



La cristalografía con electrones

J. Arenas Alatorre y Gonzalo González

El ser humano siempre ha estado fascinado por aquello que no puede ver, pero que intuye que existe, ya sea porque se trate de objetos muy lejanos, como las estrellas, o porque sean objetos sumamente pequeños, como los átomos. La búsqueda de esos objetos da origen a la fabricación de telescopios y microscopios. Es curioso notar que la escala de tamaño propia de la cristalografía es 10^{-9} m, que es tan lejana como la de las galaxias cercanas 10^9 m (véase <http://htwins.net/scale2/>), sin embargo el mundo de los átomos y su manera de organizarse nos parece más “cercano”.

Entre los microscopios más modernos que ha creado el hombre, encontramos los llamados microscopios electrónicos; gracias a la información que estos aparatos nos proporcionan, podemos entender mejor el mundo físico en que vivimos. Nuestra comprensión del universo físico se basa en una visión multi-escala de los diferentes niveles de organización de la materia. Se pasa de un simple átomo a un arreglo periódico de éstos para formar cristales, y después a un grupo de cristales

para formar un policristal. El comportamiento del policristal no se resume a la simple “suma” de efectos de cada uno de sus elementos, sino que es producto de la convolución (así se describen estas funciones matemáticamente), que toma en cuenta las interacciones con átomos vecinos, la orientación cristalográfica de cada cristal y, por último, la forma en que las propiedades de interés varían con la orientación del cristal (descrita por un tensor).

Uno de los objetivos principales de la cristalografía es describir cómo la materia está organizada a nivel atómico y ésta no ha sido una empresa sencilla; de hecho, durante mucho tiempo se consideró como un objetivo imposible. La resolución de un dispositivo óptico, descrita por Rayleigh, que habla de la mínima “distancia” distinguible con un aparato que use luz como fuente de iluminación, está dada por la siguiente expresión:

$$\delta = \frac{0.61\lambda}{\mu \sin \beta}$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación y $\mu \sin \beta$ son parámetros del microscopio, cuyo valor es cercano a la unidad, con lo cual la mínima distancia distinguible con un



Louis de Broglie.

microscopio óptico es cercana a $\lambda/2$, lo cual daría un valor alrededor de 300 nm como límite teórico de los microscopios ópticos; este valor está muy lejos del necesario para poder “ver” la distancia entre dos átomos en un sólido típico, que es de alrededor de 0.15 nm.

Debido a lo anterior, estaba claro que no podríamos “ver” el arreglo atómico con un microscopio óptico y que era necesaria una revolución conceptual muy importante para poder imaginar otro tipo de microscopio para tal fin. Tal revolución ocurrió en 1924, cuando en su tesis doctoral, el físico francés Louis de Broglie postuló que los electrones, que en muchos aspectos tenían propiedades de partículas, también podían tener propiedades ondulatorias dadas por la ya célebre expresión:

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

en la que se relacionan la longitud de onda de los electrones λ , la constante de Planck h y el momento lineal del electrón p .

Por ser partículas cargadas negativamente, los electrones se pueden acelerar mediante una diferencia de potencial y por lo tanto se puede cambiar su momento lineal; además, mediante lentes electromagnéticas se puede cambiar su trayectoria.

Esta idea abrió la puerta para que los electrones fueran usados como “luz” y se construyeran los primeros microscopios electrónicos unos años más tarde. El primer microscopio electrónico fue pensado y construido por Ruska y Knoll en 1932 y la comercialización de estos instrumentos se realizó a partir de 1936.

Además de su esperada capacidad de resolución, que nos permite “ver columnas atómicas”, los microscopios electrónicos actuales permiten realizar análisis de composición química de zonas nanométricas. También es posible generar, mediante técnicas de reconstrucción y apilamiento de fotos, imágenes 3D de la muestra, así como determinar patrones de difracción a nivel muy local, necesarios para la determinación estructural de las zonas de interés.

La difracción, vista como una técnica de análisis, tiene limitaciones ligadas con su principio y que son sumamente importantes para comprender sus alcances, una de ellas es el llamado problema de la determinación de las fases de las ondas difractadas, que se discute a continuación.

