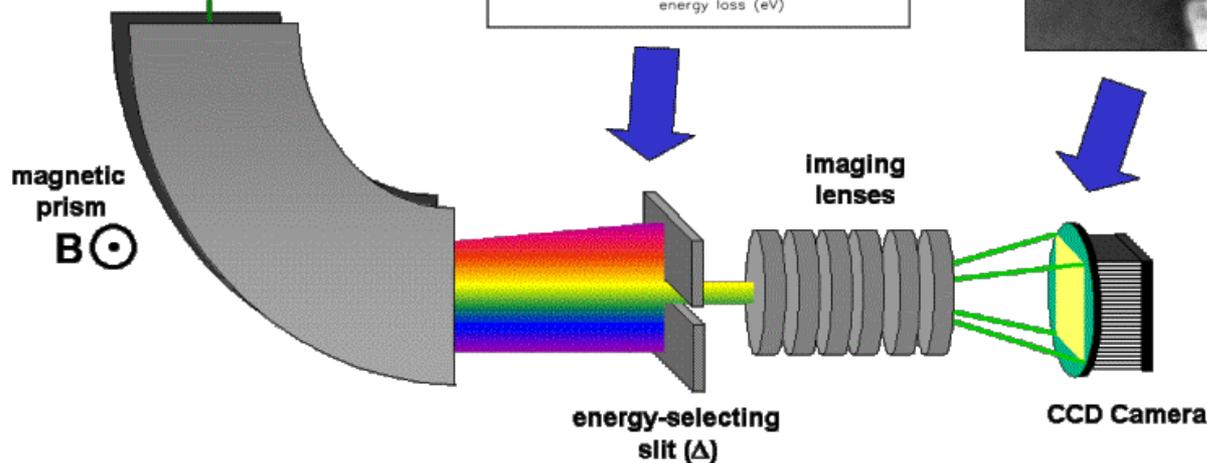
EELS spectroscopy / EFTEM

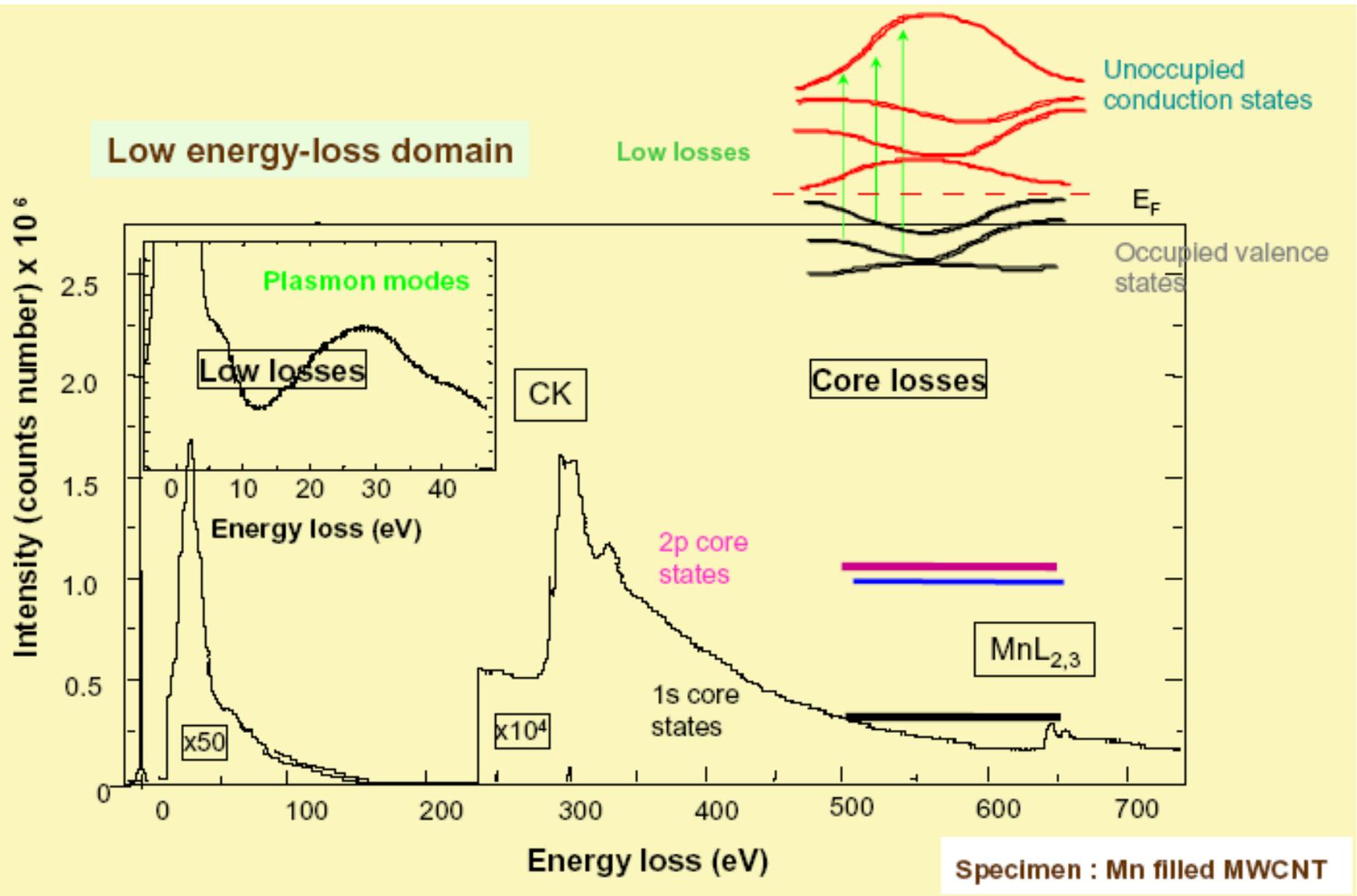


$R = 1.5 \text{ eV}$ (LaB₆)
 $R = 0.3 \text{ eV}$ (FEG)

