

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES



TRABAJO DE FIN DE GRADO

Código TFG: FM13

Técnicas avanzadas de microscopía aplicadas a la ciencia de materiales

Advanced microscopy techniques applied to materials science

Supervisor/es: María Varela del Arco, Alejandra Guedeja-Marrón Gil

Javier Roselló González

Grado en Física

Curso académico 2023-2024 Convocatoria

Mayo

Calificación: 10 (Matricula de Honor)

Resumen:

La microscopía electrónica de transmisión con barrido ha experimentado un enorme desarrollo en los últimos años, alcanzándose la resolución atómica, y se ha convertido en una herramienta imprescindible en el estudio de los sólidos. Además, su uso asociado con la espectroscopía de pérdida de energía de electrones permite la cuantificación química de los elementos en las muestras con ese mismo grado de resolución espacial y sensibilidad a átomos aislados. Las altísimas prestaciones de estos microscopios, combinado con una precisa cuantificación química, permite hallar la distribución espacial de los elementos con enorme precisión en escalas sub-nanométricas, posibilitando el estudio de los procesos físicos a estas escalas de forma directa. Por tanto, estas técnicas son cruciales para el desarrollo y caracterización de nuevos materiales, pero también para comprender los fenómenos físicos al nivel más fundamental.

Abstract:

Scanning transmission electron microscopy has experimented an enormous development in recent years, way beyond atomic resolution, and constitutes an essential tool in the study of solids. In combination with spectroscopic techniques such as electron energy-loss spectroscopy allows chemical quantification of materials with atomic resolution and single atom sensitivity. The extremely high resolution of these microscopes, combined with precise chemical quantification, enables the spatial distribution of elements to be determined with great accuracy, facilitating the direct study of physical processes at these scales. Therefore, these techniques are crucial for the development and characterization of new materials, as well as for understanding physical phenomena at the most fundamental level.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	4
2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN CON BARRIDO (<i>SCANNING TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY, STEM</i>)	5
2.1. Contexto	5
2.2. Corrección de aberraciones	5
2.3. Funcionamiento de un TEM/STEM	6
2.4. Tipos de imágenes de un STEM	7
2.4.1. Imágenes de contraste Z (<i>Z contrast</i>)	7
2.4.2. Imágenes de campo claro	8
3. CUANTIFICACIÓN QUÍMICA	9
3.1. Dispositivo experimental.....	10
3.2. Almacenamiento de los datos: <i>Spectrum Imaging</i>	10
3.3. Método de integración	11
3.4. Métodos de eliminación de ruido.....	12
3.5. Modelización del <i>background</i>	13
4. APLICACIÓN A CASOS PRÁCTICOS.....	14
4.1. Heteroestructura de Pt/Co/grafeno/Ta.	14
4.2. Nanohilo de CuBi	16
5. CONCLUSIÓN	19
6. BIBLIOGRAFÍA	20

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El desarrollo de nuevos materiales que presenten propiedades únicas se ha convertido en uno de los frentes tecnológicos más relevantes, con enormes aplicaciones en todo tipo de industrias. El estudio de estas propiedades necesita de un conocimiento riguroso de la física subyacente y por tanto la síntesis y análisis de estos materiales no sólo tiene un gran valor práctico, sino que además supone una motivación para la comprensión de los sólidos al nivel más fundamental.

Estos nuevos sistemas, a los que nos referiremos a partir de ahora como materiales avanzados, presentan un frente en efervescencia en los nanomateriales, cuando las dimensiones relevantes se reducen a los nanómetros. En general, se pueden definir como nanomateriales a aquéllos caracterizados por longitudes características por debajo de 100 nm en al menos una dirección, y en función de la dimensionalidad, se habla de nanopartículas (0D), nanohilos o nanotubos (1D) o láminas delgadas de espesores en el rango de algunas capas atómicas (2D). Estos sistemas son altamente interesantes porque sus propiedades son en muchos casos completamente distintas a las que tendría el volumen. Esto es debido a que tienen una fracción de átomos superficiales por unidad de volumen mucho más alta lo que resulta en enormes cambios en las propiedades fisicoquímicas. Estos sistemas se pueden obtener por diferentes medios de síntesis. Por ejemplo, para las nanopartículas se encuentran dos grupos, los que se basan en la división de un material hasta conseguir el tamaño deseado, conocidos como técnicas de miniaturización o *top-down* y los que consisten en ensamblar átomos o moléculas para formar la nanopartícula, conocidas como técnicas *bottom-up*. Las primeras son las más utilizadas actualmente, aunque en los últimos años se están consiguiendo grandes avances en las técnicas *bottom-up*. De una manera u otra, la comprensión íntima de sus propiedades depende de una caracterización completa del sistema.

De hecho, las propiedades de los materiales dependen a su vez de las propiedades estructurales, químicas y electrónicas de pequeñas regiones como las intercaras o defectos locales. Por ello, el uso de técnicas con capacidad de resolución en el espacio real y a escala atómica es indispensable para comprender las propiedades fisicoquímicas. Entre las técnicas sensibles a la estructura y composición con escala atómica en el espacio real destaca la microscopía electrónica. El desarrollo de la microscopía electrónica de transmisión en las últimas décadas ha permitido alcanzar resoluciones espaciales por debajo del Ångström, posibilitando analizar incluso átomos aislados. Mientras que, en muchos casos, las técnicas convencionales de caracterización macroscópica pierden sensibilidad de detección en parámetros de interés, la microscopía electrónica de transmisión da lugar a posibilidades únicas, haciendo que se posicione a la cabeza en ciencias de materiales. El objetivo principal de este trabajo es, precisamente, revisar las capacidades de esta técnica y ofrecer ejemplos de caracterización de nanomateriales que no se pueden analizar por otros medios. A este fin, primero revisaremos brevemente el funcionamiento de las principales técnicas de microscopía y espectroscopía electrónica avanzada de interés en aplicaciones a nanosistemas. La

metodología a seguir consistirá en aplicar una breve revisión bibliográfica al campo. A continuación mostraremos ejemplos de caracterización de nanomateriales funcionales avanzados en el límite bidimensional (2D) y, sobretodo, unidimensional (1D), con especial hincapié en aplicaciones para electrónica de espín (o espintrónica).

