

# 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



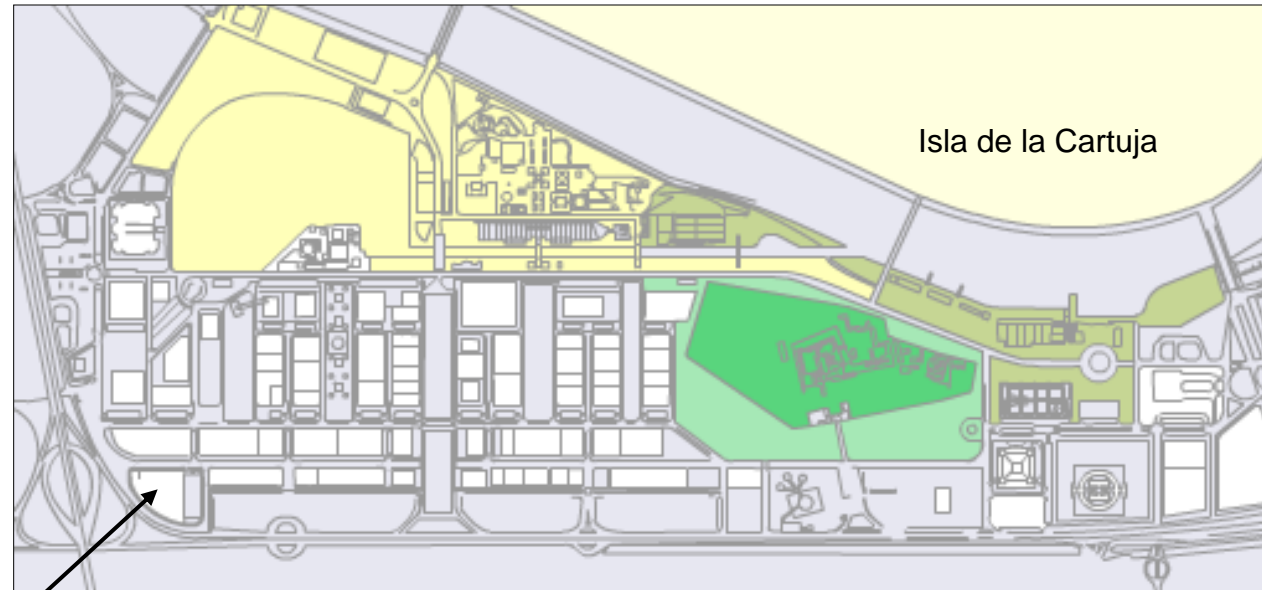
Sevilla 20 de febrero de 2012

# 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](mailto: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**

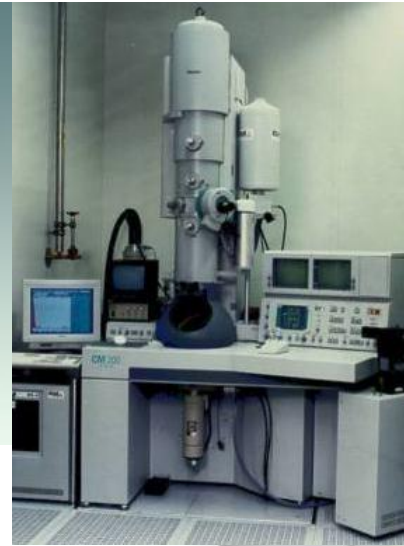
Uno de los primeros microscopios



**S XIX**



**S XX**



**S XX**



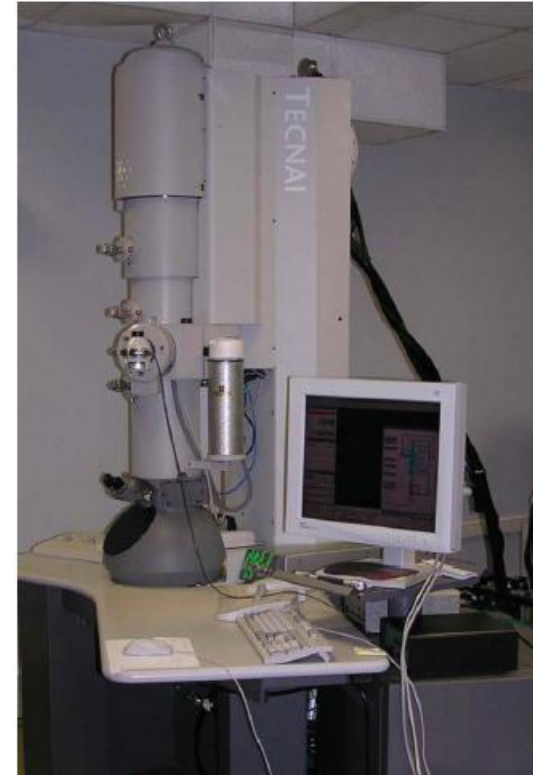
**S XXI**

# 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.



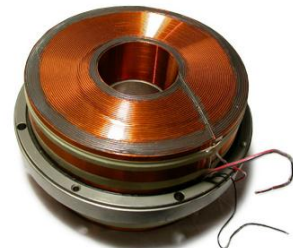
VS



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

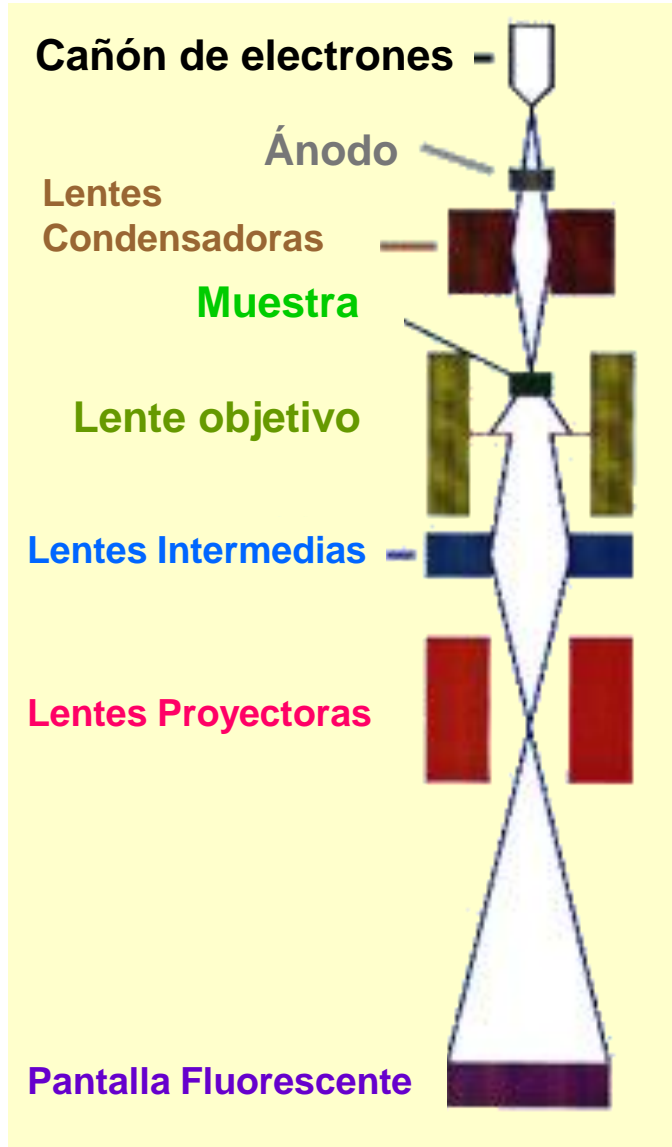


Microscopio electrónico y lentes electromagnéticas  
Funciona **con electrones**

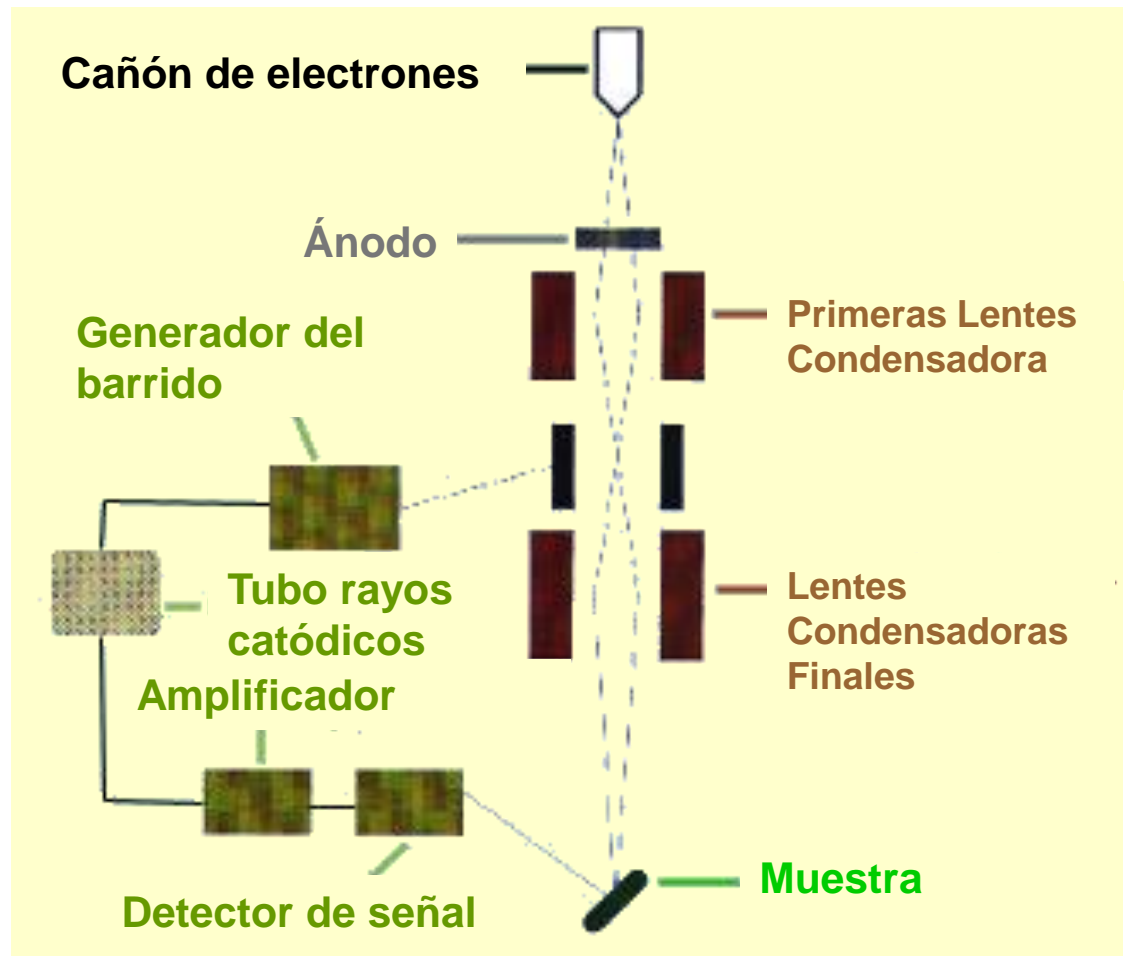


# ESQUEMA DEL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO

## Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)

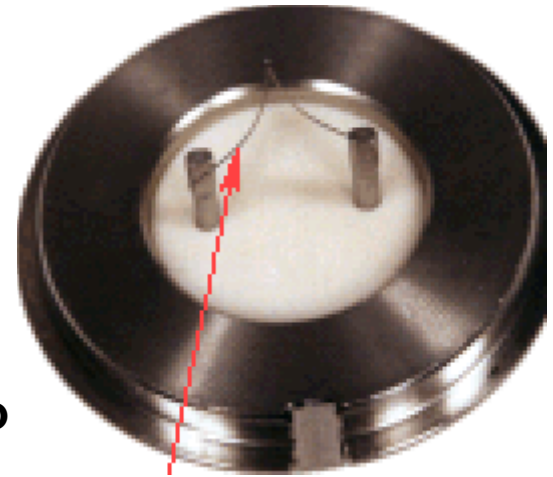


## Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)



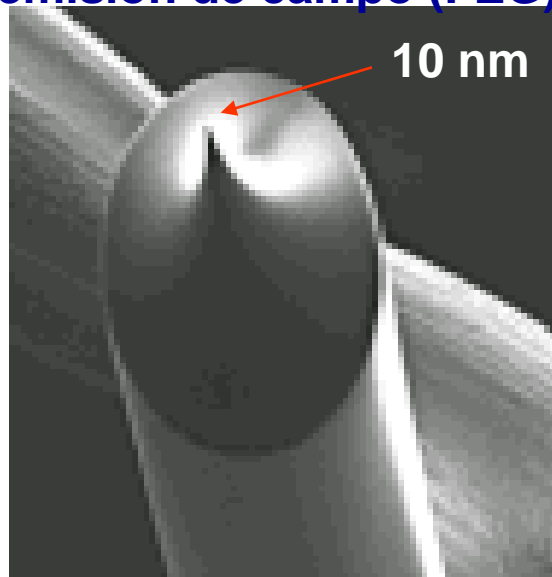
# CAÑÓN DE ELECTRONES (Filamentos)

Cañones termoiónicos



Wolframio

Cañones de emisión de campo (FEG)



Wolframio



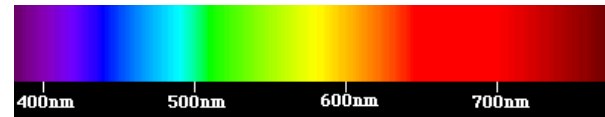
LaB<sub>6</sub>

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><math>\lambda</math> (nm) no relativista</i>	<i><math>\lambda</math> (nm) relativista</i>	<i>Velocidad (<math>\times 10^8</math> 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

