

PARA CAPTAR EL MUNDO MUY PEQUEÑO: LOS MICROSCOPIOS ELECTRÓNICOS

Las nanociencias y ciencias de materiales estudian tamaños ínfimos mediante microscopios electrónicos, técnica en la que Argentina debe actualizarse.

Mara Granada y Horacio E. Troiani

Microscopía óptica y microscopía electrónica

Cuando pensamos en ver objetos o detalles pequeños, enseguida asociamos al problema la necesidad de utilizar una lupa o microscopio óptico. Si se intercambia alguno de estos instrumentos entre el objeto a estudiar y nuestros ojos, lograremos ver una imagen magnificada del mismo, en la que podremos apreciar más pormenores que utilizando sólo los ojos. Un microscopio óptico puede darnos imágenes que están magnificadas hasta mil veces. La resolución máxima que puede lograrse con estos equipos está limitada por la longitud de onda de la luz, que en el rango visible es de centenas de nanómetros (ver recuadro: Un nano-mundo). Cuando la escala de los objetos que necesitamos discernir requiere un mayor grado de magnificación que el que puede brindarnos un microscopio óptico, una opción es apelar a los llamados microscopios electrónicos. Un microscopio electrónico de transmisión, del cual hablaremos más adelante, puede sin dificultad formar imágenes de la muestra que llegan al millón de aumentos, y puede resolver distancias tan pequeñas como las que se encuentran entre un átomo y otro.

Pero hablemos de por qué un instrumento puede formar una imagen magnificada de una muestra basando su funcionamiento en bombardear la muestra con un haz de electrones, tal como procede un mi-

croscopio electrónico. Cuando un haz de electrones de alta energía incide sobre un material, da lugar a varios procesos físicos. Algunos de los electrones pueden rebotar y regresar hacia atrás. Otros pueden atravesar la muestra y continuar moviéndose en la dirección de incidencia. La muestra puede también emitir sus propios electrones como consecuencia del bombardeo. Además, de la muestra pueden salir otros tipos de señales: rayos X, cátodo luminiscencia, etc. Los electrones son partículas altamente ionizantes capaces de remover inclusive átomos del material en estudio, dependiendo de la energía con la que incidan en el material. Por ser los electrones partículas cargadas negativamente, éstos pueden ser acelerados a altas energías sometidos a un campo eléctrico de un dado voltaje. En la Tabla 1 tenemos algunos datos de cuál es la longitud de onda y la velocidad que alcanza un electrón para diferentes potenciales de aceleración.

Tabla 1: Longitud de onda y velocidad de los electrones para distintos potenciales de aceleración. (Recordemos que la velocidad de la luz es de 3×10^8 m/s.)

Voltaje de aceleración (kV)	Velocidad en unidades 10^8 m/s	Longitud de onda (nm)*
100	1.644	0.00370
200	2.086	0.00251
1000	2.823	0.00087

* Dadas las altísimas velocidades de los electrones del haz, se debe tener en cuenta una corrección relativista en el cálculo de la longitud de onda.

El conocimiento científico y tecnológico disponible actualmente para detectar y procesar los diferentes tipos de señales que se generan cuando un haz de electrones incide en un material es utilizado para explorar el mundo físico-químico. Un microscopio electrónico es un instrumento que permite construir una "imagen" de la zona observada gracias a la interacción del haz de electrones con la muestra y posterior detección de alguna de las señales mencionadas. Resaltamos la palabra "imagen" porque aunque la información proveniente de la muestra es en general asociable a la topografía o nanoestructura de la misma (ver recuadro: "Un nano-mundo"), su interpretación es mucho menos di-

Palabras clave: microscopía electrónica, nanociencia, ciencia de materiales.

Mara Granada

Doctora en Física (Instituto Balseiro). Becaria post-doctoral del CONICET en el Grupo de Metales del Centro Atómico Bariloche (CNEA). Docente del Instituto Balseiro (U. N. Cuyo).