2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN CON BARRIDO (SCANNING TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY, STEM)

2.1. Contexto

La microscopia electrónica es aquella que utiliza un haz de electrones como fuente de iluminación. Desde finales del siglo XIX se conocían las limitaciones en resolución que presentaban los microscopios ópticos, pues aun usando luz ultravioleta la resolución máxima apenas alcanzaría los 10 Ångström. Es ya en el siglo XX, gracias al desarrollo de la mecánica cuántica y el descubrimiento de la propiedades ondulatorias del electrón por De Broglie que nace la idea del microscopio electrónico [1]. Este nuevo tipo de microscopio prometía tener mucha mayor resolución que cualquier óptico, pues la longitud de onda de los electrones puede ser órdenes de magnitud menor que la de la luz [2].

El primer microscopio electrónico de transmisión fue inventado por Ernst Ruska y Max Knoll en 1931 [3]. Entre 1937 y 1938, Manfred von Ardenne [4],[5] construye un microscopio electrónico de transmisión de barrido (STEM) con el que consigue una resolución de 40 nm, pero la aplicabilidad de esta nueva tecnología todavía se encontraba muy lejos de la resolución atómica.

A finales de 1959, en su famosa conferencia "*There is Plenty Room at the Bottom*" Richard Feynman expone la revolución que supondría en muchos ámbitos de la ciencia la mejora del microscopio electrónico y reta a los investigadores a superar las limitaciones técnicas, pues para él no existían leyes físicas que prohibieran alcanzar la resolución atómica [6]. Es entonces, sobre todo gracias a la corrección de aberraciones, cuando este campo comienza realmente a desarrollarse.

En la actualidad los microscopios electrónicos alcanzan resoluciones del orden de medio Ångström [7] y se han convertido en indispensables para estudiar las propiedades de la materia a las escalas más pequeñas en todo tipo de campos.

2.2. Corrección de aberraciones

La resolución espacial en un microscopio depende de muchos factores. Primero, está determinada por la energía de los electrones, descrita por la ecuación de De Broglie [8]. Sin embargo, en los microscopios más recientes, los haces de electrones son enfocados utilizando lentes magnéticas, llamadas así en analogía con las lentes ópticas y que utilizan campos magnéticos que

dirigen los electrones mediante la fuerza de Lorentz. Al igual que en las lentes ópticas, existen aberraciones que limitan la resolución. Existen dos tipos principales, las aberraciones geométricas, como la esférica, que provoca desviaciones en la posición exacta a la que queremos dirigir los electrones; y cromáticas, que impide que los electrones de distinta energía se enfoquen con la misma intensidad.

Las aberraciones son inevitables si se utilizan campos magnéticos con simetría rotacional, como demostró Otto Scherzer [9]. Por tanto, la solución comenzaba por utilizar campos magnéticos que no fueran rotacionalmente simétricos y esto se puede conseguir mediante el uso de lentes magnéticas multipolares. Una de las más simples, utiliza hexapolos para eliminar las aberraciones esféricas hasta tercer orden, pero no consigue reducir las cromáticas. Con un diseño más complejo, el corrector QO combina hexapolos y octupolos para eliminar las aberraciones esféricas también hasta tercer orden, pero además consiguen reducir en gran medida las cromáticas [10]. Por tanto, la ruptura de la simetría rotacional permitió conseguir una mejor resolución espacial y más sensibilidad a átomos aislados a partir de los años 90 [7].

2.3. Funcionamiento de un TEM/STEM

Mediante el uso de microscopios electrónicos de transmisión (TEM) se pueden obtener imágenes con resolución atómica de zonas concretas de una muestra, lo que los hace idóneos para estudiar los fenómenos que ocurren en la red, imprescindible si queremos una descripción completa de las propiedades de los nanomateriales. Su principal característica es que en ellos los electrones atraviesan completamente la muestra, lo que permite obtener imágenes más allá de la superficie, pero a cambio las muestras deben ser extremadamente delgadas para ser transparentes a los electrones.

En el TEM tradicional los electrones son enfocados después de atravesar la muestra y se recoge la información de todos los puntos simultáneamente, por lo que obtenemos rápidamente información de una gran superficie del material.

Por otro lado, en el *scanning* TEM, o STEM, el haz de electrones es enfocado en un lugar concreto de la muestra y tras atravesarla se recoge la información que proviene de ese punto. El haz focalizado va escaneado la muestra, interactuando con sus átomos y creando eventos de difracción y dispersión. Los eventos de dispersión generan electrones que salen de la muestra con distintos ángulos y pueden ser recogidos por diferentes detectores de imagen, hasta obtener una imagen de la red atómica. En la figura (1) aparece un esquema del funcionamiento de un TEM y de un STEM.

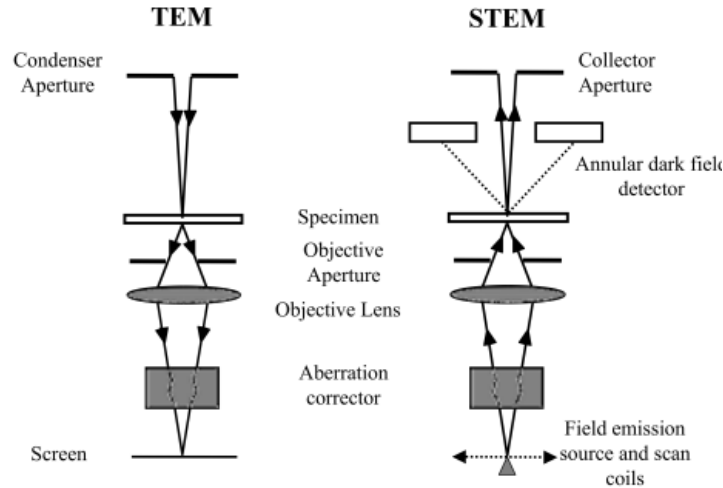


Figura 1: Esquema de un TEM (izquierda) y de un STEM (derecha) [11]

2.4. Tipos de imágenes de un STEM

Una de las grandes ventajas del STEM es que permite obtener simultáneamente distintos tipos de imágenes, dependiendo del ángulo de dispersión para el cual estamos recogiendo los electrones, lo que facilita la posterior interpretación, ya que podemos realizar comparaciones entre ellas. Además, aparte de obtener imágenes, también es posible cuantificar químicamente los elementos de la muestra, estudiando el perfil energético de los electrones que han atravesado el material. En esta sección describimos los diferentes tipos de imagen utilizados y la información que proporcionan.