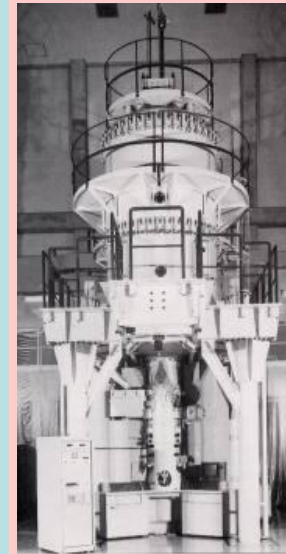
0.8nm

0.2nm

0.18nm

0.17nm

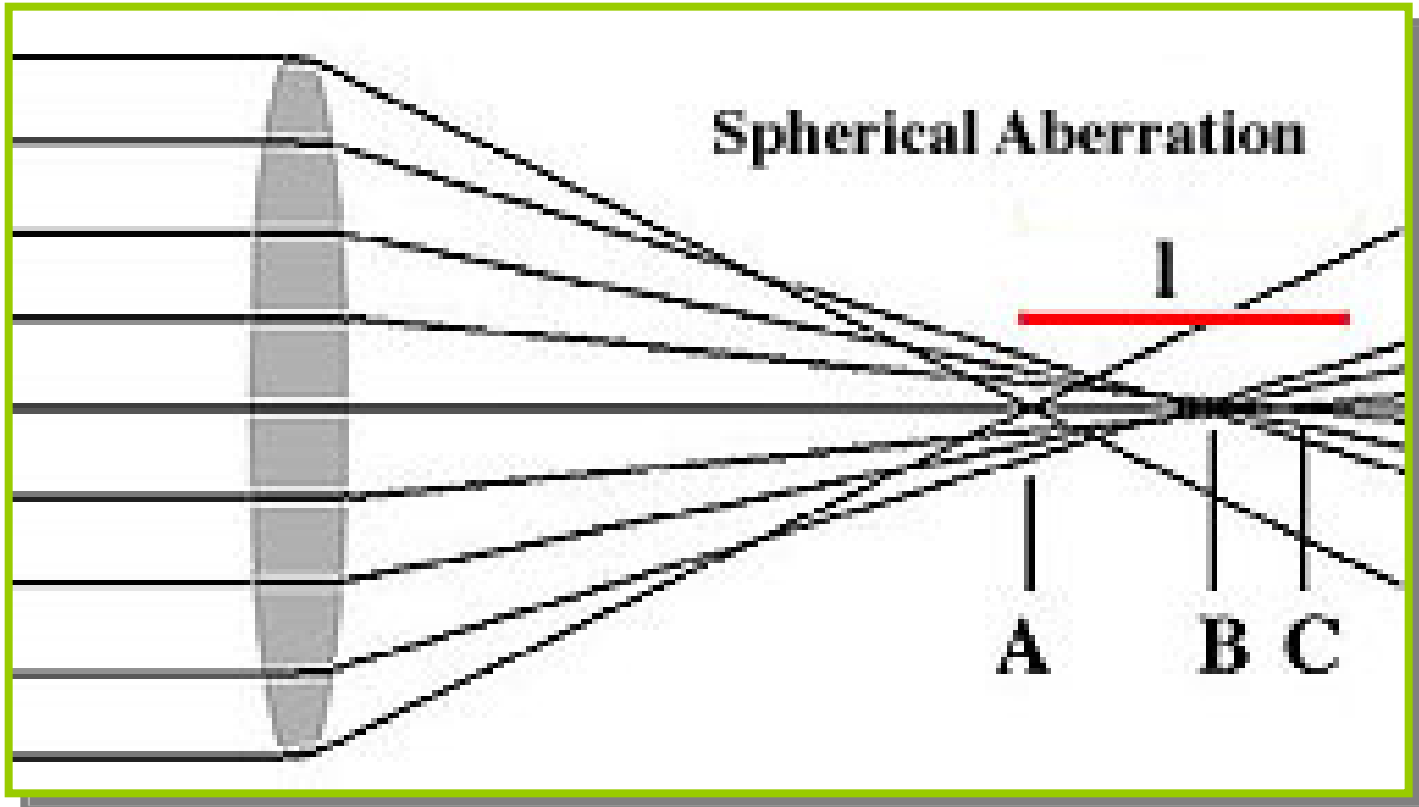
0.1nm





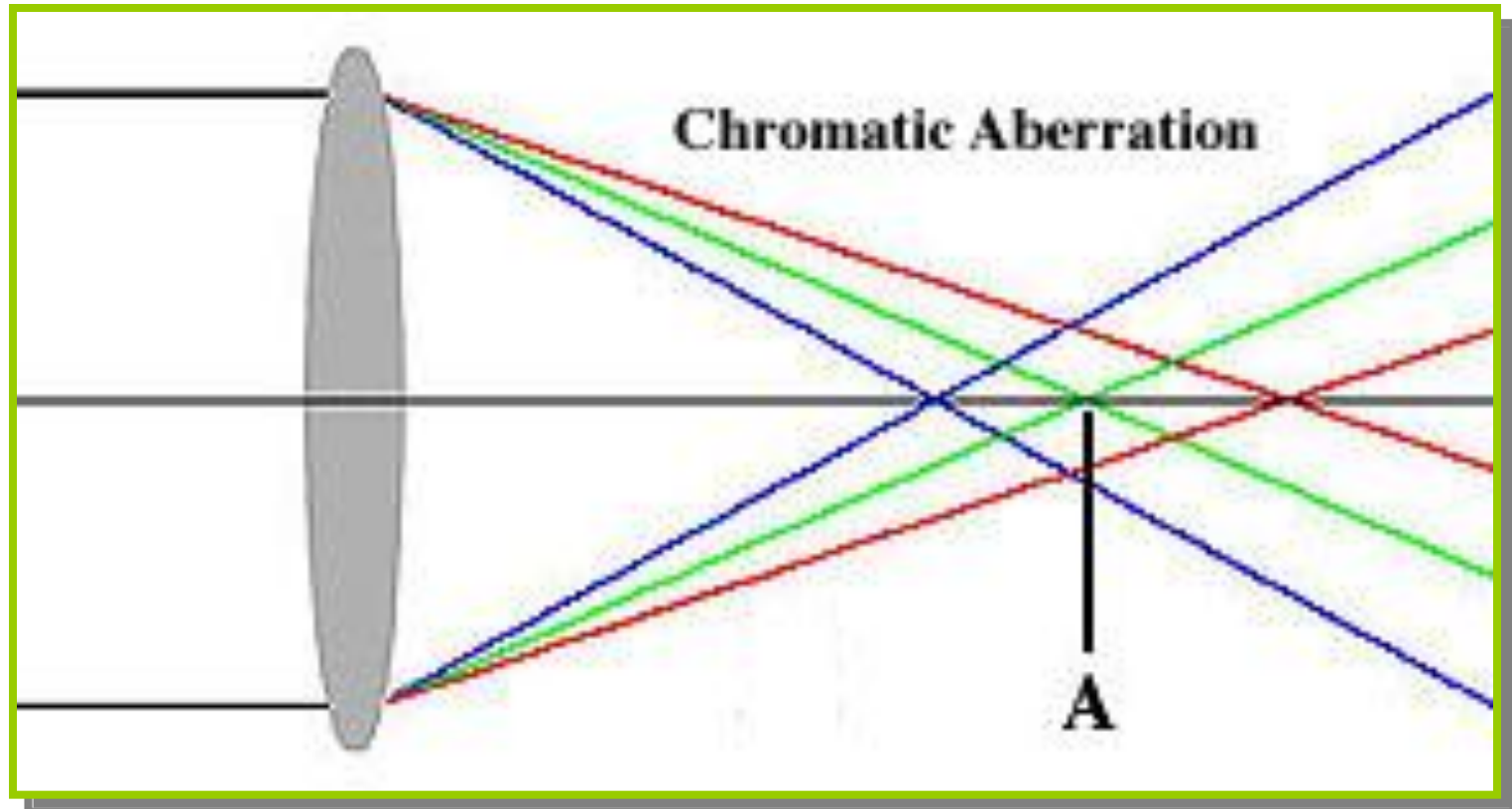
# Aberraciones producidas por las lentes electromagnéticas:

## Aberración esférica

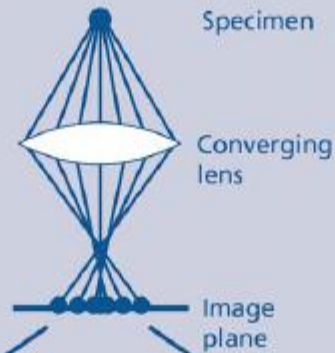


# Aberraciones producidas por las lentes electromagnéticas:

## 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



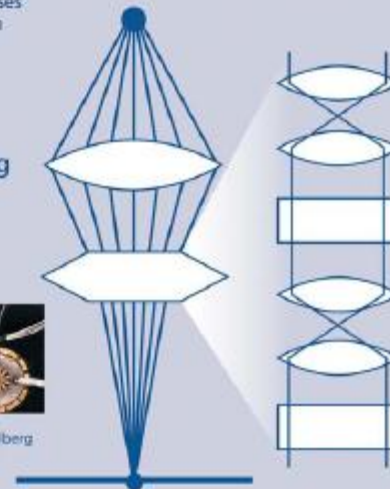
Converging lens

Hexapole corrector



Hexapole corrector  
CEOS GmbH, Heidelberg

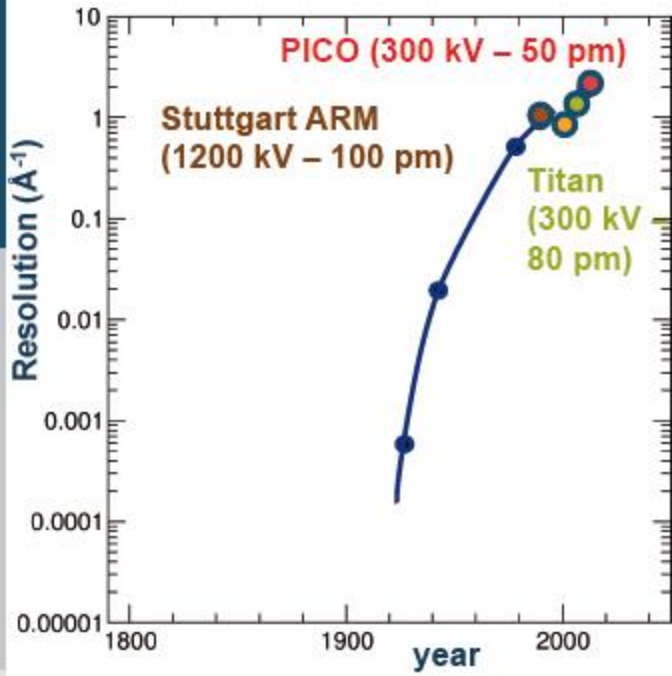
Image plane



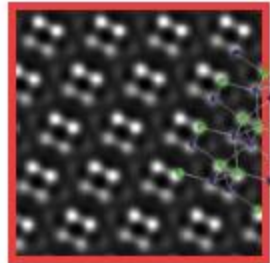
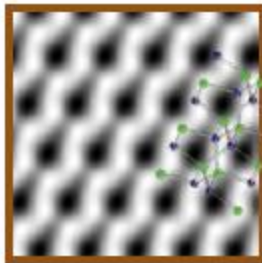
In optical microscopes, a diverging lens ensures that the edge deflection of the converging lens is corrected.

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

# PICO



AlN(113)

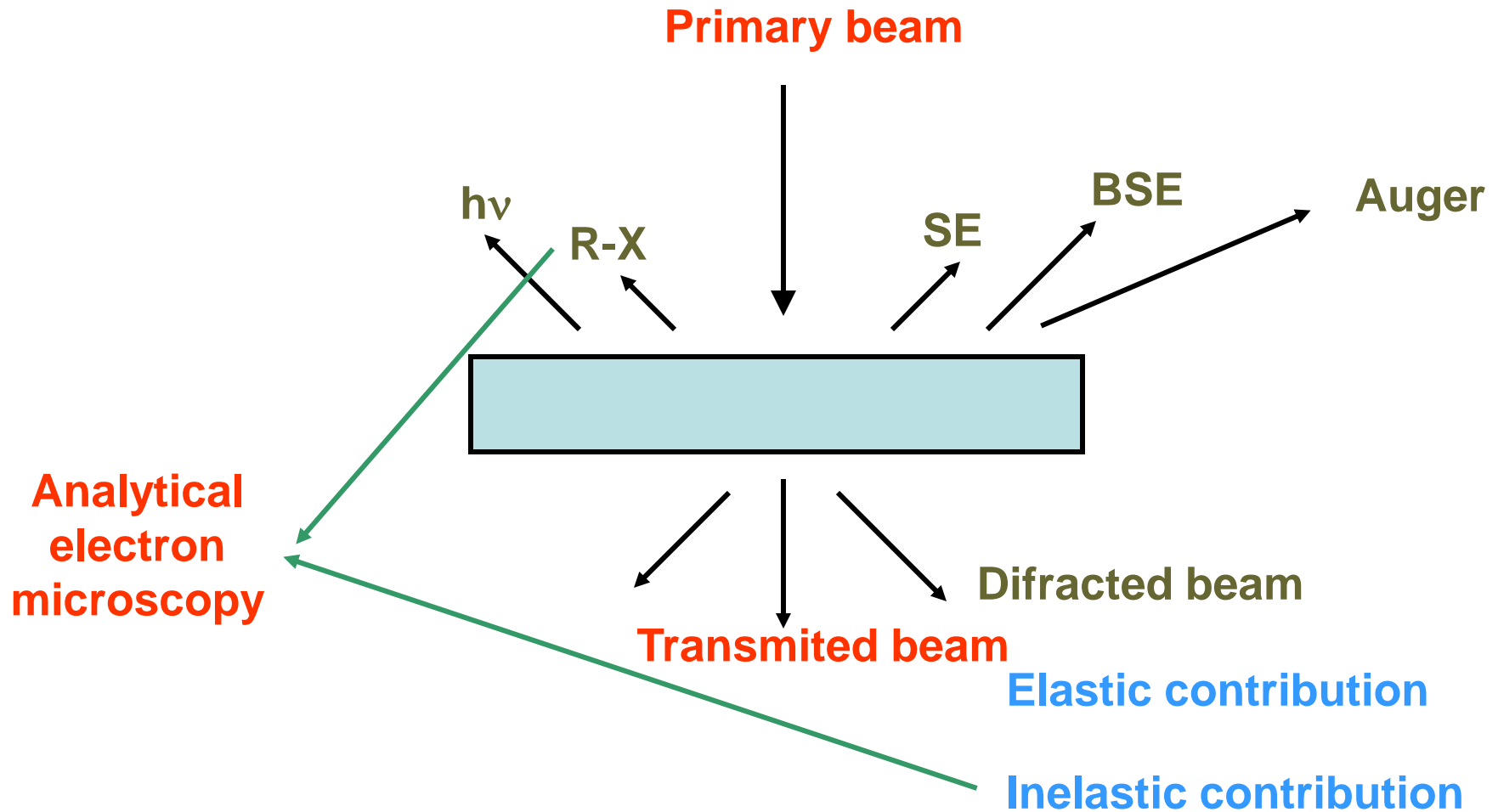


AlN

89 pm



# ...It is an integrated laboratory



Muestra

INFORMACIÓN

Real

Espectroscópica

Recíproco

**\*Imágenes**  
Resolución estructural  $> 1\text{\AA}$   
(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  $\geq 5\text{\AA}$