Principio físico y problema de las fases en cristalografía

Para entender el principio físico del problema de las fases en cristalografía, en el caso de la difracción de electrones, es necesario conceptualizarlo como un fenómeno de interferencia constructiva y destructiva de un haz de electrones (simulado por un frente de onda), que interacciona con un arreglo periódico de átomos. Al llegar el frente de onda a cada uno de los átomos, ubicado en una posición r_i , una onda esférica se emitirá a un tiempo t_i . El detector idealmente tiene como misión capturar las ondas provenientes de cada uno de los centros dispersores o átomos, es decir, para cada onda difractada, conocer la pareja (t_i, r_i) . El problema radica en que no existe detector alguno capaz de identificar individualmente el tiempo t_i en que fue emitida la onda ni la posición exacta r_i de cada centro dispersor. Además, la energía de una sola onda no es suficientemente grande para ser identificada. Así, es técnicamente imposible acceder a la información del componente temporal y espacial de la fase de la onda difractada, en lugar de ello conocemos únicamente su amplitud. Esto se conoce como el problema de las fases en cristalografía y es aplicable a todo tipo de difracción (RX, electrones y neutrones).

Patrones de difracción

De manera conceptual, podríamos decir que el patrón de difracción de un arreglo periódico de átomos, asimilado a un cristal, es un arreglo periódico de puntos, cuya simetría está relacionada con la simetría del cristal. La distancia entre puntos es inversamente proporcional a la distancia interplanar (hkl) del plano referido (figura 1).