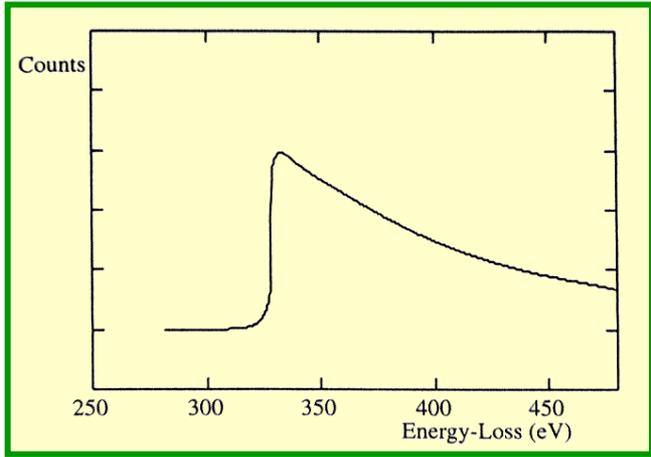


Cr-rich precipitates on a grain boundary in 304 stainless steel

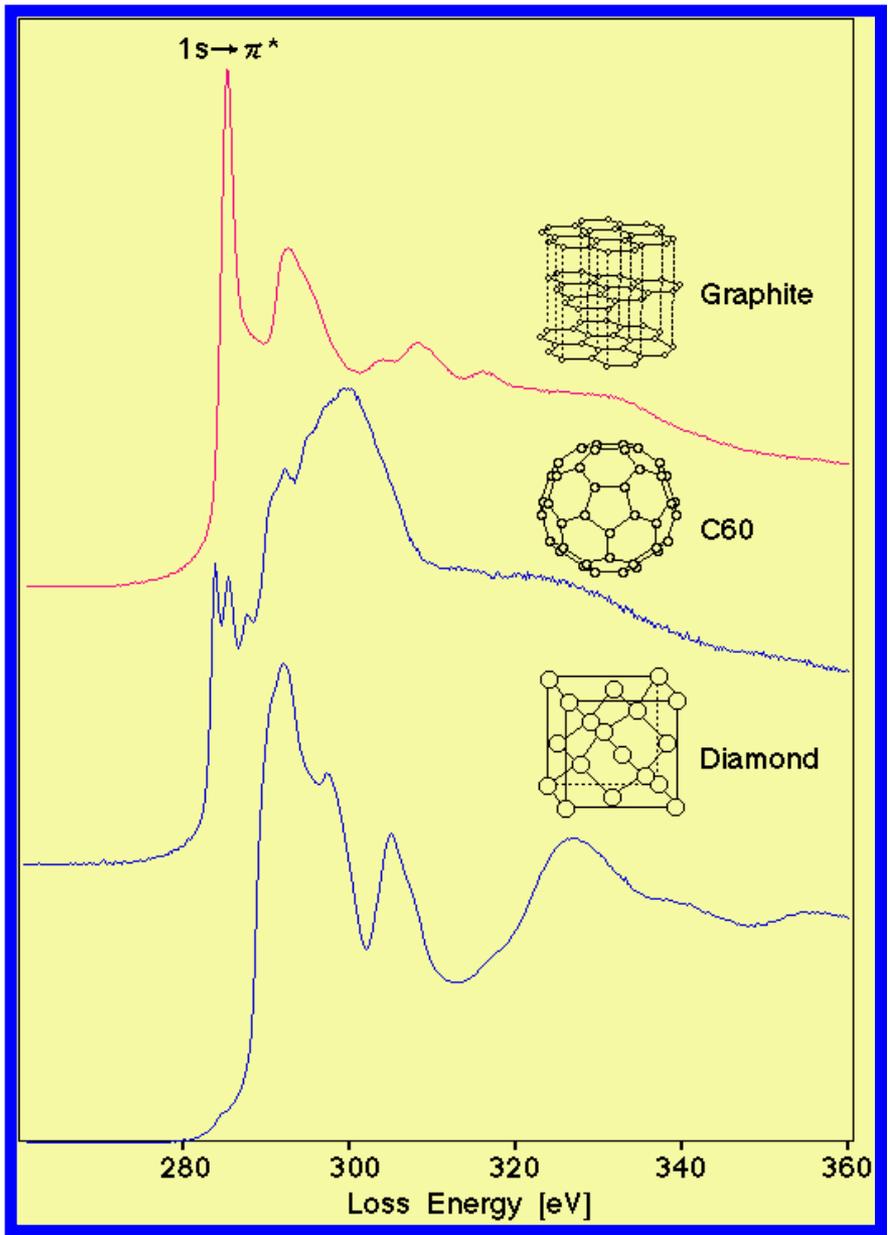




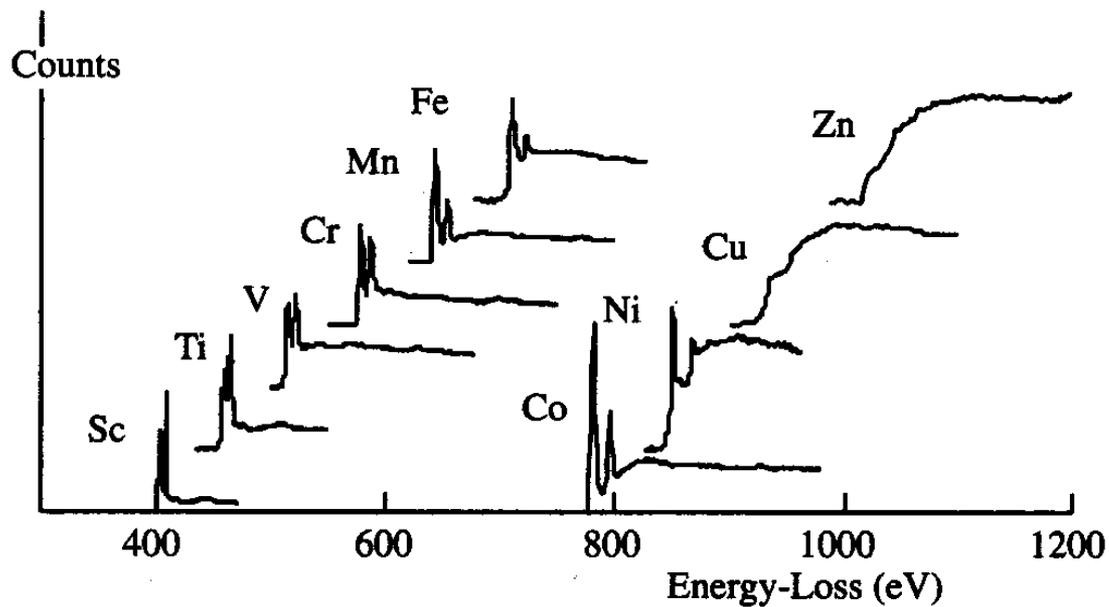
ELNES



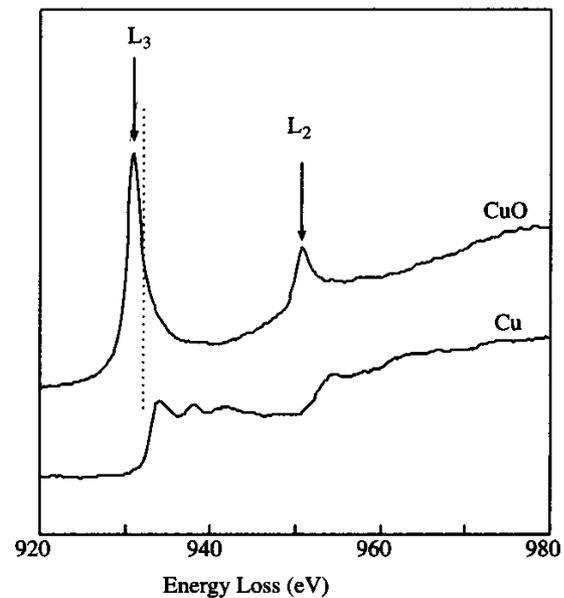
Borde K-C



White lines L_2 y L_3 of the metals transition



$2p \Rightarrow 3d$



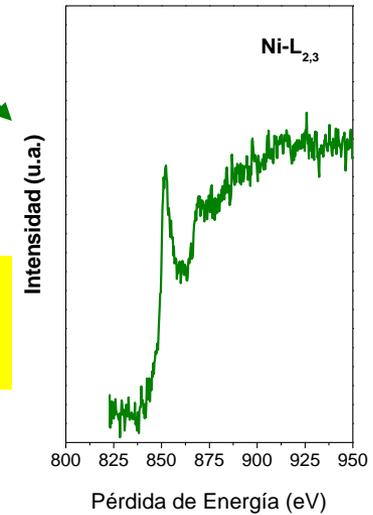
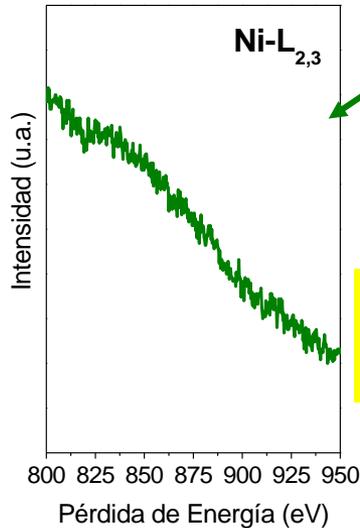
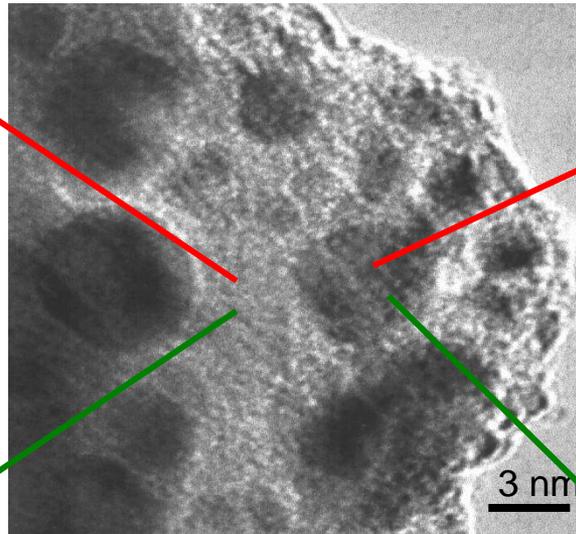
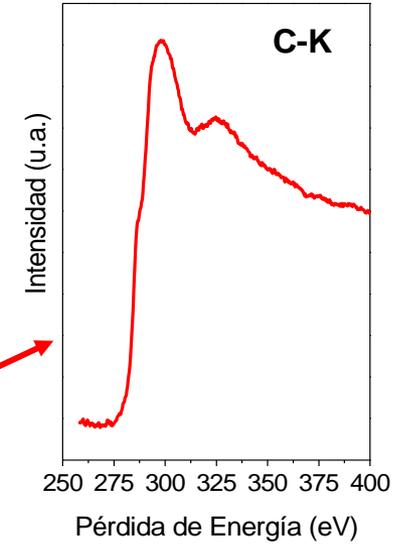
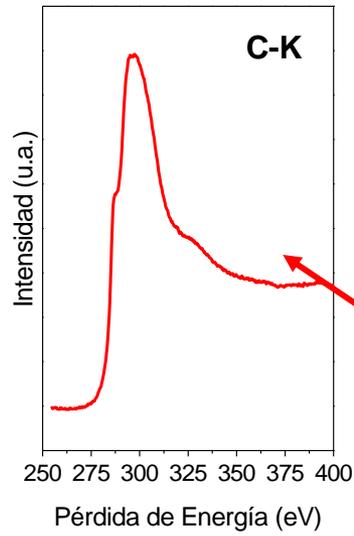
Chemical shift

High spatial resolution EELS

Ni nanoparticles embedded in a carbon matrix.

TEM(FEG)/ EELS

JEOL 2010 FEG (200 kV)
Beam size 1nm
PEELS



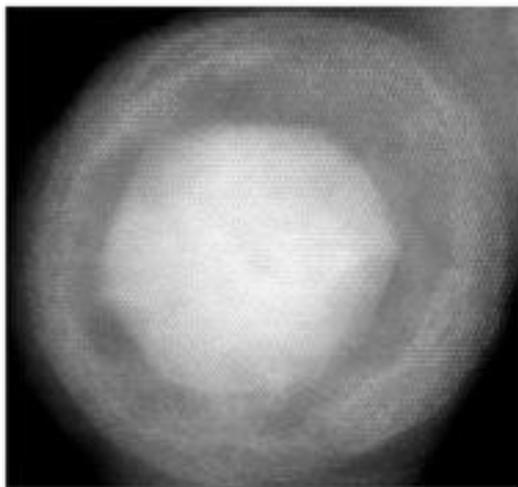