2.4.1. Imágenes de contraste Z (*Z contrast*)

Este tipo de imagen se basa en la dispersión elástica que sufren los electrones al interactuar con el campo eléctrico creado por un núcleo atómico. De forma clásica, y a partir de las fórmulas de Rutherford se puede expresar la intensidad de la dispersión para un ángulo concreto mediante la relación:

$$I(\theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2}{4E}\right)^2 \operatorname{cosec}^4\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (1)$$

Donde Z_1 y Z_2 son los números atómicos de las dos partículas implicadas, E es la energía de la partícula incidente y θ es el ángulo en el que la partícula es dispersada [12]. Al ser una de las partículas un electrón tomamos Z_1 como la unidad y por tanto para un ángulo dado, la intensidad únicamente depende de la carga del núcleo al cuadrado. Por tanto, gracias a esta dependencia directa podemos formar imágenes en las que las partes más claras, es decir aquellas en la que intensidad de la dispersión es mayor correspondan a columnas atómicas de alto Z y viceversa para las zonas más oscuras. En la figura (2) podemos ver un ejemplo de imagen de contraste Z .

Para recoger esta información se utilizan los llamados detectores de campo oscuro o *annular dark field detectors* (ADF). Concretamente son ampliamente usados los detectores ADF de gran ángulo, los *high angle annular dark field detectors* HAADF, pues solo recogen los electrones dispersados a grandes ángulos reduciendo otras contribuciones no deseadas como las inelásticas. En la figura (3) aparece un esquema de cómo se integra la señal HAADF para producir imágenes en un STEM.

2.4.2. Imágenes de campo claro

Existe otro tipo de imagen ampliamente utilizada en microscopía electrónica de transmisión, la conocida como la de campo claro o *bright field* (BF). En este caso, se utiliza un detector de menor tamaño que recoge solo electrones dispersados ángulos pequeños, y que normalmente es anular, como en el caso anterior.

Cuando los electrones han pasado a través de la muestra aquellos que hayan interactuado con columnas más ligeras serán generalmente dispersados a ángulos pequeños y por tanto el detector los recogerá. Sin embargo, cuando los átomos sean más pesados, los electrones serán dispersados a ángulos mayores y la intensidad será menor [13]. Es decir, ahora el contraste en la imagen es a la inversa, los electrones dispersados por átomos ligeros aparecerán más claros y los dispersados por átomos ligeros más oscuros.

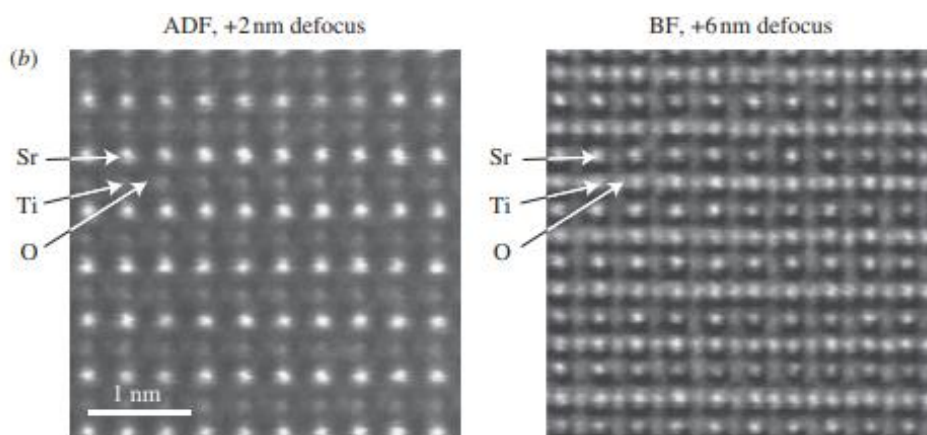


Figura 2: Imagen ADF (izquierda) y BF (derecha) del SrTiO_3 [15]

La principal ventaja de la imagen recogida con detectores anulares de campo claro (*annular bright field*, ABF) es que es capaz de generar suficiente contraste para átomos muy ligeros, algo que es más difícil para los detectores HAADF que no consiguen apenas contraste para elementos muy ligeros [14]. El ejemplo típico es el del oxígeno, que es muy difícil de distinguir en imagen HAADF y sin embargo es perfectamente resuelto mediante ABF. La detección simultánea de una imagen con ambos detectores se puede apreciar en la figura (2).

Los microscopios electrónicos actuales normalmente presentan detectores independientes ADF y BF, de manera que podemos generar imágenes simultáneas, lo que facilita la interpretación al complementarse entre ellas. La imagen (3) muestra un esquema de la configuración típica en un microscopio con ambos tipos de detectores.

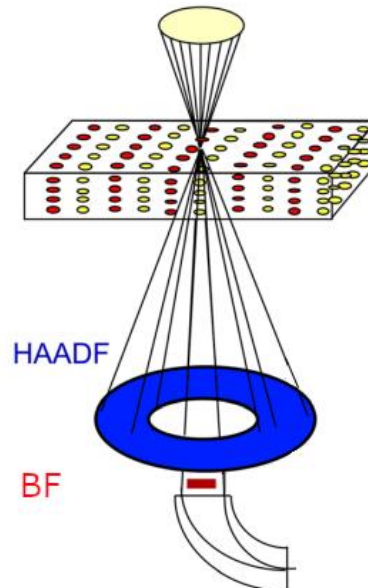


Figura 3: Esquema de un STEM con detector HAADF (izquierda) y con detector BF (derecha). Adaptado de Pennycook et al. [16]

3. CUANTIFICACIÓN QUÍMICA

Los microscopios electrónicos actuales, aparte de formar imágenes a escala atómica, permiten analizar simultáneamente la composición química de la muestra. Esto se consigue estudiando la distribución de la energía perdida por los electrones al atravesar el material, técnica conocida como espectroscopía de pérdida de energía de electrones o *electron energy-loss spectroscopy* (EELS). Mediante su uso asociado a un STEM podemos crear mapas espectrales con resolución atómica de los elementos químicos en la muestra. Con este método es posible cuantificar información con respecto a las propiedades químicas de los elementos de la muestra, como enlaces locales, estados de valencia, efectos de campo cristalino, etc [17].

Cuando los electrones incidentes atraviesan la muestra, pueden transferir parte de su energía a los átomos presentes, es decir, se produce dispersión inelástica. Por ello, se generan excitaciones de electrones de las capas más internas del núcleo de los átomos de la muestra. Esta pérdida de energía se puede cuantificar posteriormente con el espectrómetro.

