

## APLICACIONES DE TOMOGRAFÍA CON HACES DE ELECTRONES EN MATERIALES NANOESTRUCTURADOS

Juan Carlos Hernández Garrido

(1) Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz. Campus Río San Pedro s/n. 11510 Puerto Real (Cádiz) España.  
Email: jcarlos.hernandez@uca.es

Tomografía es un método por el cual una estructura tridimensional (3D) es reconstruida a partir de una serie de proyecciones 2D (imágenes) adquiridas al iluminar una muestra desde muchas diferentes direcciones, normalmente series de giros a lo largo de uno o dos ejes. En particular, la tomografía de electrones se ha implantado como una técnica fundamental para la caracterización 3D tanto de materiales inorgánicos como orgánicos. Este hecho ha venido provocado por la necesidad creciente en campos tan diversos como la nanotecnología molecular, los dispositivos electrónicos o la catálisis heterogénea, de fabricar nanoestructuras con un control sobre sus propiedades. En particular, el control morfológico de nanopartículas se ha convertido en un aspecto muy importante debido a que muchas de las propiedades tanto físicas como químicas de los materiales son altamente dependientes de las formas que presentan estas nanoestructuras. Históricamente, el origen de esta técnica se data en 1968 con trabajos enfocados, principalmente, a usar imágenes de microscopía electrónica en campo brillante (BF) para determinar la estructura 3D de sistemas biológicos tales como células, virus y bacterias. [1] La aplicación en el campo de la ciencia de los materiales es mucho más reciente, de hace aproximadamente dos décadas, inicialmente sobre materiales poliméricos y más tarde sobre estructuras catalíticas porosas. [2] Concretamente, la microscopía electrónica en modo barrido-transmisión (STEM), empleando detectores de alto ángulo (~50 mrad) en campo oscuro (HAADF), es la técnica más ampliamente usada en este campo de los materiales proveyendo de imágenes (proyecciones) de materiales cristalinos adecuadas, libres de contrastes por difracción o de Fresnel. [3] Sin embargo, en muchos casos, la información 3D obtenida es interpretada únicamente a modo cualitativo para comprender aspectos básicos de la morfología o la distribución espacial, pero en los casos más recientes, la tomografía electrónica se aplica con el objetivo de obtener información 3D cuantitativa, como por ejemplo en el ámbito de la catálisis heterogénea para la determinación de la carga (masa de catalizador por área superficial) o la porosidad local. [4] Para extraer la información cuantitativa de la reconstrucción 3D se hace necesario recurrir al proceso denominado Segmentación (ver Figura 1), que nos permitirá determinar la correspondencia entre las diferentes escalas de grises en la reconstrucción con las diferentes composiciones en la estructura original.

En esta conferencia, se describirán brevemente los principios básicos que rige la reconstrucción tomográfica empleando microscopía electrónica modo HAADF-STEM, ilustrando la aplicación de la técnica a través de una variedad de materiales y estructuras. Se dedicará igualmente un apartado para presentar al estado del arte, así como los aspectos de esta técnica que pueden potenciar su uso y aplicabilidad en los próximos años, ilustrando la diversidad y la riqueza de este campo en la actualidad. Se centrarán estas aplicaciones sobre diversos materiales basados en óxidos como, por ejemplo, materiales basados en óxidos mixtos, con y sin nanopartículas de metales nobles soportadas, de especial interés en catálisis heterogénea, así como óxidos nanoparticulados en la frontera Ciencias de la Vida – Ciencia de los Materiales. Se prestará especial interés a abordar la caracterización cuantitativa 3D mediante la segmentación de reconstrucciones de materiales catalíticos, como ejemplo particular, que nos proveerá de un aspecto nanométrico que permitirá realizar análisis cuantitativo de parámetros físico-químicos de estas nanoestructuras, como por ejemplo: superficie específica, dispersión metálica, etc. muy relacionadas con el comportamiento y rendimiento de estos materiales. [4,5] Un aspecto a destacar en relación a la calidad de la segmentación, es el relacionado con el problema general de que la tomografía electrónica requiere de muchas proyecciones para poder generar una reconstrucción 3D fiable, sin embargo, diversas limitaciones mayoritariamente de origen instrumental reducen la cantidad de giros en las series tomográficas. En este sentido, se mostrarán avances relacionados respecto de la adquisición de proyecciones, el alineamiento y el pre-procesado previo a la reconstrucción. Además, debido al limitado número de proyecciones, es necesario

buscar soluciones para reducir los artefactos que este problema causa en las reconstrucciones por lo que también se concentran los esfuerzos en la elección y optimización del algoritmo de reconstrucción. [6,7] Finalmente, aunque el modo HAADF-STEM se ha implantado como la técnica más eficiente para registrar proyecciones para su posterior reconstrucción tomográfica, son cada vez más los ejemplos en los cuales otros modos de adquisición de proyecciones se están empleando con igual grado de éxito, como por ejemplo el uso de imágenes TEM filtradas en energía (EFTEM) para formar mapas elementales 2D a través de la serie de giros, [8] o más recientemente, la denominada tomografía EDX que permite obtener mapas 3D composicionales empleando como proyecciones mapas-2D por energía dispersiva de rayos-X (EDX), posibilitado por el hecho de disponer hoy en día de detectores de EDX de alto ángulo sólido con una geometría de colección simétrica. [9]