Horacio Troiani

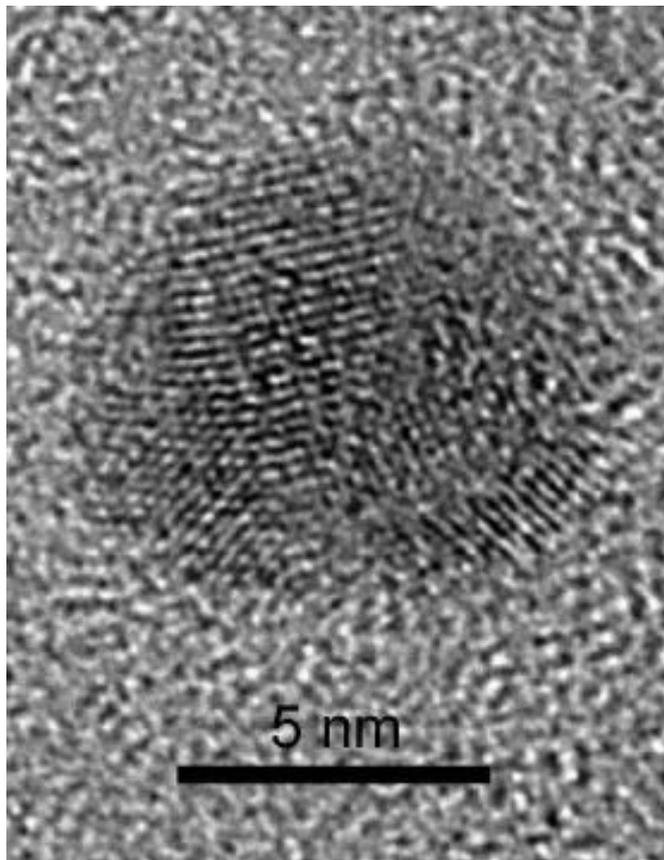
Doctor en Física (Instituto Balseiro). Estadía post-doctoral en la Universidad de Texas, Austin. Investigador de CONICET en el Grupo de Metales del Centro Atómico Bariloche. Docente del Instituto Balseiro, U. N. Cuyo.

Recibido:25/10/07, Aceptado:20 /11/07

Fig. 1: Imagen TEM (microscopio electrónico de transmisión) de una nanopartícula de oro. Las zonas claras y oscuras se deben al contraste producido por columnas de átomos perpendiculares a la imagen.

recta que las que proporciona una fotografía convencional.

Los microscopios electrónicos forman una gran familia de instrumentos que, según las demandas del caso, nos darán información complementaria sobre el material que estamos investigando. En primera instancia mencionamos los microscopios electrónicos de barrido (en inglés Scanning Electron Microscope, o SEM). En un SEM, un haz de electrones incide en una muestra determinada, la que, como mencionamos anteriormente, emite varias señales. Si utilizamos un detector de los llamados electrones secundarios, la imagen obtenida reproducirá la topografía o relieve de la muestra. En un microscopio electrónico de transmisión (Transmission Electron Microscope, o TEM) la muestra debe ser muy delgada o directamente muy pequeña. En consecuencia, los electrones que atraviesan la muestra, producto de las diferentes interacciones que sufren en diferentes regiones de la misma, recrean en una pantalla una proyección bidimensional del volumen atravesado. La resolución de un TEM es asombrosa. Entendemos por resolución la distancia más pequeña entre dos objetos que un microscopio puede discernir. La resolución de un TEM actual está, dependiendo del equipo, entre 1 y 2 Å (recordamos que 10



Å = 1 nm, ver recuadro: "Un nano-mundo"). Esta resolución no está dada por la longitud de onda del electrón, la cual como vemos en la Tabla 1 es muy pequeña, sino en cambio por la calidad de las lentes magnéticas.