La forma más sencilla de identificar los elementos químicos será, por tanto, utilizar los bordes de la energía de ionización, fruto de la promoción de electrones de las capas internas del átomo. La energía a la que se encuentran estos bordes es característica de cada elemento y por tanto nos permite identificarlos individualmente. Sin embargo, aquí no estamos considerando el efecto del enlace con los átomos cercanos a aquél cuyo borde estamos estudiando y que provocan un efecto llamado *chemical shift*. La existencia de enlaces entre los átomos de la muestra provoca que los electrones puedan moverse de un átomo a otro, reduciendo o aumentando la energía de enlace de los electrones internos y por tanto produciendo un desplazamiento del borde bajo estudio. No obstante, los bordes de ionización se encuentran separados por decenas de electrón-voltios (eV) mientras que el *chemical shift* sólo desplaza el borde unos pocos eV, por tanto, en la mayoría de los casos podemos obviar estas interacciones y estudiar los bordes como si correspondieran a átomos independientes.

3.1. Dispositivo experimental

En este apartado desarrollaremos brevemente el dispositivo experimental que se utiliza para medir las pérdidas energéticas de los electrones.

El componente principal de un espectrómetro de EELS es el prisma magnético, dispositivo que mediante un campo magnético utiliza la fuerza de Lorentz para curvar la trayectoria de los electrones, y los dispone en una línea vertical en función de la energía cinética que tuviesen. Una vez se tienen los electrones separados por energías existen dos formas principales de recoger esta información. La detección secuencial consiste en una rendija que recoge los electrones para una energía concreta, y variando la altura de esta vamos obteniendo las cuentas para distintas energías. La técnica más utilizada actualmente, la detección en paralelo, recoge todos los electrones a la vez y utilizando un detector sensible a la posición, como por ejemplo una cámara CCD, es capaz de contar para todas las energías simultáneamente. Por ello, este segundo método ahorra tiempo y reduce el daño que causan los electrones en la muestra.

Las detecciones se van acumulando en canales en función de su energía y mediante un conversor de señal (variará en función del tipo de detector) se transforman estas cuentas de electrones en impulsos eléctricos que ya pueden ser tratados por el ordenador. De esta manera, obtenemos un espectro con el número de electrones detectados en función de la energía que han perdido, es decir, la intensidad frente a la pérdida energética

3.2. Almacenamiento de los datos: *Spectrum Imaging*

Los datos que obtenemos del EELS se pueden almacenar de distintas formas, siendo uno de los métodos más utilizados es el de adquisición de imágenes espectrales o *Spectrum Imaging*. En un STEM la muestra es escaneada punto

por punto, por lo que podemos medir un un espectro para cada uno de ellos, y acumularlos en una matriz tridimensional. El *Spectrum Imaging* almacena estos datos de forma cúbica, de manera que las direcciones (x,y) corresponden con las coordenadas del punto (o píxel) mientras que la dirección z da cuenta de la energía perdida por los electrones [18]. En la imagen (4) se puede observar un esquema de cómo se almacenan los datos mediante *Spectrum Imaging*.

Más adelante veremos que la disposición de los datos de esta manera tiene varias ventajas, tanto para la eliminación del ruido como para la creación de mapas topográficos de los elementos.

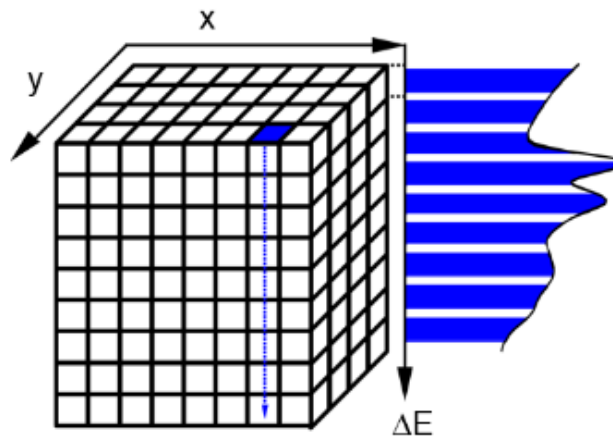


Figura 4: Cubo 3D de datos del *Spectrum Imaging*. Las direcciones (x,y) son las coordenadas del punto y el eje z representa la pérdida energética [18]

3.3. Método de integración

La forma de identificar los elementos, como ya hemos comentado, se basará en el análisis de sus respectivos bordes de ionización asociados. Para ello, se genera un espectro con número de electrones recogidos para cada energía y se trata de encontrar estos bordes.

Realizar un análisis teórico del espectro de forma sencilla requiere de una serie de suposiciones. Primero, deberemos considerar que los electrones sólo interactúan una vez antes de abandonar la muestra. Esta aproximación es muy buena si nos encontramos ante muestras suficientemente delgadas, requisito indispensable, por otro lado, para realizar microscopía de transmisión. Además, consideraremos en primera instancia que, en la región de interés, el único proceso que ocurre es la excitación inelástica de los electrones de las capas internas consideradas, sin que haya otros efectos que se solapen. La región abarcará aproximadamente desde los 200 eV, a partir de los cuáles las contribuciones de los plasmones son prácticamente nulas, hasta los 2000 eV pues para energías más altas la señal suele presentar mucho ruido [19].

Considerando que la muestra es lo suficientemente delgada la intensidad integrada de un borde de ionización asociada al elemento a se puede expresar de la siguiente forma:

$$I_a(\Delta) = I_0 N_a \sigma_a(\Delta) \quad (2)$$

Donde I_0 es la intensidad total transmitida, N_a es la densidad superficial de átomos de a , σ_a es la sección eficaz de interacción de a y Δ es el intervalo energético de integración. Las secciones eficaces se encuentran tabuladas y por tanto podemos obtener la densidad superficial de átomos de la muestra despejando de la ecuación (2). Además, también es posible calcular la fracción de átomos de un elemento a respecto a otro elemento b . Viene dada por:

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{I_a(\Delta_a) \sigma_a(\Delta_a)}{I_b(\Delta_b) \sigma_b(\Delta_b)} \quad (3)$$

El intervalo de integración lo podremos tomar igual para ambos elementos si los bordes tienen formas similares y no se encuentran muy espaciados energéticamente. Sin embargo, si están sustancialmente separados tomaremos más grande el intervalo del borde con energía mayor pues como ya comentamos según aumenta la energía el ruido también lo hace.

3.4. Métodos de eliminación de ruido.

Las fluctuaciones térmicas y mecánicas del dispositivo experimental generan una considerable cantidad de ruido en el espectro. Este ruido se puede reducir en gran medida utilizando alguna de las técnicas de la familia MSA (*Multivariate statistical analysis*), que permiten analizar grandes conjuntos de datos con variables tanto conocidas como desconocidas. Dentro de ellas la más ampliamente utilizada y en la que nos centraremos es el análisis de componentes principales o *principal component analysis* (PCA).