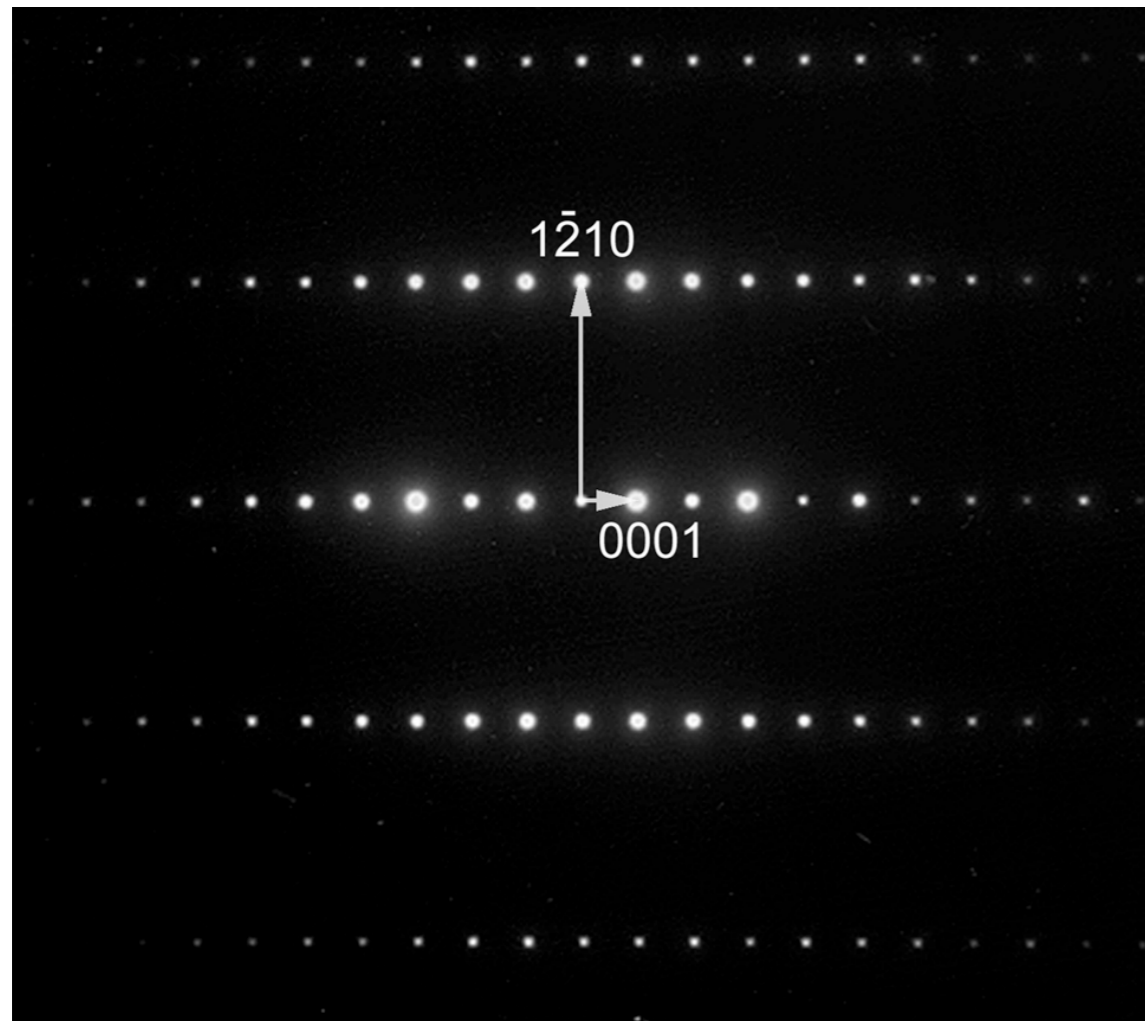
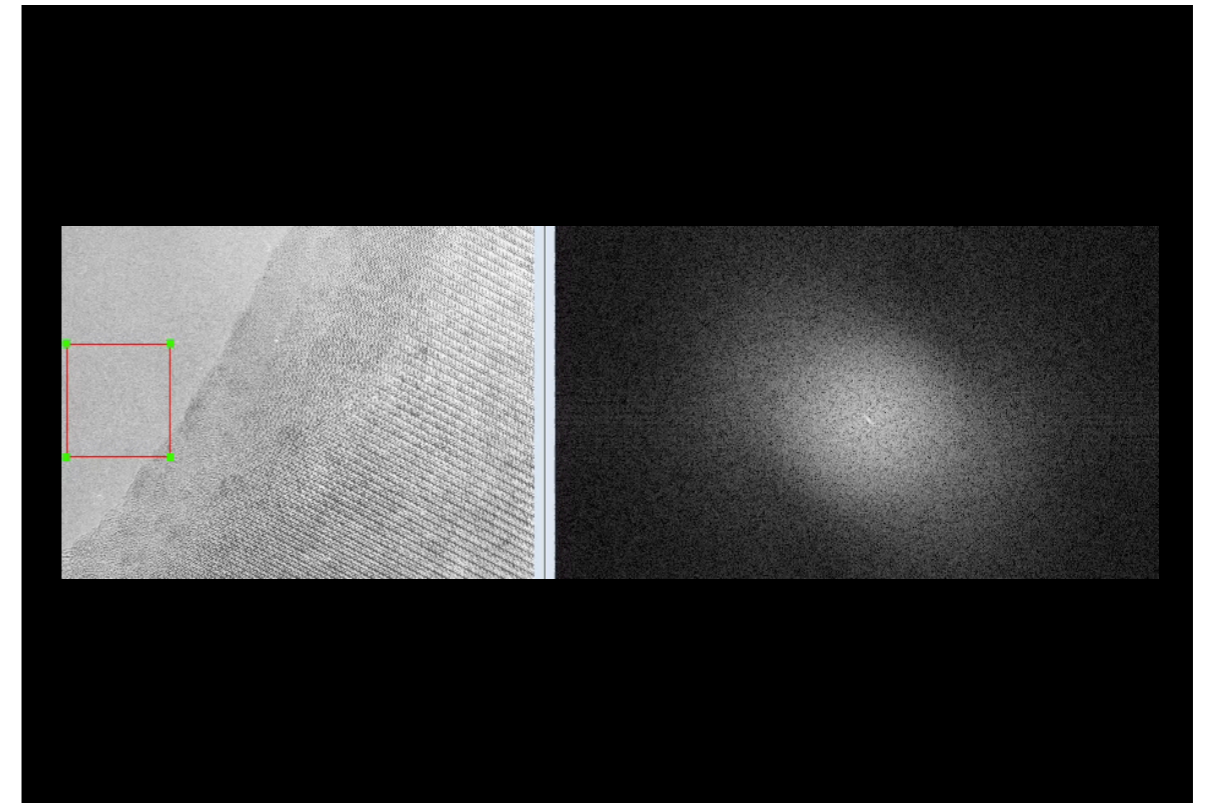


Figura 1. Patrón de difracción de electrones de una fase hexagonal.

Para cada orientación respectiva del cristal, corresponde un patrón de difracción, que con su simetría nos da información sobre la orientación del cristal en el espacio real. Podemos imaginar mejor esto a través de la siguiente animación.



