

REAL ACADEMIA DE CIENCIAS
EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES DE ESPAÑA

UN VIAJE AL NANOMUNDO DE LA MANO DE LA MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

DISCURSO LEÍDO EN EL ACTO DE SU RECEPCIÓN
COMO ACADÉMICA DE NÚMERO POR LA
EXCMA. SRA. D^a MARÍA VARELA DEL ARCO

Y CONTESTACIÓN DEL
EXCMO SR. D. JUAN MANUEL ROJO ALAMINOS

EL DÍA 25 DE MARZO DE 2026



MADRID
Domicilio de la Academia: Valverde, 22
www.rac.es

ISSN:

ISBN:

Depósito legal:

ÍNDICE

	<i>Página</i>
Agradecimientos	7
1. Introducción: La carrera hacia el nanomundo y el desarrollo de la microscopía electrónica de alta resolución.	11
2. Mejoras en la óptica: corrección de aberraciones.	17
3. Modos espectroscópicos combinados con imagen: estudios composicionales a escala atómica.	25
4. Nanofísica en el espacio real: análisis de las propiedades electrónicas.	37
5. Magnetismo a alta resolución en sistemas de dimensionalidad reducida.	43
6. La frontera <i>in situ</i> , o cómo reproducir las condiciones de operación en un nano-chip.	53
7. Midiendo nano-objetos <i>in situ</i> uno por uno: donde solo la microscopía alcanza.	61
8. Una mirada hacia el futuro: técnicas de inteligencia artificial para análisis de datos complejos (y, posiblemente, en tiempo real).	75
APÉNDICE: Listado de principales acrónimos empleados en este texto.	79
Discurso de contestación del Excmo. Sr. D. Juan Manuel Rojo Alaminos.	81

DISCURSO DE INGRESO
DE LA
EXCMA. SRA. D^a MARÍA VARELA DEL ARCO

Agradecimientos

Excma. Sra. Presidenta de la Real Academia de Ciencias,

Excmos. Miembros de la Academia,

Señoras y Señores,

Es un honor poder entrar a formar parte de esta Academia. Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a todos sus miembros por acogerme en su seno como Académica numeraria. En especial, quiero agradecer a los Profesores y Excmos. Sres D. Miguel Ángel Alario Franco, *in memoriam*, semilla de la microscopía electrónica en España, y D. Juan Manuel Rojo Alaminos, punta de lanza de la ciencia de superficies en España y uno de mis más memorables profesores, por presentar mi candidatura a esta medalla. Igualmente, agradezco Excmo. Sr. D. Juan María Marcaide Osoro, presidente de la sección de Ciencias Físicas y Químicas de la RAC, artífice y principal motor del proceso. Debo también expresar todo mi agradecimiento a mi mentor y ejemplo, el Profesor Dr. J. Adolfo de Azcárraga Feliú (Universidad de Valencia), ex - presidente de la Real Sociedad Española de Física, por plantar la idea inicial y por sus ánimos e inspiración constantes.

Este discurso de ingreso se enmarca en el contexto de una técnica experimental en Nanofísica – la microscopía electrónica – y sus aplicaciones a materiales multifuncionales, negocio al que he dedicado mi carrera científica. Agradezco la influencia, y la paciencia, de mis primeros maestros en esta ruta, la Profa. Dra. Carmen I. Ballesteros Pérez y el Prof. Dr. Jacobo Santamaría Sánchez-Barriga. Singular reconocimiento merece también el Dr. Stephen J. Pennycook, inspiración a todos y cada uno de los niveles posibles. En su grupo de investigación en el Laboratorio Nacional de Oak Ridge (E.E.U.U.) se había gestado en silencio un campo que estaba a punto de revolucionar la caracterización de materiales a escala atómica. Casi como la bomba del proyecto Manhattan, Steve y su grupo trabajaban desde la bruma de las Smoky Mountains del Tennessee oriental para sentar las bases de unas técnicas en las

que nadie tenía mucha fe, pero terminaron permitiendo que la frontera de la resolución atómica se convirtiera en ciencia estándar en la física de la materia condensada de hoy. Formar parte de su equipo en aquellos años fue un irrepetible privilegio y es, precisamente, en esta temática en la que se enmarca el presente discurso.

La ayuda de todos mis colaboradores, compañeros y amigos, a lo largo de los años, ha sido imprescindible para llegar aquí – especialmente en el Departamento de Física de la Universidad Carlos III de Madrid, el Departamento de Física de Materiales de la Universidad Complutense, o en el Laboratorio Nacional de Oak Ridge. He de agradecer también la contribución fundamental del Centro Nacional de Microscopía Electrónica y del Prof. Dr. José María González Calbet, que introdujo la corrección de aberraciones en España. Y, por delante, debo resaltar todo lo que he aprendido de los jóvenes científicos en formación que han trabajado conmigo: los investigadores postdoctorales con los que hemos compartido conocimientos y batallas, y a los estudiantes que han realizado su doctorado a mi lado. Ellos son los que soportan el peso del día a día, las presencias y las ausencias. Gracias a tod@s.

En otro orden de cosas, hay que agradecer la fortuna de haber estado sujeta a unas condiciones iniciales privilegiadas: la piedra de clave descansa sobre mis profesores y maestros en educación primaria y en secundaria. La persona que escribe es producto 100% de la infrafinanciada enseñanza pública en España: el sistema funciona, a pesar de la falta de recursos, porque ellos pilotan la nave. En el colegio de primaria San José Obrero, en Pozuelo de Alarcón, doña Angelines García nos enseñaba la Historia con esquemas, cultivando capacidades analíticas en una edad en la que nos inclinábamos más a la crítica superficial que al análisis detallado. Más tarde, en el Instituto de Bachillerato Gerardo Diego, un equipo único de docentes no sólo fundamentaban nuestros cimientos técnicos, sino nuestra capacidad de elegir y formar un criterio. Entre muchos profesores (que aquí no cabe mencionar, aunque por ello no deje de agradecer), allí tuve unas grandes maestras en ciencias. Especial mención merecen dos profesoras que hoy no nos pueden ya acompañar: Mabel Castaño (matemáticas) y María Jesús del Arco (física). Su influencia sería crítica, y con

su ejemplo ellas abrieron múltiples puertas a la par que enseñaban a elegir cuáles cruzar. En el contexto de la carrera científica y técnica actual en España, y especialmente en el campo de la Física, el género femenino constituye una minoría preocupante. A menudo nos preguntamos cómo podemos estimular las vocaciones y las carreras femeninas en estos campos científicos. No es secreto que el filtro comienza en la escuela y en la educación secundaria donde parece que fracasamos en espolear la curiosidad de las niñas hacia la ciencia. Pues bien, de las clases de María Jesús salían cada año decenas de mujeres con vocación hacia las facultades de ciencias e ingenierías. Sólo en mi curso fuimos cuatro estudiantes hacia Ciencias Físicas. Tres éramos mujeres y todas acabamos la carrera para emprender trayectorias profesionales en diferentes campos técnicos. ¿Por qué esto no pasa tan a menudo? ¿Por qué no abundan más referentes y ejemplos? A falta de grandes modelos, la responsabilidad cae sobre los profesores y profesoras. Como docente, sólo puedo seguir el ejemplo de Mabel y María Jesús tal y como lo recuerdo. Esta última, además, era mi madre. Por eso siento doblemente que no pueda estar aquí para ver cómo una de sus alumnas llega a ser la primera mujer física elegida académica numeraria de esta institución.

En esta línea, quiero también romper una lanza por el entorno familiar, que fundamenta quién somos. He podido disfrutar del cariño y apoyo de muchas familias - mis familias: Javier Gorosabel y hermanos, Raúl Sánchez y familia, cada cual en su época. Y especialmente quiero agradecer a mi marido Vicente García, y a su hija Ana y familia, por el continuo empuje para seguir explorando, por no rendirse (ni siquiera cuando el agua saltaba, literalmente, por la última tabla). Gracias por mis hermanos y por haber podido crecer rodeada de los libros de mi padre, Juan Manuel, víctima constante del “¿por qué?” a todo, y por su paciencia. De cuatro abuelos tres fueron a la Universidad - a estudiar Química, de hecho (incluida mi abuela materna, tras salir de la Institución Libre de Enseñanza). Mi abuela paterna, Carmen Nieto - que aún hoy nos acompaña - también quiso estudiar carrera. Sin embargo, la postguerra en Cuenca le ganó el pulso. Aún hoy es una de las cosas que más lamenta no haber hecho en sus más de cien años de vida. Ella constituye otro ejemplo de

mujer única de trayectoria silenciosa que tanto abunda en nuestro país – a veces por elección pero a menudo por falta de ella.

Quisiera dedicar especialmente este logro a todas ellas: a las que pasaron y las que están aún hoy. A las que desde las familias y desde las aulas se convierten, sin saberlo, en los primeros referentes de muchas niñas. A las que nos hicieron ver las ciencias como una meta alcanzable y normalizada. Ellas nos enseñaron a desarrollar nuestro propio criterio, a perseguir la Luna en lugar de pedirla y a sentir que pintábamos algo en este cuadro de la ciencia. Gracias a todas. Gracias a todos.

En Pozuelo de Alarcón, a 5 de mayo de 2025.

A mi padre, y a la memoria de mi madre.

1. Introducción: La carrera hacia el nanomundo y el desarrollo de la microscopía electrónica de alta resolución.

El avance espectacular que han experimentado en las últimas décadas la física de materiales y las ciencias de la materia condensada en general, y como resultado la tecnología de que la que disfrutamos, no hubiera sido posible sin técnicas capaces de inspeccionar lo más pequeño, de manera directa en el espacio real y con la más alta resolución. Precisamente de la conferencia de Richard Feynman donde expresa la célebre frase “*There is plenty of room at the bottom*”¹, se puede entresacar otro importante mensaje: “*Just look at the thing!*”. En la observación directa radican el método científico y la comprensión de los mecanismos físicos relevantes en la nanoescala. Ahí confluyen una gran necesidad y una ventana de oportunidad única. El experimento que nos permita observar directamente lo que está pasando en espacio y tiempo real, y con resolución atómica, marca la diferencia entre el éxito y el fracaso cuando intentamos comprender cualquier fenomenología en la nanoescala. Y esto es particularmente cierto en física de materiales. De la misma manera que miramos a las estrellas, buscando la explicación de la dinámica del universo, también hemos de observar los átomos para establecer el puente desde el mundo cuántico hasta la escala macroscópica de nuestro día a día. Queremos cuantificar estos componentes últimos de la materia uno por uno: contarlos, organizarlos; soñamos con manipularlos y ponerlos a prueba mientras interrogamos a la materia sobre su comportamiento. Es por este motivo que, a día de hoy, campos tan principales como la física o química de materiales, la biología o la geología no se entienden sin los progresos derivados de la aplicación de técnicas avanzadas de microscopía y, especialmente, de la microscopía electrónica.

¹ Richard Feynman, “*There is plenty of room at the bottom (an invitation to enter a new field of physics)*”, American Physical Society. Pasadena (1959). Disponible en <https://caltechs.library.caltech.edu/47/2/1960Bottom.pdf>

Esto es particularmente cierto en la nanotecnología y en el estudio de sistemas de dimensionalidad reducida, donde pequeñas regiones activas de tamaño nanométrico ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) pueden ser el origen de la funcionalidad y comportamientos macroscópicos. Desde regiones defectuosas en materiales tridimensionales (3D) o en volumen, hasta cero-dimensionales (0D) de nanopartículas, puntos cuánticos o agregados de átomos, pasando por materiales bidimensionales (2D) donde una de las dimensiones del sistema es mucho menos que las otras dos (películas delgadas, interfases, materiales 2D) o nanohilos o sistemas unidimensionales (1D), ahora – más que nunca- la necesidad de comprender cualquier física relevante pasa por la inspección en el espacio real con alta resolución del origen de la funcionalidad. Campos tecnológicos tan trascendentes como los de los materiales para la energía o biomedicina, componentes estructurales, sistemas de transporte o electrónicos demandan cada vez componentes más eficientes, baratos y de bajo impacto en el medio ambiente. (Figura 0). Explotar las propiedades nanométricas de la materia se ha convertido, por tanto, en una necesidad más y más acuciante.

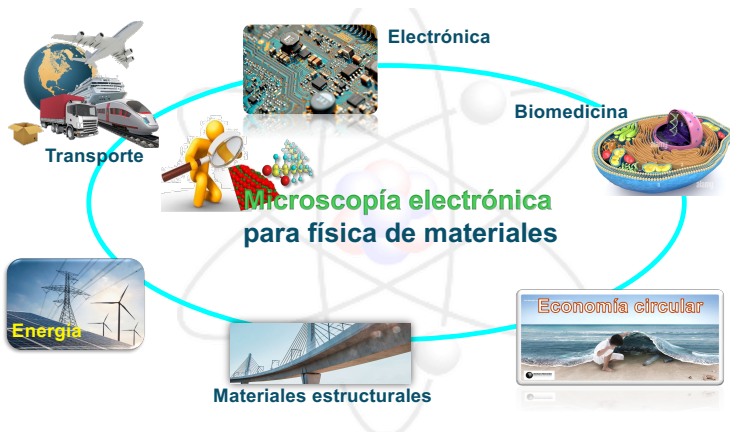


Figura 0: La reducción de la dimensionalidad de los materiales de relevancia tecnológica conlleva la necesidad de poder inspeccionar uno a uno su naturaleza y componentes, en el espacio real, y con alta resolución y sensibilidad. Campos tan variados como la electrónica, la energía o la biomedicina necesitan de estas herramientas para encontrar aplicaciones cada vez más eficientes y de menor impacto ambiental. (Gráficos adaptados de la World Wide Web)

Así, el microscopio electrónico se ha convertido en una herramienta imprescindible en la ciencia moderna. Permite analizar los materiales de átomo en átomo y correlacionar su estructura a nivel atómico con sus propiedades macroscópicas. Y esta es una capacidad fundamental para el avance en el conocimiento básico y en la tecnología en la era de la miniaturización. Todo fenómeno físico depende de factores tales como el tipo y la geometría del enlace atómico, de la presencia de defectos puntuales e impurezas atómicas como vacantes o átomos ajenos sustitucionales, defectos extensos como dislocaciones o de la presencia de fenómenos electrónicos asociados con interfases o superficies, por nombrar algunos. Disponemos de numerosas sondas que pueden interrogar a la materia en esta escala. Las técnicas experimentales de difracción rayos x o de neutrones permiten extraer información estructural y electrónica, aunque promediada sobre volúmenes extensos de la muestra, que pueden ir desde las decenas de nanómetros hasta los milímetros o más. El nivel de precisión que permiten es abrumador, puede llegar al orden de la millonésima de nanómetro. Algunas de estas radiaciones, como los neutrones, permiten además extraer información sobre el ordenamiento magnético del material en estudio. Sin embargo, cuando impera sondear la materia en el espacio real con resolución atómica, las microscopías emergen como técnicas dominantes. Para análisis en superficie la microscopía de efecto túnel se lleva la palma, siendo capaz de analizar estructuras electrónicas, atómicas o moleculares con la resolución espacial necesaria. Para sondear el volumen interior de los materiales hemos de recurrir a la microscopía electrónica. Ya sea en modo imagen, difracción o espectroscopía, esta técnica es sensible a la composición, la cristalografía, las propiedades ópticas o electrónicas, y a otras magnitudes como pueda ser el campo eléctrico o magnético local. Estas capacidades son de interés fundamental en la era de la nanotecnología.

A nivel histórico, en la carrera por batir los límites de la máxima resolución espacial alcanzable pronto fue obvio que utilizando luz visible como fuente de iluminación no se podría acceder al mundo sub-micrométrico. El límite de difracción impide estudiar objetos tan pequeños como una décima de nanómetro (como el átomo) con radiaciones de longitud de onda en los cientos

de nanómetros. La microscopía electrónica se incorpora a esta carrera en los años 30 del siglo XX, cuando Ernst Ruska configura el primer microscopio electrónico, que se muestra en la Figura 1². Manfred von Ardenne, en la misma línea, diseñó el primer microscopio electrónico de barrido en 1937³. El desarrollo de diversas microscopías en las siguientes décadas fue rápido, y en 1955 Erwin Müller y su entonces estudiante de doctorado, Kanwar Bahadur, produjeron por primera vez imágenes de átomos individuales con un microscopio de campo iónico⁴. En la segunda mitad del siglo XX se reportaron las primeras imágenes obtenidas en un microscopio electrónico de transmisión (*transmission electron microscope*, TEM) donde se discernían estructuras correlacionables a planos atómicos. En la década de los 70, Albert Crewe, en la Universidad de Chicago, desarrollaba el primer cañón de electrones de emisión de campo frío, construye el primer microscopio electrónico de transmisión con barrido (*scanning transmission electron microscope*, STEM). Así puede establecer los fundamentos de los modos de imagen con detectores anulares de campo oscuro que tan extendidos se encuentran en la actualidad. Ruska pudo ser partícipe y testigo de todo este desarrollo y, finalmente, obtener el premio Nobel en 1986⁵ junto a Binnig y Rohrer, que desarrollaron el microscopio de efecto túnel. Las barreras hacia el estudio del mundo atómico de manera directa habían caído, y la carrera hacia los materiales del futuro evolucionaba a todo tren.