La técnica PCA es capaz de separar la señal en distintos componentes en función de su peso estadístico y por tanto nos permite eliminar contribuciones no deseadas. Los datos con menor peso estadístico, aquellos de menor varianza, serán los principales responsables del ruido y con este método seremos capaces de aislarlos para su posterior eliminación. Los datos almacenados en un *Spectrum Imaging* pueden representarse como una matriz de dos dimensiones, donde en las columnas vienen dadas las coordenadas espaciales (x,y) y en las filas la pérdida energética (E) . Esta matriz, que llamaremos $D_{(x,y),E}$ se puede descomponer teóricamente de la siguiente forma:

$$D_{(x,y),E} = S_{(x,y),n} L_{E,n}^T \quad (4)$$

Dónde $S_{(x,y),n}$ es llamada *score matrix* y $L_{E,n}$ *loading matrix* [20]. El superíndice T indica que $L_{E,n}$ se encuentra transpuesta. Cada fila de la *loading matrix* contiene un autoespectro, independiente del resto de filas. Las columnas de la

scoring matrix proporcionan la distribución espacial del autoespectro asociado de la *loading matrix*. Cada uno de los productos de un elemento de la *scoring matrix* con uno de la *loading matrix* se llama componente, existiendo un número n de ellos.

De forma práctica, la descomposición de $D_{(x,y),E}$ se puede realizar mediante *single value decomposition* (SVD) correspondiendo los valores singulares a la raíz cuadrada de los autovalores [21]. Cada uno de ellos está asociado a un componente, e indica su varianza, es decir, la cantidad información que contienen. De esta manera, podemos ordenar los componentes en función de su varianza, y eliminar aquellos que presenten menor peso estadístico (varianza) ya que son los responsables del ruido. Por tanto, nuestro espectro queda descrito por un menor número de variables, pero sin haber perdido información importante en el proceso.

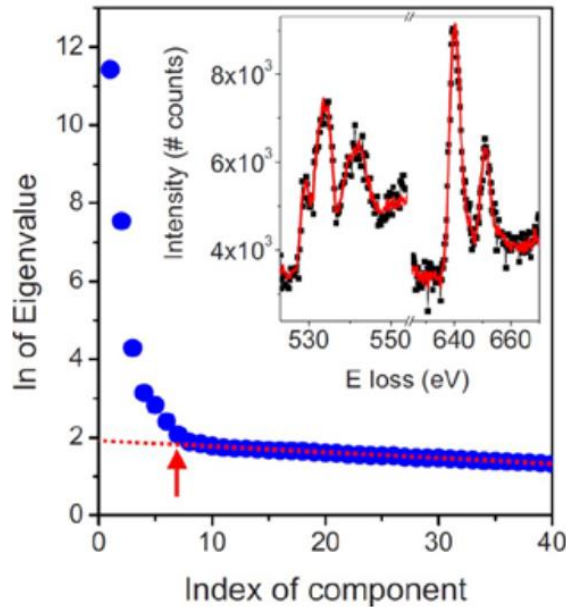


Figura 5: Ejemplo de eliminación de ruido mediante PCA. El eje y indica el peso estadístico de los componentes. En la imagen interior aparece un espectro sin tratar (puntos negros) y el mismo espectro tras aplicar PCA (líneas rojas) [22]

3.5. Modelización del *background*

Durante el desarrollo teórico hemos obviado el resto de las contribuciones que no correspondían a los bordes de ionización específicos que tratamos de identificar. Sin embargo, estos efectos provocan un fondo, o *background*, en el espectro, que deberemos modelizar para poder eliminarlo.

La forma del *background* se puede describir en la mayoría de los casos con una dependencia energética de la forma $I_{background}(E) = A E^{-r}$, donde E representa la energía, y A y r son parámetros constantes. A es una constante de escala y puede variar mucho, y r , el exponente de la pendiente, normalmente se encuentra en el rango 2-6 [23].

Normalmente, para encontrar estos parámetros se toma una región que se encuentre antes del borde y se realiza un ajuste, para luego extrapolar el modelo a la región de interés. Este ajuste se puede realizar de distintas maneras siendo uno de los métodos más utilizados el ajuste por mínimos cuadrados. Una vez se han obtenido los parámetros podemos eliminar el *background* y entonces seremos capaces de identificar y cuantificar correctamente los elementos.

4. APLICACIÓN A CASOS PRÁCTICOS

Actualmente, la espintrónica es uno de los campos emergentes en física para el desarrollo de nuevos materiales para el almacenamiento de datos [24]. En este punto se analizarán los resultados obtenidos de la caracterización estructural y composicional por STEM-EELS en dos ejemplos de muestras de diferente dimensionalidad, que tomaremos como ejemplo demostrativo, aplicables al desarrollo de la investigación en espintrónica. La primera, se trata de una película delgada (*thin film*) compuesta por una heteroestructura de Pt, Co, grafeno y Ta. El segundo ejemplo corresponde a un nanohilo de CuBi.

El tratamiento de los datos se realizó empleando el programa *Digital Micrograph* (desarrollado por la compañía GATAN Inc., EE. UU.), que permite extraer la información de la espectroscopía EELS y llevar a cabo una cuantificación química. Los datos se obtienen en forma de *Spectrum Imaging*, y posteriormente se les aplica un ajuste MSA para reducir el ruido. A continuación, mediante el método de integración, y, ayudados por modelos teóricos de sección eficaz y fondo integrados en el programa, se localizan los elementos existentes. Tras esto el programa analiza la contribución de los elementos al espectro de cada uno de los píxeles, obteniéndose así la distribución espacial de los elementos. Esta cuantificación química, será unidimensional si los datos se obtuvieron de un barrido lineal (*linescan*) y bidimensional si fue a partir de un escáner de área.

4.1. Heteroestructura de Pt/Co/grafeno/Ta.

La primera muestra que analizaremos comprende una heteroestructura con capas de Pt, Co, grafeno y Ta, crecida sobre un sustrato de SrTiO₃ en un sistema de ultra alto vacío con temperatura y presión controlada. Estas medidas se obtuvieron en un microscopio STEM JEOL ARM200cF equipado con un detector EELS Quantum de Gatan Inc. en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica (CNME) de la Universidad Complutense de Madrid. El voltaje de aceleración empleado fue de 200 kV.