There is not Ni in the
carbon matrix

Imágenes con el microscopio electrónico de transmisión

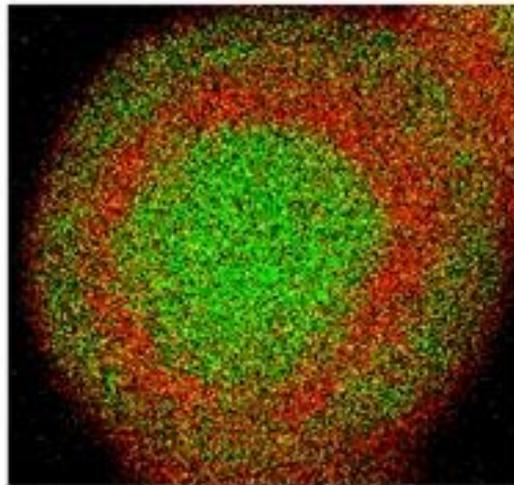
Oro, plata y oro otra vez: Nuevas nanopartículas para diagnóstico médico.

La superficie de las nanopartículas de plata muestra una resonancia cuando se irradia con luz –una propiedad que se explota para hacer biosensores.

Sin embargo las nanopartículas de Ag tienen tendencia a oxidarse en ciertas soluciones acuosas lo que limita las aplicaciones biológicas de estas partículas.



23 nm



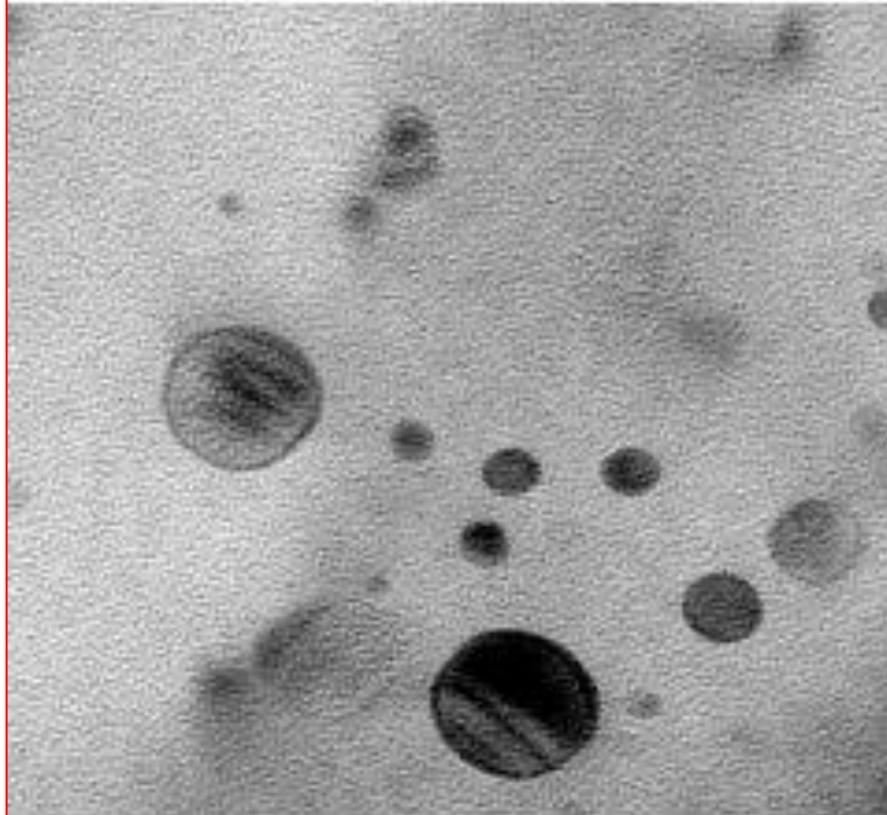
La nanopartícula de la figura tiene 23 nm de diámetro, tiene un núcleo de oro, luego una corteza de plata y una segunda capa de oro.