² *Das Elektronenmikroskop*. M. Knoll, & E. Ruska. Zeitschrift für Physik A. **78**, 318 (1932); Imagen (izquierda) extraída de <https://www.nobel.mpg.de/en/ernst-ruska>

³ *Das Elektronen-Rastermikroskop. Theoretische Grundlagen*. M. von Ardenne, Zeitschrift für Physik **109**, 553 (1938); *Das Elektronen-Rastermikroskop. Praktische Ausführung*. 13. M. von Ardenne, Zeitschrift für Technische Physik **19**, 407 (1938); *On the history of scanning electron microscopy, of the electron microprobe and of early contributions to transmission electron microscopy*. Manfred Von Ardenne, Peter Hawkes & Tom Mulvey. Advances in Imaging and Electron Physics **220**, 25 (2021).

⁴ *Field ionization of gases at a metal surface and the resolution of the field ion microscope*. Erwin W. Müller & Kanwar Bahadur, Physical Review **102**, 624 (1956).

⁵ <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1986/ruska/lecture/>

Es a principios del siglo XXI cuando se demuestran las primeras imágenes con resolución sub-Ångström, por debajo de la dimensión de la mayoría de los radios iónicos. Este desarrollo se hace posible gracias a la implementación de correctores de aberraciones geométricas, como la esférica, y se demuestra en microscopios STEM corregidos en sendos grupos del profesor Phillip Batson en IBM Thomas Watson Research Center⁶ y Stephen Pennycook en el Laboratorio Nacional de Oak Ridge⁷ (Figura 1). En la actualidad el record de resolución espacial disponible se ha fijado en los 40.5 picómetros (pm), obtenidos en imágenes de GaN en microscopios equipados de corrector de aberraciones de quinto orden operados a 300 kV⁸.

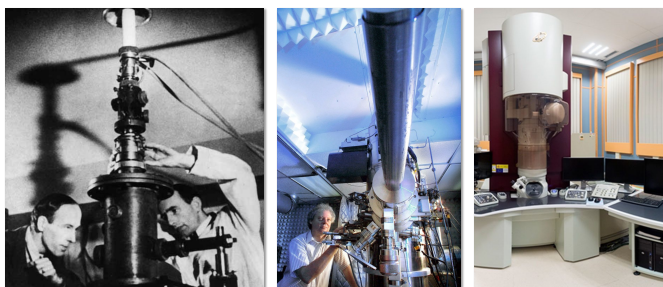


Figura 1: (Izquierda) Ernst Ruska y Max Knoll con el primer microscopio magnético de electrones en 1932². (Centro) VG Microscopes HB603 en el Laboratorio Nacional de Oak Ridge, el STEM dedicado con corrector de aberraciones que batió la barrera de resolución espacial de 1 Å, en 2004 (imagen cortesía de Steve Pennycook). (Derecha) TEM-STEM moderno: JEOL GrandARM 60-300kV en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid.

⁶ Sub-Ångström resolution using aberration corrected electron optics. P. E. Batson, N. Dellby & O. L. Krivanek. Nature **418**, 617 (2002).

⁷ Direct sub-Ångström imaging of a crystal lattice. P. D. Nellist, M. F. Chisholm, N. Dellby, O. L. Krivanek, M. F. Murfit, Z. S. Szilagy, A. R. Lupini, A. Borisevich, W. H. Sides & S. J. Pennycook. Science **305**, 1741 (2004).

⁸ Attainment of 40.5 pm spatial resolution using 300 kV scanning transmission electron microscope equipped with fifth-order aberration corrector: Shigeyuki Morishita, Ryo Ishikawa, Yuji Kohno, Hidetaka Sawada, Naoya Shibata, Yuichi Ikuhara. Microscopy **67**, 46 (2018).

2. Mejoras en la óptica: corrección de aberraciones.

Sólo en los albores de nuestro siglo XXI se ha conseguido mejorar las técnicas de microscopía hasta el punto de poder inspeccionar la materia a nivel atómico de manera rutinaria, resultando en la producción de imágenes nítidas obtenidas a decenas de millones de aumentos. La luz convencional no sirve como iluminación en estos experimentos. En su lugar, hemos de emplear haces de electrones acelerados a través de cientos de kilovoltios (kV), produciendo haces de electrones relativistas que se propagan a velocidades cercanas a la de luz, c (igual a $3 \cdot 10^8$ m/s). Valga como ejemplo: electrones acelerados a 200kV, un voltaje típico en microscopios electrónicos de transmisión convencionales actuales, viajan a cerca de dos tercios de c . No es fácil enfocar estos haces altamente energéticos: las lentes magnéticas que conforman un microscopio electrónico presentan eficiencias tan pobres como sugiere el símil óptico de intentar magnificar un objeto mirando a través del fondo de una botella de cristal. Para observar el universo a grandes distancias cada vez desarrollamos telescopios más y más potentes introduciendo mejoras en su óptica. De la misma manera, el campo de la microscopía lleva décadas luchando por optimizar la óptica electrónica para producir imágenes más y más nítidas (y, por tanto, cuantificables) de lo muy pequeño, con el fin de poder diferenciar cada átomo de su vecino inmediato.

En el primer cuarto del siglo XXI se ha conseguido obtener imágenes de la máxima calidad de la red cristalina de un cristal que no necesitaran de complicadas simulaciones por ordenador para su interpretación, tanto en modo imagen como en espectroscopía⁹. Esto ha sido posible de manera rutinaria, principalmente gracias al éxito de un nuevo diseño de lente magnética: el corrector de aberración esférica, C_s . Bajo este complejo nombre se esconde un dispositivo consistente en una superposición de multipolos magnéticos de unas

⁹ *Materials Characterization in the aberration-corrected scanning transmission electron microscope*. M. Varela, A. R. Lupini, K. van Benthem, A. Y. Borisevich, M. F. Chisholm, N. Shibata, E. Abe, S. J. Pennycook. *Annual Reviews of Materials Research* **35**, 539 (2005).

pocas decenas de centímetros de largo (véase la Figura 2), intercalado en la columna de un microscopio electrónico de transmisión de varios metros de altura. El corrector de aberración esférica permite condensar los haces electrónicos aún más, proporcionando sondas más finas y más brillantes que dan imágenes de mejor resolución y contraste. Esta lente es capaz de duplicar el poder de resolución espacial y proporcionar imágenes de redes cristalinas lo suficientemente nítidas para contar las columnas atómicas una a una. Gracias a esta habilidad de corregir las aberraciones ópticas de las lentes, las capacidades del STEM han mejorado de manera dramática en las últimas dos décadas.

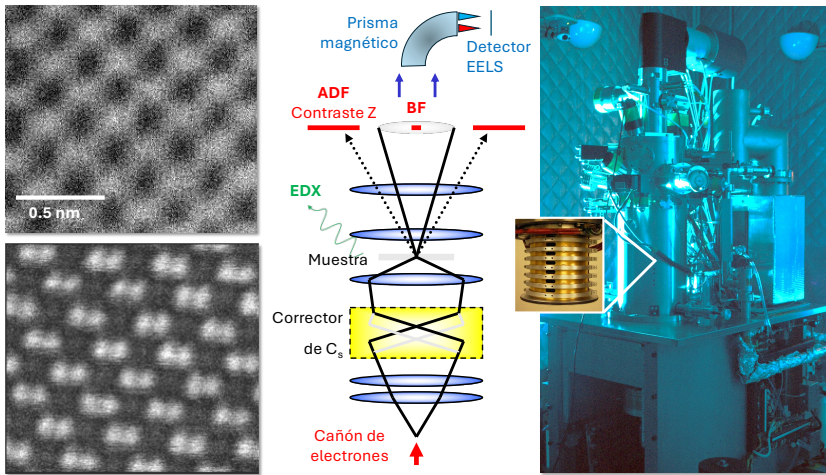


Figura 2: (Izquierda) Imágenes anulares de campo oscuro STEM obtenidas a 100 kV en una muestra de silicio en la proyección (110) antes (arriba) y después (debajo) de instalar un corrector de aberración esférica (C_s) Nion, en un VG Microscopes HB501UX (a la derecha). El inset muestra el corrector de aberración esférica basado en cuadrupolos y octupolos magnéticos de Nion Co (<http://www.nion.com>). El esquema central muestra el sistema óptico del microscopio, incluyendo el espectrómetro de pérdida de energía de electrones (EELS) y de rayos x (EDX), los detectores de ADF y de campo claro (bright field, BF). Imágenes cortesía de Andrew R. Lupini y de Timothy J. Pennycook (Laboratorio Nacional de Oak Ridge, E.E.U.U.).

Pero... ¿cómo se materializó este exponencial desarrollo? Las lentes magnéticas (consistentes en bobinas de mayor o menor complejidad) con geometrías basadas en simetrías de revolución exhiben limitaciones inherentes que han limitado su operación durante décadas, acotando los tamaños angulares máximos de las aperturas a valores inferiores a 1° . Esta limitación fija la máxima resolución obtenible a un valor en el entorno de las cincuenta longitudes de onda. Por este motivo un haz de electrones ha de ser acelerado hasta los 100 kV para obtener resoluciones espaciales en el entorno de los 2 Å, que es el orden de magnitud de las distancias interplanares en sólidos (aunque en principio solo presente una longitud de onda de 0.037 Å). La corrección de la aberración esférica, C_s , resuelve en gran medida este obstáculo a principios del siglo XXI. La Figura 2 muestra como ejemplo una imagen de una muestra de Si inclinada en el eje de zona [110] antes y después de la corrección de esta aberración geométrica.

Este avance era esperado con anhelo. De hecho, hacía décadas que se había predicho teóricamente cómo mejorar la geometría de los campos magnéticos empleados para enfocar los electrones¹⁰, pero solo a principios del siglo XXI fue posible su implementación experimental de manera eficaz. El motivo radica en que las numerosas lentes magnéticas multipolares trabajando en paralelo (combinación de dipolos, cuadrupolos, hexapolos u octupolos) deben ser controladas de manera simultánea con precisiones de una parte en 10^6 , 10^7 o mayor, para ser eficaces (esto es más que la precisión del telescopio espacial *Hubble*). La capacidad de controlar simultáneamente entre 40 y 60 controles de foco está, simplemente, más allá de la capacidad humana. Sin embargo, con la potencia de cálculo computacional y la capacidad de diagnóstico resultante

¹⁰ *Über einige fehler von elektronenlinsen*. O. Scherzer, O. Zeitschrift für Physik **101**, 114 (1936); *Sparische und chromatische Korrektur von Electronen-Linsen*. O. Scherzer, Optik **2**, 114-32 (1947).

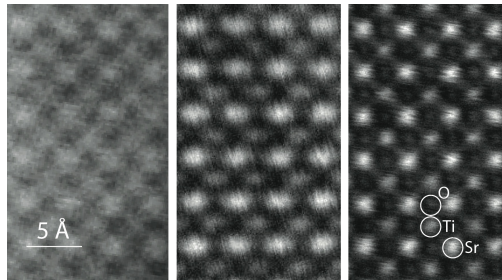


Figura 3: Imágenes de contraste Z de SrTiO₃ [100] adquiridas en un STEM no corregido a 100 kV con resolución de 2.2 Å (izquierda), un STEM corregido a 100 kV con un haz de tamaño ~ 1.3 Å (centro), y un STEM con corrector de C_s a 300 kV STEM con resolución de ~ 0.78 Å, donde se aprecian las columnas puras de O. Imágenes: M. M. McGibbon, M. Varela y A. R. Lupini.

de principios del siglo XXI, a día de hoy este sueño se ha convertido en rutina. Pero el beneficio de mejorar el poder de resolución va más allá de la habilidad para resolver objetos más pequeños y próximos unos a otros porque, si las dimensiones del haz se reducen a la mitad, la intensidad concentrada mejora en un factor cuatro, proporcionando una mejor señal y contraste (y por tanto imágenes de mejor calidad), permitiendo incluso visibilizar columnas ligeras en el sistema. La Figura 3 muestra precisamente un ejemplo de cómo las columnas de oxígeno, O, en una estructura de tipo perovskita como es el SrTiO₃ se hacen visibles, aunque débilmente, en un microscopio STEM corregido operado a 300 kV. Este tipo de éxitos materializan una revolución histórica en las ciencias que involucran la caracterización de materiales. Ahora, más que nunca, estamos equipados con un sistema de capacidades sin igual para mirar con nuevos ojos a los materiales.

Pero hay más: el microscopio electrónico trasciende la funcionalidad de una cámara de fotos gigante, capaz de producir imágenes de objetos minúsculos a más de cien millones de aumentos. Existe todo un abanico de técnicas auxiliares que permiten añadir nuevas dimensiones a nuestros estudios. El esquema de la columna del STEM (Figura 2) apunta el modo general de operación. Las lentes magnéticas antes de la muestra están diseñadas para reproducir una imagen de-magnificada de la fuente electrónica (habitualmente

una punta de emisión de campo frío). La fina sonda electrónica resultante se barre sobre el material en estudio y de su interacción con la materia se desprenden diferentes tipos de señales, que se recogen utilizando detectores optimizados para el tipo de información a maximizar. Al atravesar la misma, los electrones dispersados se utilizan para formar imágenes del material, que se reconstruyen punto a punto con la señal recogida en cada pixel. Cuando se emplean a este fin electrones desviados a ángulos altos (con dispersiones superiores a los 60-80 mrad), se pueden componer las denominadas imágenes de contraste Z^{11} , como las que se mostraban en la Figuras 2 y 3. A este fin se utilizan detectores con forma anular, que dejan pasar el resto del haz electrónico por el agujero central alineado con el eje óptico. Estos electrones dispersados a ángulos altos predominantemente han sufrido dispersión elástica Rutherford, y el contraste de la imagen resulta aproximadamente proporcional al cuadrado del número atómico, Z (de hecho, ese exponente va como 1.7-1.8). Por este motivo, estas imágenes de campo oscuro con detector anular de ángulo alto (*high angle annular dark field detector*, HAADF) proporcionan una visualización de la red cristalina con contraste composicional directo. Recientes desarrollos en la eficiencia y geometría de detectores han llegado a superar otra nueva frontera en imagen: la de la detección de átomos ligeros como el H o el Li¹². Estas tímidas especies químicas resultan invisibles con técnicas de contraste Z convencional, especialmente en presencia de elementos más pesados. El uso de detectores anulares de campo claro (*annular bright field*, ABF), con rangos angulares muy pequeños (< 20 mrad), ha permitido este avance. Ahora, incluso los átomos más elusivos de la naturaleza son detectables en modo imagen. En general, el detector HAADF se suele usar para obtener imágenes de contraste Z , mientras que el ABF se emplea para tareas donde el HAADF falla: dicha visualización de átomos ligeros o también para

¹¹ *High-resolution incoherent imaging of crystals*. S. J. Pennycook & D. E. Jesson, *Physical Review Letters* **64**, 938 (1982); *High-resolution Z-contrast imaging of crystals*. *Ultramicroscopy* **37**, 14 (1991).

¹² *Real-time direct observation of Li in LiCoO₂ cathode material*. R. Huang, T. Hitosugi, S. D. Findlay, C. A. J. Fischer, Y. H. Ikuhara, H. Moriwake, H. Oki, Y. Ikuhara, *Applied Physics Letters* **98**, 051913 (2011).

formar imágenes de materiales desordenados (policristales, amorfos, etc), ya que es más sensible al contraste de difracción. Diferentes ángulos de detección se pueden modular con la óptica post-muestra, que permite la adquisición simultánea de ambos canales con sendos detectores específicos.

Alternativamente, se pueden realizar imágenes de difracción con resolución atómica, que se recogen con un detector insertado en el eje óptico. En las últimas décadas se han popularizado ostensiblemente tales modos, que operan basados en un método donde en cada pixel se recoge el diagrama de difracción completo, ya sea en modo convergente (Ronchigram) o con convergencias reducidas (nanodifracción) Estos modos de operación, conocidos como STEM cuatri-dimensional o 4D-STEM¹³, se han visto beneficiados por el desarrollo de detectores directos (o híbridos) de electrones. Éstos reducen el ruido y aumentan la velocidad de medida. Aumentos significativos en la potencia de computación y simulación también han posibilitado la expansión de estas complejas técnicas, que dan lugar a cubos de datos grandes y multidimensionales. La imagen de difracción 4D-STEM permite realizar mapas de orientación, de tensiones, de orden a medio alcance, tensiones, contraste diferencial de fase, Ptycografía y muchos otros. También permite generar detectores virtuales diseñados *ad-hoc* sensibles a parámetros estructurales o físicos específicos. Por ejemplo, la Figura 4 muestra cómo se puede plantear un detector virtual sensible a la presencia de defectos aislados como vacantes de oxígeno modificando rangos angulares a voluntad en función de simulaciones previas enfocadas en el proceso a optimizar. Las técnicas de 4D-STEM se han demostrado sensibles a campos electrostáticos, e incluso magnéticos, locales. Específicamente, se puede usar el 4D-STEM con contraste diferencial de fase para caracterizar potenciales electrostáticos

¹³ *Four-dimensional scanning transmission electron microscopy (4D-STEM): From scanning nanodiffraction to Ptychography and beyond.* Colin Ophus, *Microscopy & Microanalysis* **25**, 563 (2019).

locales y campos magnéticos con resolución atómica¹⁴, abriendo un nuevo frente en la investigación de materiales funcionales de diversa índole.