En la figura (6a) se muestra una imagen de HAADF de esta heteroestructura sobre la que se ha tomado un espectro bidimensional de EELS. Como describe la figura (6b), se ha representado el mapa para diferenciar las distintas regiones, con un falso color de la señal integrada extraída de EELS en los

bordes O K (rojo), Ta $M_{4,5}$ (azul), Pt $M_{4,5}$ (amarillo) y Co $L_{2,3}$ (verde). Según el resultado, la película consta de una primera región Ta oxidado, debido a la migración de oxígeno procedente del sustrato; seguido de una región de 15 nm de Pt. Dado que el Pt es el elemento más pesado, este área se corresponde con la zona más brillante en la imagen HAADF tomada simultáneamente. Sobre el Pt se encuentra una capa de aproximadamente 5 nm de Co de carbono, tras la que se encuentra una interfase de tántalo de 10-15 nm seguida por una pequeña interfase de cobalto puro, con aproximadamente 5 nm de tamaño. Toda la heteroestructura se cubre con una capa de Ta para pasivar el oxígeno al exponer la muestra al aire. Por ello, se observa en la parte superior de la lámina delgada, unos 5 nm de Ta oxidado, seguidos de 10 nm de Ta sin oxidar. A pesar de que la presión a la que se realizan estas medidas en el microscopio está en torno a 10^{-6} - 10^{-5} Pa, al extraer la señal de C, es común encontrarse con un contraste relativamente homogéneo por contaminación superficial en la muestra. Es por ello por lo que la señal resultante del análisis del borde C K, correspondiente a la capa de grafeno entre el Co y el Ta, no se ha representado en esta figura.

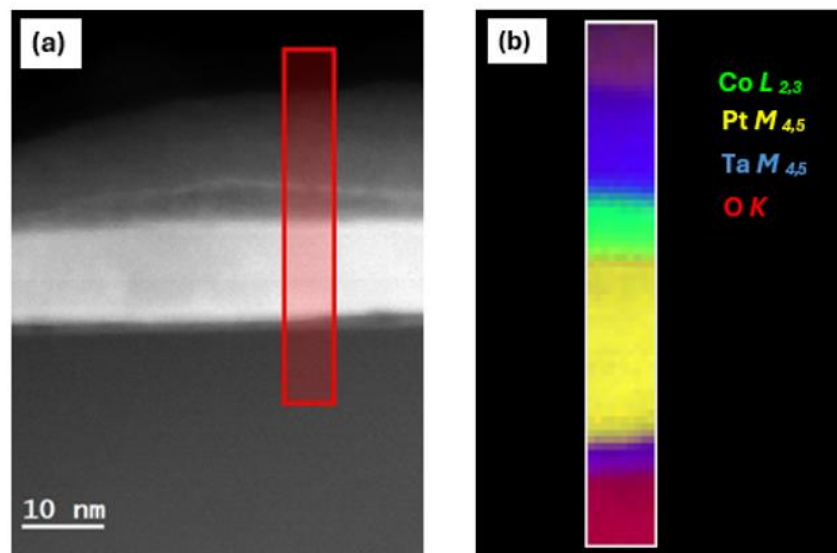


Figura 6: (a) Imagen HAADF de la película delgada, en sección transversal, marcando el rectángulo rojo la región de análisis. (b) Mapa con la distribución composicional extraída a partir de los bordes de pérdida de energía (EELS). El código de colores corresponde con las señales de Co (verde), Pt (amarillo), Ta (azul) y O (rojo).

Este tipo de mapas proporciona una información extra, pues, como se ha mencionado previamente, se pueden apreciar partes moradas que corresponderían con la presencia simultánea de Ta y O, formando óxido de Ta.

4.2. Nanohilo de CuBi

La segunda muestra que se ha medido corresponde a una nanohilo de Cu metálico de 50 nm de diámetro, dopado con un 6% nominal de Bi. Las medidas se obtuvieron de nuevo en el microscopio JEOL ARM200cF del CNME.

Primero se realizó un escáner lineal, con el objetivo de obtener la distribución normalizada de los elementos en función de la posición. En la figura (6a) se muestra una imagen HAADF del nanohilo con una línea roja que indica la zona en la que se obtuvo en espectro EELS. Utilizando el programa *Origin* se normalizaron y representaron las señales asociadas con las intensidades integradas normalizadas de los bordes Cu $L_{2,3}$ (rojo), O K (azul) y Bi $M_{4,5}$ (verde), tal y como muestra la figura (6b).

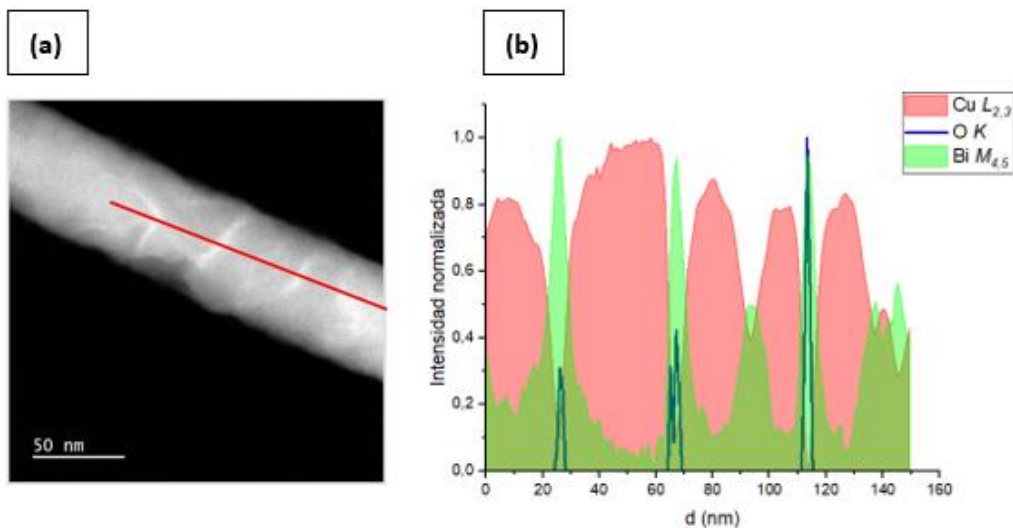


Figura 6: (a) Imagen HAADF del nanohilo de CuBi denotando la línea roja la región de análisis (izquierda). (b) espectro EELS normalizado de las intensidades en función de la distancia, correspondiendo el origen con la parte más a la izquierda de la línea roja.