Las nanopartículas son estables en soluciones salinas y se comportan igual que las que no tienen la cubierta de oro como sensores biomoleculares.

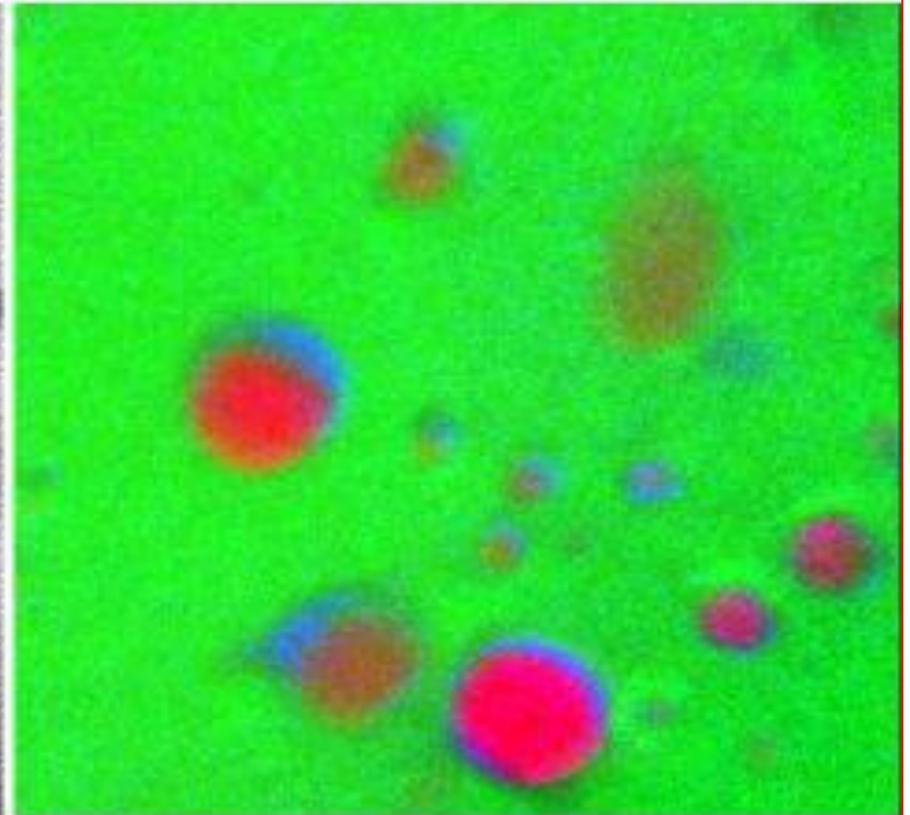
Imagen de una nanopartícula (Au@Ag)@Au
Mapa elemental: verde-oro, rojo-plata

EFTEM-investigation of SiC-precipitates in a Si₃N₄-crystal

TEM-bright field image



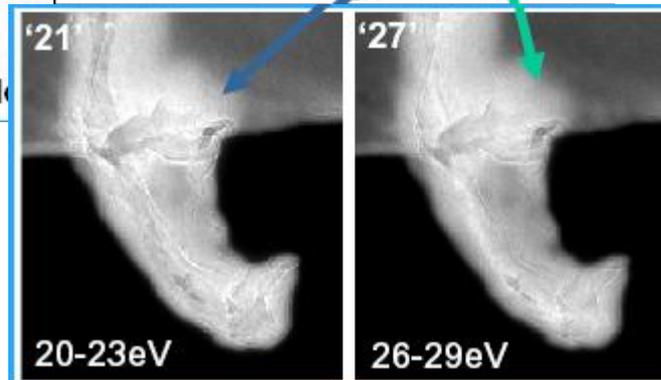
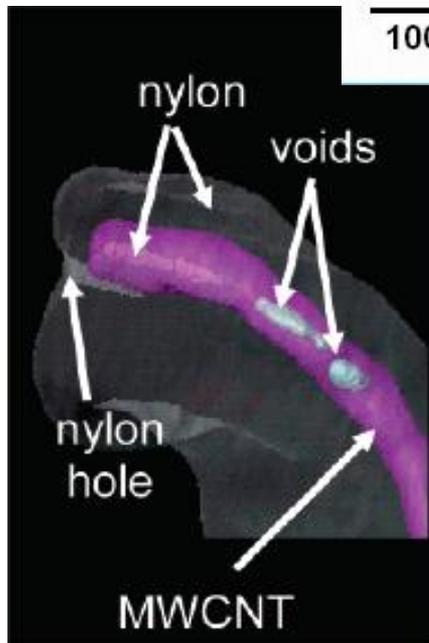
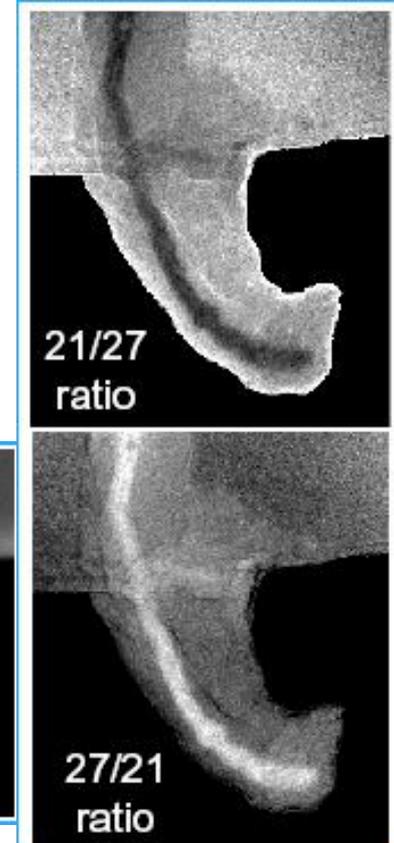
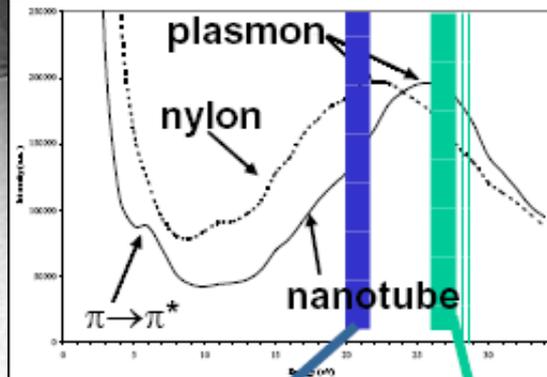
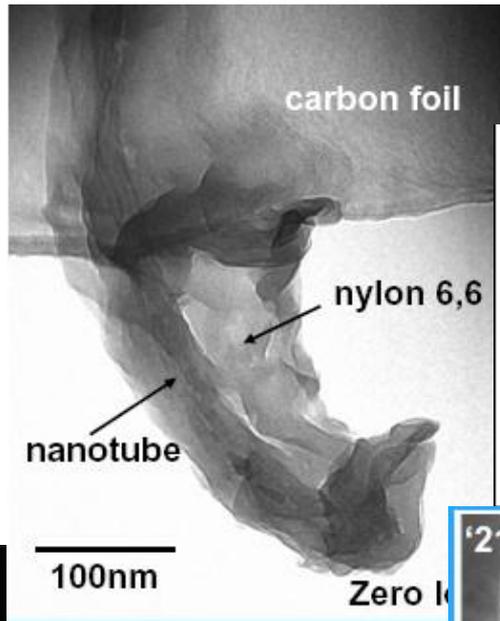
RGB-image