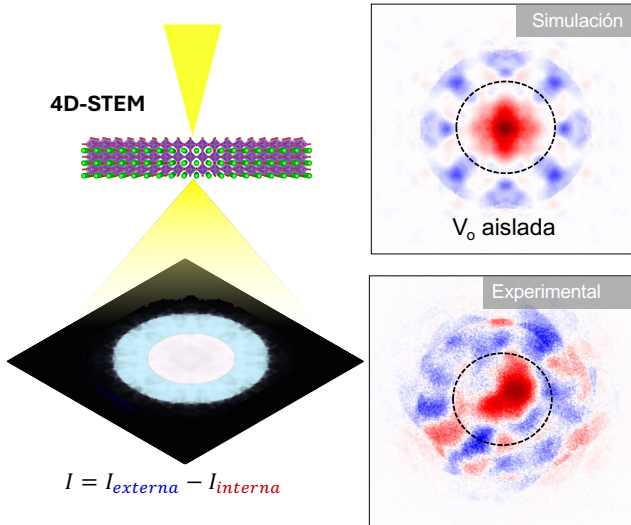


Figura 4: (Izquierda) Funcionamiento del modo de imagen de difracción 4D-STEM: el haz electrónico (en amarillo) se barre sobre el material en estudio, y para cada posición se recoge un diagrama de difracción convergente. El análisis y cuantificación selectiva de diferentes áreas del diagrama permite generar detectores virtuales sensibles a cualquier detalle de interés, por ejemplo restando de la señal integrada en el anillo externo (azul) la señal del disco interno (rojo). (Derecha) Simulación (arriba) y patrón de difracción experimental (abajo) recogidos sobre una columna de O con una vacante de oxígeno aislada en SrTiO₃. Imágenes cortesía de Francisco Fernández Cañizares y Gabriel Sánchez Santolino (Universidad Complutense de Madrid, UCM).

¹⁴ Differential phase-contrast microscopy at atomic resolution. N. Shibata, S. D. Findlay, Y. Kohno, H. Sawada, Y. Kondo, Y. Ikuhara, Nature Physics **8**, 611 (2012).

3. Modos espectroscópicos combinados con imagen: estudios composicionales a escala atómica.

Simultáneamente a los modos de imagen o difracción, la geometría óptica del STEM es compatible con la implementación de técnicas espectroscópicas. Éstas permiten sintonizar las medidas a rangos de energía propios de ventanas características de excitaciones específicas en sólidos, por ejemplo transiciones electrónicas típicas de unos elementos químicos u otros. Así, podemos interrogar a los átomos sobre su identidad y sus propiedades electrónicas, añadiendo a nuestro juego una dimensión equivalente al “color”. En este contexto, el modo de operación del STEM proporciona capacidades únicas de recogida simultánea de numerosos canales de información paralelos con resolución espacial por debajo del Ångström (10^{-10} m) y resolución energética que puede llegar a ser del orden de la decena de mili electrón voltios (meV).

A tal fin, los electrones que continúan por el eje óptico se pueden recoger en espectrómetros dedicados para realizar medidas de espectroscopía de pérdida de energía de electrones (*electron energy-loss spectroscopy*, EELS), mientras que los rayos x secundarios emitidos se detectan en espectrómetros de rayos-x (*energy dispersive x-ray spectroscopy*, EDX), tal y como mostraba el esquema de la Figura 2. Las señales de EDX o EELS están relacionadas con procesos inelásticos donde el electrón primario incidente excita procesos de todo tipo en el material: fonones, excitones, plasmones, excitaciones desde niveles electrónicos ocupados hacia el nivel de Fermi, etc. En EELS, un espectrómetro al final del eje óptico analiza la pérdida de electrones del haz tras atravesar el material y proporciona espectros cuya estructura fina dependerá de los procesos físicos que hayan tenido lugar¹⁵. En ellos se pueden distinguir varias regiones: desde el pico elástico, sin pérdida de energía, hasta todas las excitaciones posibles en el material. La región de baja pérdida de energía (*low loss*) permite estudiar excitaciones de los sólidos en el rango de meV (como fonones, excitones, etc), hasta plasmones y excitaciones intra-banda

¹⁵ *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*. R. F. Egerton. Springer (2011).

responsables de las propiedades ópticas de los materiales. Cuando nos adentramos en el reino de las excitaciones interbanda (a pérdidas de energía por encima de los 50-100 eV) empezamos a estudiar las propiedades electrónicas del material, ya que cada electrón primario que cede energía a un electrón interno, que se excita a los estados disponibles por encima de la energía de Fermi, pierde una energía característica de dicha transición. El EELS proporciona, por tanto, una herramienta capaz de inspeccionar la densidad electrónica de estados no ocupada del sólido (convolucionada, eso sí, con la densidad de estados electrónicos del hueco que queda detrás). Donde las imágenes de contraste Z mostraban un contraste directo de la red cristalina, el EELS permite otros avances como la identificación directa de estructuras con

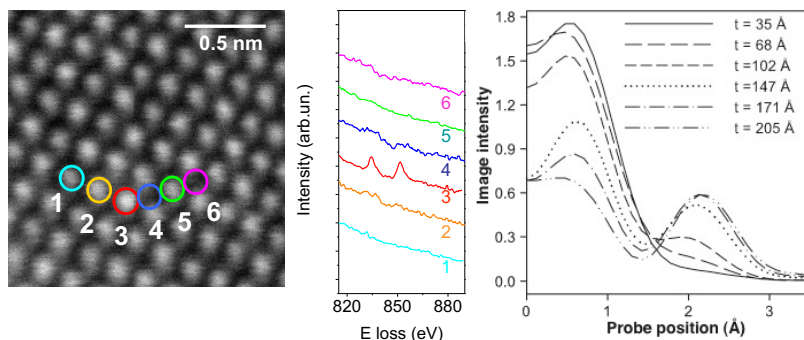


Figura 5: Identificación espectroscópica de un átomo individual dentro de una matriz por espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS). (Izquierda) Imagen de contraste Z de una muestra de CaTiO_3 . Un átomo aislado de La localizado en la columna marcada con un 3 causa que sea ligeramente más brillante que el resto de las de columnas atómicas Ca en su entorno. (Centro) Espectros EELS obtenidos al localizar el haz de electrones sobre las diferentes columnas marcadas con las posiciones 1-6. El átomo de La muestra una clara señal correspondiente al borde de absorción $\text{La } M_{4,5}$, por encima de los 830 eV. Al desplazar el haz a las columnas adyacentes se pierde rápidamente la señal, atómicamente localizada. (Derecha) Simulaciones dinámicas de la señal del borde $\text{La } M_{4,5}$ al mover el haz desde la columna 3 a la 4, calculada para diferentes profundidades bajo la superficie de la muestra. La señal residual sobre la columna 4 (de O) se debe al ensanchamiento del haz y es consistente con el experimento si el átomo de La se encuentra aproximadamente 100 Å bajo la superficie de la muestra. Adaptado de la referencia [17].

resolución atómica¹⁶. Sin embargo, el ruido experimental sigue siendo un problema, con razón señal-ruido (*signal-to-noise ratio*, *SNR*) pobre. Por fortuna, la corrección de aberraciones en el STEM también beneficia a las medidas espectroscópicas, mejorando la señal y permitiendo sensibilidad incluso a átomos aislados como se muestra en la Figura 5 para una impureza de La en CaTiO₃¹⁷.

La estructura fina de los bordes de EELS también está relacionada con las propiedades electrónicas, ópticas o incluso magnéticas (a través de experimentos de dicroísmo magnético de electrones). El EELS, de hecho, es formalmente equivalente a las espectroscopías de absorción de rayos X, salvo por el detalle de que el STEM permite caracterización a escala atómica en el espacio real mediante el posicionamiento físico del haz incidente sobre una localización específica de interés mientras se realiza la medida. Esta ventaja, como no, se obtiene a cambio de disminuir las estadísticas de conteo, lo que puede introducir una cantidad apreciable de ruido en las señales y un empeoramiento del SNR. Además, hay un límite a la cantidad de corriente que se puede enfocar dentro de la celda unidad antes de que el material se dañe (sea vía ionización o incluso fenómenos de desplazamientos atómicos).

En cualquier caso, la capacidad de proporcionar mapas bidimensionales es extremadamente complementaria a cualquier otra medida promediada sobre largas distancias laterales, y revela información sobre la estructura cristalina a nivel atómico, como son las terminaciones de planos atómicos en interfases entre óxidos en superestructuras, así como desviaciones en la composición local (por ejemplo derivadas de procesos de interdifusión química durante el crecimiento). La Figura 6 muestra un ejemplo de mapeo elemental con resolución atómica en una heteroestructura que combina capas delgadas de la manganita ferromagnética La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ (LCMO) con una capa del material

¹⁶ *Atomic resolution chemical analysis using a scanning transmission electron microscope*. N. D. Browning, M. F. Chisholm, S. J. Pennycook, *Nature* **366**, 143 (1993).

¹⁷ *Spectroscopic imaging of single atoms within a bulk solid*. M. Varela, S. D. Findlay, A. R. Lupini, H. M. Christen, A. Y. Borisevich, N. Dellby, O. L. Krivanek, P. D. Nellist, M. P. Oxley, L. J. Allen, S. J. Pennycook. *Physical Review Letters* **92**, 095502 (2004).

superconductor de alta temperatura crítica de transición $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO). En la imagen composicional en escala de falso color (Mn en rojo, Ba en azul y La en verde) se aprecia el número de planos atómicos de cada especie, escalones atómicos interfaciales y otros defectos relacionados con la distribución de átomos¹⁸.

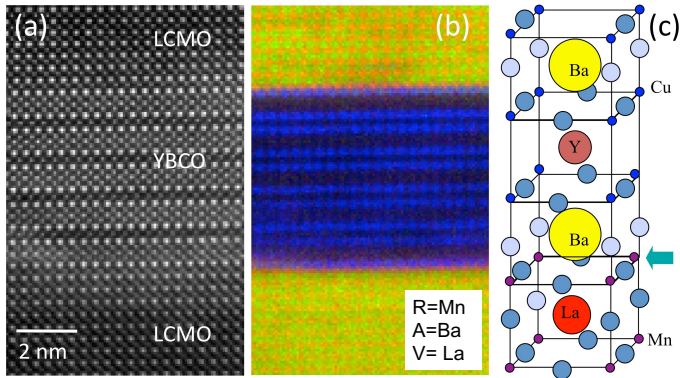


Figura 6: (a) Señal HAADF recogida simultáneamente con una imagen espectral de EELS en una tricapa LCMO/YBCO/LCMO (b) Imagen en falso color donde tres mapas elementales de EELS con resolución atómica se han superpuesto: la imagen del borde Mn $L_{2,3}$ en rojo, la del borde Ba $M_{4,5}$ en azul y la del La $M_{4,5}$ en verde, para el mismo área que se muestra en (a). (c) Esquema de la estructura atómica de la interfase YBCO/LCMO deducida de los mapas de EELS. Una flecha marca la interfase, donde un plano atómico de MnO_2 se opone a uno de BaO del superconductor. Adaptado de la referencia [18].

La óptica del STEM permite, simultáneamente, recoger otras señales espectroscópicas, como es el EDX. En este caso lo que se mide es la energía e intensidad de los fotones (rayos-x) secundarios emitidos por el material en los procesos de des-excitación electrónica tras los procesos inelásticos inducidos por el haz electrónico¹⁹. Las imágenes espectrales obtenidas por EDX también

¹⁸ *Scanning Transmission Electron Microscopy: Imaging and Analysis*, Editado por Stephen J. Pennycook & Peter D. Nellist, (Springer, NY) 2011.

¹⁹ *Transmission electron microscopy: A textbook for materials science*. D. B. Williams and C. B. Carter. Ed. Springer (2009).

permiten el mapeado con resolución atómica, y se pueden medir a la vez que la señal de ADF o la de EELS. Con los espectrómetros convencionales el EELS presenta mejores prestaciones (mejor resolución en energía, permitiendo analizar la estructura fina) para bordes de absorción a energías inferiores a dos o tres mil electrón voltios (eV). Así, es la espectroscopía más adecuada para trabajar con elementos de la tabla periódica más ligeros. El EDX permite, en cambio, alcanzar energías de varias decenas de miles de eV. Por tanto, es una técnica útil para alcanzar los bordes de alta energía que presentan elementos químicos más pesados. La combinación de ambas abre, por tanto, nuevas capacidades complementarias de trazado de mapas elementales con resolución atómica. Como ejemplo, la Figura 7 muestra los mapas elementales derivados de la caracterización simultánea por EELS y EDX de una interfase de $\text{LaFeO}_3/\text{SrTiO}_3$ (LFO/STO). Los paneles superiores muestran la distribución atómica de las señales de los bordes de O *K*, Ti *L*, Fe *L* o La *M* (a energías aproximadas de 532, 456, 708 y 832 eV, respectivamente). La serie inferior muestra mapas simultáneos de EDX, derivados de las señales de los bordes O *K*, Ti *K*, Fe *K*, La *L* y Sr *L* (a 532 eV, 4.49 keV, 7.11 keV, 5.48-6.26 keV o 1.93-2.21 keV, respectivamente). La nitidez de las imágenes de EELS es claramente mejor para los bordes de baja energía (< 1 keV), valga como comparación las imágenes del O *K* obtenidas por ambas técnicas. Sin embargo, el EDX alcanza mayores rangos de energía, proporcionando un amplio espectro de posibilidades para la detección de átomos de alto número atómico. En cualquier caso, la resolución en energía del EELS (que puede ser hasta de meV en sistemas monocromados), permite mejores prestaciones para el análisis de estructuras finas y, por tanto, para el análisis de propiedades ópticas o electrónicas.

Al igual que las altamente intuitivas imágenes de contraste *Z*, las imágenes composicionales derivadas de los mapas de EELS dan en muy buena medida una distribución espacial de los elementos de interés. Sin embargo, esta sensación puede ser engañosa, al igual que las imágenes de ADF. De hecho, el tamaño espacialmente limitado del detector anular hace que éste no pueda recoger toda la sonda al dispersarse a través del cristal. En muestras que no

sean muy delgadas, los electrones experimentan fenómenos de dispersión múltiple. El haz se puede descomponer en un conjunto bidimensional de estados de Bloch con simetría cilíndrica centrados en las columnas atómicas. El estado $1s$ es el más fuertemente ligado, y por tanto el que causa preferentemente la dispersión a altos ángulos, al estar más cerca del núcleo. Otros estados más débilmente ligados, como los $2p$, contribuyen a la dispersión a bajo ángulo y, de hecho, es la interferencia entre estados de Bloch $1s$ y $2p$ la responsable de las conocidas oscilaciones de espesor en los modos de imagen en campo claro²⁰. Al ser los estados $2p$ bastante poco eficaces de cara a la

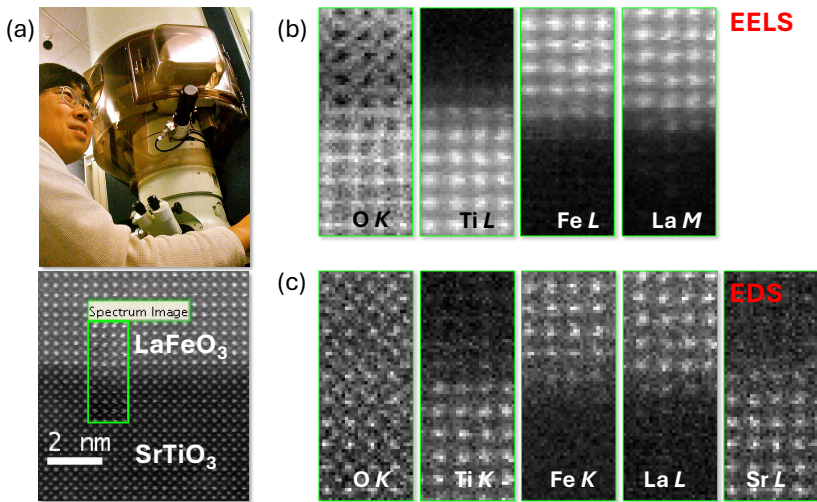


Figura 7: (a) Eiji Okunishi (JEOL Ltd., Japón) operando el microscopio corregido modelo ARM200cF con el que se obtuvieron los datos. El panel inferior exhibe una imagen de alta resolución de una interfase epitaxial entre las perovskitas LFO y STO. Un recuadro verde marca el área sobre la que se adquieren sendas imágenes espectrales, simultáneas, de EELS y EDX. (b) Mapas elementales de EELS correspondientes a los bordes O K, Ti L, Fe L, y La M, de izquierda a derecha. (c) Mapas elementales de EDX correspondientes a los bordes O K, Ti K, Fe K, La L y Sr L, de izquierda a derecha. Datos: E. Okunishi y M. Varela.

²⁰ Visualization of Bloch waves of high-energy electrons in high-resolution electron-microscopy. K. Kambe, Ultramicroscopy **10**, 223 (1982).

dispersión a altos ángulos, la imagen de contraste Z es, a efectos prácticos, una imagen de los estados $1s$. Además, es importante señalar que, al estar localizado en la región de más alto potencial atómico, también es la señal más intensamente absorbida. Esto significa que las partes inicial y final de la columna atómica que el haz recorre no estarán expuestas a la misma intensidad del haz que se propaga. En efecto, la parte de una columna atómica pesada más cercana a la superficie de entrada es la más intensamente sondeada por el haz. Sin embargo, y dado que la absorción también es una función monótona con Z , este efecto no destruye la dependencia del contraste con Z . Además, y por causa de la dependencia con la profundidad de la intensidad, átomos aislados dopantes a diferentes profundidades exhibirán niveles de señal distintas. Este hecho fue utilizado para localizar átomos aislados dentro de una matriz sólida, como es el ejemplo de una impureza de lantano en una matriz de CaTiO_3 a una profundidad de unos 100 Å que se mostraba en la Figura 5.