## REFERENCIAS

- [1] D.J. De Rosier, A. Klug (1968) "Reconstruction of three dimensional structures from electron micrographs" *Nature*, 217: 130–134
- [2] A.J. Koster, U. Ziese, A.J. Verkleij, A.H. Janssen, K.P. de Jong (2000) "Three-dimensional transmission electron microscopy: a novel imaging and characterization technique with nanometer scale resolution for materials science" *J Phys Chem*, 104(40): 9368–9370
- [3] Hawkes P.W., (1992) "The electron microscope as a structure projector". In: Frank J, editor. *Electron tomography*. New York (London), Plenum Press, pp. 17–38.
- [4] J.C. González, J.C. Hernández, M. López-Haro, E. Del Río, J.J. Delgado, A.B. Hungría, S. Trasobares, S. Bernal, P.A. Midgley, J.J. Calvino (2009) "3D characterization of gold nanoparticles supported on heavy metal oxide catalysts by HAADF-STEM electron tomography" *Angew Chem Int Edit*, 48(29): 5313-5315
- [5] M. Cargnello, J.J. Delgado Jaén, J.C. Hernández Garrido, K. Bakhmutsky, T. Montini, J.J. Calvino Gámez, R. Gorte, P. Fornasiero (2012) "Exceptional activity for methane combustion over modular Pd@CeO<sub>2</sub> subunits on functionalized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>" *Science*, 337(6095): 713-717
- [6] P.A. Midgley, J.R. Tong, I. Arslan, J.C. Hernandez (2009) "Developments in techniques and algorithms for materials-based electron tomography" *Microscopy & Microanalysis* 15(SUPP 2): 40-41
- [7] K.J. Batenburg, S. Bals, J. Sijbers, C. Kübel, P.A. Midgley, J.C. Hernandez, U. Kaiser, E.R. Encina, E.A. Coronado, G. Van Tendeloo (2009) "3D imaging of nanomaterials by discrete tomography" *Ultramicroscopy* 109(6): 730-740
- [8] B. Dubiel, A. Kruk, E. Stepniowska, G. Cempura, D. Geiger, P. Formanek, J. Hernandez, P. Midgley, A. Czyska-Filemonowicz (2009) "TEM, HRTEM, electron holography and electron tomography studies of  $\gamma'$  and  $\gamma''$  nanoparticles in Inconel 718 superalloy" *Journal of Microscopy*, 236(2): 149-157
- [9] A. Genc, L. Kovarik, M. Gu, H. Cheng, P. Plachinda, L. Pullan, et al. (2013) "XEDS STEM tomography for 3D chemical characterization of nanoscale particles" *Ultramicroscopy*, 131: 24–32

## AGRADECIMIENTOS

El Dr Hernández-Garrido agradece la financiación recibida a través de los proyectos MICINN/FEDER Consolider-Ingenio 2010 (Ref. CSD2009-00013) y MINECO/FEDER (Ref. MAT2013-40823-R), y al 7° Programa Marco de la UE (contrato de Ref. 312483-ESTEEM2) así como al Programa Ramón y Cajal 2012.

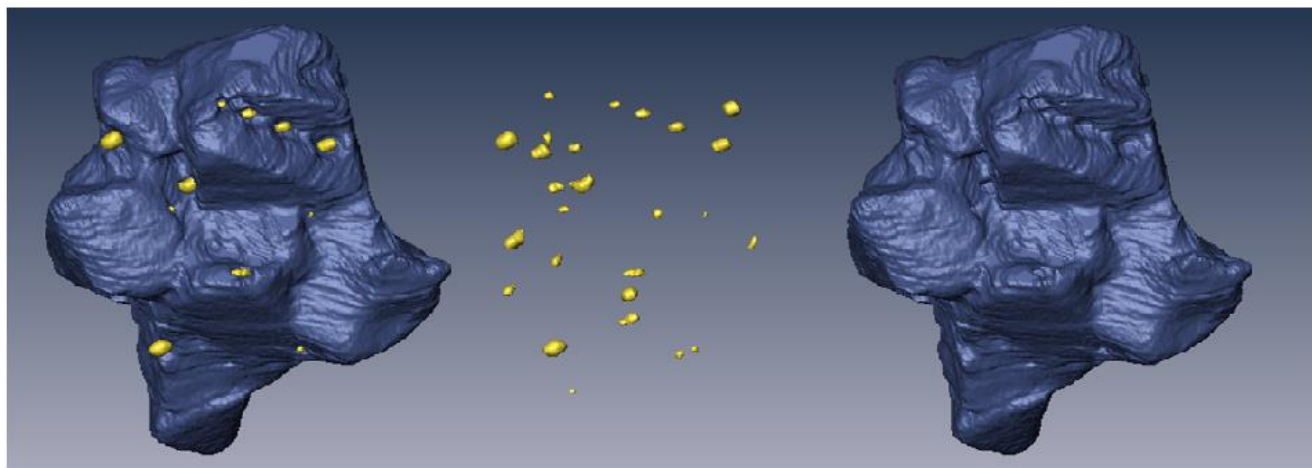


Figura 1 Segmentación de una reconstrucción 3D de nanoparticulas de Oro soportadas sobre un óxido CeZrTbOx.