**CRISTALOGRAFÍA**

**SIMETRÍA**

**FACTOR DE ESTRUCTURA**

**DEFECTOS**

**\*XEDS:**  
Na-U  
0.1% detección  
Resolución espacial  
 $5-10\text{\AA}$   
Resolución energética  
140eV

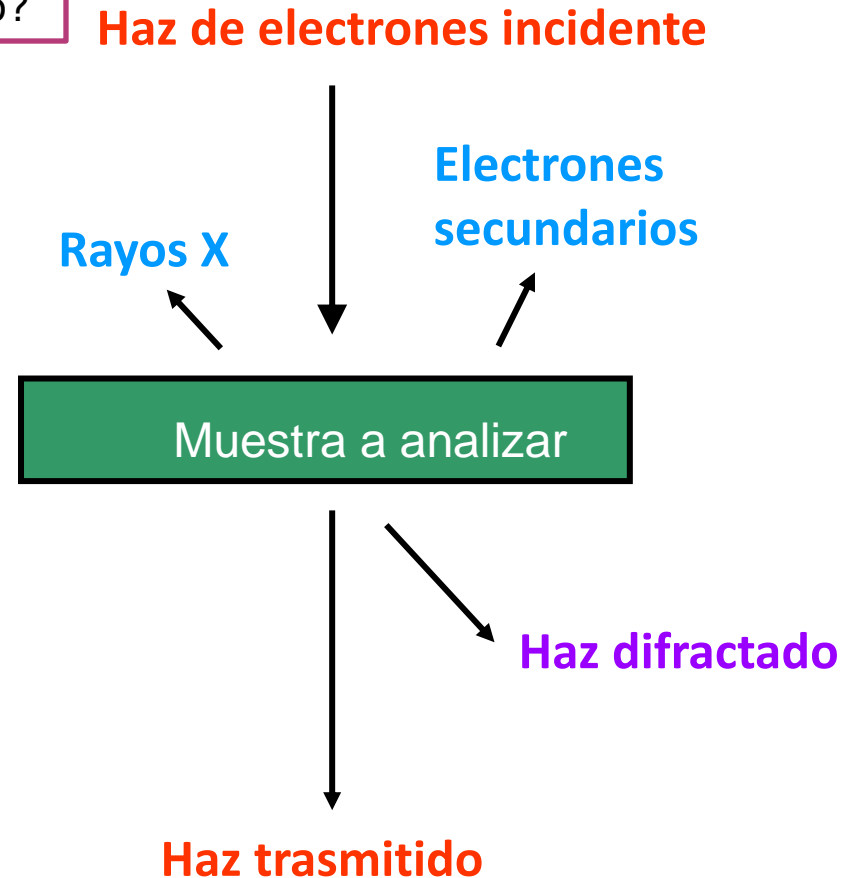
**\*EELS:**  
Elementos ligeros  
Enlaces  
Estado de oxidación  
Resolución espacial  
 $\geq 5\text{\AA}$  (STEM)  
 $\geq 10\text{\AA}$  (TEM)  
Resolución energética  
 $\geq 0.3\text{eV}$

## Esquema de cómo interaccionan los electrones con la muestra

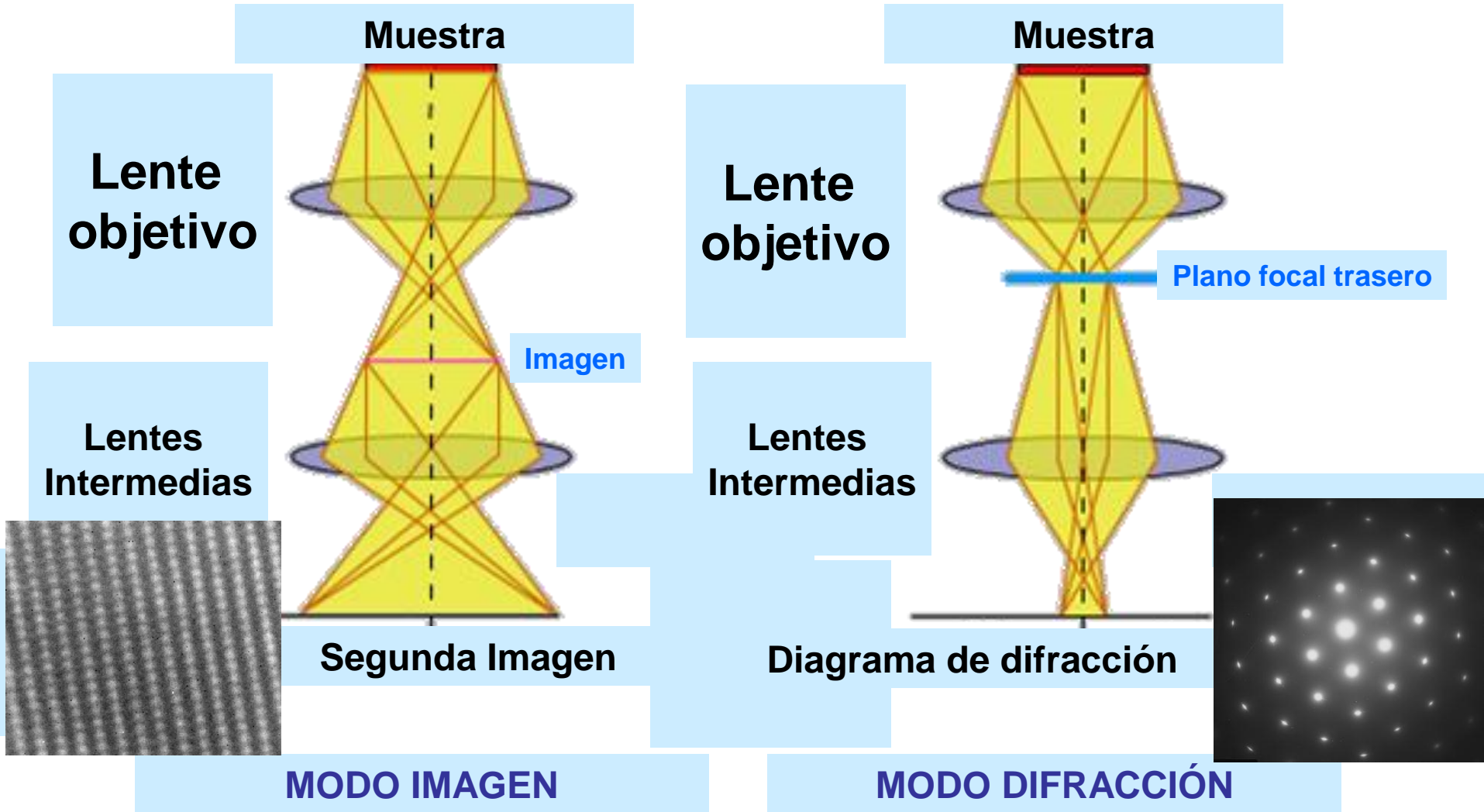
¿Qué podemos hacer con un microscopio electrónico?

- 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**



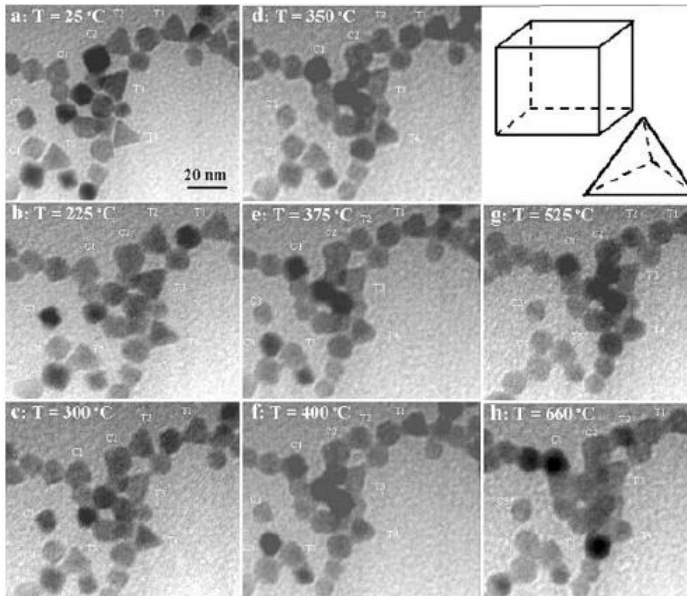
# LENTES INTERMEDIAS (Modo Imagen y Modo Difracción)





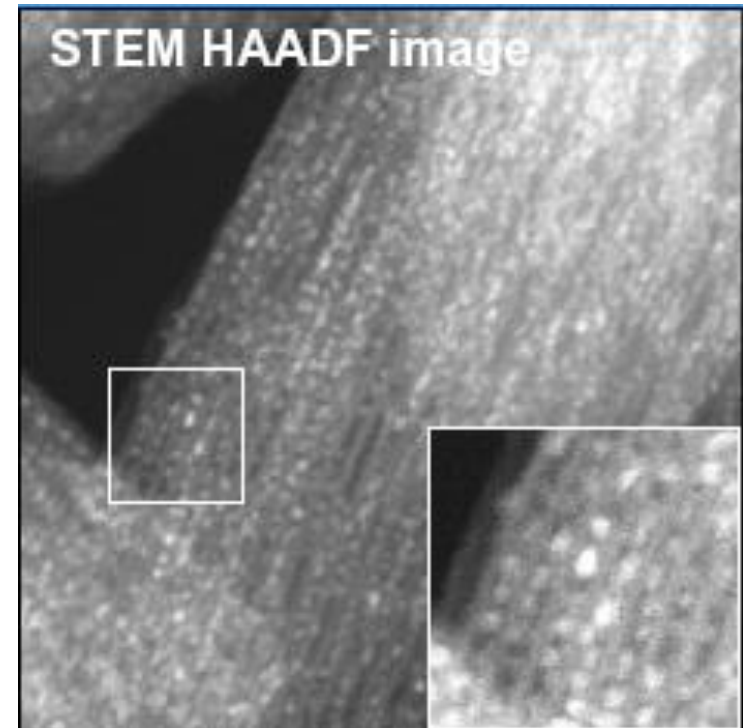
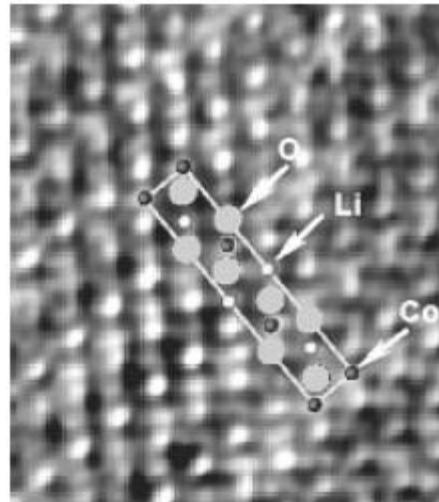
# Imágenes con el microscopio electrónico de transmisión

## Nanomateriales y Nanotecnología



**Nanopartículas de Pt**

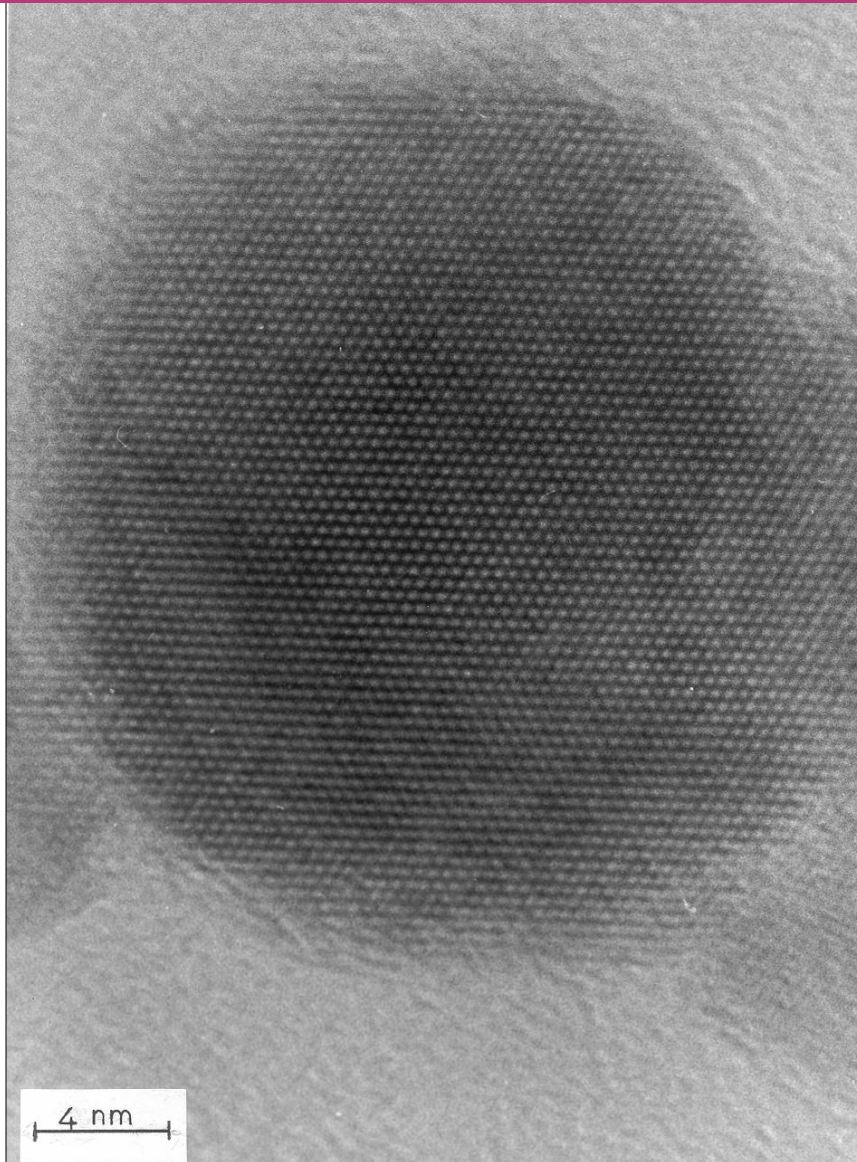
**Resolución atómica en un material  $\text{LiCoO}_2$  para baterías de litio**