red = carbon distribution
green = nitrogen distribution
blue = oxygen distribution

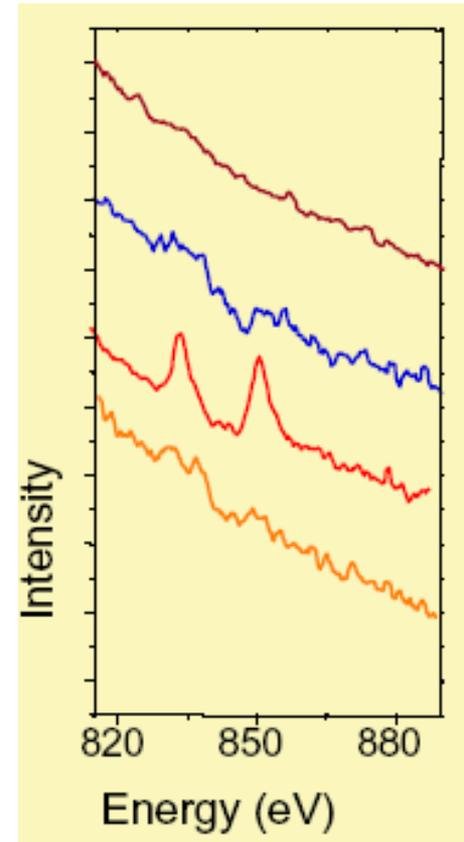
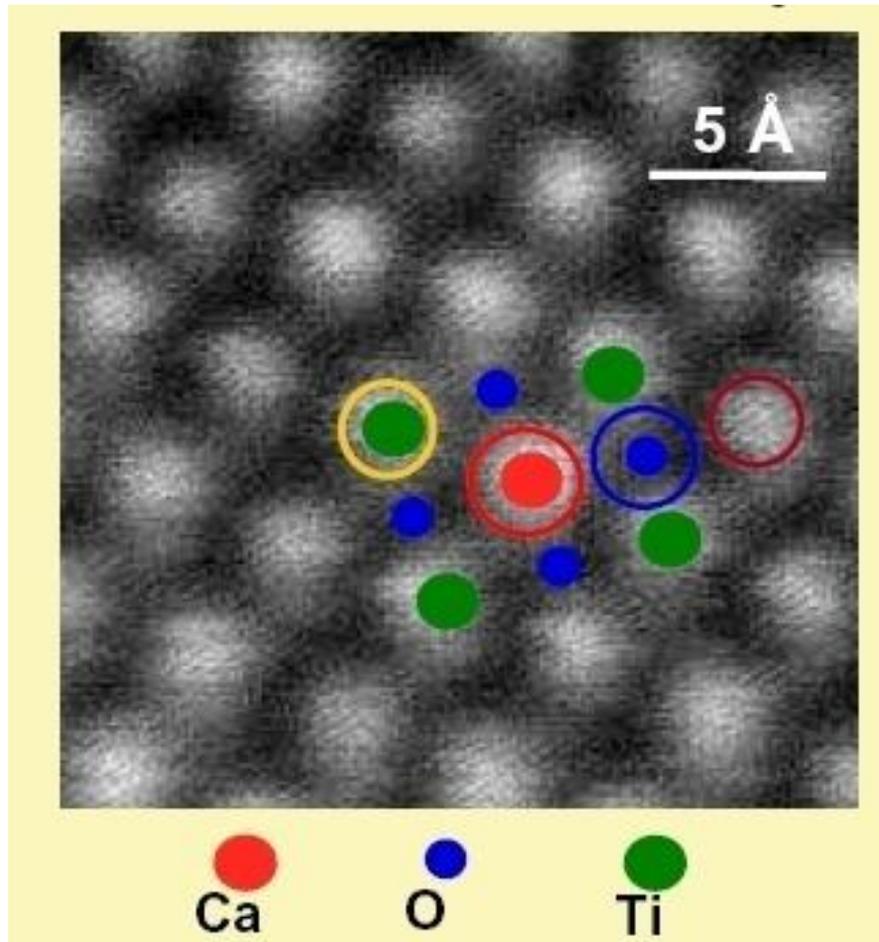
50 nm

Imágenes con el microscopio electrónico de transmisión



Material composite de nanotubo de carbón de multipared y nylon (polímero)

Imágenes con el microscopio electrónico de transmisión



Espectroscopía de un solo átomo de La (La - $M_{4/5}$) dentro de un cristal de CaTiO_3

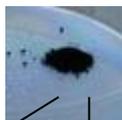
Investigación en el ICMS: Un catalizador más barato para producir hidrógeno



+



+

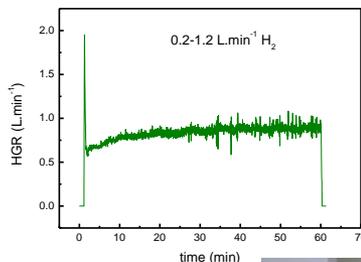


Hidrógeno

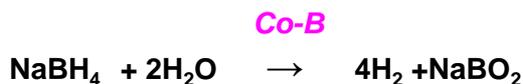
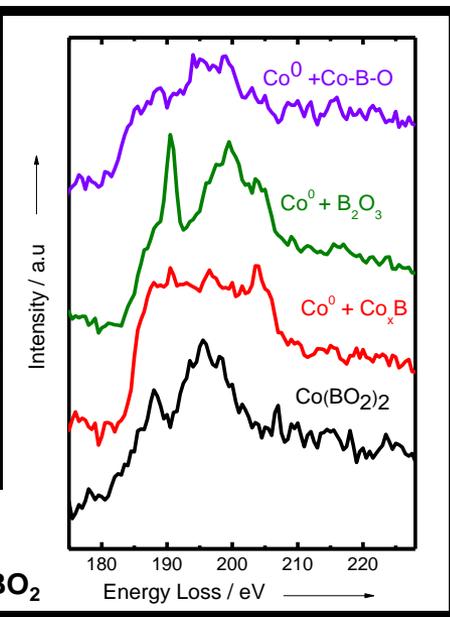
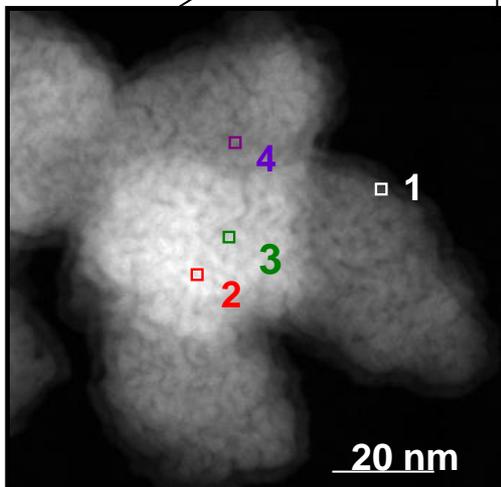
+aire