De la misma manera, y en general, la interpretación de las imágenes STEM-EELS, no es siempre tan inmediata como parece, y complejos procesos de simulación son necesarios. Factores como la deslocalización de la excitación inelástica como resultado de la naturaleza de largo alcance de la interacción de Coulomb juegan en nuestra contra. Estos efectos a menudo añaden una larga cola a la función de respuesta que para pérdidas de energía más bajas pueden reducir el contraste de manera significativa. Además, si la eficiencia de colección de la señal inelástica es inferior al 100%, efectos no locales en el potencial también pueden derivar en efectos poco intuitivos, hasta el punto de que algunas columnas pueden hacerse invisibles²¹. La Figura 8 muestra un ejemplo de este fenómeno. El panel (a) exhibe una imagen en escala de falso color de la red de oxígeno del compuesto LaMnO_3 , manganita con estructura de perovskita, orientada en el eje de zona $\langle 110 \rangle$. El mapa deriva de una imagen espectral EELS que recoge la señal espacial asociada con el borde de absorción $O K$ del oxígeno, borde con estructura fina abrupta que comienza en una

²¹ *Imaging of light atoms in the presence of heavy atomic columns*. M. P. Oxley, H. J. Chang, A. Y. Borisevich, M. Varela, S. J. Pennycook, *Microscopy & Microanalysis* **16**, 92 (2010).

pérdida de energía cerca de los 528 eV. Claros máximos de intensidad son observables, asociados con la posición de algunas columnas de O en el sistema. Pero... ¿por qué decimos “algunas”, y no “todas”? Pues bien, no todas las columnas de oxígeno presentes en el sistema son visibles en la imagen, aunque uno pensaría que debieran serlo. La explicación se encuentra a través de simulaciones computacionales de las imágenes. El panel (b) muestra un ejemplo de tal simulación teórica del mismo experimento, que reproduce perfectamente todos los detalles, incluyendo todos los parámetros relevantes como pueda ser la estructura cristalina del material. El inset, de hecho, exhibe esta estructura cristalina, con los átomos de oxígeno representados como puntos violetas, las de Mn con puntos rojos y las de La con puntos marrones. Las columnas de O puras están claramente presentes tanto en la simulación como en los datos experimentales del panel (a). Sin embargo, los oxígenos que coinciden con átomos de La en columnas mixtas de La-O son virtualmente invisibles tanto en el mapa de O como en la simulación. Los paneles (b) y (c) muestran las señales simuladas de O correspondientes a las columnas de O puras y a las de La-O, respectivamente. Claramente, en estas últimas la señal se ha difuminado, siendo esto debido a fenómenos de dispersión o *dechanneling* asociados con los átomos pesados de La. Éstos dan lugar a un ensanchamiento de las colas del mismo y a este efecto de difuminado de la información. Al igual que con las imágenes de HAADF, no se debe descartar los fenómenos de interacción del haz con las columnas atómicas mientras la propagación tiene lugar.

Por tanto, hay que mostrar precaución en la interpretación cuantitativa. Pero, en cualquier caso, no cabe duda de que la combinación de STEM-EELS se ha demostrado como una de las técnicas analíticas actuales más potentes disponibles para inspeccionar los materiales con resolución atómica, que se ha extendido con rapidez. Como ya hemos discutido, las imágenes espectrales de EELS permiten el mapeado composicional espacial con alta sensibilidad, incluso a pequeñas cantidades de material (sin perjuicio de que la simulación deba prestar ayuda al respecto). Estas imágenes espectrales, que se utilizan para generar los mapas composicionales ya discutidos, se adquieren mediante el barrido del haz sobre un área predeterminada, a la vez que se van adquiriendo

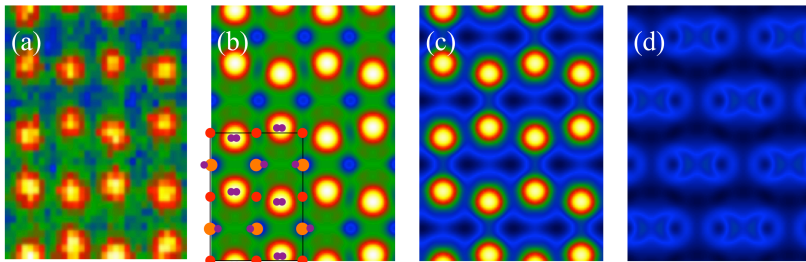


Figura 8: Imagen de la señal integrada derivada del borde de absorción $O K$ en una muestra de $LaMnO_3$ en el eje de zona $[010]$ o eje pseudocúbico $\langle 110 \rangle$. (a) Imagen experimental adquirida en un Nion UltraSTEM a 60 kV. (b) Imagen simulada, la estructura cristalina en esa orientación superpuesta (c) Contribución a la señal del borde $O K$ de las columnas de oxígeno puras en esta orientación. (d) Contribución a la señal total de los átomos de O situados en columnas de La/O , casi invisibles. Adaptado de la referencia [18].

espectros de pérdida de energía. El cubo de datos resultante es un objeto tridimensional que combina dos coordenadas espaciales (x e y , en el plano de la muestra), más una tercera perpendicular, el eje de energía que da lugar al espectro final. El proceso de adquisición, al tener que detener el barrido en cada píxel por un tiempo finito (a menudo entre los milisegundos y el segundo), hace que la adquisición esté sujeta a condiciones no ideales que provocan ruido, deriva espacial o inestabilidades del sistema. Muchos de estos factores imponen, en la práctica, la obligación de alcanzar un compromiso entre el uso de tiempos de integración elevados, la elección de la corriente del haz (que puede afectar a la resolución espacial o infligir daño en el material) o la elección de parámetros que influyan en la óptica como el voltaje de aceleración del haz. Además, un tratamiento de los datos apropiado, que incluya la substracción de la señal de fondo o técnicas específicas de filtrado para disminuir el nivel de ruido (como el análisis de componentes principales²²), es necesario para producir los mapas señalados. En cualquier caso, el STEM-

²² Mapping chemical and bonding information using multivariate analysis of electron-energy-loss spectrum images. M. Bosman, M. Watanabe, D. T. L. Alexander y V. J. Keast, Ultramicroscopy **106**, 1024 (2006).

EELS permite capacidades sin rival de mapeado composicional con resolución atómica, como los ejemplos ya mencionados, incluso a muy bajas concentraciones de dopantes, tal y como se muestra en la Figura 9 para una bicapa de CaTiO_3 / $\text{Ca}_x\text{La}_{1-x}\text{TiO}_3$ dopada con apenas un 5% de impurezas de La ($x=0.05$). Como veremos en las secciones siguientes, estas capacidades proporcionan herramientas insustituibles cuando se trata de analizar estas interfaces, películas ultradelgadas delgadas u otros sistemas de baja dimensionalidad, como nanopartículas. En tales materiales las técnicas comunes de difracción o análisis composicional macroscópicamente promediado no proporcionan suficiente información para entender la relación entre estructura y composición.

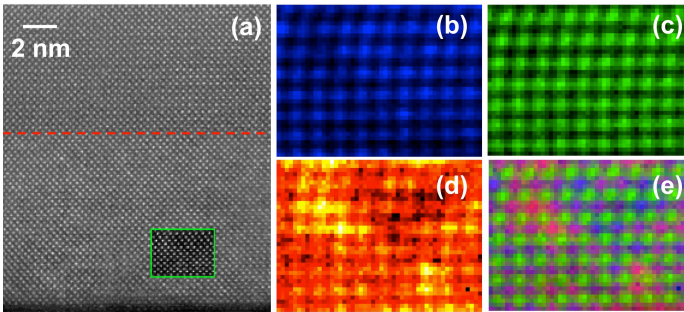


Figura 9: (a) Imagen de contraste Z (ADF) de una bicapa $\text{Ca}_5\text{La}_{1-x}\text{TiO}_3$ (arriba) / CaTiO_3 (abajo) dopada con una baja cantidad de impurezas de La, $x = 0.05$. Una línea roja discontinua marca la interfase entre ambos materiales. El inset marca una región donde una imagen espectral de EELS de tamaño 50×37 píxels fue adquirida con una corriente de haz de unos 100 pA y un tiempo aproximado de integración de 0.1 s por espectro, junto con la señal ADF recogida simultáneamente. Se observa cierta deriva especial, que resulta en la pérdida de ortogonalidad de los planos atómicos en este material de estructura cúbica. (b, c y e) Mapas asociados con las señales de los bordes Ca $L_{2,3}$, Ti $L_{2,3}$ y La $M_{4,5}$, respectivamente, producidos tras filtrar ruido aleatorio utilizando técnicas de análisis de componentes principales (principal component análisis, PCA). (e) Superposición de los mapas (b, c, d). Muestra cortesía de M. Biegalski y H. Christen, del Laboratorio Nacional de Oak Ridge (E.E.U.U.). Adaptado de la referencia [18].

Es ahí donde las técnicas conjugadas disponibles en el STEM no tienen rival. Como ejemplo, la Figura 10 exhibe la caracterización composicional (EELS) conjugada con un nanoanálisis de orientación (4D-STEM) de un sistema de nanohilos de Cu dopados con Bi, crecidos por técnicas de electrodeposición. Una pequeña cantidad de dopado de Bi introducido en el sistema (de apenas unas unidades por ciento) induce la presencia de un efecto Hall de espín

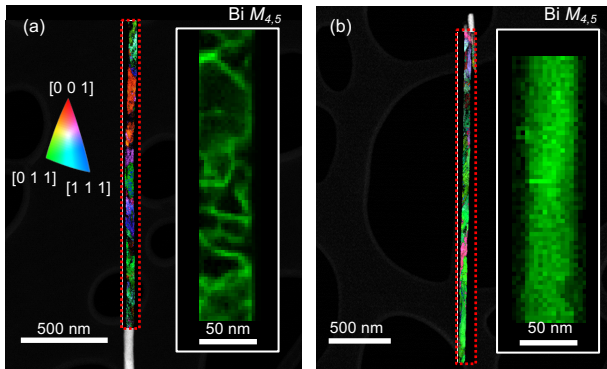


Figura 10: Caracterización composicional y de orientaciones cristalinas de nanohilos policristalinos de Cu dopados con Bi. El mapa de color muestra la distribución de orientaciones con el código de colores que se muestra a la izquierda. Los insets muestran los mapas correspondientes a la señal EES de Bi, obtenida del análisis del borde $Bi M_{4,5}$ en regiones magnificadas (a) Nanohilo policristalino. (b) Nanohilo más monocristalino. Datos: A. Guedeja-Marrón, M. Varela (Universidad Complutense de Madrid), en colaboración con L. Zeng y E. Olsson (Universidad de Chalmers, Suecia). Muestras crecidas en el laboratorio del Prof. Lucas Pérez, de la Universidad Complutense de Madrid. Adaptado de la referencia [23].

gigante, debido al alto acoplamiento espín-órbita del Bi. Pero el bismuto es una especie química con radio iónico grande, y no encaja bien dentro de la red densamente poblada del Cu, cúbica centrada en caras. De hecho, dónde se asienta el Bi es una pregunta que aún no tiene respuesta en la comunidad especializada. Controlando las condiciones de síntesis es posible generar nanohilos de tamaño de grano pequeño, policristalinos, o hilos de tamaños de

grano relativamente grandes, en el orden de las micras²³. En los primeros el Bi tiende a segregarse a las fronteras de grano, donde hay espacio suficiente para introducir estos grandes cationes. En los segundos, el Bi se ha de asentar de manera homogénea en solución dentro de la red, como muestran los mapas químicos derivados del borde Bi $M_{4,5}$. Este segundo caso es el que atrae interés para aplicaciones espintrónicas, obviamente, al presentar mayor homogeneidad y calidad cristalina que promuevan capacidades de transporte de espín adecuadas.

²³ *Correlating synthesis, structure and thermal stability of CuBi nanowires for spintronic applications by electron microscopy and in situ scattering methods.* A. Guedeja-Marron, H. L. Andersen, G. Sanchez-Santolino, L. Zeng, A. Ranjan, I. Garcia-Manuz, F. Fauth, C. Dejoie, E. Olsson, P. Perna, M. Varela, L. Perez, M. Saura-Muzquiz. ACS Nano **19**, 41509 (2025).

4. Nanofísica en el espacio real: análisis de las propiedades electrónicas.

Los bordes de absorción de EELS resultan de las excitaciones de electrones de capas internas del material hacia niveles disponibles desocupados por encima del nivel de Fermi. Por este motivo, la estructura fina (el aspecto) de los bordes de absorción está directamente relacionada con la densidad de estados electrónicos desocupados del material y su estructura de bandas de energía. El análisis de dichas estructuras finas (*electron energy-loss near edge structure*, ELNES) resulta de utilidad para estudiar propiedades ópticas (en la región de baja pérdida de energía, aproximadamente los primeros 50 eV del espectro) o electrónicas, cuando lo que se excitan son electrones de niveles profundos del material, con pérdidas de energía de los electrones primarios superiores a unos 100 eV. Por ejemplo, en óxidos tales como los óxidos de metales de transición (*transition metal oxides*, TMOs) la ELNES de los bordes $L_{2,3}$ del metal $3d$ o del mismo borde O K está directamente relacionada con magnitudes tan relevantes como el estado de oxidación o valencia del metal. De acuerdo con la regla de selección dipolar para el número cuántico l ($\Delta l = \pm 1$), el borde $L_{2,3}$

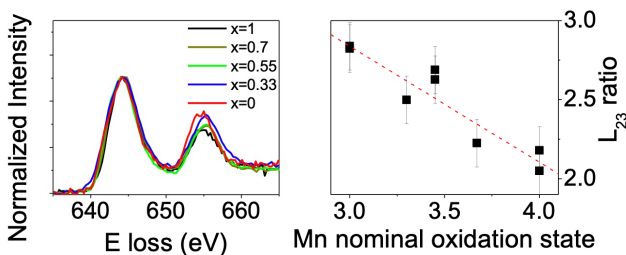


Figura 11: (Izquierda) Bordes Mn $L_{2,3}$ (normalizados a la intensidad de la línea L_3 , cerca de 644 eV) para una serie de compuestos $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ con $x=1, 0.7, 0.55, 0.33$ y $x=0$. (Derecha) Dependencia de la razón de intensidades L_{23} ratio con el estado de oxidación nominal de estos compuestos. Adaptado de la referencia [24].

es el resultado de la excitación de electrones profundos con carácter $2p$ hacia las bandas $3d$, mientras que el borde $O K$ resulta de excitaciones de electrones $O 1s$ hacia la banda $2p$.

En óxidos complejos con estructura de perovskita, estas bandas se encuentran muy fuertemente hibridadas en las inmediaciones del nivel de Fermi como consecuencia del enlace atómico presente, y se observan cambios importantes en la estructura fina que correlacionan, precisamente, con el estado de oxidación. Como ejemplo, la Figura 11 muestra una serie de espectros correspondientes al borde $L_{2,3}$ del Mn en una familia de compuestos tipo perovskita $La_xCa_{1-x}MnO_3$ (LCMO), visualizados en el eje $\langle 100 \rangle$ pseudocúbico, para valores de composición, x , disminuyendo desde el 100% hasta cero. La introducción de cationes de Ca divalentes en solución sustitucional en el $LaMnO_3$ (LMO) de partida induce un creciente dopado con huecos en la banda $3d e_g$ del Mn, y por tanto un sistema de valencia mixta Mn^{+3}/Mn^{+4} con cantidades relativas de Mn^{+3} y Mn^{+4} determinadas por el valor de x . En el LMO de partida ($x=1$), el estado de oxidación del Mn es igual a +3, Pero al ir introduciendo Ca de manera sustitucional en la red de átomos de La, dicho estado de valencia evoluciona hasta un valor final de +4 para el compuesto final $CaMnO_3$ con estado de oxidación del Mn igual a +4 (y, por tanto, tres

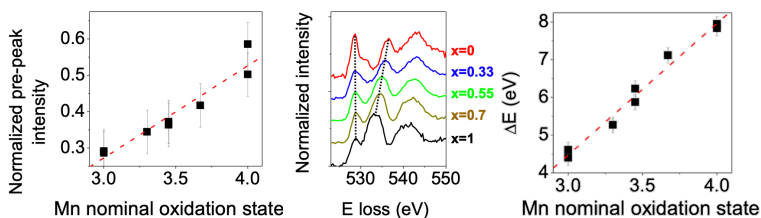


Figura 12: Bordes $O K$ (desplazados verticalmente, por claridad visual) para la serie de compuestos $La_xCa_{1-x}MnO_3$ con $x=1, 0.7, 0.55, 0.33$ y $x=0$. (Izquierda) Dependencia de la intensidad normalizada del pre-pico con estado de oxidación nominal en esta familia. (Derecha) comportamiento de la distancia energética del pre-pico al siguiente pico de la estructura fina en función, de nuevo, de la valencia nominal. Adaptado de la referencia [24].

electrones en la banda $3d$). En este proceso, la intensidad relativa de la línea L_2 respecto de la L_3 , la denominada razón L_{23} de intensidades (o *ratio* L_{23}), calculada tras corregir el fondo y la contribución de transiciones al continuo aumenta monótonamente de manera lineal²⁴. Dicho comportamiento se muestra en el panel derecho de la Figura 12. Este es un comportamiento común en otros metales de transición, y permite usar estas series de referencia para medir estados de oxidación a partir de medidas de EELS en otros compuestos basados en metales de transición con estructuras cristalinas similares.