Un nano-mundo

Desde hace ya varios años, los estudios en ciencia de materiales han sido revolucionados por la aparición de los "nanomateriales". Cuando se estudian materiales de dimensiones muy pequeñas, del orden del nanómetro (nm), se hacen evidentes propiedades muy interesantes en los mismos y que no son observadas en materiales de mayores dimensiones. Trataremos de hacernos alguna idea de lo que significa "1 nm" (1 nm = 10^{-9} m). Casi todos tenemos una idea aproximada de lo que significa 1 milímetro (mm), porque somos capaces de verlo en una regla común. Si a la distancia de 1 mm la dividimos por 1000, tenemos 1 micrómetro. Si ahora a este micrómetro lo dividimos por 1000, tenemos 1 nm. Un transistor, cuyas dimensiones típicas estén en la escala del micrómetro, tendrá 10^{12} átomos. Pero si lográramos construir un transistor en la escala del nanómetro, tendría sólo 1000 átomos. Los materiales "nano" presentan una variedad importante de formas. El prefijo "nano" indica que por lo menos alguna de las dimensiones características del material está reducida a tamaños en la escala de los nm o menor. En este ámbito encontramos estudios sobre nanopartículas, nanotubos,

nanohilos, física de superficies, etc.

Para darnos una idea de por qué las propiedades se ven tan drásticamente modificadas debemos analizar los tamaños implicados. La distancia entre planos atómicos en un fragmento de metal es aproximadamente 0.25 nm. Esto indica que si el nanomaterial en estudio tiene a lo largo de una dimensión algunos nm o decenas de nm, estamos diciendo que nuestro material tendrá un número muy reducido de planos cristalinos o átomos. Este hecho hace que una gran proporción de los átomos esté en la superficie del material en lugar de en su interior, como en cambio es habitual en materiales de mayor tamaño (o masivos) con los que estamos acostumbrados a interactuar en la vida diaria. En un sólido los átomos superficiales tienen propiedades diferentes a los del interior ("bulk"). Esto indica que la proporción de átomos con propiedades diferentes para el caso de los nanomateriales es mucho mayor que para el caso de materiales no nanométricos. En consecuencia los materiales "nano" tendrán propiedades que se apartarán notablemente de los materiales masivos corrientes.

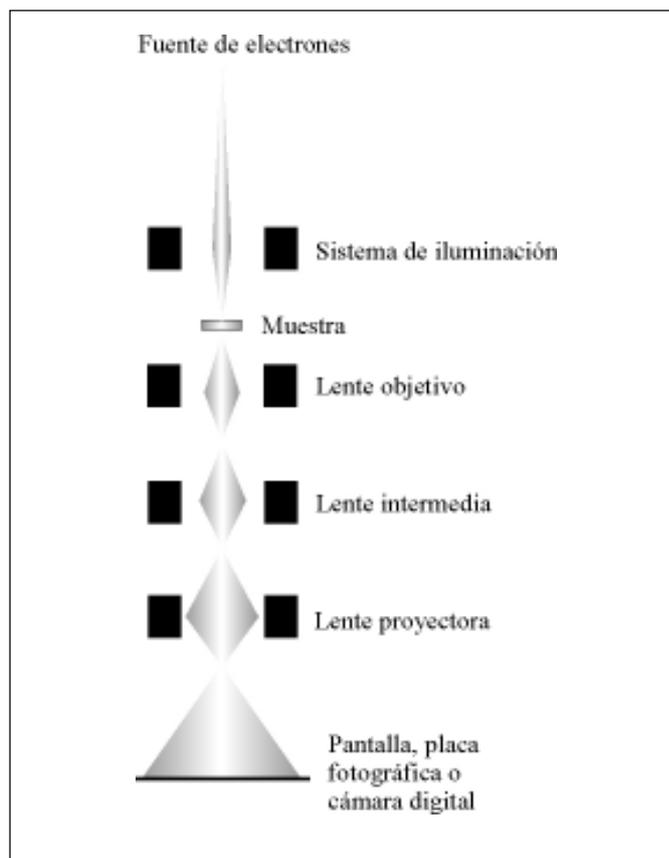


Fig. 2: Esquema simplificado de la columna de un microscopio electrónico de transmisión con los distintos conjuntos de lentes.