Energía
"Limpia"

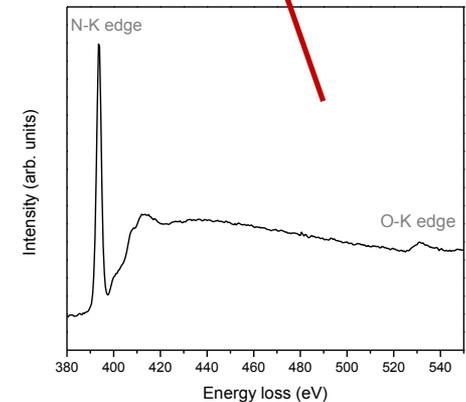
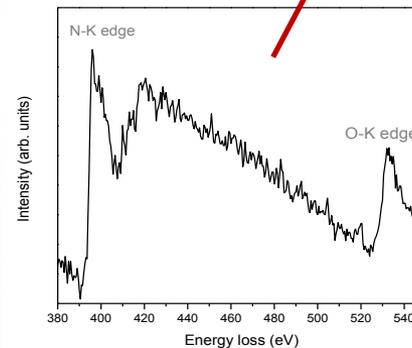
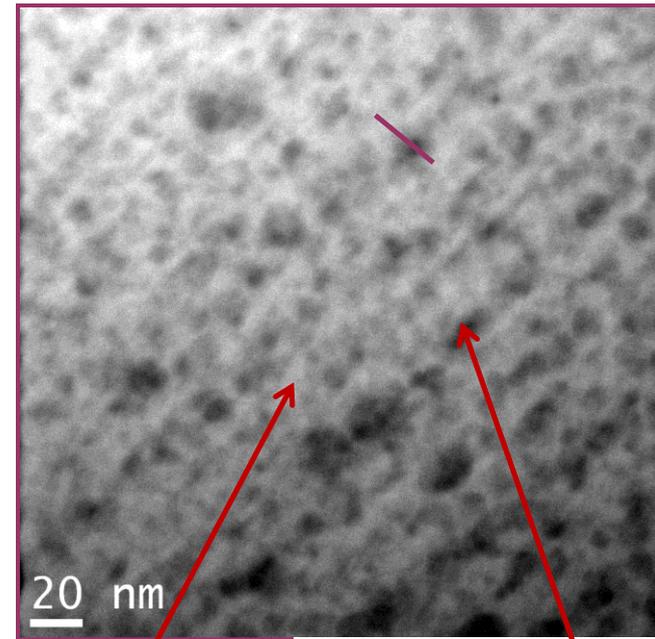
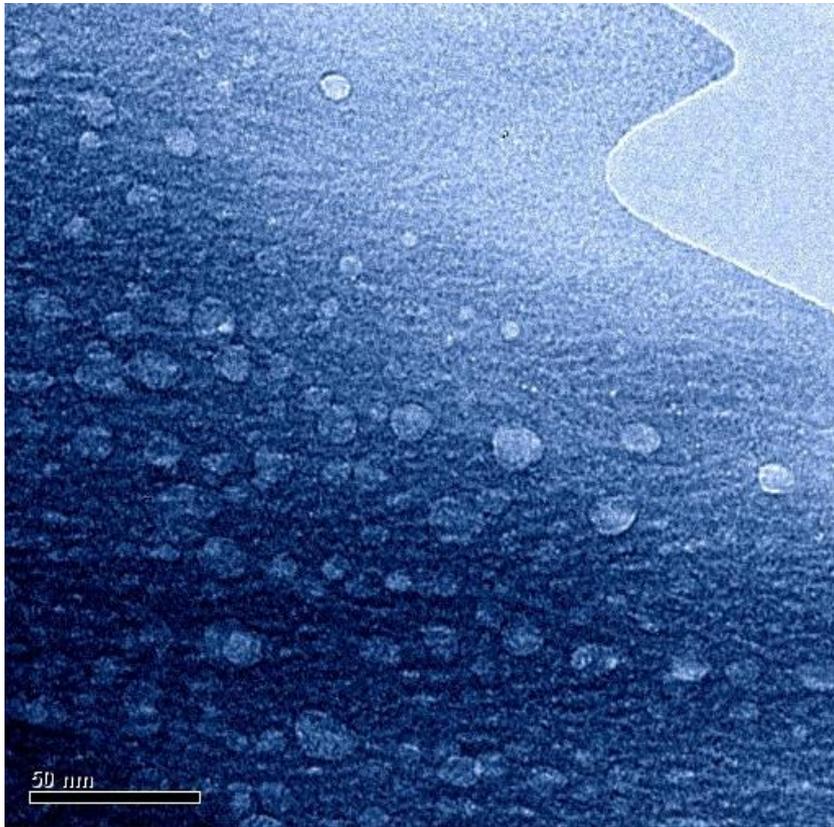