De manera simultánea, cambios sistemáticos y progresivos se observan en el borde $O K^{23}$. La Figura 12 (centro) exhibe datos para esta región espectral para la misma serie de compuestos de LCMO, siendo la franja justo por encima del *onset* la de mayor interés. Es justo en este rango de energías donde la hibridación electrónica con las bandas $3d$ del Mn es más visible, a resultas del enlace químico presente entre los átomos del material. El pequeño pico, o pre-pico, que se observa en esta región cambia tanto de intensidad relativa como de posición energética al incrementarse el dopado con Ca y, por tanto, al vaciarse de electrones la banda $3d$ del Mn. Con el dopado en huecos dicha intensidad aumenta, a la par que varía la posición en energía del pre-pico respecto del siguiente detalle del borde de absorción. Ambos parámetros se pueden cuantificar con ajustes Gaussianos, y se muestran en función de la valencia nominal del compuesto en el panel izquierdo y derecho, respectivamente, de la Figura 12. Claras tendencias lineales son también observables, permitiendo extraer curvas de calibración que se pueden aplicar para medir el dopado electrónico en imágenes espectrales de EELS de compuestos similares.

Estas tendencias en la estructura fina demuestran como su análisis puede ser útil para cuantificar localmente propiedades electrónicas. Simulaciones computacionales basadas en cálculos de primeros principios permiten justificar estas dependencias desde cálculos *ab-initio*, por ejemplo basados en la teoría

²⁴ *Atomic-resolution imaging of oxidation states in manganites*. M. Varela, M. P. Oxley, W. Luo, J. Tao, M. Watanabe, A.R. Lupini, S. T. Pantelides, S. J. Pennycook, *Physical Review B* **79**, 085117 (2009).

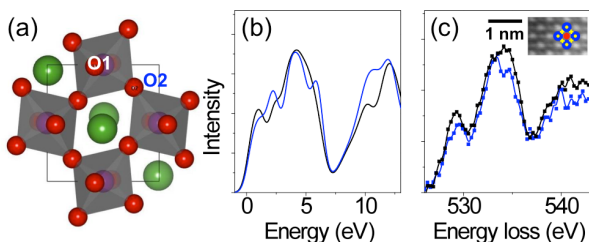


Figura 13: (a) Esquema de la estructura cristalina del LMO. Los oxígenos se muestran en rojo, el La en verde y el Mn en morado. El oxígeno apical está marcado como O1, y los ecuatoriales como O2. (b) Espectros O K de EELS simulados para el O1 (negro) y el O2 (azul), adaptados de la referencia [24]. (c) Espectros experimentales sobre una columna MnO (negro) y sobre una columna de La (azul), con gran contribución de los vecinos O2 ecuatoriales.

del funcional de la densidad (*density-functional theory*, DFT). Por ejemplo, el compuesto LMO presenta una estructura ortorrómbica caracterizada por una distorsión tipo Jahn-Teller que levanta la degeneración energética de los niveles $3d$ del Mn. Los octaedros de O se encuentran distorsionados en la dirección apical, mostrando los oxígenos en el ápice octaédrico una distancia de enlace Mn-O muy diferente a los enlaces Mn-O ecuatoriales. Simulaciones de los espectros del O K^{23} , mostrados en la Figura 13, predicen cambios notables de la estructura fina medible sobre ambas posiciones de oxígeno (el cálculo correspondiente al espectro del O apical se muestra en negro, mientras que asociados con los oxígenos ecuatoriales se representan en azul), diferencias que son detectables experimentalmente aunque la dispersión dinámica (*dechanneling*) no permita extraer medidas de columnas individuales y por tanto, exista cierta contaminación lateral de señales entre posiciones próximas. En cualquier caso, los datos muestran un claro desplazamiento de peso espectral en la zona del pre-pico característica de una importante contribución de oxígenos ecuatoriales al espectro. Este comportamiento ejemplifica la capacidad de identificar sin ambigüedad y de manera directa las diferencias especies de O con diferentes entornos cristalinos presentes en el material con alta fiabilidad.

Así, vemos que los cálculos de primeros principios permiten, en gran medida, dar un soporte teórico a las tendencias fenomenológicas detectadas en las estructuras finas, lo que justifica la conformación de curvas de calibración que se pueden aplicar a compuestos similares en sistemas de baja dimensionalidad. Dichas características se pueden emplear para medir fenómenos electrónicos con alta resolución espacial donde ninguna otra técnica llega. Este es el caso, por ejemplo, de la cuantificación de las propiedades electrónicas de superredes donde capas ultradelgadas de LCMO se combinan con capas del superconductor YBCO. Para este dopado de Ca, la manganita exhibe un comportamiento ferromagnético y metálico a bajas temperaturas. La reconstrucción orbital que se da en la interfase entre ambos materiales provoca una transferencia de electrones desde la manganita hasta el cuprato YBCO que resulta en una depresión de la temperatura crítica de transición superconductor. Esta transferencia es detectable mediante la inspección de la intensidad normalizada del pre-pico del borde del oxígeno, que se deprime tanto en el superconductor como en la manganita, como se muestra en la Figura 14. La competición entre la reconstrucción electrónica interfacial originada por el acoplo forzado de bandas de energía de manganita y cuprato y la naturaleza del enlace es responsable de este inesperado perfil de carga interfacial a través de la heteroestructura. Efectos electrostáticos y física orbital compiten mano a mano en estas interfases, de manera altamente dependiente de factores como tensiones, defectos o interacciones electrón red²⁵. Así, este sistema bidimensional acoplado se puede emplear para modificar *ad hoc* las propiedades físicas de estas heteroestructuras.

²⁵ *Competition between covalent bonding and charge transfer at complex-oxide interfaces.* J. Salafraña, J. Rincón, J. Tornos, C. León, J. Santamaría, E. Dagotto, S. J. Pennycook y M. Varela, *Physical Review Letters* **112**, 196802 (2014); *Physical Review Letters* **113**, 189902 (2014).

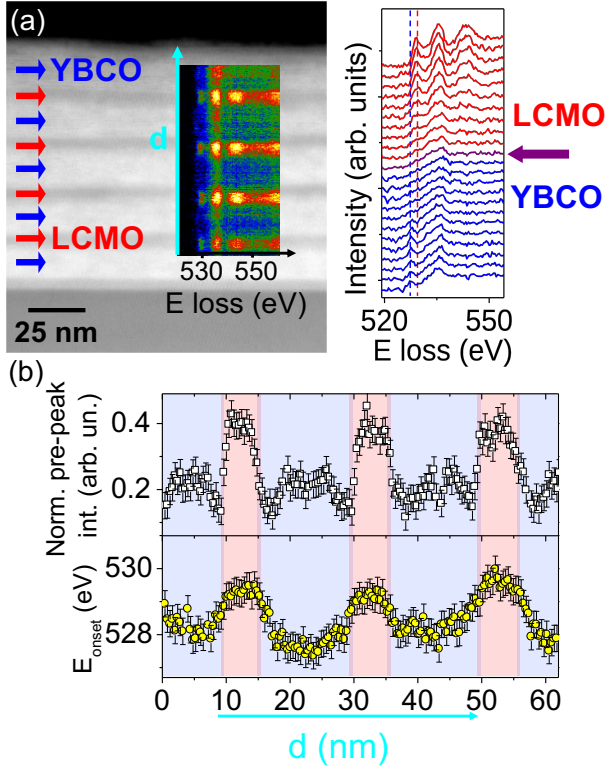


Figura 14: (a) Imagen de baja magnificación de una superred de LCMO/YBCO crecida sobre (100) SrTiO_3 . Las capas de YBCO y LCMO se marcan con flechas azules y rojas, respectivamente. El inset muestra una imagen espectral de línea de EELS, a lo largo de la dirección de crecimiento. El panel derecho muestra un grupo de espectros en el borde O K, a través de una de las interfaces. Líneas rayadas verticales muestran la posición del pre-pico para el YBCO (azul) y LCMO (rojo). (b) Intensidad normalizada del pre-pico (arriba) y posición del onset del borde O K (abajo) en función de la distancia a través del apilamiento de la multicapa. Sombreados azul o rojo en el fondo indican capas de YBCO y LCMO, respectivamente. Adaptado de la referencia [25].

5. Magnetismo a alta resolución en sistemas de dimensionalidad reducida.

Muchas propiedades de los sólidos, como pueda ser la respuesta magnética que presentan, dependen a nivel básico de la estructura electrónica y de espín del sistema. Las técnicas de EELS, sensibles a dicha estructura electrónica, se han demostrado también sensibles a magnitudes magnéticas como el momento orbital y de espín. Por ejemplo, detalles de la estructura fina, como es el ya discutido pre-pico en perovskitas y TMOs, pueden depender de otros parámetros electrónicos como es el estado de espín del material. Sistemas como el LaCoO_3 (LCO), que presentan varias transiciones en el estado de espín del Co^{3+} en función de la temperatura, se

han utilizado como banco de pruebas para investigar cambios en la estructura fina del borde O K o del $\text{Co L}_{2,3}$ en función del estado de espín neto de los átomos de Co. A baja temperatura, los átomos de Co se encuentran en un estado de bajo de espín con $S=0$, y el sistema es no magnético. Entre los 50 y 90K se transita a un estado semiconductor paramagnético que se asocia con un espín intermedio $S=1$. Esta transición se asocia con una reorganización de la ocupación electrónica relativa de los electrones $3d$ entre los niveles disponibles dentro de esta banda, sin cambio en el estado de oxidación total al conservarse el número neto de electrones en la banda. Una segunda transición ocurre a 500-600K, que coincide con un cambio de comportamiento semiconductor a metal. Todas ellas se han atribuido a cambios en el espín del Co^{3+} , con un último

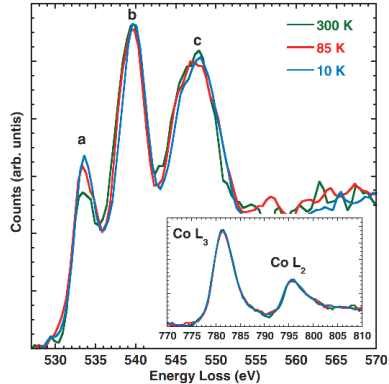


Figura 15: Espectros EEL del borde O K en LaCoO_3 medidos a 10 K (azul), 85 K (rojo) y 300 K (verde). El pre-pico está marcado con una etiqueta (a) para diferenciarlo del segundo y tercer detalle de la ELNES (picos b y c). El inset muestra el borde $\text{L}_{2,3}$ del Co medido a las mismas temperaturas. Adaptado de la referencia [26].

estado de alta temperatura de alto espín $S=2$, de nuevo sin modificación en el estado de oxidación. La Figura 15 muestra la dependencia de la estructura de los bordes de EELS en función de la temperatura. Mientras que la estructura fina (ELNES) del borde $L_{2,3}$ del Co no cambia (como tampoco lo hace el estado de oxidación), la intensidad relativa del pre-pico (a) disminuye ostensiblemente al elevar la temperatura, cuando el estado de espín de los átomos de Co aumenta. Simulaciones basadas en cálculos de primeros principios reflejan también esta tendencia, confirmando tanto experimental como teóricamente la sensibilidad de los espectros de EELS al estado de espín del metal²⁶.

Gracias a esta capacidad, se plantea la posibilidad de utilizar los detalles de la ELNES para sondear espacialmente estados de espín con resolución atómica. La Figura 16 resume un ejemplo que ilustra este tipo

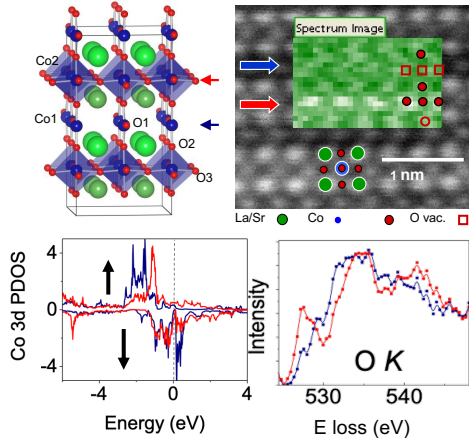


Figura 16: Esquema de la estructura cristalina del $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{2.25}$, similar a la Brownmillerita. Los átomos de O se muestran en rojo, los de Co en azul y los de La/Sr en verde. Hay dos tipos de Co no equivalente en la estructura: Co1 y Co2, estando los primeros en planos desoxygenados (marcados con flechas azules). Superpuesta a la imagen de contraste Z adyacente se muestra un mapa de EELS del borde O K, que identifica planos plenamente oxygenados (flecha roja) y desoxygenados (flecha azul). Inferior: La estructura electrónica de los Co en ambos entornos (azul y rojo, respectivamente) muestra una ocupación similar de las bandas 3d pero con un desequilibrio de los canales de espín arriba y abajo, dando lugar a una superred en el estado de espín. El pre-pico del borde O K muestra claramente estos cambios en forma de una variación en su intensidad relativa (panel inferior derecho). Adaptado de la referencia [27].

²⁶ Direct Measurement of the low-temperature spin-state transition in $LaCoO_3$. R. F. Klie, J. C. Zheng, Y. Zhu, M. Varela, J. Wu y C. Leighton, Physical Review Letters **99**, 047203 (2007).

de análisis en regiones nanométricas de películas delgadas de otras cobaltitas, como el $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x=0.5$). La inserción de Sr en el sistema LCO resulta en la estabilización también de vacantes de oxígeno, que pueden ordenarse en planos alternos de CoO_2 , como lo hacen en el mineral de Brownmillerita (véase la estructura cristalina en la Figura 16). De hecho, este tipo de compuestos de cobaltitas también se utilizan como conductores iónicos debido a la alta cantidad de vacantes de O que presentan. El ordenamiento de defectos de oxígeno en el $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-x}$ (LSCO) redonda en la alternancia de planos de $\text{CoO}_2/\text{CoO}_{2-x}$ que se detecta en las imágenes de EELS (panel superior derecho) La estructura electrónica calculada para ambos canales de espín del Co (arriba y abajo) se muestra en el panel inferior a la izquierda. La cantidad de electrones neta por átomo de Co es la misma en planos oxigenados y desoxigenados, como se deduce de las áreas integradas bajo las curvas de las densidades es estados. Sin embargo, el espín neto que exhiben ambos tipos de planos cristalinos es distinto, y alternante. Estos cambios se traducen en variaciones de intensidad del pre-pico del oxígeno, que se puede utilizar para mapear con resolución atómica la superred que aparece en el estado de espín²⁷. Hay que insistir que ninguna otra técnica experimental sería capaz de llevar a cabo estos estudios, dada la dimensión nanométrica de las regiones en las que se estabiliza esta fenomenología física.

La estructura fina (ELNES) se revela, por tanto, como una potente herramienta para estudiar los momentos de espín locales con resolución atómica. Sin embargo, la respuesta magnética del material se puede sondear más directamente con técnicas de dicroísmo magnético. De hecho, en el STEM se puede implementar un modo espectroscópico análogo al extendido dicroísmo circular magnético de rayos-x (*x-ray magnetic circular dichroism*, XMCD) que tan a menudo se emplea en fuentes de sincrotrón para estudiar el comportamiento magnético de materiales²⁸. El XMCD mide la dependencia de

²⁷ *Atomic-resolution imaging of spin-state superlattices in nanopockets within cobaltite thin films.* J. Gázquez, W. Luo, M. P. Oxley, M. Prange, M. A. Torija, M. Sharma, C. Leighton, S. T. Pantelides, S. J. Pennycook, M. Varela, *Nano Letters* **11**, 973 (2011).

²⁸ *X-ray magnetic circular dichroism – A versatile tool to study magnetism.* Gerrit van der Laan & Adriana Figueroa. *Coordination Chemistry Reviews* **277-278**, 95 (2014).

los fenómenos de absorción de rayos-x en materiales magnéticos con la helicidad del haz incidente. Para explicar este fenómeno se puede usar de nuevo el ya mencionado ejemplo de los bordes $L_{2,3}$ de los metales de transición y TMOs. Estos bordes, de nuevo, resultan de la excitación de electrones internos con carácter $2p$ hacia las bandas $3d$ en el entorno del nivel de Fermi del material (transición inducida por el haz incidente). La interacción espín-órbita afecta a los estados p iniciales, cuya degeneración se levanta para generar dos niveles $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ ²⁹. Las excitaciones a la banda $3d$ generan las ya conocidas líneas L_3 y L_2 . Para entender el origen del XMCD en estos materiales hay que considerar de nuevo que dicha banda $3d$ está dividida por

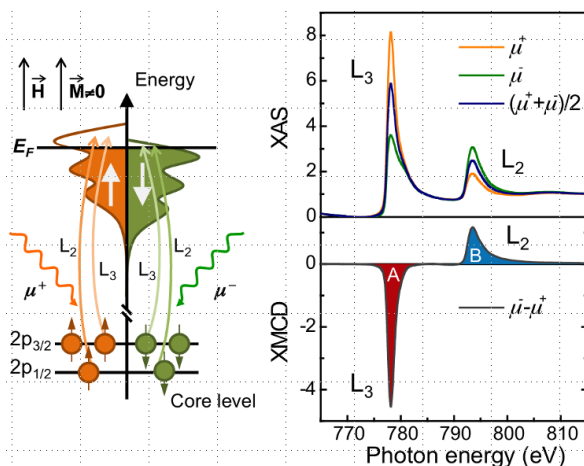


Figura 17: (Izquierda) Diagrama de los procesos electrónicos involucrados en la excitación resonante durante un experimento de XMCD para un material magnético. Un fotón circularmente polarizado excita un electrón de un nivel interno $2p$ con polarización de espín. A continuación, el electrón excitado a estados desocupados en la banda $3d$, proceso que depende de la polarización de espín en dicha banda $3d$. (b) Espectros de absorción de rayos-x en el borde de absorción $L_{2,3}$ del Co para polarización circular a derechas (+) e izquierdas (-), junto con la señal dicroica resultante de la resta de ambos (abajo). Reproducido de referencia [28], cortesía de G. Van der Laan (Diamond Light Source, Reino Unido).