Por otro lado, desde el punto de vista matemático, un patrón de difracción se asimila a la transformada de Fourier del espacio real en la zona analizada, excepto que la transformada de Fourier sí contendría la información de las fases, mientras que el patrón de difracción sólo contiene la amplitud de la onda difractada. Es posible construir un patrón de difracción a partir de una transformada de Fourier de una imagen, y de esa forma visualizar los cambios de orientación cristalográfica en un policristal.

Herramientas para interpretar patrones de difracción

Para conocer la fase cristalina del material que se está analizando a través de su patrón de difracción, debemos realizar su indexación, que consiste en etiquetar cada una de las reflexiones observadas en el patrón de difracción (puntos observados en el patrón de difracción, véase figura 1), con la familia de planos cristalinos que representa y cuya identificación se realiza a través de sus índices de Miller correspondientes (hkl) o Miller-Bravais (hkil) en el caso de cristales hexagonales. El análisis “tradicional” de un patrón de difracción monocristalino consiste en recopilar toda la información posible sobre el material, por ejemplo si se tiene un microscopio electrónico de transmisión (TEM, por las siglas en inglés de *transmission electron microscopy*) con espectrómetro de energía (EDS, por las siglas en inglés de *energy dispersive spectroscopy*), se identifican los elementos presentes (recordemos que EDS no identifica elementos con número atómico $Z < 5$) y se recopilan todas la tarjetas de difracción de polvos (PDF, *powder diffraction file*) con las posibles fases cristalinas y combinaciones entre los elementos identificados, lo cual puede dar como resultado un número muy grande de posibilidades de fases presentes en la muestra bajo estudio, lo que en muchas ocasiones hace tediosa la identificación de fases, ya que para el caso de patrones de difracción monocristalinos, además de que deben coincidir las

En la segunda animación podemos ver la transformada de Fourier específica de una pequeña región de la muestra, la misma que dio origen a la figura 1. Así nos damos cuenta de la reciprocidad de las distancias del espacio de Fourier, en donde las distancias grandes en espacio directo corresponden a distancias pequeñas en el espacio de Fourier, por esta razón también se habla del espacio “recíproco” para referirse al espacio de Fourier. Es importante señalar que se puede entender cualitativamente la transformada de Fourier como un “monitor” de periodicidad del espacio directo y si en éste no existiera periodicidad, no se vería aparecer ningún patrón de puntos. Por esta razón “navegar en el espacio recíproco” es la mejor manera de conocer la simetría de los cristales.

distancias interplanares d_{hkl} de la tarjeta PDF en cuestión, debe considerarse que el ángulo entre los planos correspondientes sea realmente el correcto y, finalmente, se debe comprobar que el producto entre los valores de la dirección calculada $[uvw]$ y cada uno de los planos cristalinos identificados (h_ik_ili) sea igual a cero ($[uvw] \cdot (h_ik_ili) = 0$).

Al tomar en consideración lo anterior, se aclara que con frecuencia es necesario invertir un largo periodo para realizar la correcta indexación de un patrón de difracción; por fortuna, a principios de los años noventa apareció software comercial que facilita la indexación de un patrón de difracción, sobre todo cuando el material en estudio no es cúbico y cuando se desconocen las fases cristalinas presentes. Sin duda su introducción también fue importante para facilitar el proceso de la enseñanza de la cristalografía, en particular de la difracción electrónica. Algunos de estos softwares como el simulatEM,¹ el ProcessDiffraction,^{2,3} el QSTEM⁴ y el Vesta⁵ son de acceso libre, otros softwares comerciales son el Materials Studio, el Crisp y el Carine, ente otros. Algunos de estos softwares además de ayudar a indexar un patrón de difracción, pueden importar y crear una estructura a partir de un proceso de búsqueda previo, así como reproducir imágenes obtenidas por microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés) o por campo oscuro con detector anular a gran ángulo en alta resolución (HR-HAADF). En la figura 2 se muestra el procesamiento digital para obtener la información cristalina con electrones de una nanopartícula de plata, con ayuda del programa SimulatEM.