**Nanopartículas de PdRu embebidas en una sílice mesoporosa**

# Imágenes con el microscopio electrónico de transmisión

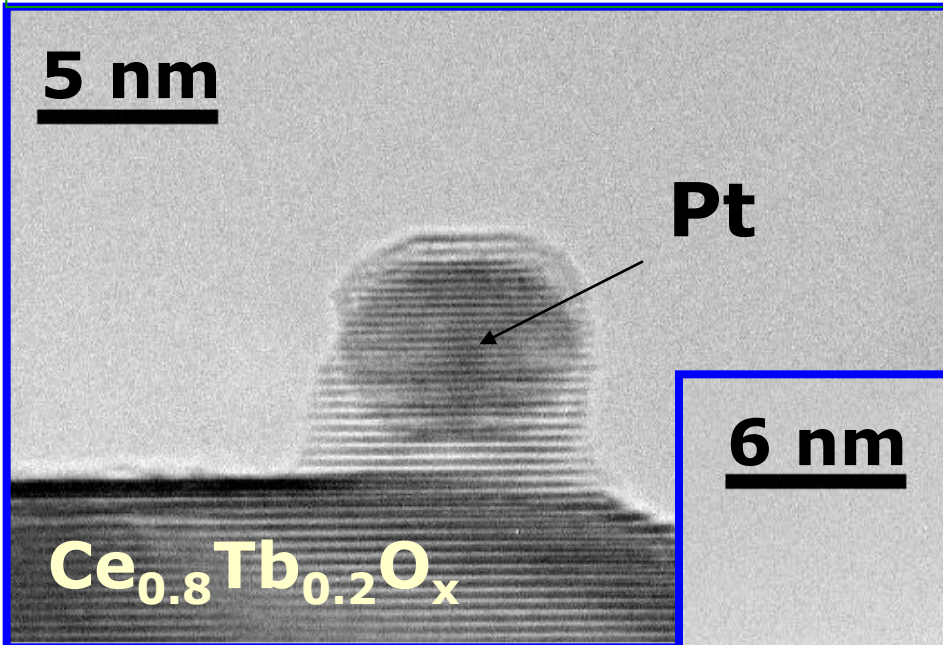
## Alta resolución clásica



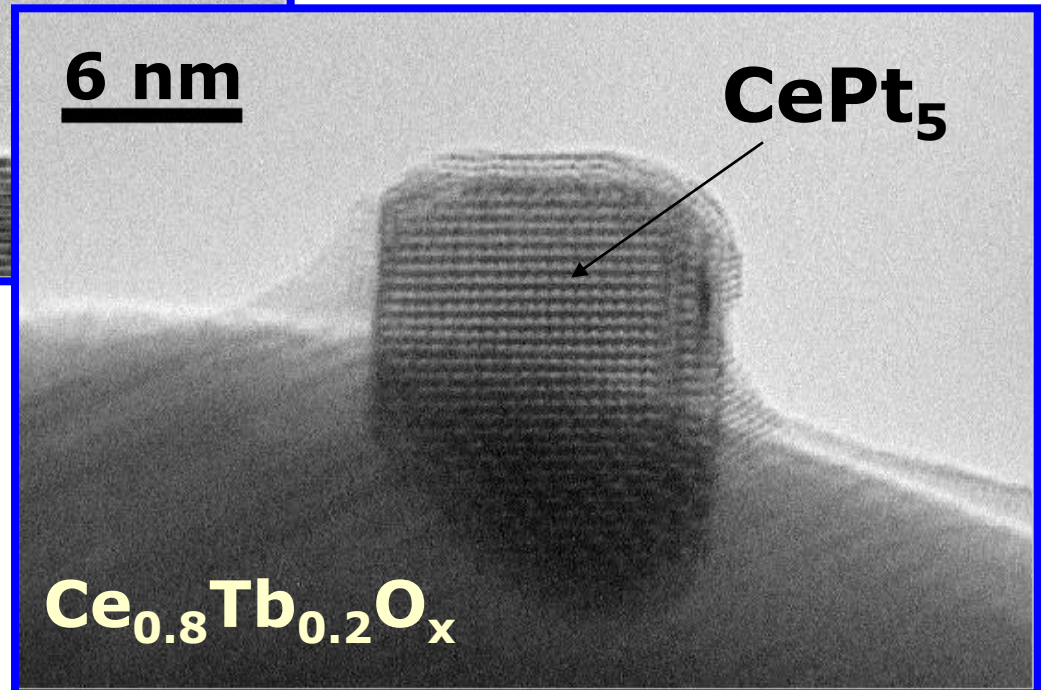
**Imagen de alta resolución de una nanopartícula de CdS**

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

Alta resolución clásica



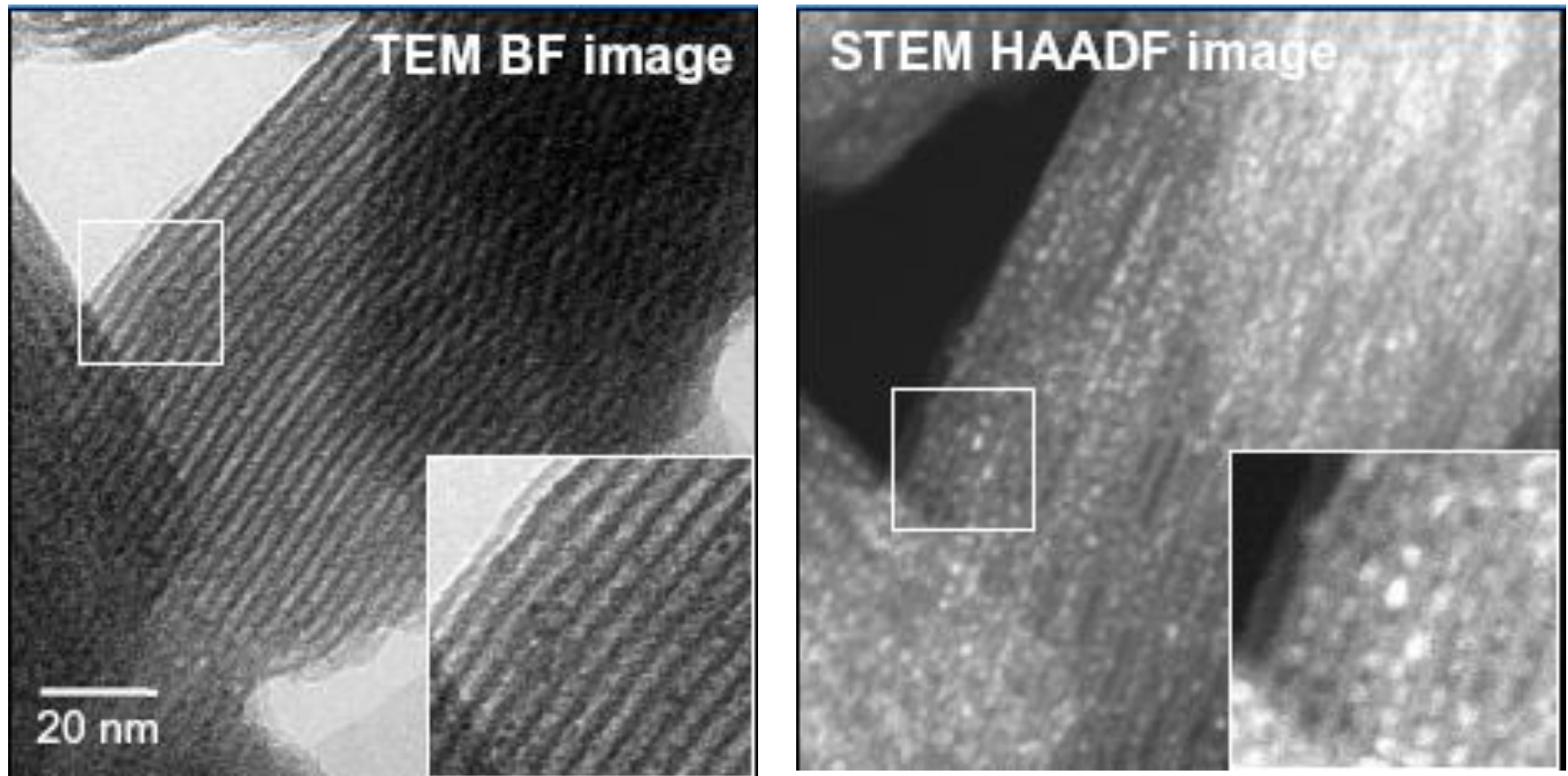
La técnica HREM  
demuestra  
estructuralmente  
la formación de  
la fase  $\text{CePt}_5$



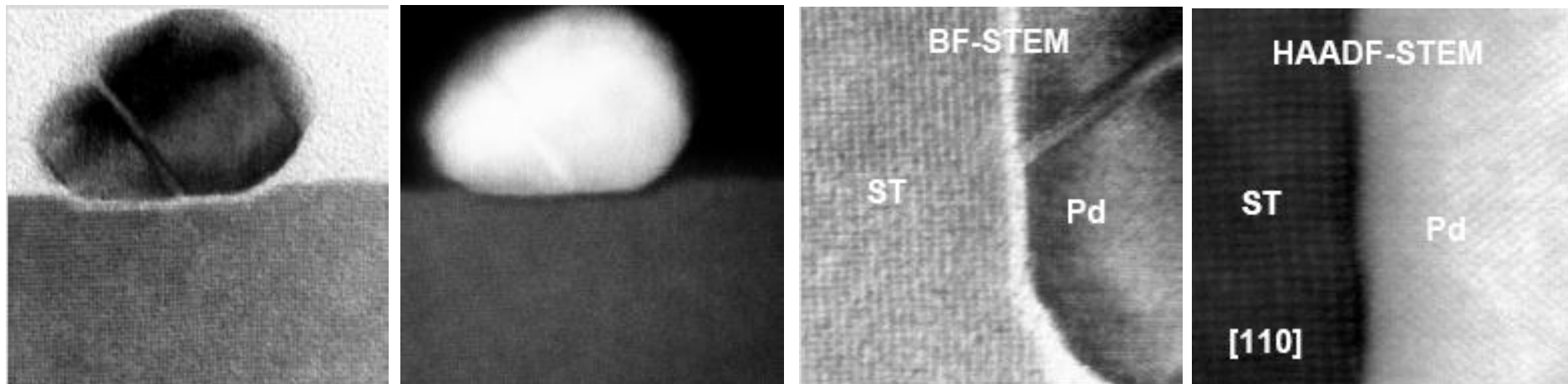
**Necesitamos  
Una confirmación  
química**

# STEM-HAADF: Z- Contrast Image

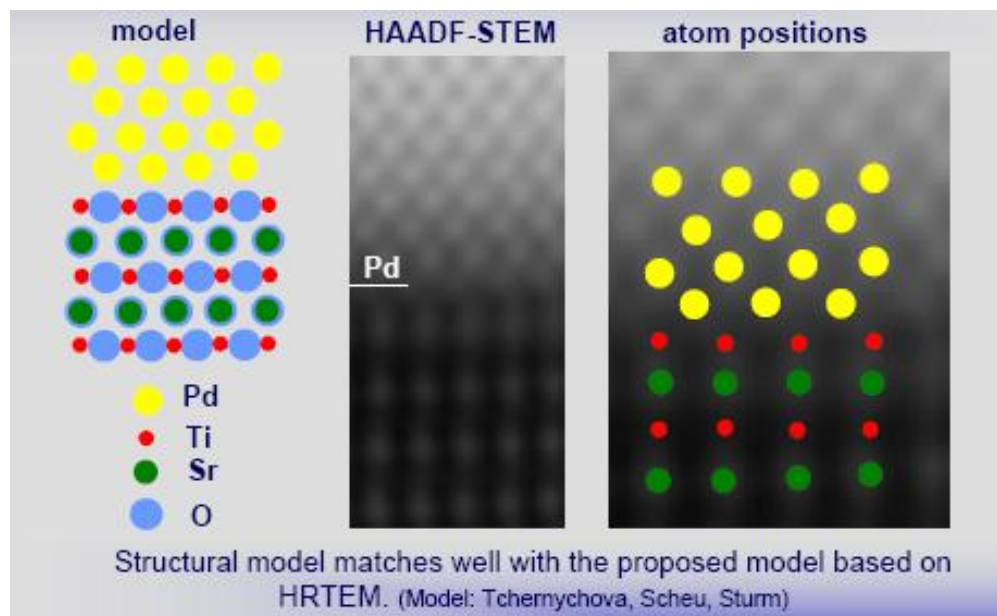
Meso-porous Silica MCM with PdRu embeded nanoparticles



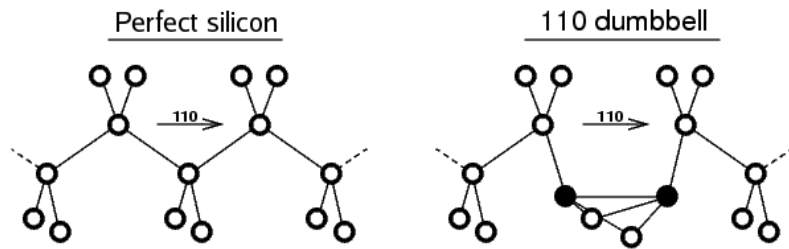
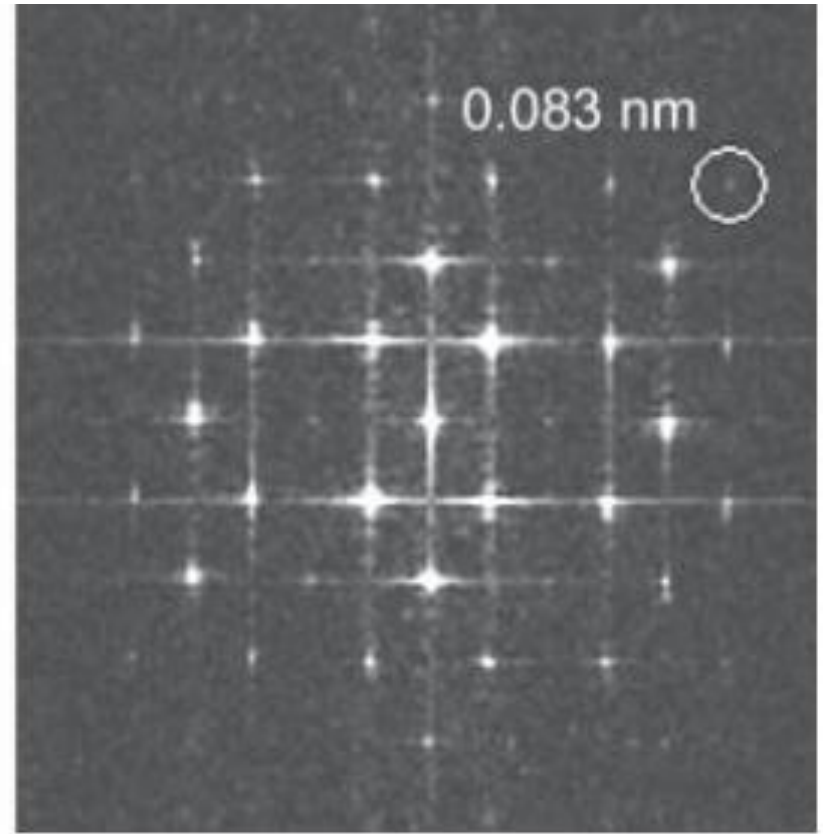
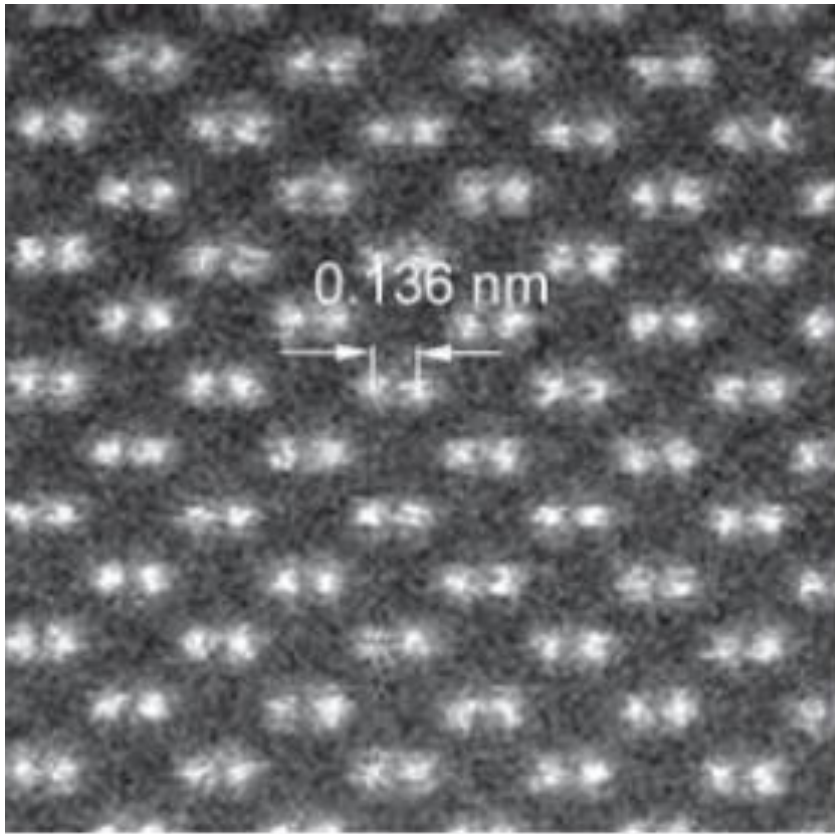
# STEM-HAADF: Z- Contrast Image