300000 aumentos



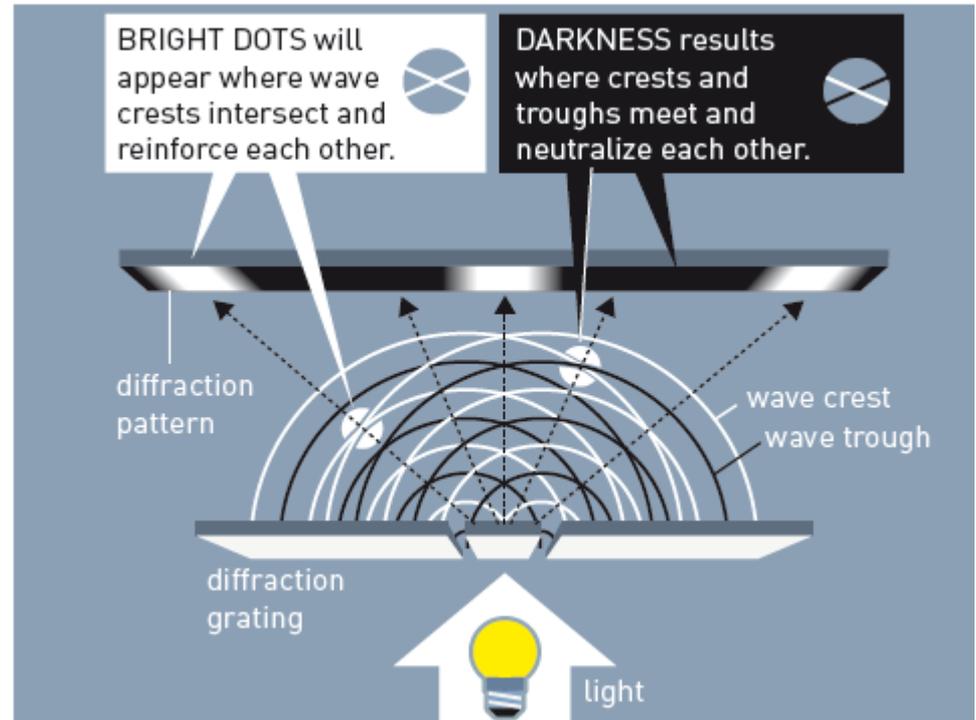
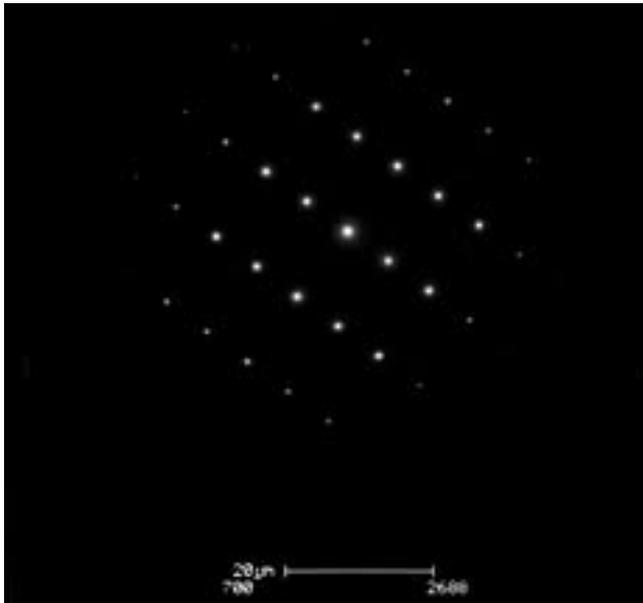
Catalizador para la producción de hidrógeno basado en nanopartículas de cobalto.

Investigación en el ICMS: Estructuras nanoporosas a la carta



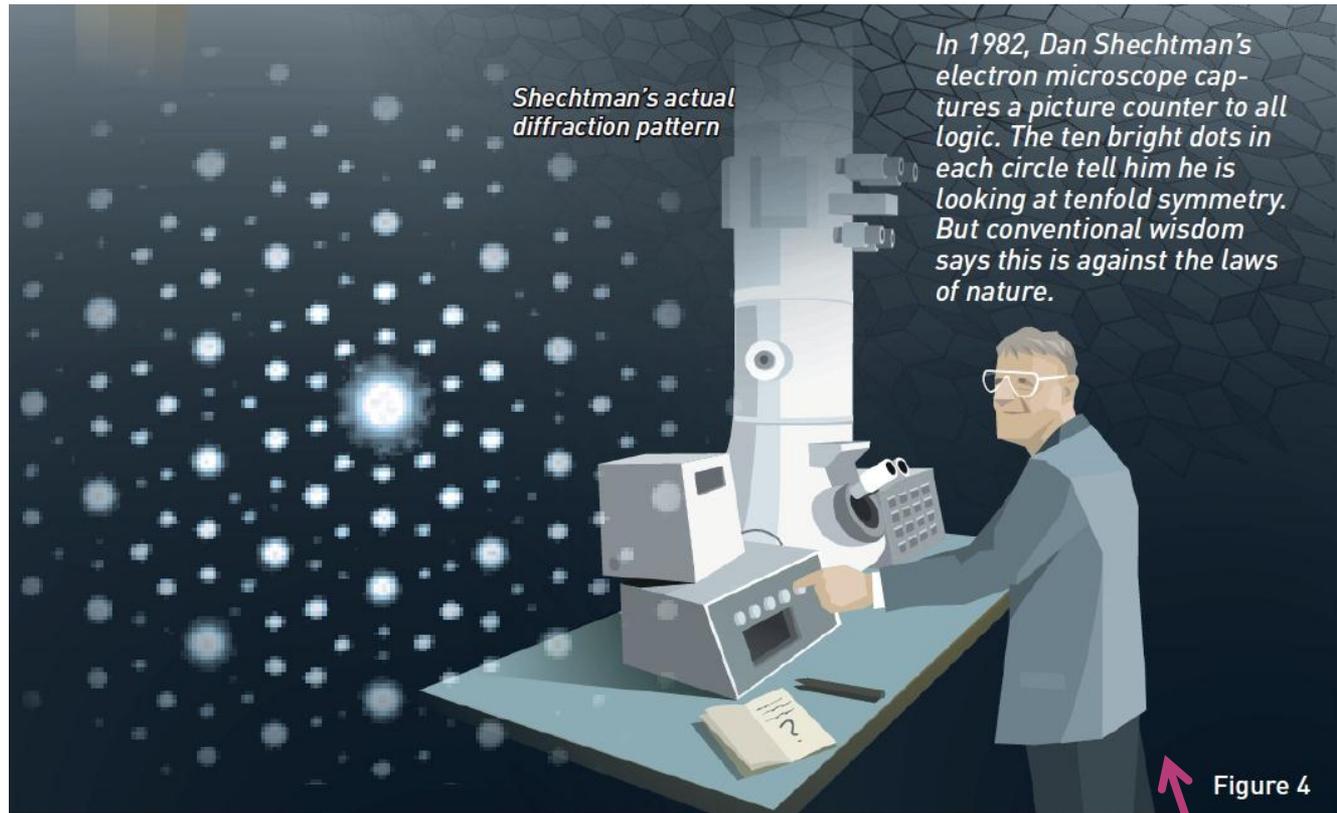
“Estructuras nanoporosas a la carta”. Micrografía de un material que contiene nanoburbujas capaces de cambiar sus propiedades. Podemos ver que hay Nitrógeno atrapado en las nanoburbujas.

La difracción de electrones



Difracción de un cristal de oro. El orden de los átomos en un cristal da interferencias constructivas y destructivas y produce las imágenes de difracción de los electrones.

La dualidad “onda-corpúsculo” (onda-partícula) propuesta por “de Broglie” se pudo demostrar experimentalmente al poderse medir la difracción de los electrones. Las partículas se comportan a su vez como una onda.