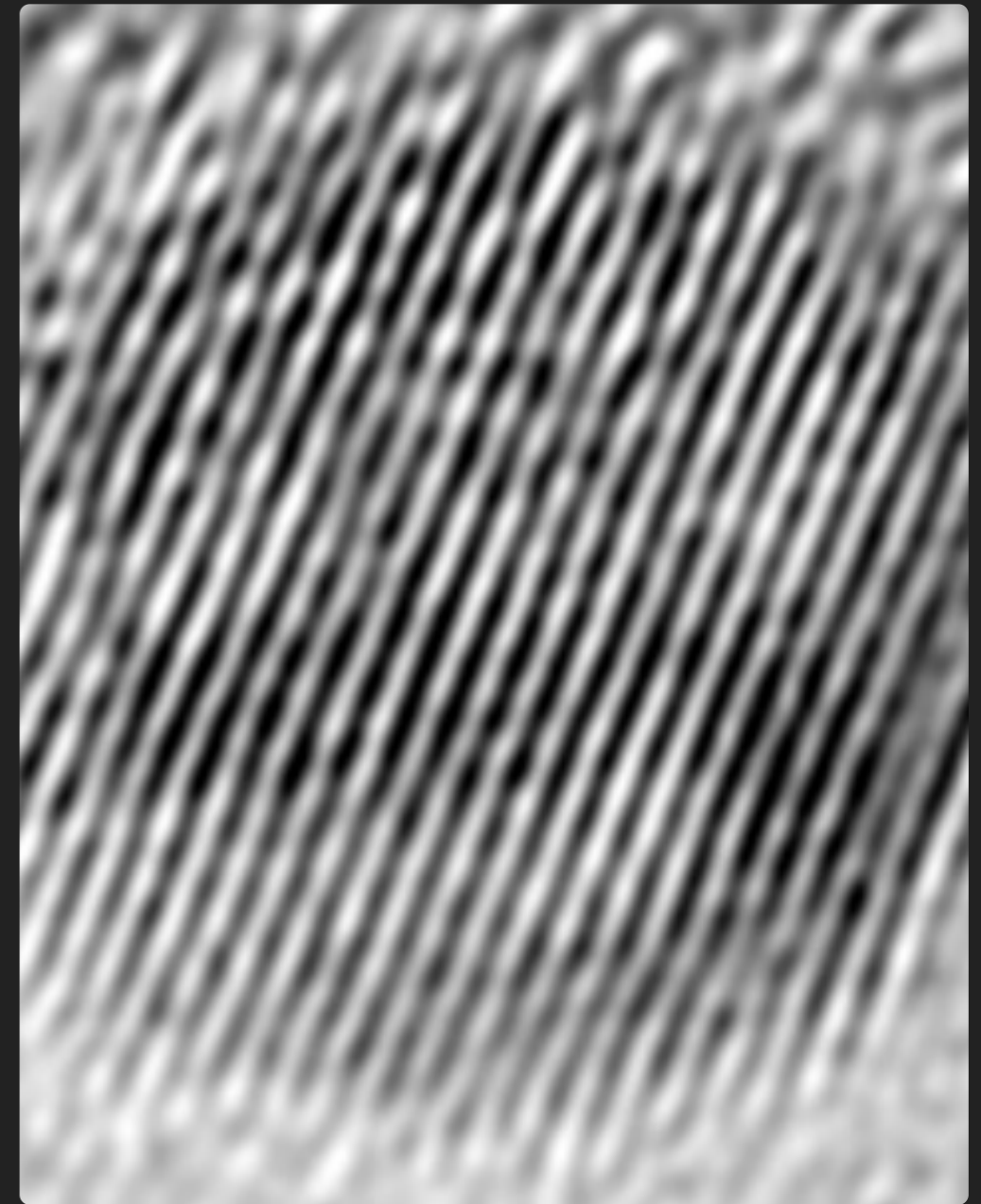


Figura 2.- Procesamiento digital para obtener la información cristalina con ayuda del programa simulatEM, a) Imagen experimental obtenida por HRTEM, b) Simulación molecular de la nanopartícula, c) Imagen teórica de HRTEM del cristal, y d) Patrón de difracción de electrones.

En la figura 3 se muestra un cuadro con las capacidades de análisis del programa Crisp, que facilita la medición de distancias interplanares entre las reflexiones del patrón de difracción y los ángulos entre ellos, el ejemplo corresponde a una película delgada de Au.