²⁹ *Physics of atoms and molecules*. B. H. Bransden & C. J. Joachain, Ed. Addison-Wesley (2003).

las interacciones de intercambio en bandas de densidad de estados electrónicos con espín arriba y espín abajo. La interacción de haces de rayos-x circularmente polarizados con la corteza electrónica $2p$ produce la excitación de electrones con polarización de espín definida. Estos procesos se resumen en la Figura 17. Para la línea L_2 , polarización circular a izquierdas excita electrones con una proporción de espín 25% hacia arriba y 75% hacia abajo, mientras que luz polarizada a derechas tiene el efecto inverso. Mientras tanto, para la línea L_3 , un 62.5% (37.5%) de electrones con espín arriba y un 37.5% (62.5%) de electrones con espín abajo son excitados por luz polarizada circularmente a izquierdas (derechas). En materiales no magnéticos, sin polarización definida de espín en el nivel de Fermi, ambas polarizaciones darán lugar a espectros $L_{2,3}$ idénticos. Sin embargo, en materiales con polarización de espín definida habrá un desequilibrio en las densidades de estados desocupadas disponibles para la transición, y las intensidades relativas de ambas líneas cambiarán de manera inversa en los bordes L_3 y L_2 al invertir el sentido de polarización circular de la luz incidente. Denominaremos con el término “señal dicroica” a la resta de los espectros $L_{2,3}$ obtenidos con ambos signos de polarización, y del análisis cuantitativo de su integral se puede incluso extraer los valores esperados de los momentos magnéticos orbitales (m_l) y de espín (m_s) del átomo, aplicando las reglas de la suma (*sum rules*)³⁰.

Así, el dicroísmo circular magnético de rayos-x es una técnica versátil y ampliamente utilizada en fuentes de luz tipo sincrotrón por la comunidad de física de materiales para sondear las propiedades magnéticas de materiales y películas delgadas con bajo ruido y gran resolución en energías (meV). Sin embargo, como toda técnica macroscópicamente promediada sobre largas distancias laterales, carece de resolución atómica en el espacio real. En 2006 Peter Schattschneider y colaboradores propusieron cómo extender el concepto del XMCD a espectroscopías de electrones (EELS), proponiendo un esquema

³⁰ *X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization*. B. T. Thole, P. Carra, F. Sette & G. van der Laan, *Physical Review Letters* **68**, 1943 (1992); *X-ray circular dichroism and local magnetic fields*. P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli & X. Wang, *Physical Review Letters* **70**, 694 (1993).

óptico para realizar medidas de dicroísmo magnético quiral con pérdida de energía de electrones (*energy-loss magnetic chiral dichroism*, EMCD)³¹. En la actualidad estas técnicas se conocen popularmente como dicroísmo magnético circular de electrones, en analogía al XMCD. Su propuesta era simple: en vez de utilizar haces primarios de electrones con polarización definida de espín, como se esperaría, ¿por qué no utilizar la óptica tras la muestra para maximizar la quiralidad del experimento? Demostraron que transiciones quirales eran accesibles mediante el análisis de electrones dispersados inelásticamente con selectividad a transferencias específicas de momento en el plano de entrada al espectrómetro de EELS, que coincide con el plano de difracción del microscopio electrónico. Inclinando el cristal en estudio a condiciones de dos haces y seleccionando dos transferencias de momento ortogonales en el plan de difracción del microscopio, y acoplándolas al espectrómetro, se consigue reproducir señales dicroicas de manera similar al XMCD (véase la Figura 18). Utilizando esta geometría de detección se pueden obtener espectros sensibles a la polarización de espín para ambas quiralidades virtuales del haz incidente. La Figura 18 (b-d) muestra un ejemplo de espectros medidos sobre una película delgada ferromagnética de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ crecida sobre un sustrato aislante de SrTiO_3 (STO), ambos medidos a 97K. La clara diferencia de señales relativas de las líneas L_3 y L_2 típica de experimentos de XMCD es notable en EMCD. En este experimento, cierta diferencia dicroica se observa también en el sustrato, asociada con una débil señal magnética originada en pequeñas densidades de vacantes de oxígeno, que pueden tener momentos magnéticos de unas pocas décimas de magnetón de Bohr³².

³¹ *Detection of magnetic circular dichroism using a transmission electron microscope*. P. Schattschneider, S. Rubino, C. Hébert, J. Rusz, J. Kunes, P. Novak, E. Carlino, M. Fabrizioli, G. Panaccione & G. Rossi, *Nature* **441**, 486 (2006).

³² *Resonant electron tunnelling assisted by charged domain walls in multiferroic tunnel junctions*. G. Sánchez-Santolino, J. Tornos, D. Hernández-Martín, J. I. Beltrán, C. Munuera, M. Cabero, A. Perez-Muñoz, J. Ricote, F. Monpeán, M. García-Hernández, Z. Sefrioui, C. León, S. J. Pennycook, M. Varela, J. Santamaría, *Nature Nanotechnology* **12**, 655 (2017).

Los datos de EELS son mucho más ruidosos que los de absorción de rayos-x, con peor SNR, y se caracterizan por resoluciones en energía mucho menores (como mucho de unos 300 meV para cañones de emisión de campo frío). Además, es difícil aplicar el equivalente a las reglas de la suma para la cuantificación de magnitudes atómicas, como los momentos orbitales o de espín. Esto es debido a los fenómenos de dispersión múltiple característicos de las espectroscopías de electrones, que afectan a la forma de las estructuras ELNES. Sin embargo, los haces electrónicos proporcionan una ventaja que los de rayos-x no tienen: se pueden condensar a dimensiones sub-nm e incluso atómicas, proporcionando una herramienta para sondear las propiedades magnéticas de los materiales en el espacio real con una resolución atómica que los haces de rayos-x no alcanzan a reproducir (y en un entorno experimentalmente más accesible que una instalación de sincrotrón). El EMCD en el STEM se revela así como una herramienta de gran potencia para sondear el magnetismo de la materia plano atómico por plano atómico. Valga como ejemplo de aplicación la

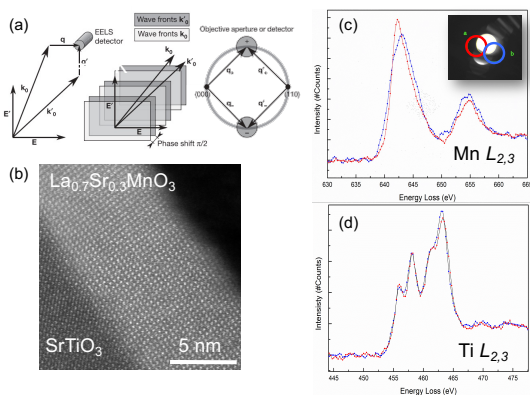


Figura 18: (a) Geometría propuesta para seleccionar transferencias de momento con desfase relativo de $\pi/2$ en el plano de difracción para obtener espectros dicróicos en EMCD (adaptado de la referencia [30], cortesía del Prof. P. Schattschneider, Universidad Técnica de Viena). (b) Imagen HAADF de una película delgada epitaxial de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ medida a 97K. (c) Espectros dicróicos EMCD para ambas polarizaciones del haz correspondientes al borde Mn $L_{2,3}$. (d) Espectros dicróicos EMCD para ambas polarizaciones del haz de electrones correspondientes al borde Ti $L_{2,3}$ del sustrato, mostrando una débil señal magnética asociable a la presencia de vacantes de O. Datos experimentales obtenidos en un microscopio JEOL ARM200cF en el Centro Nacional de Microscopia Electrónica de la UCM. María Varela.

caracterización por EMCD de una tricapa ferromagnético / ferroeléctrico / ferromagnético de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / BaTiO_3 / $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO / BTO / LSMO). Estas heteroestructuras exhiben propiedades multiferroicas al combinar más de un tipo de orden funcional y permiten estudiar la interacción entre diferentes parámetros de orden, como son la imanación y la polarización ferroeléctrica. En el centro de la capa ferroeléctrica de BTO se ha reportado la estabilización de fronteras de dominio tipo *head-to-head*, gracias a la presencia de vacantes de O^{32} . En condiciones de nanodifracción con el material inclinado a condiciones de dos haces (Figura 19) se puede obtener un haz electrónico de dimensiones inferiores a 0.39 nm, y como resultado se ven los planos de red en las imágenes de HAADF del apilamiento en sección transversal. Con este

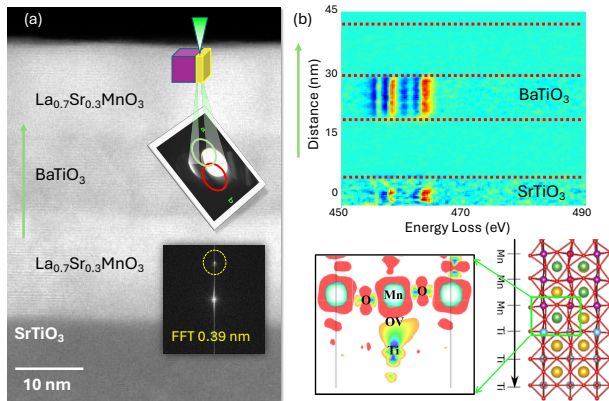


Figura 19: (a) Imagen en sección transversal de una tricapa epitaxial de LSMO / BTO / LSMO crecida sobre un sustrato de STO, adquirida en condiciones de nanodifracción y en condiciones de dos haces (véase el diagrama de nanodifracción en el inset superior). El inset inferior muestra la transformada de Fourier de la imagen, con reflexiones correspondientes a los planos (100) de la estructura de perovskita, con una distancia interplanar de aproximadamente 0.39 nm. El haz, por tanto, tiene dimensiones inferiores a este tamaño, y permite medidas de EMCD con resolución atómica. (b) El panel superior muestra la señal dicroica asociada al borde $\text{Ti L}_{2,3}$ a través del apilamiento. Líneas de puntos rojos marcan la posición de las interfaces. El panel inferior muestra la densidad de estados de espín (canales arriba menos abajo) calculada ab-initio para un conjunto de átomos en la interfase STO/LSMO, como muestra el esquema de la derecha. Datos: J. Grandal, M. Varela. Cálculos: J. I. Beltrán (UCM).

haz de dimensiones sub-nm se pueden medir señales dicroicas (como las que se enseñan en la Figura 18) plano atómico por plano atómico para caracterizar la respuesta magnética del Ti a través de la heteroestructura, como se muestra en la Figura 19(b). Aunque el Ti en principio es una especie no magnética, sorprendentemente se detecta una clara señal dicroica (en escala de falso color: cada línea horizontal del panel superior derecho representa un espectro dicroico). Dicha señal es finita tanto en la capa de BTO ferroeléctrico como en el sustrato de STO sobre el que se ha depositado la multicapa. Como ya hemos apuntado, las vacantes de O en titanatos como el STO generan una pequeña densidad de momento magnético a su alrededor de unos 0.3 – 0.4 magnetones de Bohr por vacante, como demuestran los cálculos de primeros principios en el panel inferior. El experimento demuestra así una sensibilidad y umbral de detectabilidad sorprendente.

Estos son ejemplos que demuestran la sensibilidad a campos locales de las técnicas espectroscópicas en el STEM. Hay otros modos de imagen, como los de difracción 4D-STEM, que también se han planteado para la medida con resolución atómica de campos magnéticos y eléctricos en materiales. Pero con los ejemplos aquí descritos ya queda clara la gran utilidad y potencial del STEM-EELS. En lo que sigue exploraremos otra frontera de gran interés: la manipulación de materiales bajo el haz de electrones mientras se observa la evolución del sistema en condiciones dinámicas.

6. La frontera *in situ*, o cómo reproducir las condiciones de operación en un nano-chip.

Las condiciones bajo las que se estudian los materiales en el microscopio electrónico (tras preparaciones a menudo complejas, y en condiciones de alto vacío) raramente se asemejan a las que el material experimentará en entornos de operación relevantes en futuras aplicaciones. Es más, la observación estática no permite monitorizar la evolución temporal de procesos como reacciones, o fenómenos de transporte de naturaleza electrónica o iónica (por ejemplo, en dispositivos electrónicos o baterías, procesos electrolíticos, etc.). Afortunadamente, las últimas dos décadas han sido testigo de un auge de la denominada microscopía *in situ*, que trata de llenar este nicho reproduciendo condiciones variables bajo el haz de electrones. Tras el avance de la óptica electrónica con la corrección de aberraciones ópticas o cromáticas, el desarrollo al 100% de todo el potencial de la microscopía pasa por poder estudiar los materiales más allá de la histórica aproximación *post-mortem*: necesitamos mirar y caracterizar los fenómenos de interés mientras suceden. La frase “*Just look at the thing!*” toma más sentido que nunca.

Así, en los últimos años han proliferado diferentes portamuestras específicos que pueden modificar la muestra en observación, cambiar la temperatura del material, aplicar esfuerzos mecánicos o incluso voltajes eléctricos mientras se miden las propiedades de conducción del sistema. Diferentes células de líquidos o gases, que permiten inyectar sustancias en nano-reactores cerrados donde se pueden dar reacciones químicas, están ya comercialmente disponibles en el mercado. Algunas se basan en confinar el volumen de observación entre membranas inertes muy delgadas, como puedan ser ventanas de nitruro de silicio, que permitan aislar la muestra gaseosa o líquida del vacío dentro de la columna del microscopio, con delgados capilares permiten la circulación de gases o líquidos que comunican con el exterior y permiten mantener flujos bajo el haz electrónico. Estas técnicas no están exentas de complicaciones, como pueda ser la adecuada termalización del material durante el experimento, pero

han abierto toda una frontera: disponemos de una nueva e intrigante ventana por la que mirar hacia el futuro.

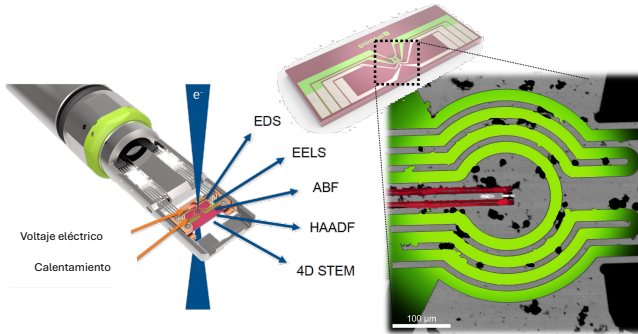


Figura 20: (Izquierda) Esquema de un portamuestras de calentamiento y polarización eléctrica simultánea, que permite recoger las señales de interés mientras se modifican temperatura, voltaje o corriente eléctrica por el material. (Derecha) Nanochip sobre el que se carga la muestra a estudiar, con un pequeño resistor (en verde) para controlar el calentamiento y cuatro contactos eléctricos por los que se puede aplicar o medir corriente eléctrica y voltaje. Cortesía de DENSSolutions (Holanda) y de A. Guedeja-Marrón (UCM).

A estos fines, las plataformas experimentales donde se inserta la muestra, o portamuestras, se diseñan específicamente para permitir la nanomanipulación a varios niveles. Sus funcionalidades van desde las mecánicas (deformación) y químicas (celdas que permiten el flujo de sustancias) a térmicas, eléctricas, y tantas otras. La Figura 20 muestra precisamente un ejemplo de sistema que permite el calentamiento de nanomateriales (hasta temperaturas superiores a 1000°C) con la polarización eléctrica³³. En este caso, ocho contactos eléctricos se conectan a la muestra. Cuatro de ellos controlan un pequeño resistor, que asegura un calentamiento rápido, controlado y homogéneo en una zona muy pequeña, de apenas unas micras de dimensión lateral, donde se carga el material a observar. El hecho de limitar el control térmico a un área micrométrica asegura que el calentamiento se pueda realizar de una manera controlada y reproducible en escalas temporales cortas. Otros cuatro contactos

³³ Adaptado de <https://denssolutions.com/products/lightning/>

sirven para realizar medidas eléctricas de dos o cuatro puntas y medir las propiedades de conducción eléctrica, o aplicar campos al material para modificar sus condiciones *in situ*.

El material a analizar se carga en un nanochip micro-electro-mecánico (*microelectromechanical system*, MEMS), como el que se muestra en la Figura 20, que actúa como soporte y a la vez interfaz con el portamuestras y el sistema externo de control. Puede consistir en un chip MEMS con contactos litografiados o en otras configuraciones (como una celda de líquidos o gases embutida entre dos membranas delgadas para aislar del vacío de la columna, por ejemplo). En ocasiones simplemente se deposita sobre el chip, que puede tener un soporte como una membrana de material aislante como el nitruro de silicio amorfo. A veces puede ser necesario llegar a emplear técnicas complejas de preparación, como la nanomanipulación o la nanoescultura en tres dimensiones empleando tecnologías de haces de iones focalizados (*focused ion beam*, FIB).