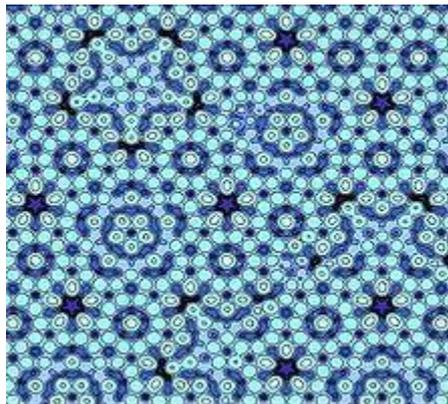
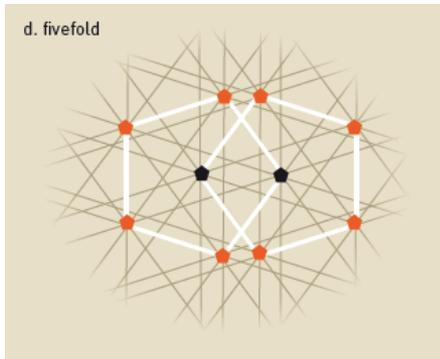


The Royal Swedish Academy of Science. The Nobel Price in Chemistry 2011

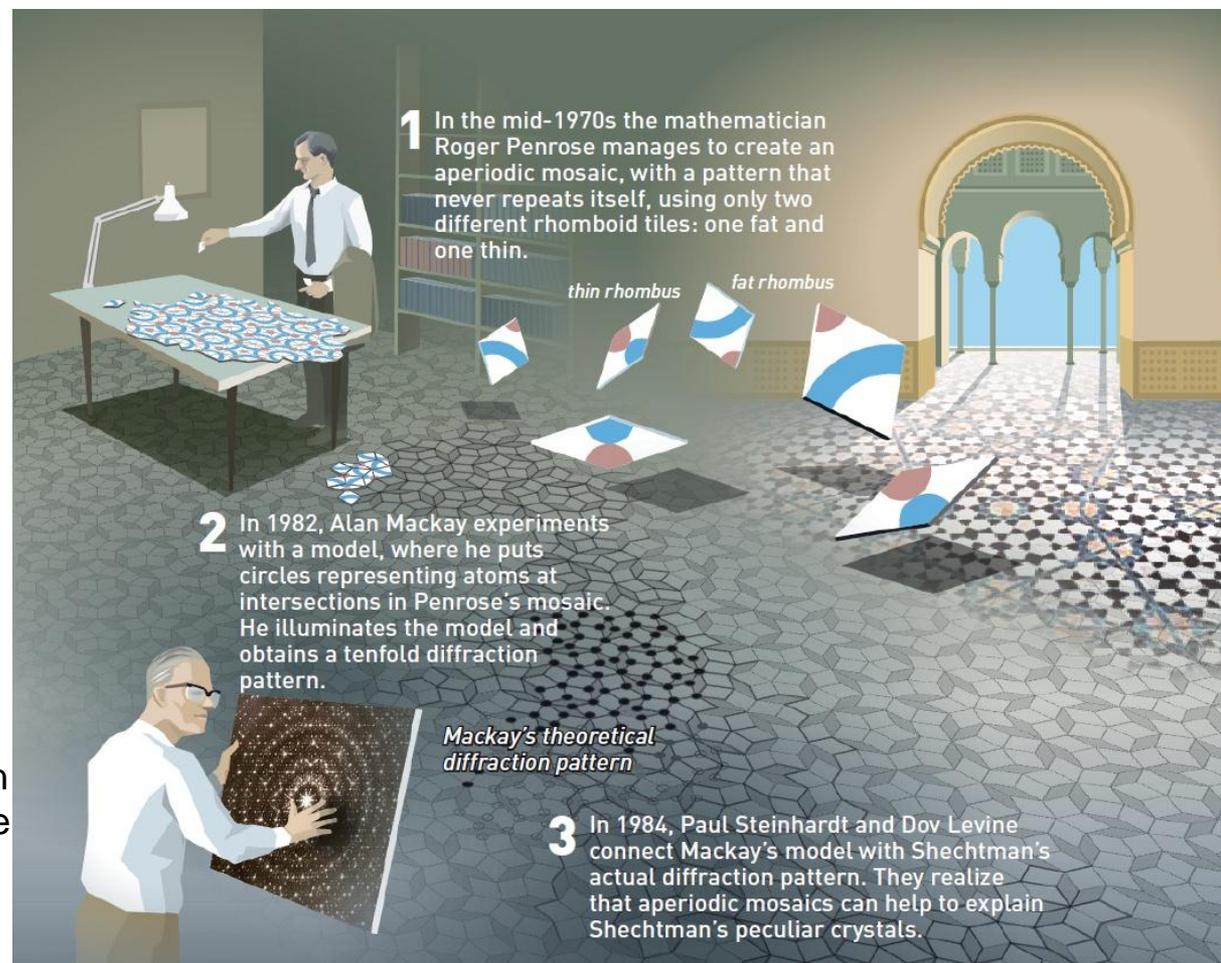
En 1982 Dan Shechtman encuentra en el microscopio electrónico de transmisión una simetría imposible para cualquier cristal conocido. Descubre los **“cuasicristales”**

En 2011 Dan Shechtman recibe el premio **Nobel de Química** por el descubrimiento de los “cuasicristales”. Aleación de Al con 10–14% Mn obtenida por solidificación rápida





Modelo atómico de un cuasicristal de [Ag-Al](#).



The Royal Swedish Academy of Science. The Nobel Price in Chemistry 2011

Un **cuasicristal** es una [forma estructural](#) que es [ordenada](#) pero no [periódica](#). Se forman patrones que llenan todo el espacio aunque tienen falta de simetría traslacional. Mientras que los [cristales](#), de acuerdo al clásico [teorema de restricción cristalográfico](#), pueden poseer solo simetrías rotacionales de 2, 3, 4, y 6 pliegues, el patrón de [difracción de Bragg](#) de los cuasicristales muestra picos agudos con otros órdenes de simetría, por ejemplo de 5 pliegues. La secuencia de Fibonacci es regular pero nunca se repite aunque sigue una regla matemática. Los átomos en un cuasicristal se colocan de manera ordenada y los químicos pueden predecir como se ordenan los átomos en un cuasicristal. Este orden es diferente del orden periódico en un cristal.

Una importante lección para la Ciencia

La historia de Dan Shechtman no es para nada única. Una y otra vez en la historia de la ciencia los investigadores han tenido que defender sus nuevas ideas frente al “conocimiento establecido”. Uno de los críticos más duros de Dan Shechtman y sus cuasicristales fue Linus Pauling, premiado a su vez en dos ocasiones con el Premio Nobel. Una mente abierta y la capacidad de cuestionarse y preguntarse el porqué son los motores de la investigación.

En 1992, la “International Union of Crystallography” cambió la definición de cristal.

Definición anterior: “Una sustancia en la cual los átomos, moléculas ó iones constituyentes están ordenados de manera regular repitiendo patrones tridimensionales”.

La nueva definición: “Cualquier sólido que muestre esencialmente un diagrama de difracción discreto”.

Una compañía sueca produce un acero reforzado con partículas de cuasicristales. Se están desarrollando aplicaciones en recubrimientos anti-adherentes para sartenes y en motores diesel.

Nuestro nuevo microscopio... coming soon

Home Project Overview Facilities About Us

Search

AL-NANOFUNC

Advanced Laboratory for the Nano-Analysis of novel FUNCTIONal materials

Welcome

Advanced Laboratory for the **Nano-Analysis** of novel **FUNC**tional materials

The overall aim of the **Al-Nanofunc** project is to upgrade the existing research capacities in advanced characterization of novel functional materials at the Materials Science Institute of Seville to the highest European level.

The project is supported by the European Commission under the CAPACITIES area of the 7th Research Framework Programme.

Programme: FP7 REGPOT

Start date: 01/10/2011

Project acronym: AL-NANOFUNC

<http://www.al-nanofunc.eu/>