Interface Pd/SrTiO<sub>3</sub>



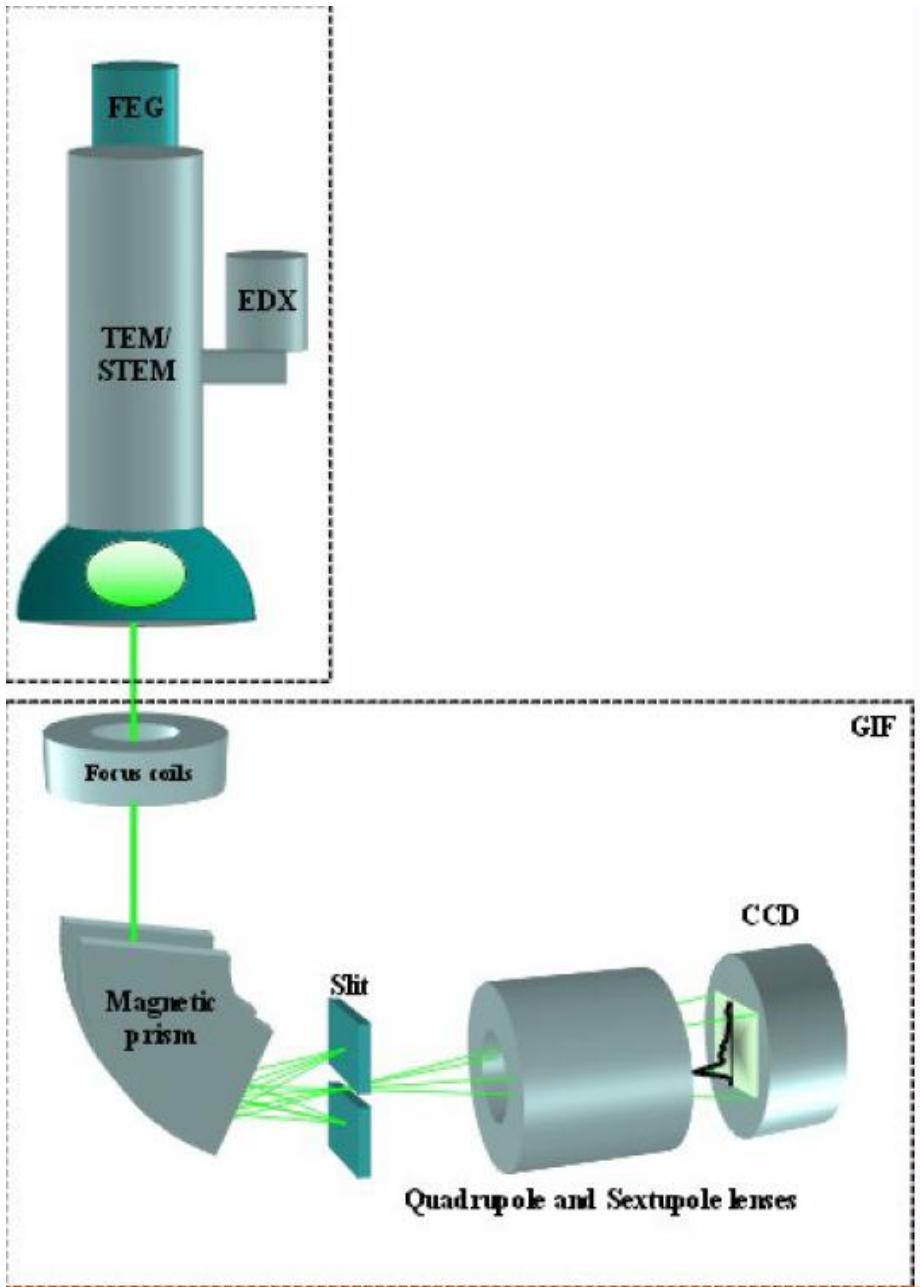
# Cs corrector 300kV STEM



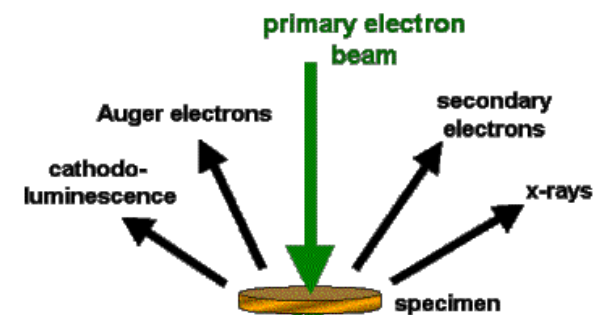
**Cristal de Si.**  
Si atomic structure  
(*dumbbells*)

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

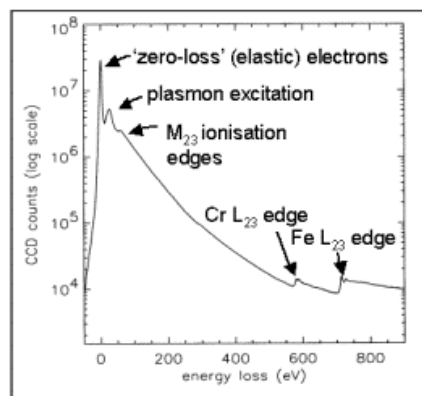
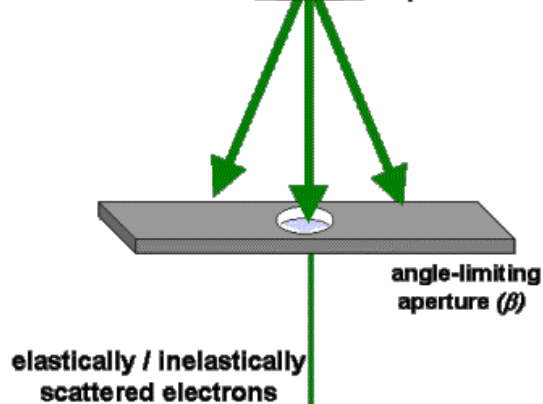
Chemical and electronic information through **EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy**



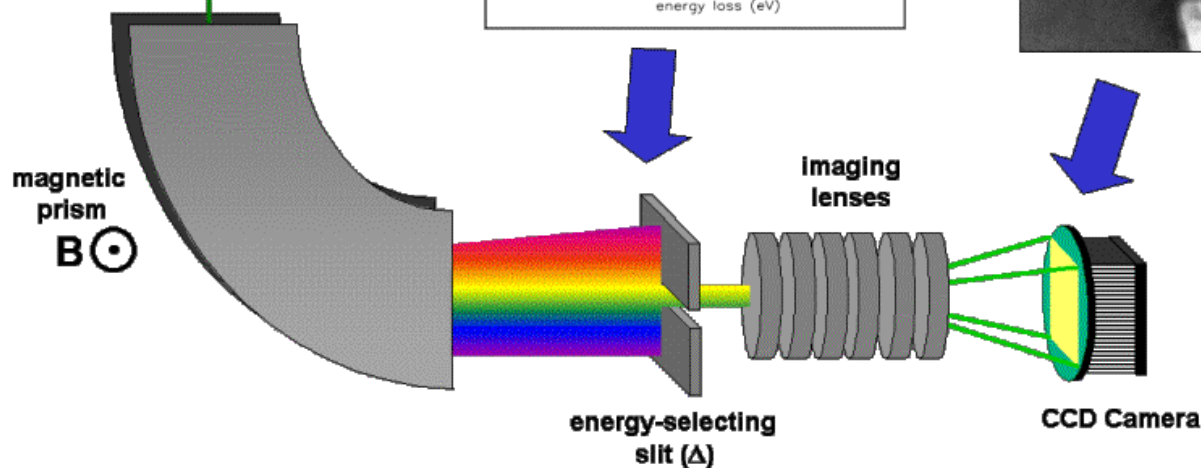
# EELS spectroscopy / EFTEM



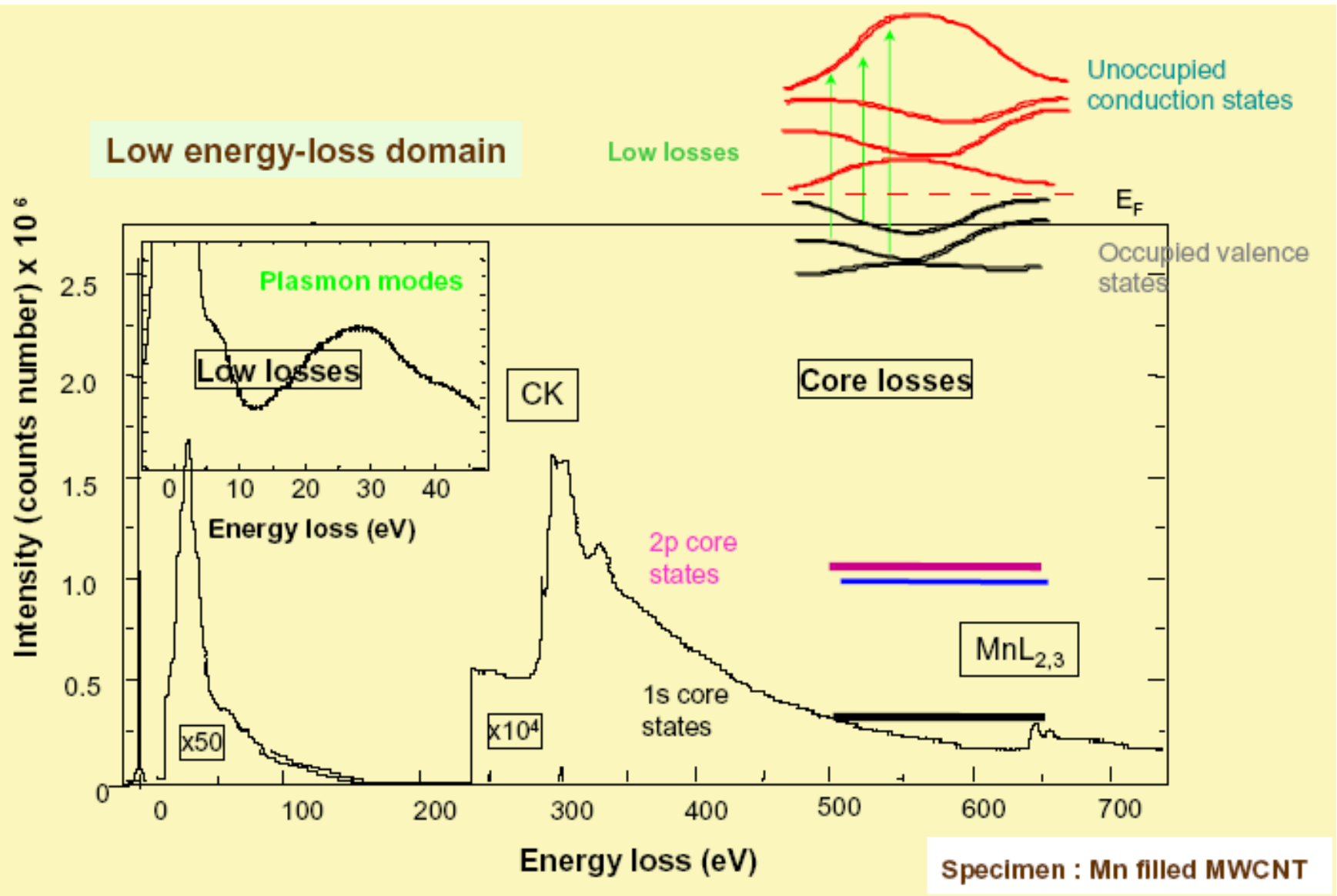
$R = 1.5 \text{ eV}$  (LaB<sub>6</sub>)  
 $R = 0.3 \text{ eV}$  (FEG)



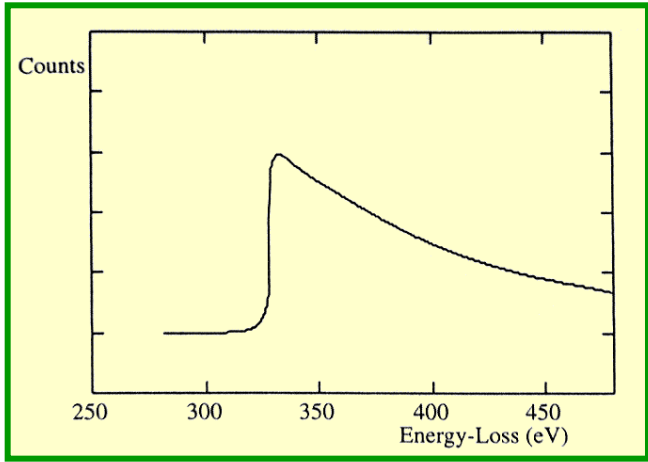
Cr-rich precipitates on a grain boundary in 304 stainless steel