La microscopía *in situ* permite acometer estudios de fenómenos dinámicos cuyo origen microscópico nunca se hubiera soñado comprender de una manera directa. Esto es particularmente cierto en nanosistemas, como por ejemplo el del material nanoestructurado de partículas de NiFe₃ recubiertas con grafeno que se exhibe en la Figura 21. Se trata de un electrodo propuesto para uso en supercapacitores, para el que se encontró que la capacitancia específica del sistema aumentaba sorprendentemente (hasta un 1200%) al ciclarlo a temperaturas de unos cientos de grados centígrados en presencia de campos magnéticos de unos miles de Gauss³⁴. Para comprender la fenomenología subyacente, el material pristino fue expuesto al campo magnético de la lente objetivo del STEM (de unos pocos Teslas, T) durante unas horas a temperatura ambiente, y luego recocido *in situ* bajo campo a 400°C, para volver a traerlo a temperatura ambiente. La Figura 21 muestra mapas composicionales de EELS de la muestra inicial, tras la exposición a campo magnético durante horas, y

³⁴ *Giant enhancement in the supercapacitance of NiFe-graphene nanocomposites induced by a magnetic field*. J. Romero, H. Prima-García, M. Varela, S. G. Miralles, V. Oestreicher, G. Abellán & E. Coronado. *Advanced Materials* **31**, 1900189 (2019).

tras el recocido en presencia de campo. Las imágenes de campo claro (ABF) en el panel (a) muestran una de las nanopartículas típicas en cada uno de estos tres estadios. La Figura incluye los mapas composicionales correspondientes a las especies de O, Fe y Ni obtenidos de imágenes espectrales de EELS en cada uno de estos estadios. La muestra de partida exhibe una composición homogénea de Ni/Fe, cuantificable a una razón atómica de Ni:Fe igual a 3:1,

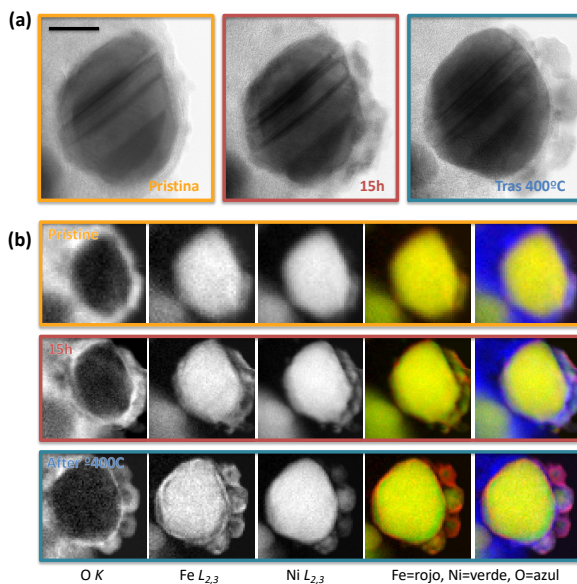


Figura 21: Análisis STEM-EELS a 80 kV de un sistema de nanopartículas de Ni_3Fe recubiertas con grafeno, incluyendo la muestra de partida y tratamientos de calentamiento in situ bajo campo magnético. (a) Imágenes secuenciales ABF de alta resolución. De izquierda a derecha: material pristino, tras 15 horas en el campo magnético constante de la lente objetivo ($> 1\text{T}$) y tras un recocido in situ de 30 minutos a 400°C , con un enfriamiento rápido de vuelta a temperatura ambiente, siempre bajo campo magnético. La barra de escala corresponde a 10 nm. (b) Mapas de EELS de la misma partícula. De izquierda a derecha: mapas O K, Fe $L_{2,3}$, Ni $L_{2,3}$, junto con una superposición en color (mapa de Fe en rojo, Ni en verde y O en azul). De arriba a abajo: Muestra pristina, tras 15h a temperatura ambiente en el campo de la lente, y tras el recocido de 30 minutos a 400°C , con campo. Datos adaptados de la referencia [34].

consistente con los valores nominales. Se detecta cierta oxidación superficial, lo cual no es de extrañar ya que las muestras han estado expuestas a varios medios durante la síntesis, incluyendo atmósfera. Tras insertar la muestra en la pieza polar y dejarla a temperatura ambiente durante quince horas en el campo magnético de la lente objetivo (cercano a 1 T cuando el microscopio opera a 80 kV, como es el caso aquí), empieza a detectarse una segregación superficial en las nanopartículas. Aparece una fase secundaria de partículas nanométricas, o *clusters*, que presentan una estructura diferente, con segregación espacial de dos fases: una rica en Ni y otra de óxido de Fe. El calentamiento bajo campo y posterior enfriamiento rápido promueve la formación de estructuras con forma de partículas de tamaño igual a unos pocos nm con dos regiones bien diferenciadas: un núcleo de Ni y una corteza de óxido de Fe (estructuras tipo *core/shell*). Estos fenómenos de segregación a escala nanométrica suceden en toda la muestra, a largas escalas laterales. Resultan en un aumento considerable de una fase interfacial rica en óxido sobre nanoclusters de Ni. La interfase Ni/óxido es conocida por presentar una con una elevada respuesta capacitiva, siendo responsable del cambio de propiedades observado macroscópicamente en el sistema. En este proceso, la fracción de material que termina formando parte de una fase interfacial es tan grande que la capacidad del sistema aumenta en varios órdenes de magnitud, planteando una vía para ciclado optimizado de materiales para super-capacitores cuyas propiedades físicas mejoran con el envejecimiento, muy al contrario de lo que estamos acostumbrados – especialmente en el contexto de aplicaciones energéticas.

La preparación de este tipo de sistemas para observación es relativamente sencilla, al simplemente consistir en depositar una gota de disolución rica en material sobre la membrana de un nanochip. Pero geometrías más complicadas son posibles. Gracias a las técnicas de FIB es posible preparar geometrías complicadas, como una película delgada para estudio en sección transversal, como el sistema ferroeléctrico de $\text{PbZr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ (PZTO) crecido epitaxialmente sobre una capa de SrRuO_3 en un sustrato de DyScO_3 que se muestra en la Figura 22. Tras montar una lamela (un recorte con forma de loncha perpendicular a la superficie de la multicapa) sobre un nanochip MEMS para aplicación de campo eléctrico, se conecta una fuente de voltaje externo al

portamuestras de polarización eléctrica Figura 22(a), derecha). El panel derecho muestra una imagen de magnificación intermedia donde se aprecian las diferentes capas con más detalle. En la capa de PZTO se aprecia un dominio de diferente orientación de la polarización ferroeléctrica (dominio tipo *a*). La diferencia de potencial aplicada produce un campo eléctrico perpendicular a las interfaces (lo que corresponde a la dirección horizontal en la imagen). Los paneles superiores de la Figura 22(b) muestran una serie de imágenes HAADF para voltajes aplicados crecientes (0, - 4 y - 5V, respectivamente de izquierda a derecha). Los mapas inferiores muestran, para cada una de las imágenes superiores, el mapa de tensiones, ϵ_{xx} , calculado en base a los desplazamientos de columnas atómicas en la dirección paralela a la interfase. Un dominio ferroeléctrico en que la polarización gira 90° (tipo *a*) es claramente visible. Éste se hace lentamente más pequeño al aumentar el campo eléctrico, y moverse las paredes de dominio. Finalmente, al saturarse la muestra, el dominio termina por desaparecer. Este es un ejemplo de visualización de procesos en la nanoescala de ciclado *in situ* que son fácilmente realizables a día de hoy. Una vez más, queda patente que en la carrera hacia la miniaturización y la eficiencia de los dispositivos del futuro, la microscopía electrónica proporciona una herramienta de prestaciones únicas.

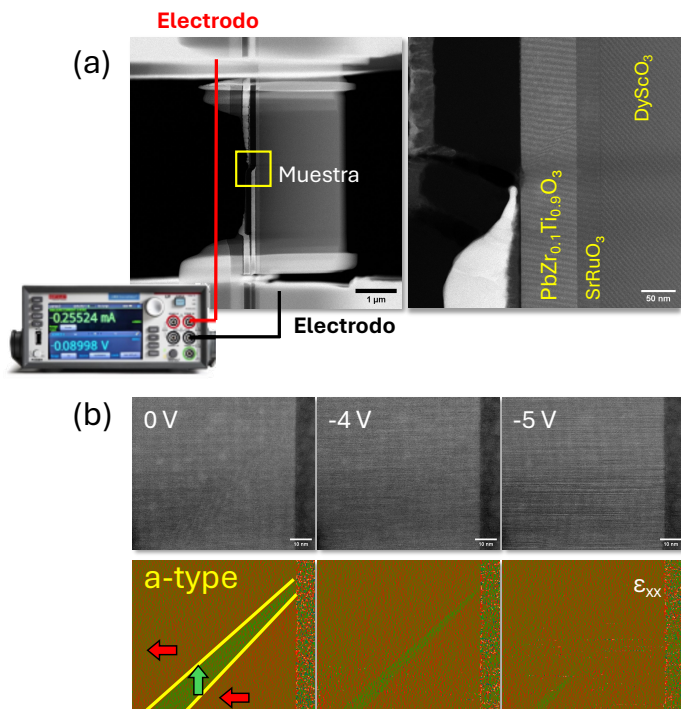


Figura 22: (a) Montaje experimental para la aplicación de campo eléctrico a una película delgada de PZTO en la dirección perpendicular a la superficie (derecha). El panel izquierdo muestra una imagen de contraste-Z de la película de PZTO en sección transversal. (b) Imágenes de contraste Z de alta resolución, para diferentes voltajes eléctricos aplicados (0, -4 y -5V, respectivamente de izquierda a derecha). Los paneles inferiores muestran los mapas de tensión en la muestra. Las flechas muestran la dirección de la polarización ferroeléctrica local, con un dominio tipo a claramente visible (marcado en verde). Dicho dominio desaparece al aumentar el campo eléctrico. Datos cortesía de G. Sánchez- Santolino (Universidad Complutense de Madrid) y P. Koutsogiannis y C. Magén (Instituto de Materiales de Aragón).

7. Midiendo nano-objetos *in situ* uno por uno: donde solo la microscopía alcanza.

Con todo el abanico de técnicas descrito, nos encontramos en una posición única para dirigir la mirada hacia la frontera de la nanoescala, donde nadie más llega. La combinación de técnicas de imagen, difracción y espectroscopía con resolución atómica y sensibilidad incluso a átomos aislados (la más pequeña cantidad de materia) en el STEM proporciona un abanico completo de herramientas para caracterizar de manera completa objetos de dimensiones nanométricas de uno en uno. Hemos de insistir, de nuevo, que la potencia de la microscopía electrónica radica precisamente aquí: en la capacidad de analizar el espacio real punto a punto, aunque la técnica presente otros inconvenientes – como es el caso. La microscopía electrónica, de hecho, carece de la estadística lateral que puedan tener las técnicas macroscópicas de difracción. Tampoco permite en la mayoría de los casos una cuantificación de parámetros estructurales, composicionales o electrónicos con gran precisión (a menudo las barras de error se encuentran en el rango de unas unidades por ciento). Presenta otros inconvenientes como los complejos procesos de preparación de muestras o el daño a la muestra en observación inducido por el haz, que hay que estudiar y controlar para obtener medidas significativas. En ningún momento la microscopía electrónica se puede defender como una técnica aislada para el estudio de materiales. Todo lo contrario, realiza todo su potencial cuando se combina con otras igualmente potentes en sus respectivos nichos (difracción de rayos-x, neutrones o técnicas de caracterización física en general).

Sin embargo, existe un frente donde nadie más llega de manera rutinaria: el de la caracterización directa de procesos atómicos en nanosistemas (con dimensiones de decenas de nm o menos) de manera individual, esto es: en el espacio real, uno por uno – cada nano-objeto con sus particularidades y detalles, ya sea su cristalinidad o sus defectos. Y son, a menudo, estas pequeñas diferencias a escala atómica las que distinguen un nano-objeto del mismo material en volumen. Ahí radica una fuente de funcionalidades físicas

especiales y únicas. Puede ser que la baja dimensionalidad modifique la estructura cristalina de equilibrio, puede que el confinamiento promueva la estabilización de defectos inusuales, o quizá es posible que la mayor proporción relativa de material en fase superficial haga que las propiedades físicas que dependen de ella se manifiesten de manera prioritaria a nivel macroscópico, entre otros factores. De una u otra manera, las nuevas propiedades que presenta la materia nano-estructurada, o simplemente en configuraciones de baja dimensionalidad, como los materiales 2D (por ejemplo, el grafeno), haya aupado la nanociencia hacia la máxima actualidad en numerosas disciplinas científicas. En lo que sigue discutiremos un ejemplo sobresaliente de efectos de la máxima actualidad en los campos de la electrónica de espín (espintrónica o magnetoelectrónica) u orbital (orbitrónica), donde los parámetros de interés toman valores cuantizados, como es el caso del espín del electrón, que solo puede tomar valores discretos iguales a $\pm\hbar/2$. El objetivo de estas disciplinas es utilizar grados de libertad diferentes a la carga del electrón como base de operación de futuros dispositivos, incluyendo nuevas generaciones de tecnologías cuánticas, como sensores, comunicaciones u ordenadores cuánticos. Los sistemas nanométricos resultan ideales para estudiar y explotar efectos cuánticos gracias a la intensa localización espacial a cortas escalas. En este contexto, ya hemos visto como la combinación de espectroscopía e imagen en el STEM proporciona posibilidades únicas de caracterización. Y una vez más, se puede ir más allá y someter sistemas nanoestructurados a estímulos *in situ*. La Figura 21 avanzaba un ejemplo sencillo de calentamiento de un sistema de nanopartículas, pero también es posible someter nanosistemas a tensiones o estímulos eléctricos, capacidad que es clave al analizar sistemas de interés en espintrónica.

Recordemos el sistema de Cu dopado con pequeñas cantidades de Bi que se mencionaba en la Figura 10. Se trata de un material en el que se propuso un efecto Hall de espín (*spin Hall effect*, SHE) gigante, inducido por la presencia de las impurezas de Bi³⁵. El SHE es proporcional al acoplo espín-órbita (*spin-*

³⁵ *Giant spin Hall effect induced by skew scattering from bismuth impurities inside thin film CuBi alloys.* Y. Niimi, Y. Kawanishi, D. H. Wei, C. Deranlot, H. X. Yang, M. Chshiev, T. Valet, A. Fert & Y. Otani, *Physical Review Letters* **109**, 156602 (2012).

orbit coupling, SOC), que es grande para metales pesados como pueden ser los metales *5d* o el mismo Bi. El SHE se ha detectado recientemente de manera experimental mediante técnicas de rayos-x³⁶. Se trata de un importante efecto de conversión espín-carga en que se induce una acumulación superficial de espín en la dirección transversal a una corriente eléctrica. De manera semejante, se puede dar un efecto de efecto Hall orbital (*orbital Hall effect*, OHE), cuando lo que se acumula en la dirección perpendicular a la corriente eléctrica es momento orbital. El OHE no precisa de un SOC grande. Estudios teóricos han sugerido que puede ser intenso en metales *3d* y, de hecho, constituir un origen fundamental del SHE. El OHE también se ha detectado experimentalmente de manera reciente, empleando técnicas magneto-ópticas en materiales ligeros como el Ti³⁷. Sin embargo, muchos frentes e interrogantes siguen abiertos. Preguntas como cuán largas pueden ser las longitudes de difusión de espín u orbital, parámetros que pueden afectar seriamente al transporte macroscópico en futuros dispositivos, aún necesitan respuesta.

En este contexto, la posibilidad de llevar estos efectos físicos a su máxima expresión pasa por comprenderlos, controlarlos y poder explotarlos de manera rutinaria. En este camino, una vez más, la observación en el espacio real con alta resolución puede prestar la clave para establecer los cimientos de nuestro conocimiento. Desde el punto de vista de la optimización de los procesos de síntesis, el STEM-EELS combinado con el 4D STEM permite una caracterización completa de muestras de nanosistemas como nuestros nanohilos de Cu dopado con Bi en diferentes condiciones de crecimiento -

³⁶ Direct x-ray detection of the spin Hall effect in CuBi. S. Ruiz-Gómez, R. Guerrero, M. W. Khaliq, C. Fernández-González, J. Prat, A. Valera, S. Finizio, P. Perna, J. Camarero, L. Pérez, L. Aballe & M. Foerster, *Physical Review X* **12**, 031032 (2022).

³⁷ *Observations of the orbital Hall effect in a light metal Ti*. Y.-G. Choi, D. Jo, K.-H. Ko, D. Go, K.-H. Kim, H. G. Park, C. Kim, B.-C. Min, G.-M. Choi & H.-W. Lee. *Nature* **619**, 52 (2023).