Esto hace que un TEM sea un instrumento que permite resolver o distinguir la estructura atómica de muchos materiales. En la Figura 1 vemos una "imagen" de alta resolución de una nanopartícula de oro (ver recuadro: "Un nano-mundo"). Los puntos en la imagen se asocian a los extremos de las columnas de átomos que estarían en el espacio perpendiculares a la imagen.

Además de reconstruir una imagen de la muestra colectando los haces que la atraviesan, el TEM también permite hacer difracción de electrones, una técnica que permite obtener información sobre la estructura cristalina de la muestra a un nivel muy local.

Describamos ahora esquemáticamente cómo está constituido un TEM (Figura 2). En un TEM los electrones son emitidos en la parte superior de la "columna". A posteriori el haz de electrones primario es modificado por un sistema de lentes, llamado sistema de iluminación. Luego este haz atraviesa la muestra con la que interactúa, y debido a esta interacción el haz sufre modificaciones. A continuación, este haz atraviesa otro sistema de lentes que permitirán magnificar la imagen en el grado que el usuario necesite. Por último, los electrones inciden en una pantalla que nos entrega una imagen de la zona bajo análisis. Necesitamos también sistemas para registrar las imágenes, y un TEM nos da varias opciones. Podemos registrar imágenes en negativos fotográficos convencionales o también podemos registrar las imágenes electrónicamente con el uso de una cámara CCD (charge-coupled device).

En el pasado, cuando los microscopios electrónicos se utilizaban principalmente para estudiar aleaciones, el primer paso era usualmente explorar la muestra en el microscopio óptico. A posteriori, según las demandas del caso, el sistema era estudiado en el microscopio electrónico. Pero el interés en estudiar muestras cuyas dimensiones características están en escala nanométrica (ver recuadro: "Un nano-mundo") impone que el sistema bajo estudio deba ser directamente observado en un microscopio electrónico. Por ejemplo, una partícula de 5 nm de dimensión característica no puede ser observada en un microscopio óptico. Los diferentes tipos de microscopios electrónicos, SEM y TEM, no son en general alternativas que arrojan la misma información, sino herramientas complementarias.

Un ingrediente adicional que tienen los microscopios electrónicos es la posibilidad de instalarles espectrómetros. Los espectrómetros pueden ser de diversos tipos y su importancia es fundamental ya que brindan la posibilidad de conocer la composición química en puntos precisos de la muestra.

Algunos microscopios electrónicos (SEM y Scanning Transmission Electron Microscope o STEM) permiten además generar mapas de la composición química de la muestra. Es decir, regiones con diferente composición química tendrán asociados diferentes colores o contrastes en la imagen.

Las microscopías electrónicas han probado ser herramientas de gran utilidad en muchos campos: física, química, ingeniería de materiales y biología, entre otros.

Microscopía electrónica de transmisión, algo de historia

En 1932 Ruska y Knoll en Alemania publicaron un trabajo donde proponían la idea de un microscopio electrónico de transmisión. En ese trabajo detallaban los esquemas de construcción de lentes magnéticas y mostraban imágenes precarias obtenidas con el microscopio que ellos habían desarrollado. Este fue un paso muy importante por el cual Ruska recibiría el premio Nobel muchos años más tarde, en 1986 (Knoll había fallecido en 1969). En 1925 Louis de Broglie describía la longitud de onda asociada al electrón para los experimentos en los cuales éste presenta comportamiento ondulatorio. En 1927 Davisson y Germer, e independientemente Thomson y Reid, realizaron experimentos de difracción de electrones demostrando su naturaleza ondulatoria. Curiosamente Ruska confesó que él, por ese entonces, no había escuchado las ideas de de Broglie y que pensaba que el límite para la reso-