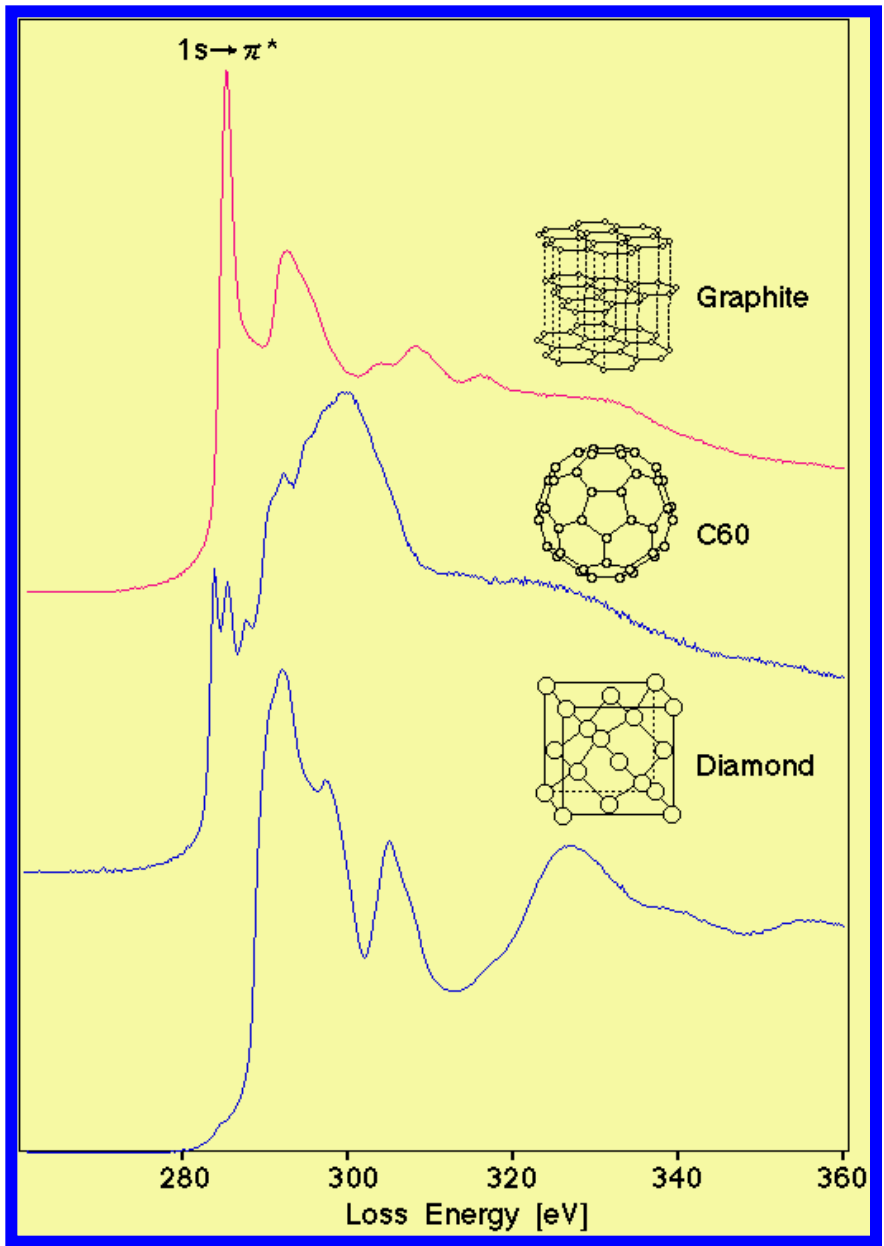




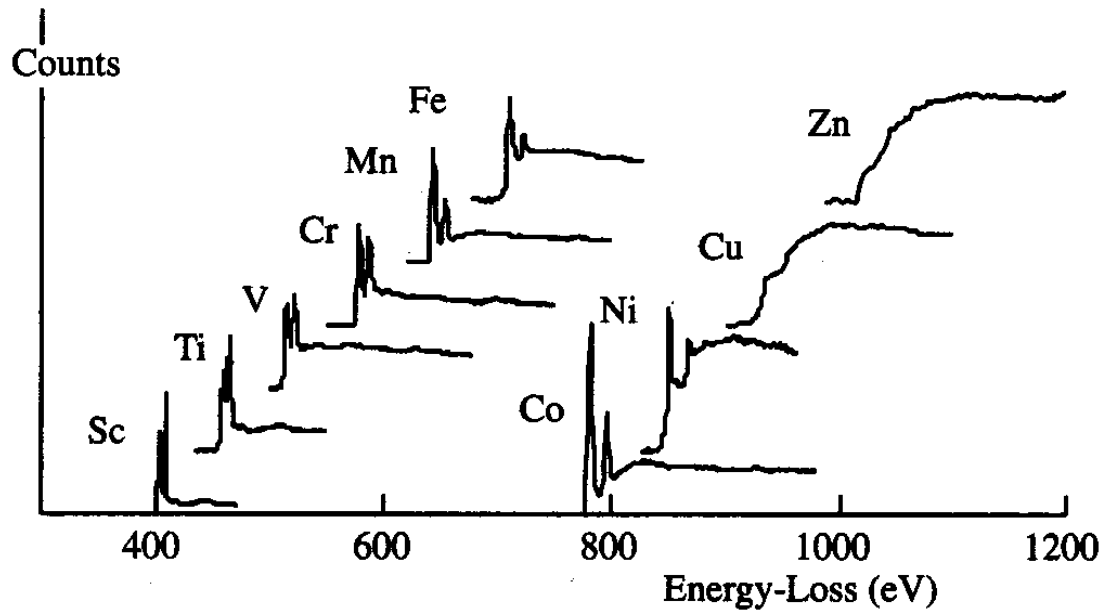
**ELNES**



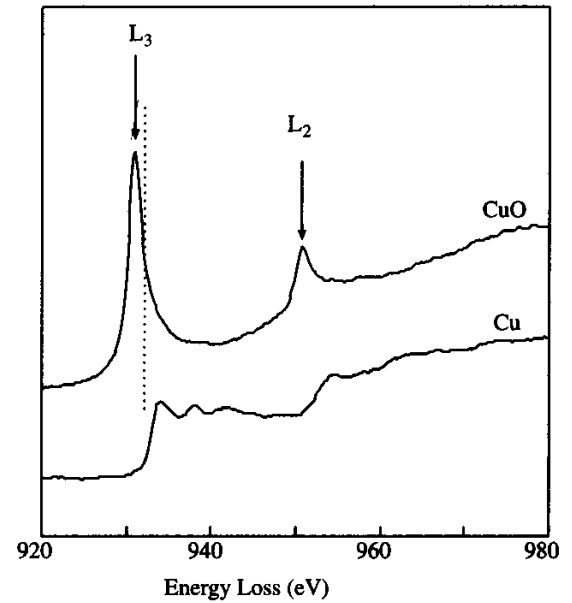
Borde K-C



White lines  $L_2$  y  $L_3$  of the metals transition



$2p \Rightarrow 3d$



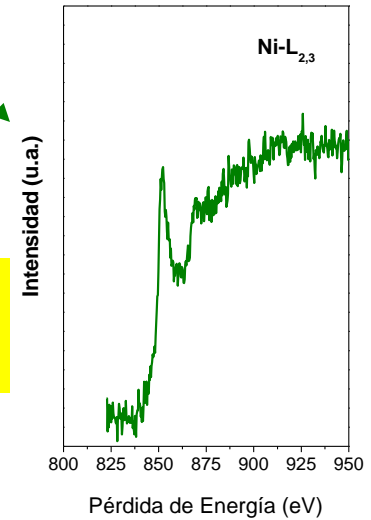
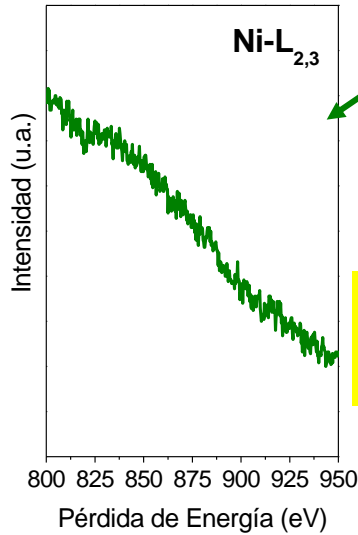
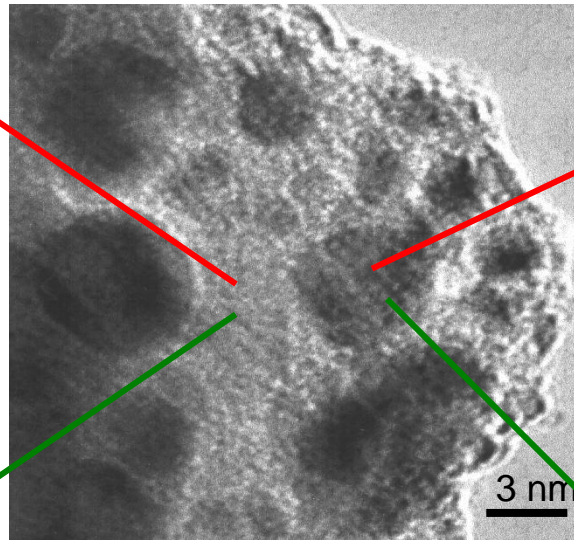
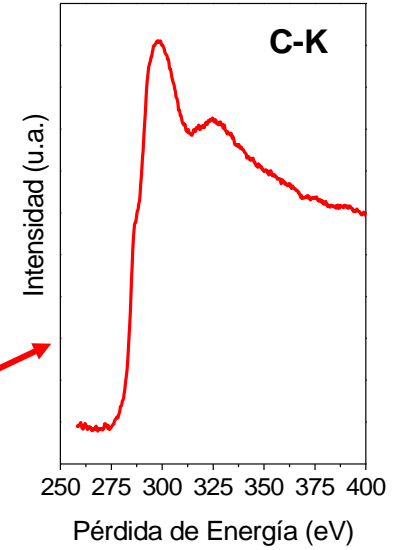
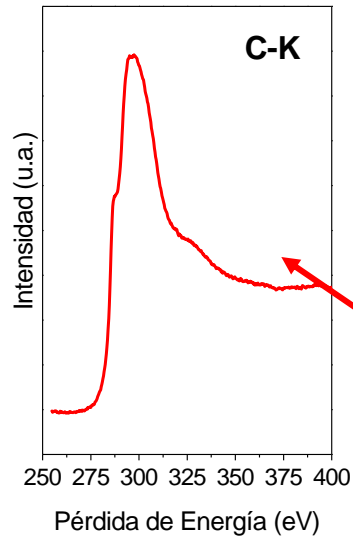
Chemical shift

# High spatial resolution EELS

Ni nanoparticles embedded in a carbon matrix.

TEM(FEG)/ EELS

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



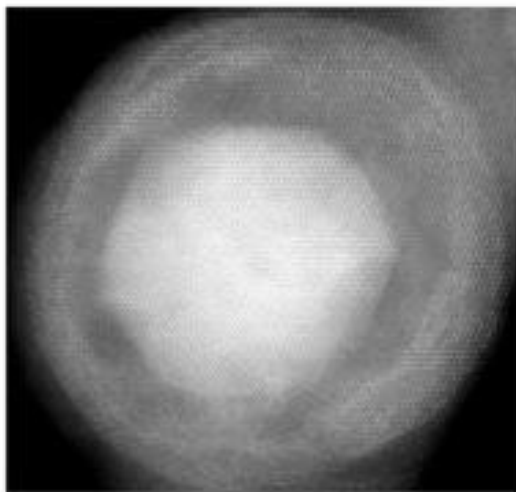
There is not Ni in the  
carbon matrix

## Imágenes con el microscopio electrónico de transmisión

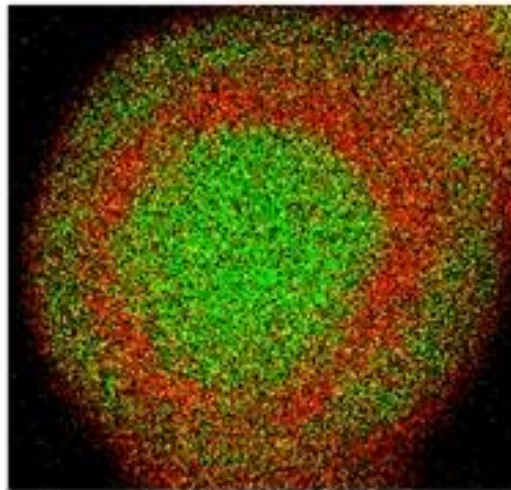
### Oro, plata y oro otra vez: Nuevas nanopartículas para diagnóstico médico.

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.