Futuro de la microscopía electrónica

Como ya se mencionó, el desarrollo de las técnicas de microscopía electrónica a través de la historia es paralelo al progreso de la ciencia y la tecnología. Su contribución al conocimiento de los detalles de la materia orgánica e inorgánica ha llevado no sólo a lograr avances en las ciencias biológicas y fisicoquímicas sino que ha encontrado aplicación en diversas ramas del quehacer humano y ha permitido el avance de la ciencia pura.

La microscopía electrónica dada a conocer por Knoll y Ruska en la década de 1930, permitió no sólo alcanzar el nivel de resolución espacial que muchos investigadores de diversas disciplinas demandaban, sino que fundó una rama de investigación que, a pesar de ser relativamente joven, ha avanzado de una manera vertiginosa en la ciencia contemporánea, hasta alcanzar hoy una resolución espacial en equipos de transmisión de emisión de campo de hasta 0.05 nm, una resolución inimaginable cuando se dio a conocer el primer microscopio electrónico, cuya resolución era de 50 nm.

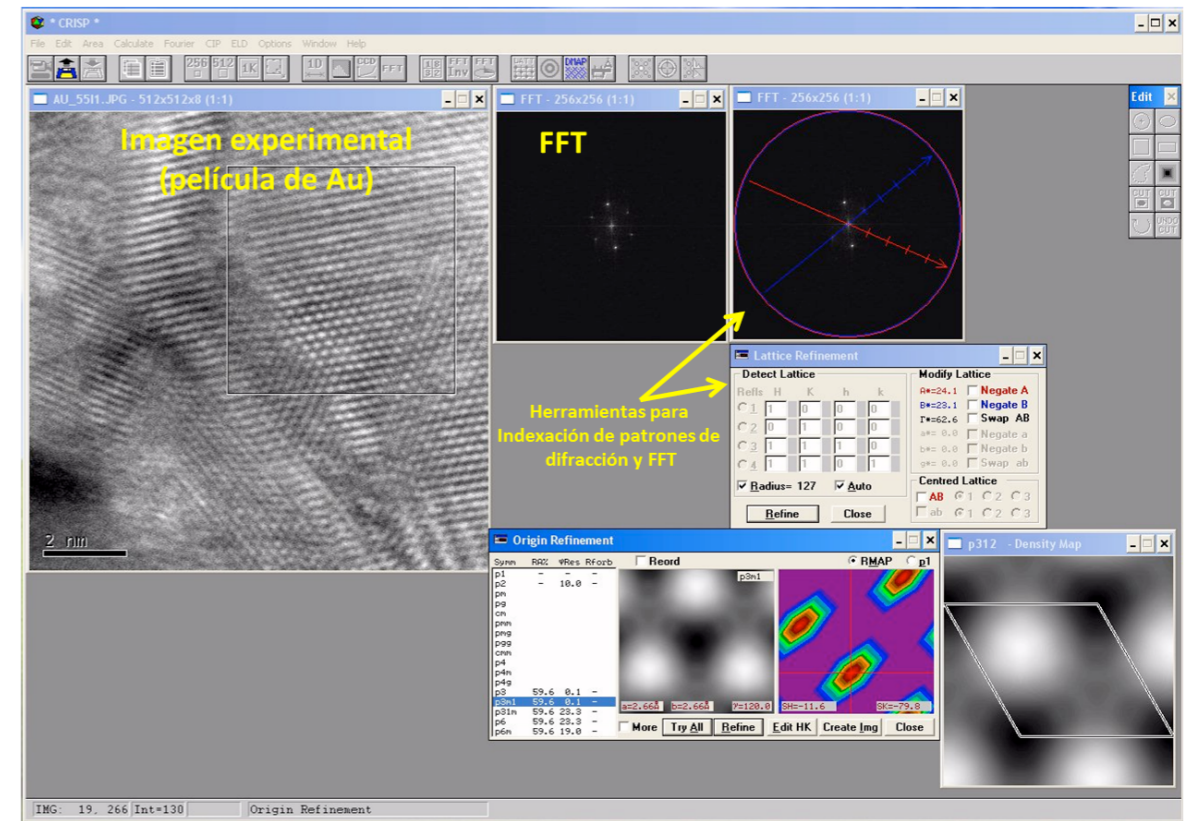


Figura 3.- Representación del programa Crisp que facilita la indexación de la transformada de Fourier y un patrón de difracción obtenido con electrones.