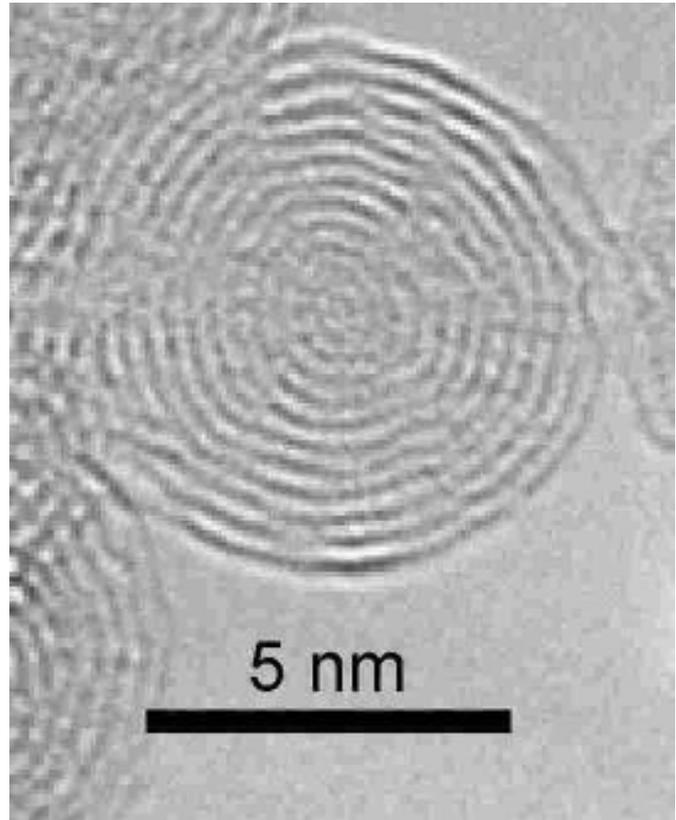
Fig. 3: Imagen TEM de un fullereno, con muchas paredes concéntricas. (ver explicación en el texto).

lución no se aplicaba a la longitud de onda de los electrones.

Apenas cuatro años después del primer trabajo de Ruska y Knoll comenzaron a desarrollarse microscopios de transmisión comercialmente. Hoy en día varias empresas, todas en países centrales, proveen microscopios electrónicos de alta calidad.

Algunas aplicaciones de la microscopía electrónica de transmisión en nanociencia y ciencia de materiales

Merecen especial mención las nanoestructuras de carbono. Las diferentes posibilidades que tienen los átomos de carbono de generar distintos tipos de enlaces químicos producen toda una diversidad de posibilidades en cuanto a nanoestructuras de carbono se refiere. Como un ejemplo muy interesante podemos nombrar a los fullerenos, también llamados buckyballs. Un fullereno es una molécula hueca de átomos de carbono. Los átomos en la pared del fullereno están ordenados en anillos de 5 y 6 átomos formando hexágonos y pentágonos, como una pelota de fútbol. Un fullereno es básicamente un plano de grafeno (átomos de carbono formando una estructura plana de hexágonos



en forma de panal de abejas) cerrado sobre sí mismo, con pentágonos agregados para que pueda tener la curvatura adecuada. La Figura 3 muestra la imagen de un fullereno de pared múltiple obtenida con un microscopio electrónico de transmisión (TEM).

Otro ejemplo muy interesante está dado por los nanotubos de carbono. Si el plano de grafeno en lugar de cerrarse esféricamente lo hace de manera de formar un cilindro, tenemos un nanotubo de carbono. En este caso existe toda una variedad o familia de estructuras posibles, ya que los nanotubos pueden formarse enrollando los planos de diferentes maneras. Tenemos nanotubos cuya pared está formada por sólo un plano de átomos de carbono, es decir nanotubos de pared simple (o en inglés "single wall carbon nanotubes, SWCNT's") o, alternativamente, por algún número de planos mayor que uno, en cuyo caso hablamos de nanotubos de pared múltiple (o en inglés "multi wall carbon nanotubes, MWCNT's"). Los nanotubos de carbono tienen propiedades electrónicas y mecánicas muy especiales. Desde el punto de vista electrónico resultan muy interesantes, ya que variando el tipo de enrollamiento con el que se forma el SWCNT se obtienen materiales que son conductores o aislantes. Desde el punto de vista mecánico, los nanotubos de carbono son materiales muy livianos y a la vez son mecá-