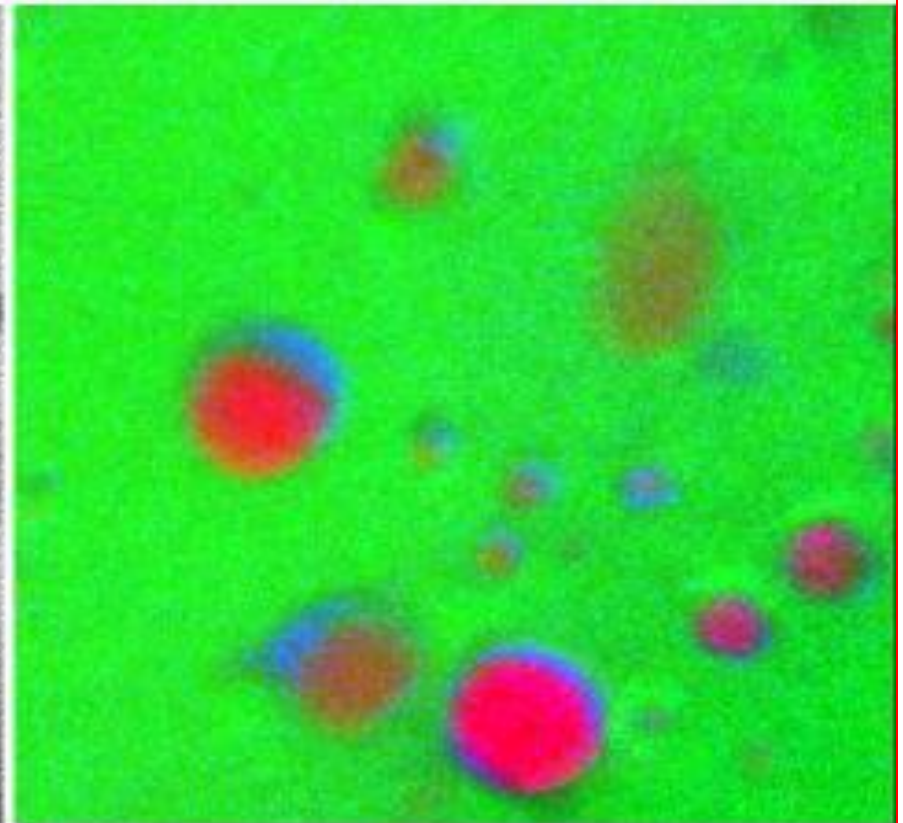
**Imagen de una nanopartícula (Au@Ag)@Au**  
**Mapa elemental: verde-oro, rojo-plata**

EFTEM-investigation of SiC-precipitates in a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-crystal

TEM-bright field image



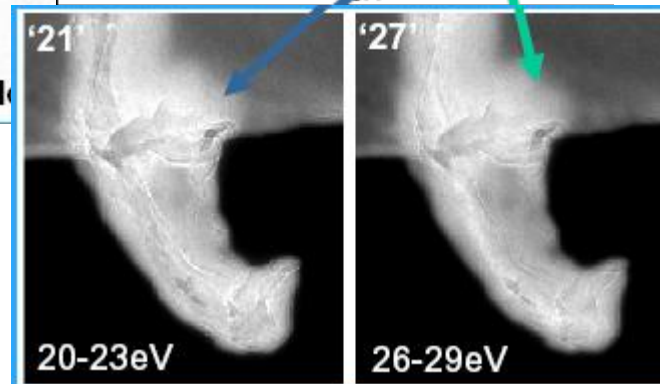
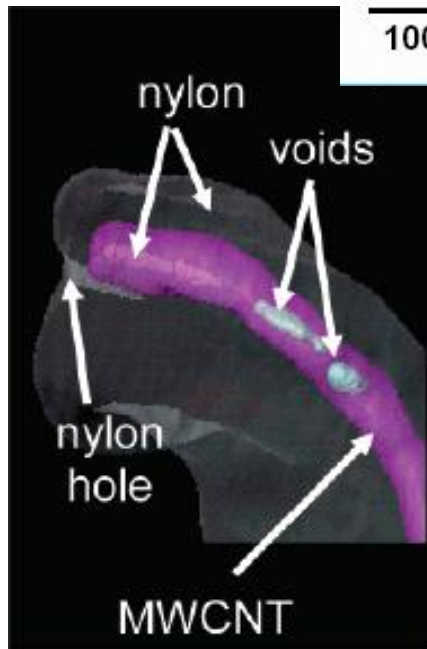
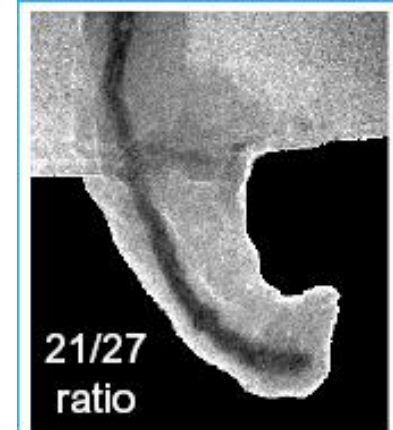
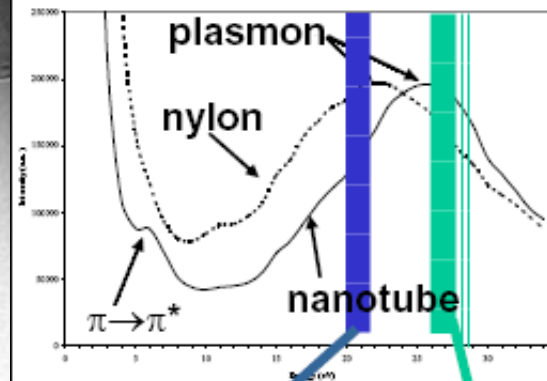
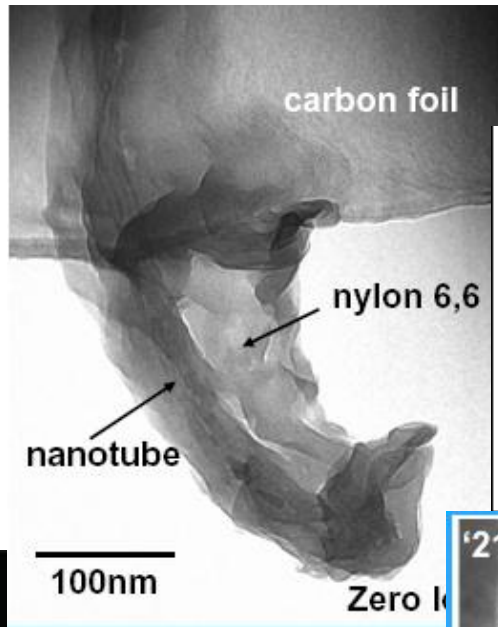
RGB-image



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

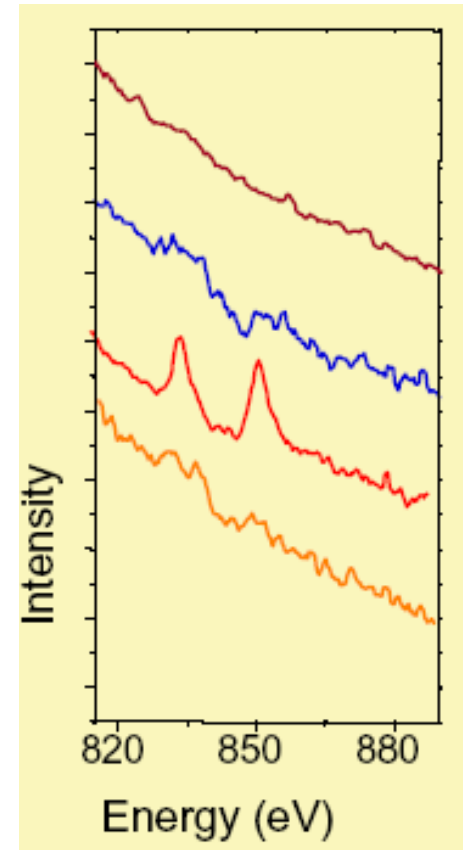
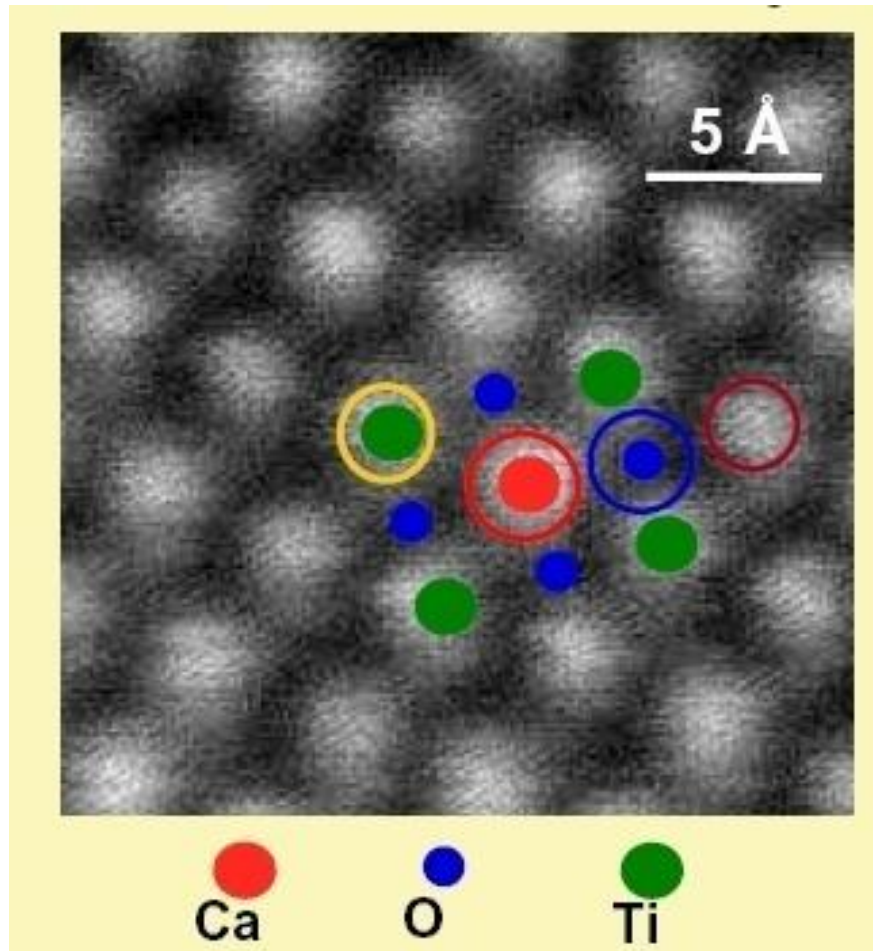
50 nm

# 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  $\text{CaTiO}_3$**



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



+



+

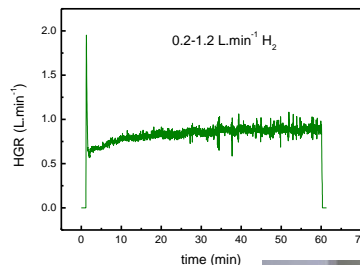


Hidrógeno

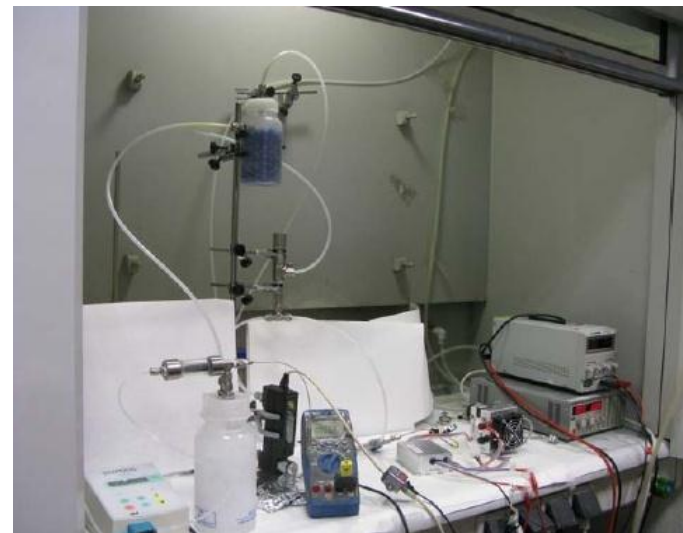
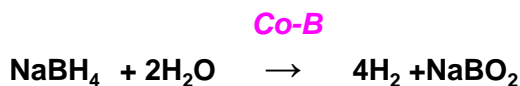
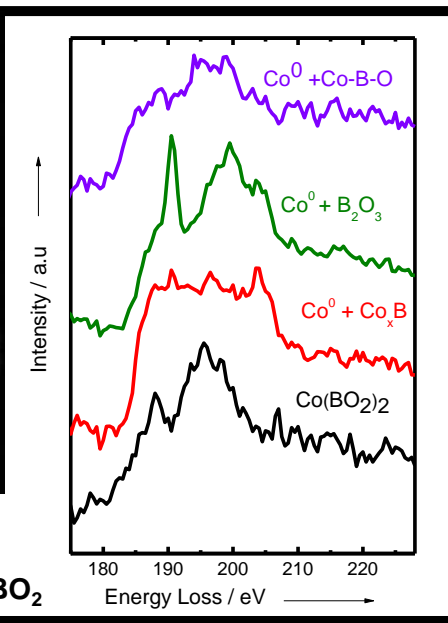
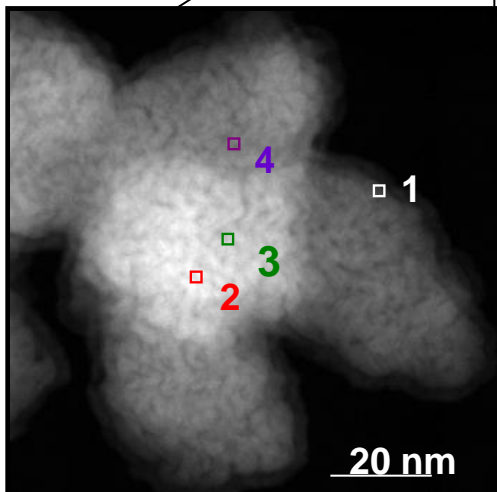
+aire



Energía  
"Limpia"

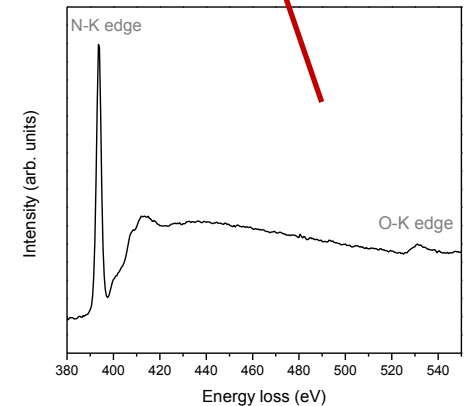
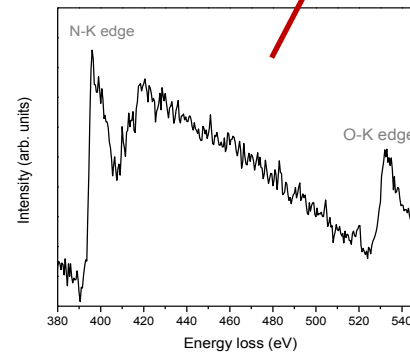
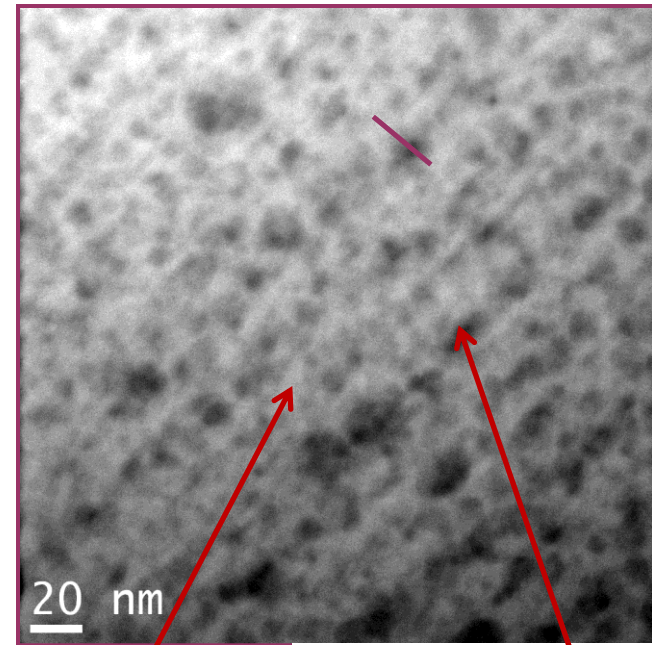
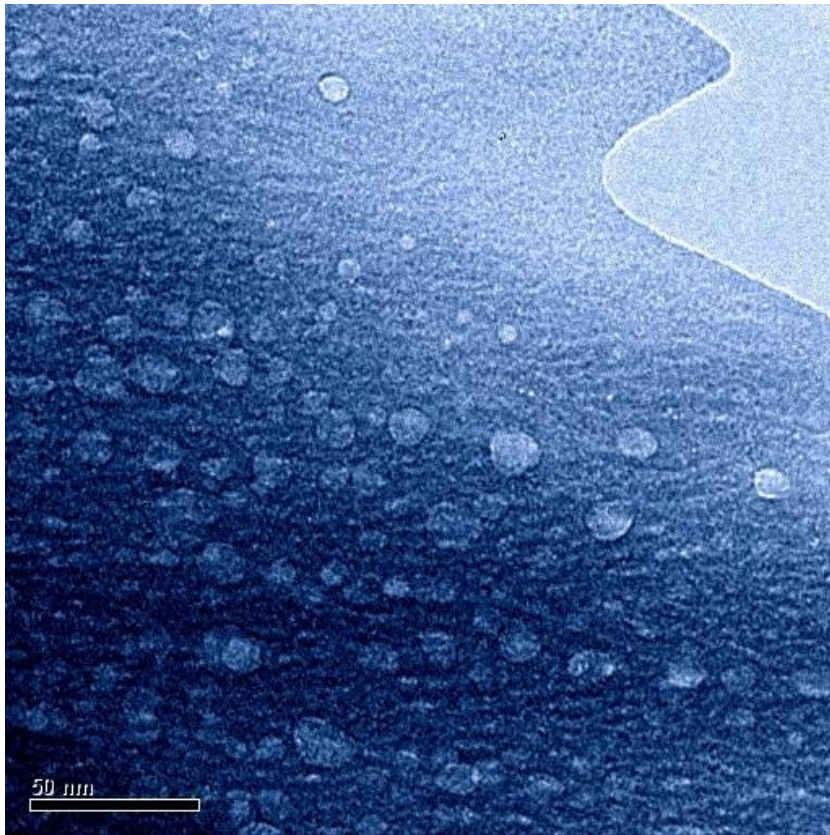