La microscopía electrónica se ha convertido en una fuente inagotable de información y desarrollo, no sólo por la resolución alcanzada sino también por las capacidades analíticas de las técnicas asociadas a un microscopio electrónico moderno, como la espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS), la espectroscopía por dispersión de longitud de onda (WDS, por las siglas en inglés de *wavelength dispersive spectroscopy*) y la espectroscopía por pérdida de energía de electrones (EELS, por las siglas en inglés de *electron energy loss spectroscopy*) entre otras.

En el transcurso de los últimos años, la microscopía electrónica de barrido (SEM, siglas de *scanning electron microscopy*) y de transmisión (TEM) se han convertido en técnicas muy poderosas para el análisis de materiales cristalinos, con capacidad de identificación de fases cristalinas hasta la escala de nanómetros. En un SEM, cuya resolución actual en tecnologías de emisión de campo llega a 0.5 nm, se puede acoplar la modalidad de difracción de electrones por retrodispersión (EBSD, siglas de *electron backscatter diffraction*) que facilita el análisis textural de muestras metálicas y cerámicas. Por su parte, la microscopía electrónica de transmisión ofrece alcances únicos en sus diferentes modos de operación, tales como TEM convencional, microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, del inglés *high resolution transmission electron microscopy*), microscopía electrónica de barrido por transmisión (STEM, del inglés *scanning electron transmission electron microscopy*), difracción electrónica y más recientemente campo oscuro anular a alto ángulo o contraste-Z (HAADF, del inglés *high angle annular dark field*). Estos modos de operación nos proporcionan información del tamaño, morfología, estructura cristalina de los materiales y homogeneidad de la composición química de la muestra, hasta una escala del orden de 0.05 nm. Cabe destacar esta última técnica, que se vislumbra como el futuro de la microscopía electrónica de transmisión, ya que con su modalidad de alta resolución (HR-HAADF) actualmente se realizan cálculos cuantitativos con ayuda de software especializado como el STEM-CELL,⁶ que en un gran número de