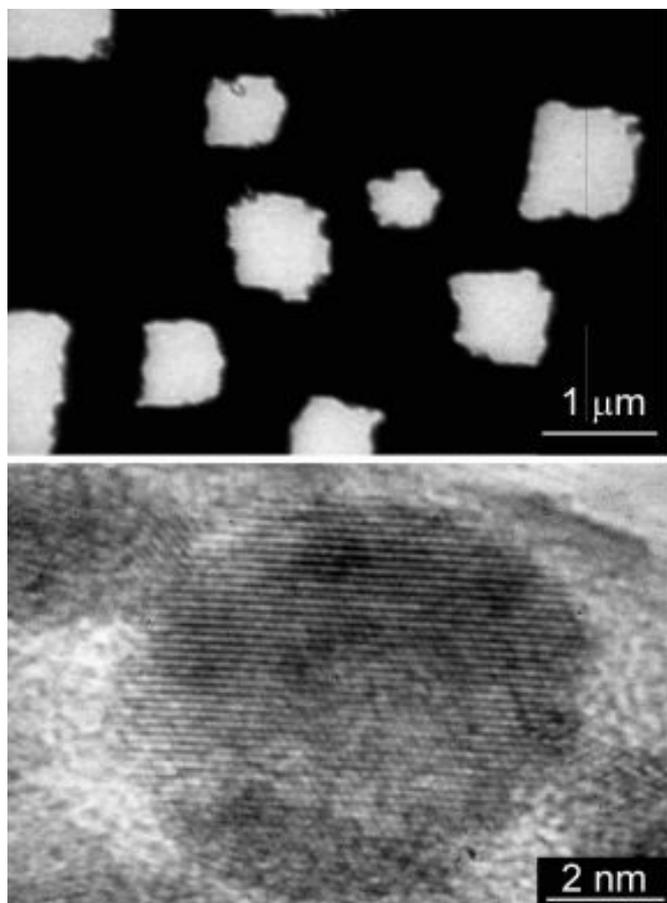


Fig. 4: Imágenes TEM de precipitados con estructura hexagonal en una matriz de estructura cúbica en una aleación cobre-cinc. La imagen inferior es un detalle del interior de un precipitado.

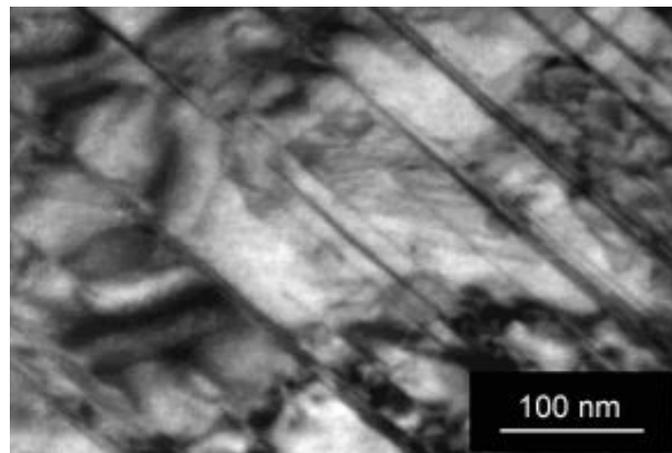
Fig. 5: Imagen TEM de una aleación de hierro-manganeso-silicio. Las bandas diagonales se deben a las fallas de apilamiento en la estructura cristalina. (Cortesía Dr. A. Baruj)

nicamente muy resistentes. Este último hecho los convierte en materiales muy interesantes a la hora de fabricar materiales compuestos como los que se usan en aleaciones ultralivianas, conformados por varios materiales cuyas propiedades físicas o químicas son muy diferentes entre sí. El artículo donde se presentó a los nanotubos de carbono por primera vez mostraba una imagen de los mismos obtenida precisamente con un TEM.