Estos nanohilos fueron morfológicamente sintetizados para tener una estructura policristalina y, a partir de la imagen de HAADF (figura 6a), se pueden identificar zonas más brillantes a lo largo del hilo, correspondientes a las fronteras entre granos cristalinos. Se comprueba que las dos partes de la figura 6 son compatibles y complementarias, correlacionándose en que el Bi es un elemento muy pesado, y da lugar a un contraste Z mayor en la imagen HAADF. Esas zonas brillantes son precisamente los puntos en los que el espectro de EELS tiene una señal alta de Bi. En el espectro se puede ver que la señal de Cu y Bi es homogénea en todos los granos, con tamaños entre 20 y 40 nm, presentando una aleación de ambos elementos consistente. En las fronteras de estos granos se detectan zonas ricas en Bi de entre 5 a 10 nanómetros, aproximadamente. También se aprecia que la señal de oxígeno aparece únicamente en estas fronteras de grano de bismuto por lo que se concluye que se encuentra parcialmente oxidado. Por último, comentamos que la distribución del oxígeno no aparece de forma suave, teniendo picos discretos, probablemente debido a que se encuentra en muy poca cantidad y la

sensibilidad el instrumento no ha sido capaz de detectarlo en los puntos de muy baja concentración.

A continuación, utilizando un escáner de área se consiguió un mapa bidimensional con la distribución de los elementos en el nanohilo. En la figura (7a) aparece una imagen HAADF con la zona donde se realizó el análisis EELS. En la figura (7b) se muestra el nanohilo con falso color según la cuantificación química de los bordes de Cu $L_{2,3}$ (rojo) y Bi $M_{4,5}$ (verde) obtenida utilizando *Digital Micrograph*.

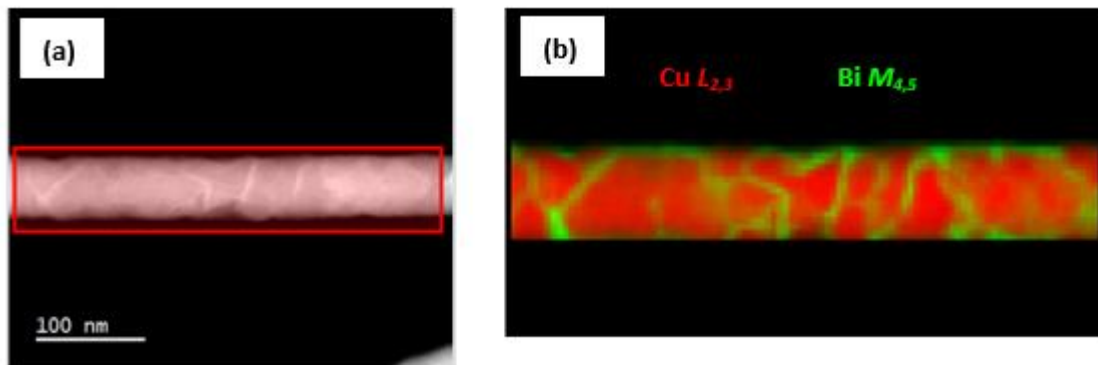


Figura 7: (a) Imagen HAADF del nanohilo de CuBi denotando el área roja la región de análisis. (b) Mapa obtenido tras extraer la intensidad bajo los bordes de EELS de Cu $L_{2,3}$ (rojo) y Bi $M_{4,5}$ (verde)

De nuevo, se aprecia la distribución comentada anteriormente con fronteras de grano ricas en bismuto distribuidas a lo largo del nanohilo compuesto por aleación de Cu y Bi.

A partir de este mapa de EELS, y según lo descrito con anterioridad en la sección 2.2, se puede cuantificar el porcentaje (atómico) de Bi que presenta cada región. Para ello, se representó en un histograma el valor para el porcentaje de Bi de cada uno de los píxeles del mapa. Posteriormente, se realizó un ajuste gaussiano para extraer cada una de las contribuciones. El resultado se muestra en la figura (8) donde se observa que existen dos distribuciones gaussianas claras.

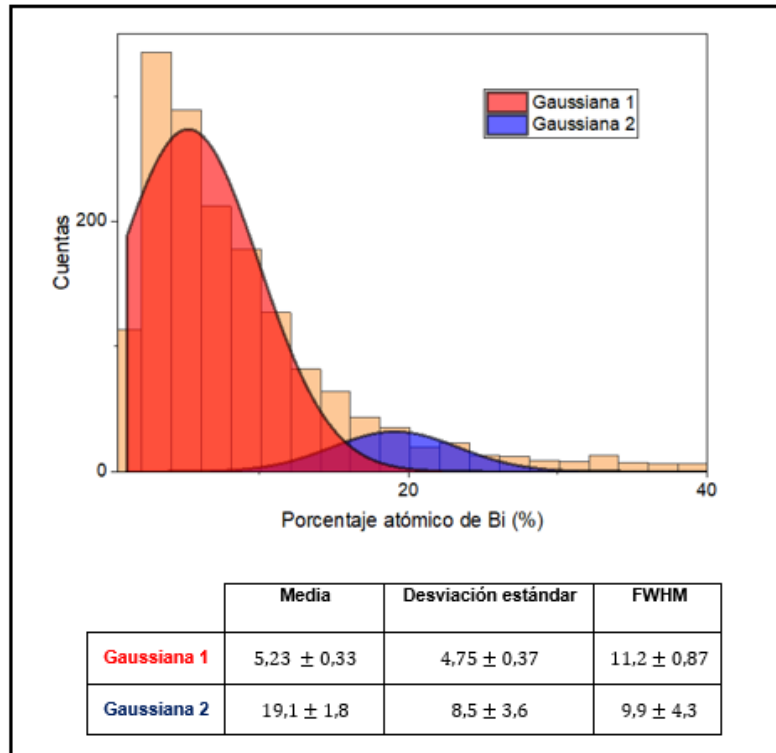


Figura 8: Histograma del porcentaje atómico de bismuto, junto con las dos distribuciones gaussianas obtenidas. Los valores de ambos ajustes aparecen en la tabla inferior al histograma.

En la figura 9 se muestra el mismo mapa que contiene los porcentajes atómicos de Bi con el contraste ajustado manualmente al valor de cada contribución obtenida con el ajuste gaussiano. Se puede afirmar que las regiones que se encuentran entorno al 5%, asociadas con el ajuste a la curva Gaussiana 1 (en rojo), corresponden al dopaje de Bi que se encuentra en los granos del nanohilo, mientras que las regiones entorno ricas, de media, en un 20% de Bi atómico (Gaussiana 2, en azul), corresponderían con las fronteras de grano y al óxido de Bi superficial.



Figura 9: Mapa del porcentaje atómico de bismuto a lo largo de nuestro nanohilo. Las escalas de contraste se han ajustado manualmente o entre 0-10 % y 15-25% de Bi atómico para mostrar de manera independiente en contraste asociado con el interior de los granos y con las fronteras de grano.