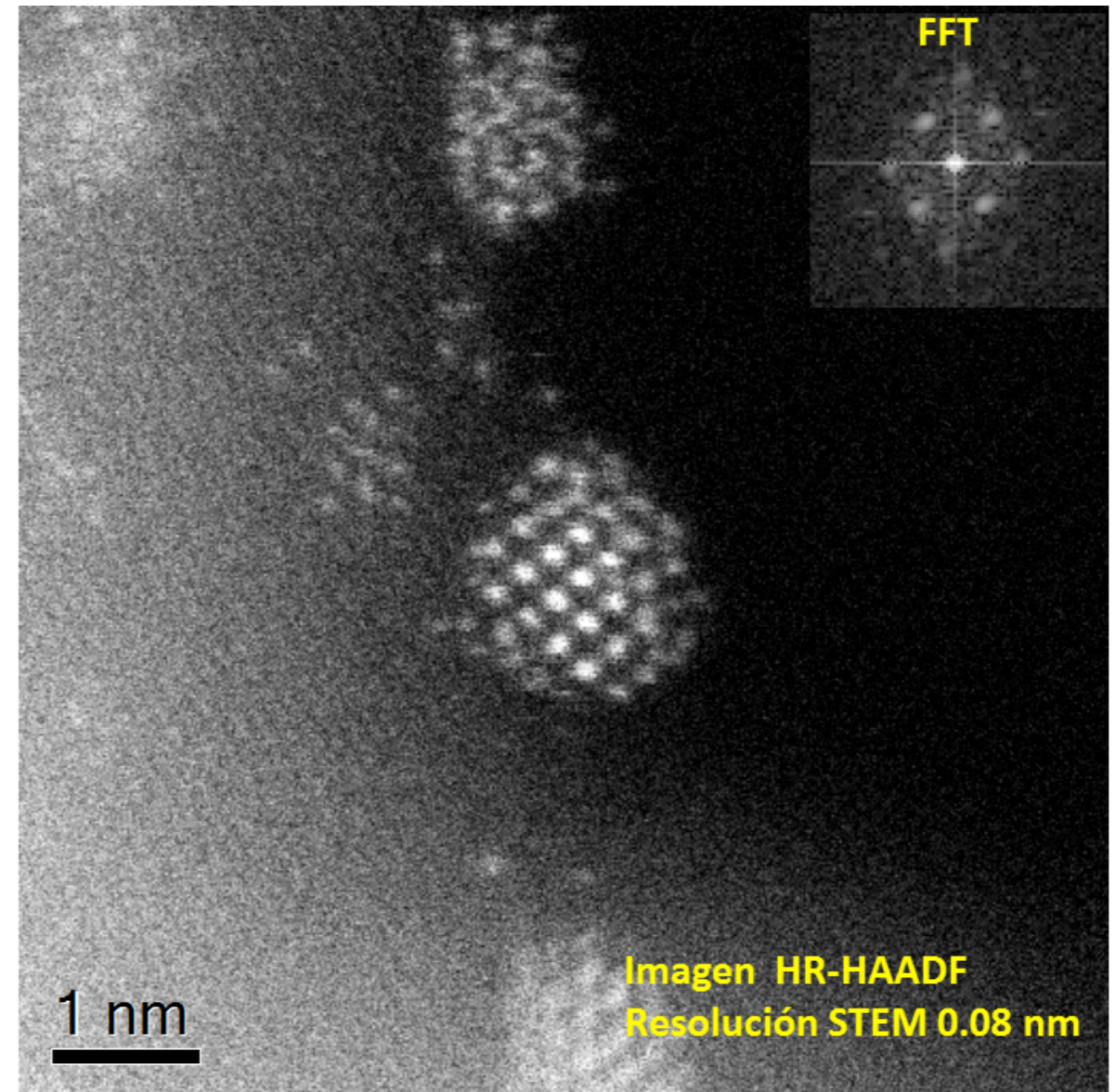


Figura 4.- Imagen obtenida con la técnica HR-HAADF de un catalizador Au-Ir/TiO₂, en un equipo cuya resolución en la unidad STEM es de 0.08 nm.

casos permite calcular el tipo y número de átomos que hay en una columna atómica. En los congresos internacionales especializados en microscopía electrónica se dice que estos alcances de las técnicas HAADF y TEM en su modalidad de alta resolución son el futuro de dicha técnica, ya que las imágenes

se generan por un haz que barre la muestra, que no es tan agresivo como el modo de HRTEM, el cual puede llegar a alterar las características cristalinas de las muestras estudiadas, debido al calentamiento ocasionado por el haz de electrones. Por otra parte, la interpretación de una imagen de STEM, HR-HAADF es mucho más sencilla, ya que los puntos observados representan posiciones atómicas, en tanto que una imagen obtenida por HRTEM es el resultado del potencial cristalino de la muestra y no necesariamente un punto brillante representa una posición atómica. En la figura 4 se muestra una imagen de HR-HAADF de un catalizador bimetálico Ir-Au/TiO₂, con una equipo TEM de última generación al que se ha acoplado una unidad STEM con corrector de aberración esférica, con resolución de 0.07 nm.

Por último, cabe hacer la siguiente reflexión, si hoy nos sorprende que desde que aparecieron los correctores de aberración esférica, a principios de este siglo, la resolución de un TEM ha alcanzado los 0.05 nm (50 pm), seguramente en un futuro cercano esta resolución será superada conforme se vayan desarrollando los correctores de aberración esférica, considerando para ello que la longitud de onda (λ), al trabajar a 200 kV es de 0.00251 nm.

Referencias

- 1 A. Gómez Rodríguez, L.M. Beltrán del Río, R. Herrera Becerra, “SimulTEM: Multislice simulations for general objects”, *Ultramicroscopy*, 110 (2010): 95-104.
- 2 J.L. Lábár, “Electron Diffraction Based Analysis of Phase Fractions and Texture in Nanocrystalline Thin Films, Part I: Principles”, *Microsc. Microanal.*, 14(4) (2008): 287-295.
- 3 J.L. Lábár, “Electron Diffraction Based Analysis of Phase Fractions and Texture in Nanocrystalline Thin Films, Part II: Implementation”, *Microsc. Microanal.*, 15(1) (2009): 20-29.
- 4 K. Momma y F. Izumi, “Vesta 3 for Three-dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data”, *J. Appl Crystallogr.*, 44 (2011): 1272-1276.
- 5 V. Grillo y E. Rotunno, “STEM-CELL: A Software Tool for Electron Microscopy: Part I: Simulation”, *Ultramicroscopy*, 125 (2013): 97-111.
- 6 D.B. Williams y C. Barry Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Londres, Springer, 2009.