300000 aumentos



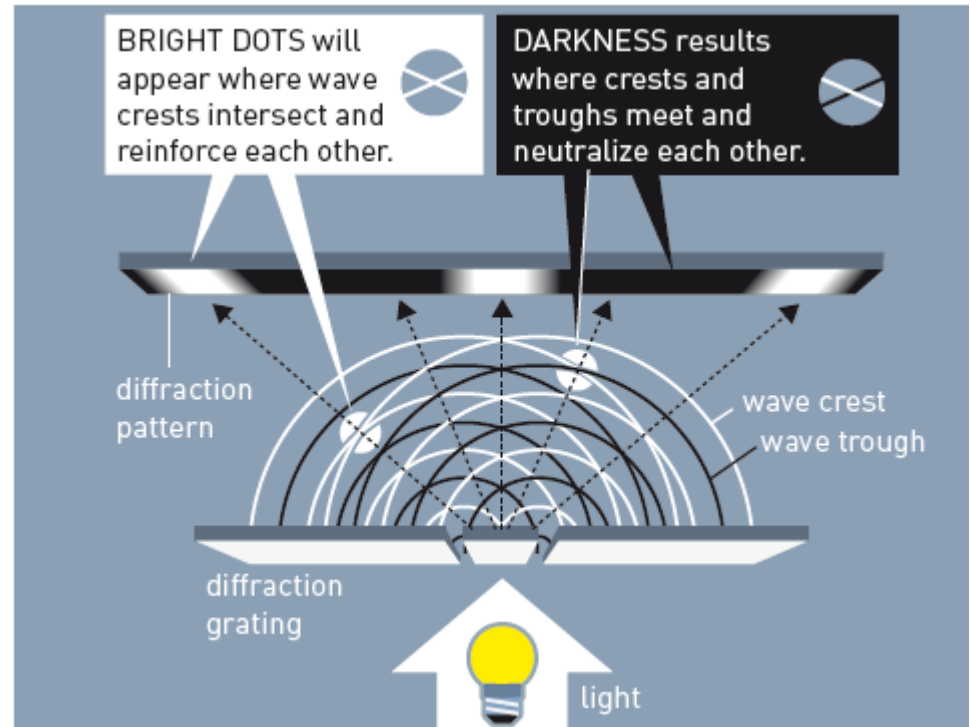
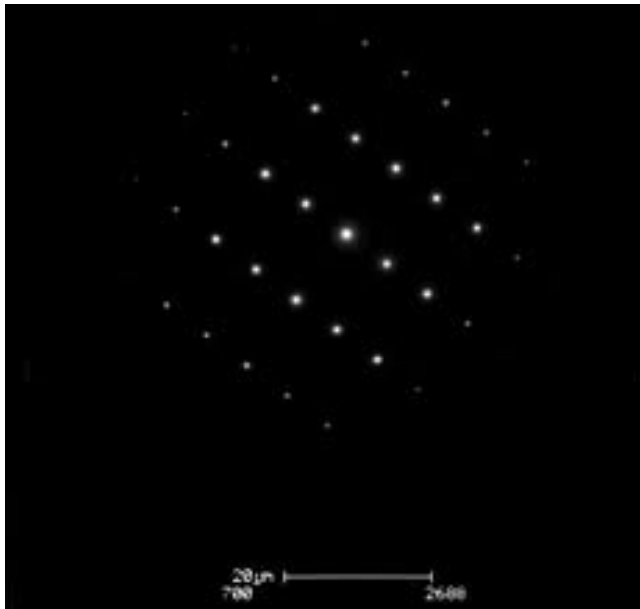
Catalizador para la producción de hidrógeno basado en nanopartículas de cobalto.

## Investigación en el ICMS: Estructuras nanoporosas a la carta



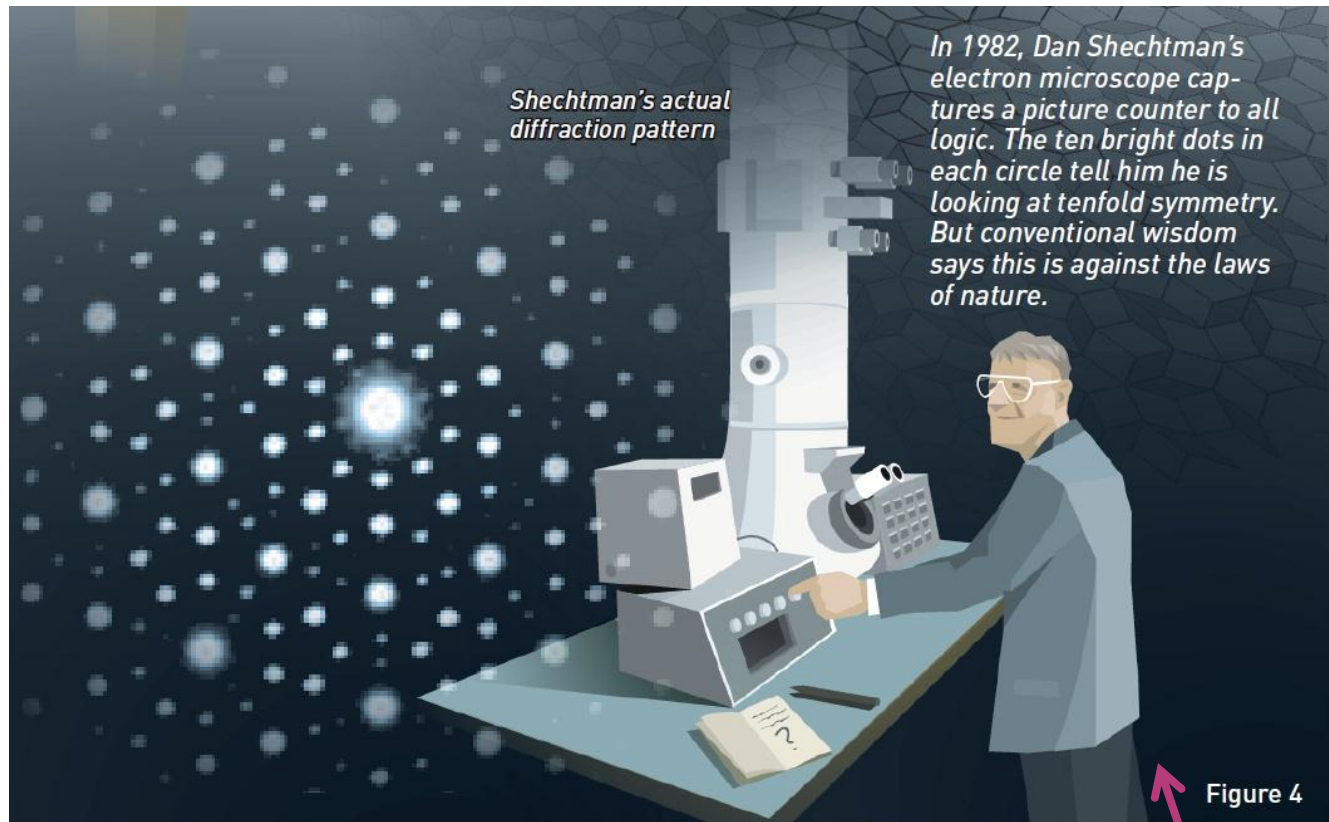
“Estructuras nanoporosas a la carta”. Micrografía de un material que contiene nanoburbujas capaces de cambiar sus propiedades. Podemos ver que hay Nitrógeno atrapado en las nanoburbujas.

## 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.**

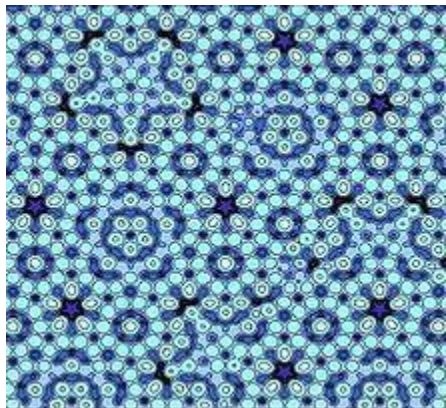
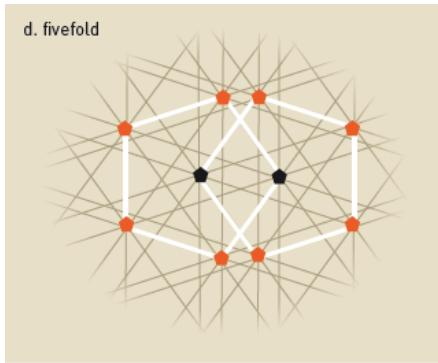


The Royal Swedish Academy of Science. The Nobel Price in Chemistry 2011

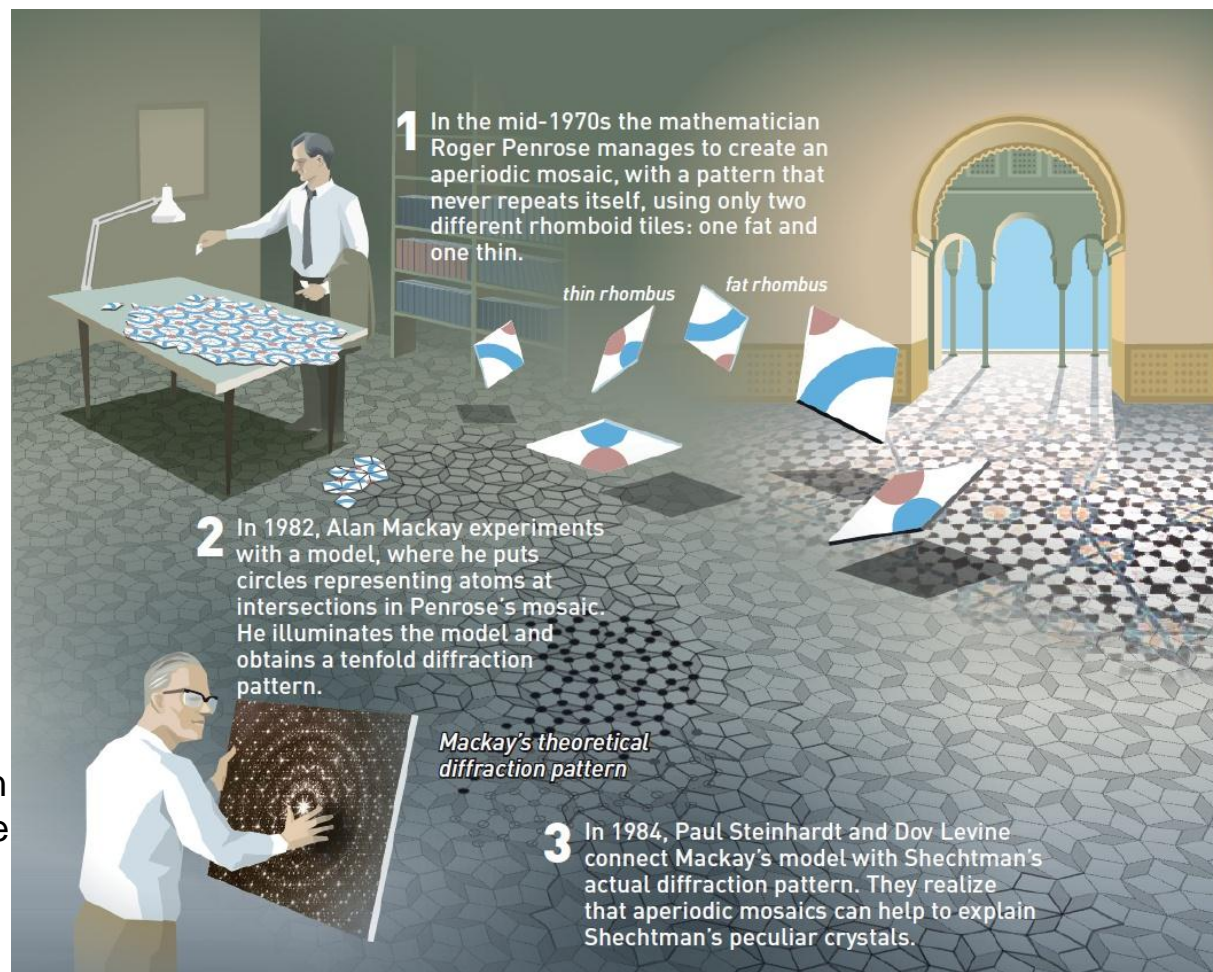
En 1982 Dan Shechtman encuentra en el microscopio electrónico de transmisión una simetría imposible para cualquier cristal conocido. Descubre los “**cuasicristales**”

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 Prize 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/>