5. CONCLUSIÓN

El campo de la microscopía electrónica ha experimentado un enorme desarrollo en los últimos años, alcanzándose actualmente resoluciones atómicas. Esto hace posible su aplicación para el estudio de los nanomateriales al nivel más fundamental. Concretamente el STEM se convierte en una de las técnicas más indicadas para perseguir este objetivo, pues permite la obtención simultánea de imágenes con contraste sensible al número atómico mediante distintos detectores como HAADF y BF, así como la identificación de la composición química de elementos mediante EELS con alta resolución en el espacio real.

La cuantificación química de los elementos se realiza mediante la identificación de los bordes de ionización en el espectro EELS, y requiere de una caracterización rigurosa del fondo, o *background*, y las secciones eficaces de interacción. Además, es importante contar con métodos que permitan reducir el ruido del espectro, siendo las técnicas MSA muy adecuadas para este fin.

Por último, se ha aplicado todo el marco teórico al estudio de dos tipos de nanomateriales: una heteroestructura bidimensional y un nanohilo. Se ha conseguido determinar, no sólo los elementos presentes, sino también su distribución espacial en las muestras. Esto permite identificar zonas oxidadas, así como la localización de las distintas interfases, algo imprescindible en el estudio de materiales.

En resumen, podemos decir que la microscopía electrónica de transmisión y la técnica EELS se han convertido en herramientas imprescindibles en el estudio de los sólidos y además, permiten observar de primera mano los procesos físicos que suceden al nivel más fundamental. El perfeccionamiento de estas técnicas con el fin de ampliar su aplicabilidad y resolución es por tanto indispensable en el estudio de los nuevos materiales.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. M. Freundlich, 'Origin of the Electron Microscope', *Science, New Series*, vol. 142, no. 3589, pp. 185–188, 1963.
- [2] S. Bradbury, David. C. Joy, and Brian. J. Ford, 'Electron microscope', *Britannica*.
- [3] L. Lambert and T. Mulvey, 'Ernst Ruska (1906–1988), Designer Extraordinaire of the Electron Microscope: A Memoir', *Advances in Imaging and Electron Physics*, vol. 95, pp. 2–62, 1996.
- [4] M. von Ardenne, 'Das Elektronen-Rastermikroskop', *Zeitschrift für Physik, Volume 109, Issue 9-10*, pp. 553-572, vol. 109, Sep. 1938.
- [5] M. von Ardenne, *Elektronen-Übermikroskopie: Physik Technik Ergebnisse*. Springer, 1940.
- [6] R. Feynman, 'There is Plenty Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics', Dec. 1959.
- [7] O. L. Krivanek, N. Dellby, and A. R. Lupini, 'Towards sub-Å electron beams', 1999.
- [8] B. D. Williams and C. Barry Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, 2nd ed. Springer, 2009.
- [9] O. Scherzer, 'Über einige Fehler von Elektronenlinsen', *Zeitschrift für Physik*, vol. 101, pp. 593–603, Sep. 1936.
- [10] H. Rose, 'Aberration correction in electron microscopy', *International Journal of Materials Research*, vol. 97, pp. 885–889, Jul. 2006.
- [11] S. J. Pennycook, M. Varela, M. F. Chisholm, A. Y. Borisevich, A. R. Lupini, K. van Benthem, M. P. Oxley, W. Luo, J. M. McBride, S. J. Rosenthal, S. H. Oh, and D. L. Sales, S. I. Molina, K. Sohlberg and S. T. Pantelides, 'Scanning transmission electron microscopy of nanostructures'.
- [12] K. Sohlberg, T. J. Pennycook, W. Zhou, and S. J. Pennycook, 'Insights into the physical chemistry of materials from advances in HAADF-STEM', *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 6, pp. 3982–4006, 2015, doi: 10.1039/C4CP04232H.
- [13] S. D. Findlay *et al.*, 'Annular Bright-Field Scanning Transmission Electron Microscopy: Direct and Robust Atomic-Resolution Imaging of Light Elements in Crystalline Materials', *Micros. Today*, vol. 25, no. 6, pp. 36–41, Nov. 2017, doi: 10.1017/S1551929517001006.
- [14] S. D. Findlay, Y. Kohno, L. A. Cardamone, N. Shibata, and Y. Ikuhara, 'Enhanced light element imaging in atomic resolution scanning transmission electron microscopy', *Ultramicroscopy*, vol. 136, pp. 31–41, 2014.
- [15] S. J. Pennycook *et al.*, 'Aberration-corrected scanning transmission electron microscopy: from atomic imaging and analysis to solving energy problems', *Phil. Trans. R. Soc. A.*, vol. 367, no. 1903, pp. 3709–3733, Sep. 2009, doi: 10.1098/rsta.2009.0112.
- [16] Pennycook *et al.*, 'Material structure, properties, and dynamics through scanning transmission electron microscopy', *Journal of Analytical Science and Technology*, 2018.
- [17] S. J. Pennycook and P. D. Nellist, *Scanning Transmission Electron Microscopy: Imaging and Analysis*. New York: Springer, 2011.
- [18] Gatan Corporate, 'Spectrum Imaging', EELS.info. [Online]. Available: <https://eels.info/about/techniques/spectrum-imaging>

- [19] R. D. Leapman, P. Rez, and D. F. Mayers, '*K*, *L*, and *M* shell generalized oscillator strengths and ionization cross sections for fast electron collisions', *The Journal of Chemical Physics*, vol. 72, no. 2, pp. 1232–1243, Jan. 1980, doi: 10.1063/1.439184.
- [20] M. Bosman, M. Watanabe, D. T. L. Alexander, and V. J. Keast, 'Mapping chemical and bonding information using multivariate analysis of electron energy-loss spectrum images', *Ultramicroscopy*, vol. 106, no. 11–12, pp. 1024–1032, Oct. 2006, doi: 10.1016/j.ultramic.2006.04.016.
- [21] E. R. Malinowski, *Factor Analysis in Chemistry*, 3rd ed. Wiley, 2002.
- [22] M. Varela *et al.*, 'Atomic-resolution imaging of oxidation states in manganites', *Physical Review Letters*, vol. 78, pp. 1–14, 2009.
- [23] R. F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, 3rd ed. Boston, MA: Springer US, 2011. doi: 10.1007/978-1-4419-9583-4.
- [24] A. Hirohata *et al.*, 'Review on spintronics: Principles and device applications', *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 509, p. 166711, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.jmmm.2020.166711.