Otro campo de gran interés pasado y actual es el estudio de las propiedades mecánicas de diversos materiales y su microestructura. Obtener materiales con propiedades mecánicas adecuadas es central para el desarrollo de nuestra sociedad. Las torres de petróleo, los aviones y barcos, las vigas metálicas de diversas estructuras, etc., necesitan una caracterización microestructural completa. Dos materiales aparentemente idénticos desde el punto de vista macroscópico pueden tener propiedades mecánicas distintas debido a poseer microestructuras diferentes. El TEM es de gran utilidad para realizar dichas estudios, y en algunos casos es la única herramienta adecuada. Entre otras características microestructurales, nos permite estudiar precipitados pequeños, tamaños de granos cristalinos, defectos en la estructura cristalina o presencia de tensiones en el material. A modo de ejemplo, en la Figura 4 se muestran imágenes de precipitados de distintos tamaños en una aleación metálica, y en la Figura 5 presentamos una imagen típica de un material monocristalino con fallas de apilamiento (es decir, planos atómicos desplazados respecto de la posición que deberían tener en un cristal perfecto). Vemos que los tamaños de todos estos objetos están en el rango de unos pocos nm a centenas de nm, por lo cual es fundamental contar con un TEM. A partir del conocimiento de la relación entre la estructura de los materiales y sus propiedades físicas y químicas, los científicos de materiales pueden diseñar materiales nuevos con propiedades que se ajusten a un dado requerimiento. Por ejemplo, se pueden diseñar materiales que tengan una cierta resistencia mecánica y que a su vez soporten la erosión de algún agente externo.

Las áreas mencionadas, nanociencia y metalurgia, son sólo dos posibles campos de gran interés actual en donde la microscopía electrónica tiene un rol muy importante, pero hay muchísimas más.

Muchas de las preguntas que se plantean en dichas áreas se responden con el auxilio de un microscopio electrónico. Es por esa razón que basta con entender y visualizar al mundo que nos rodea y sus necesidades para entender la importancia de contar con



adecuada y moderna microscopía electrónica en nuestro país.

Microscopía electrónica en Argentina

Un microscopio electrónico es una herramienta muy sofisticada e indispensable para abordar temas en nanociencia y ciencia de materiales en general. Desde luego también es de importancia capital en áreas como la ingeniería nuclear, la biología y la medicina, entre otras. Las escalas de observación que necesitamos para estudiar sus correspondientes fenómenos hacen ineludible la intervención de los microscopios electrónicos.

La Argentina está atrasada en este campo: nuestros microscopios electrónicos de transmisión más nuevos tienen más de 10 años y ya han sido dejados atrás por las nuevas tecnologías y prestaciones de los nuevos microscopios. Al mismo tiempo en Argentina se sigue trabajando con gran esfuerzo y dedicación en las mencionadas áreas. En el Centro Atómico Bariloche, por ejemplo, trabaja activamente un grupo de investigadores en el área de la microscopía electrónica de transmisión con una amplia experiencia y una gran producción de conocimientos. Esta experiencia acumulada compensa en gran medida las falencias en equipos experimentales. Pero los países de la región, por ejemplo Chile y Brasil, ya cuentan con microscopios de transmisión con cañón de emisión de campo. Evidentemente sería deseable y conveniente que la República Argentina pudiera en el futuro cercano contar con los niveles de inversión adecuados para equiparse con los microscopios electrónicos necesarios. Los grupos de investigación en nuestro país cuentan con un enorme capital en cuanto a recursos humanos, y una actualización periódica de herramientas claves como un TEM, permitiría aprovechar mejor dicho capital.

Lecturas sugeridas

- Williams, D. B. y Carter, C. B. 1996. Transmission Electron Microscopy. Springer, Nueva York.
- Wolf, E. W. 2004. Nanophysics and Nanotechnology. Wiley-VHC, Nueva York.