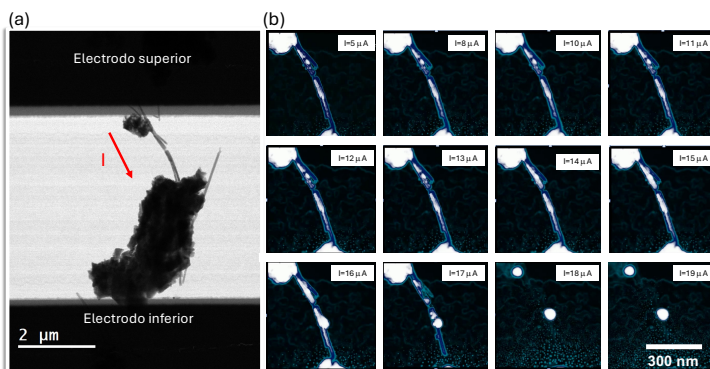


Figura 23: (a) Imagen ABF de baja magnificación de un nanohilo de Cu dopado con 7% Bi sobre un nano-chip para polarización eléctrica. Una flecha roja muestra el sentido de circulación de la corriente eléctrica impuesta externamente. (b) Serie de imágenes HAADF del mismo hilo para valores crecientes (de izquierda a derecha y de arriba a abajo) de la intensidad de corriente nominal. Adaptado de la referencia [38].

como veíamos en la Figura 10 - paso fundamental hacia la obtención de muestras de calidad (al fin y al cabo, “*Good microscopy is done on good samples*”- Chuck Echer, *National Center for Electron Microscopy*, Berkeley, E.E.U.U.). Una vez establecida la capacidad de síntesis, podemos intentar detectar huellas de este tipo de fenómenos elusivos de conversión espín-carga (SHE) o de orbital-carga (OHE). Como paso preliminar, se hace necesario comprender los efectos del paso de corriente por un nanohilo aislado. El calentamiento Joule, sin ir más lejos, puede proporcionar al material suficiente energía térmica para sacar el Bi de solución dentro de la compacta red cúbica centrada en las caras del Cu. De hecho, este calentamiento puede incluso fundir el hilo, de la misma manera que observábamos en las antiguas lámparas con filamentos de tungsteno³⁸. La Figura 23 muestra un ejemplo de un conjunto de nanohilos de Cu dopados con un 7% de Bi entre los electrodos de un nano-chip para polarización eléctrica. La muestra se preparó depositando una gota de

³⁸ *Atomistic mechanisms triggered by Joule heating effects in metallic Cu-Bi nanowires for spintronics*. A. Guedeja-Marron, J. I. Beltran, M. Saura-Muzquiz, P. Perna, M. C. Muñoz, L. Perez, M. Varela. *Advanced Materials* e13602 (2025).

solución rica en material sobre la membrana de nitruro de Si del mismo. Con este método precipita exceso de material sobre la membrana, y se puede encontrar fácilmente un nano-hilo pristino que establezca un contacto eléctrico útil tanto con el electrodo superior como con el inferior del nano-chip. El sistema se introduce en el microscopio y se hace circular a través del mismo una intensidad de corriente eléctrica creciente, a temperatura ambiente. Hay que notar que la corriente nominal que mide la fuente circula por todo el sistema, constituido por mucho nanohilos interconectados en serie y paralelo y, por este motivo, no se puede conocer el valor exacto de la corriente que circula por el nanohilo en observación en este experimento. La Figura 23(b) exhibe una serie de imágenes de contraste Z (HAADF) en falsa escala de color para valores nominales crecientes de la corriente circulante. A corrientes bajas no se observan cambios en el sistema. Sin embargo, cuando la intensidad sube paulatinamente, se va induciendo un calentamiento cada vez mayor de la muestra por efecto Joule. Para valores nominales de corriente superiores a 13 microamperios (μA) empiezan a observarse modificaciones en el hilo, en forma de cambios del contraste local y aparición de pequeñas inhomogeneidades brillantes, asociadas con la difusión térmicamente activada de masa - especialmente átomos pesados de Bi que salen de solución. Eventualmente, no solo el Bi precipita en agregados nanométricos, sino que el hilo entero se funde. Obviamente, se trata de un tipo de fenomenología no deseable en futuros dispositivos, y evitarla se fundamenta en la comprensión a nivel atómico de los procesos involucrados.

A fin de comprender los fenómenos de segregación de la especie de Bi, se pueden realizar experimentos de calentamiento controlado *in situ*, para identificar los fenómenos atomísticos asociados con dicha segregación fuera de la matriz de Cu. Tales experimentos muestran como a temperaturas superiores a 200°C los átomos de Bi comienzan a segregarse. La Figura 24 muestra algunas imágenes de alta resolución de nanohilos de Cu-Bi tras recocidos *in situ*. Los átomos de Bi, con número atómico $Z_{\text{Bi}} = 83$ (muy superior al del Cu, $Z_{\text{Cu}} = 29$) aparecen con un contraste mucho más brillante en las imágenes de HAADF y son, por tanto, fáciles de identificar al salir de solución. Tras el calentamiento, las fronteras de grano (donde coalescen

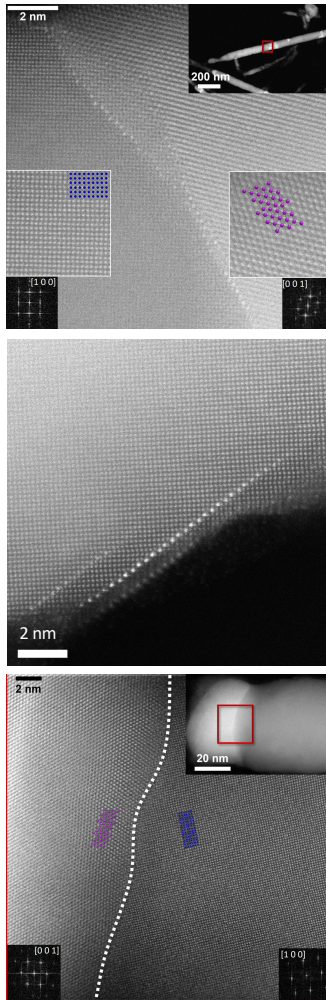


Figura 24: Fronteras de grano y superficies de nanohilos de Cu-Bi tras recocidos in situ. (Superior) frontera de grano en el interior de un hilo. A la derecha de la frontera ha nucleado un grano de Bi puro. El inset muestra una imagen de baja magnificación, con un cuadrado rojo marcando la misma zona. (Centro) imagen de alta resolución de la superficie. (Inferior) Interfase entre un nanocrystal de Bi puro y el extremo del hilo de Cu donde ha crecido. Adaptado de la referencia [38].

granos cristalinos de diferentes orientaciones), aparecen decoradas con numerosos átomos de Bi, como se observa en el panel superior. Se trata de zonas defectuosas desde el punto de vista del ordenamiento cristalino, y presentan en general bastantes espacios donde se pueden acomodar los voluminosos átomos de Bi en su proceso de migración térmicamente activada. Si el calentamiento continua, y más y más átomos encuentran estas fronteras, comienza la nucleación de agregados cristalinos de Bi (normalmente en fase romboédrica, que se muestra ampliada en el inset con la estructura cristalina superpuesta). Dichos cristales son coherentes con el grano vecino de Cu, cuya estructura cúbica se aprecia en el inset izquierdo. Además, se observan estructuras ordenadas de átomos de Bi en las superficies de los nanohilos, que se facetan durante el calentamiento y adquieren aspectos escalonados. En estas caras externas los dopantes pueden segregarse de manera ordenada e, igualmente, actuar como centros de nucleación de nanocristales de Bi puro que crecerán con una orientación determinada por el grano de Cu que actúa como semilla. Con el tiempo, se formarán nanocristales de Bi también con estructura romboédrica. Esto son las estructuras de tipo nanoprecipitado que vimos aparecer en superficie en la Figura 23, y aparecen a menudo en los extremos de los hilos³⁸ (véase el *inset* del panel inferior).

Estos resultados demuestran que el Bi sale de solución de estos materiales crecidos por métodos fuera del equilibrio (por electrodeposición) a temperaturas relativamente bajas. Esto significa que probablemente se encuentra en un estado metaestable, con una energía de activación para la difusión relativamente baja. Cálculos *ab-initio* basados en DFT confirman que, efectivamente, este es el caso para dopados de Bi superiores al 1% atómico. La Figura 25 muestra la energía de formación calculada de defectos de Bi en la matriz de Cu para varias concentraciones y configuraciones. Se han calculado configuraciones intersticiales y sustitucionales para concentraciones de Bi entre el 0.4% y el 4%, incluyendo la presencia de vacantes de Cu que pudieran asociarse a las impurezas de Bi durante la síntesis. Las configuraciones intersticiales son claramente no estables, requiriendo varios eV por átomo en todo el rango de concentraciones. Esto tiene sentido, al tratarse de un dopante

voluminoso en una red de alto grado de empaquetamiento. En general se observa que para densidades de dopado superiores al 1% de Bi, la energía de formación de defectos es positiva y del orden de 1eV, por lo que no se trata de configuraciones muy favorables. En cambio, para bajas concentraciones de Bi, por debajo de ese valor (<1%) sí que se obtienen energías negativas que corresponden con estabilidad. Estos cálculos explican como el Bi empieza a salir de solución rápidamente en cuanto se le proporciona un poco de energía térmica, y segrega a posiciones favorables (superficies o defectos como fronteras de grano). Hay que reseñar que experimentalmente se comprueba (mediante EELS) que una pequeña cantidad de Bi, del orden del 1%, siempre queda en solución en la matriz de Cu tras los recocidos, lo cual es consistente con estas estimaciones teóricas.

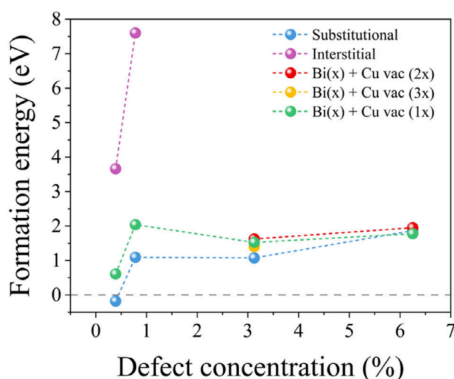


Figura 25: Energía de formación de defectos de Bi en una matriz de Cu en función de la concentración de Bi (en tanto por uno atómico). Los puntos morados representan configuraciones intersticiales, los azules son Bi sustitucionales en sitios de Cu, y los verdes, rojos y amarillos representan la energía de formación del defecto puntual de Bi sustitucional en presencia de una, dos o tres vacantes de Cu, respectivamente. Adaptado de la referencia [38].

Cualquier aplicación futura de estos sistemas ha de planearse para operar en rangos de corriente que no provoquen grandes calentamientos o, a la inversa, con refrigeración constante que elimine la energía térmica y no active procesos de difusión que modifiquen el material. Manteniendo la temperatura de operación cerca de ambiente es, por tanto, posible, realizar medidas eléctricas *in situ* de estos sistemas. A tal fin se pueden preparar geometrías de medida de nanohilos aislados. Las técnicas de preparación de muestras con que contamos, como el FIB, hacen posible la manipulación y selección de un solo nanobjeto, como un nanohilo aislado, y prepararlo para polarización eléctrica,

como se muestra en la Figura 26³⁹. De esta manera se pueden medir curvas características de tensión-voltaje de los hilos aislados para acotar las corrientes que pueden soportar, que han de estar en el orden de los nA para evitar procesos de migración y fusión. Alternativamente, los hilos se pueden preparar por deposición de una gota de solución aunque, insistimos, en este caso no se puede controlar la corriente específica que circula por el nanohilo en estudio. Este método, sin embargo, presenta la ventaja de que los hilos no se deforman plásticamente durante la preparación, problema que sí que presenta el FIB. Tales deformaciones no son deseables por la cantidad de defectos que introducen.

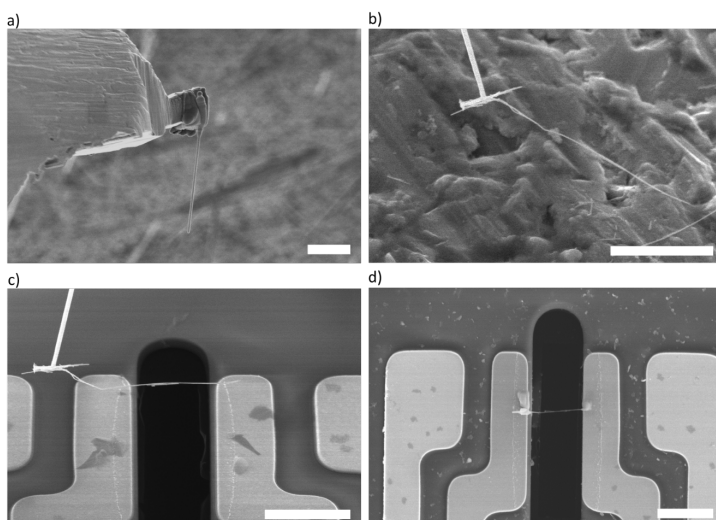


Figura 26: Proceso de preparación mediante FIB de un nanohilo de Cu-Bi aislado para polarización eléctrica in situ. El nanomanipulador del FIB (a) levanta un hilo del sustrato (b) para depositarlo sobre el nanochip (c). (d) Configuración final para medida a dos puntas. Las barras de escala representan 5 μm . Adaptado de la referencia [39].

³⁹ *Estudios con resolución atómica de sistemas de baja dimensionalidad regidos por interacciones espín-órbita.* A. Guedeja-Marrón, tesis doctoral (Universidad Complutense de Madrid, 2025).

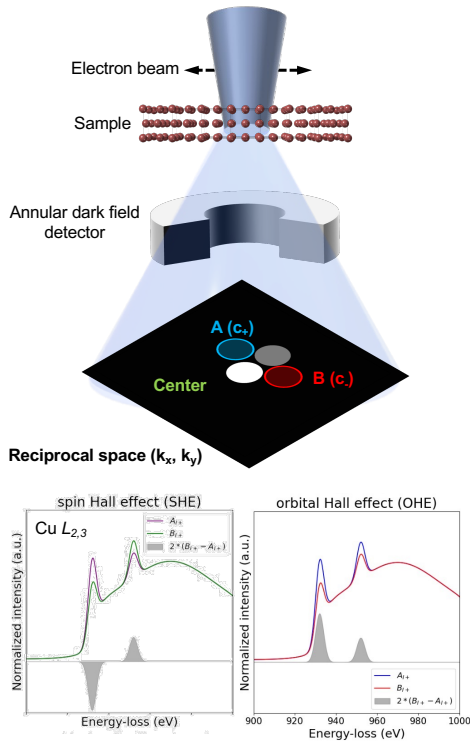


Figura 27: (Superior) Geometría para los experimentos de EMCD en nanohilos de Cu. (Inferior) Simulaciones cualitativas de espectros de EELS para ambas selecciones de quiralidad positiva (A) y negativa (B) a obtener para el borde Cu $L_{2,3}$, cerca de los 930 eV. La sombra gris muestra la diferencia de ambos, lo que representaría la señal dicroica. De acuerdo con las reglas de la suma, un cambio relativo de signo en la línea L_2 respecto de la L_3 del panel derecho es característico de una contribución mayoritaria de espín. En cambio, que la señal dicroica en ambas líneas presente el mismo signo es típico de contribuciones orbitales. Podemos usar, por tanto, la señal dicroica para diferenciar un hipotético SHE de un OHE. Figura: A. Guedeja-Marrón (UCM).

De una manera u otra, estamos en posición de medir las propiedades de transporte eléctrico de estos nanosistemas de manera individual. Podemos acometer experimentos para sondear la presencia del efecto Hall en nuestras

muestras. A tal fin, vamos a combinar la geometría del EMCD con la inyección *in situ* de corriente. Muy recientemente, una metodología de este estilo ha demostrado la capacidad del STEM-EELS para mapear espacialmente el OHE en películas de Ti oxidadas en superficie⁴⁰. En nuestro caso, inclinaremos un nanohilo de Cu a condiciones de dos haces y seleccionaremos dos transferencias de momento específicas en el plano de difracción para acoplarlas al espectrómetro y medir señales dicroicas en la presencia de corriente eléctrica. La Figura 27 muestra esta idea. Realizaremos medidas dicroicas bajo inyección de corriente en ambos sentidos del nanohilo y se analizará la forma de la señal dicroica, si la hubiera. Los paneles inferiores muestran, precisamente, simulaciones cualitativas del aspecto que las señales que habrían de resultar si, precisamente, se diera un efecto dicroico magnético con contribución mayoritaria de espín (izquierda) u orbital (derecha). En el primer caso, los signos relativos de la señal en las líneas L_3 y L_2 del Cu cambiarían de signo, como se ve en la representación. En el segundo, el signo de la señal dicroica asociada con ambas líneas es idéntico. El EMCD en presencia de corriente, por tanto, se puede emplear para mapear el efecto Hall, y además permite discernir si estamos en presencia del SHE o del OHE.

En estas circunstancias se puede proceder a realizar el experimento. Tras localizar un nanohilo de Cu dopado con un 7% nominal de Bi por el que se pueda circular corriente eléctrica en ambos sentidos (invirtiendo la polaridad del voltaje aplicado), mediremos señales dicroicas por EMCD a través del hilo en sendos casos. El proceso de medida es complejo y laborioso. Primero se establece una polarización eléctrica en forma de voltaje externo (típicamente de unos pocos voltios). Cuando se estabiliza la corriente resultante, se mide una imagen espectral EELS de línea en la dirección transversal al hilo (y a la corriente) con una de las selecciones de momento quirales (esto es, acoplando al espectrómetro una de las posiciones A o B marcadas en el plano de difracción que se muestra en la Figura 27). Una vez se termina, y sin modificar la polarización, se mide otra imagen espectral de línea en la segunda posición

⁴⁰ *Direct observation of nanometer-scale orbital angular momentum accumulation*. J. C. Idrobo, J. Ruzs, G. Datt, D. Jo, S. Alikhah, D. Muradas, U. Noubme, M. Venkata Kamalakar, P. M. Oppeneer. <https://arxiv.org/abs/2403.09269> (2024).

quiral, con un desfase de $\pi/2$ respecto de la primera, exactamente en la misma zona del hilo. Así se obtienen dos imágenes de línea (*linescans*) complementarias que se pueden sustraer una de otra para obtener la señal quiral. A continuación, se invierte el sentido de la corriente y se repite el protocolo de medida. Hay que resaltar que el proceso es ruidoso y está sujeto a muchas fuentes de error, como puedan ser derivas espaciales o eléctricas. Los propios espectros de EELS presentan mucho ruido. Pese a todo, es posible obtener series de señales dicroicas para ambos sentidos de inyección de corriente y representarlas a través del perfil del hilo.

La Figura 28 exhibe el resultado. El panel (a) muestra una imagen de HAADF de un hilo de Cu-Bi típico dopado con un 7% de Bi, y rodeado de una capa de óxido con impurezas (que pueden consistir en Bi, Cr derivado del proceso de síntesis o Pt redepositado durante la preparación por FIB, si es que se elige este método de preparación). El panel (b) muestra las señales dicroicas (EMCD) medidas a través del hilo para ambos sentidos de corriente en el caso de un hilo depositado desde una solución, con una corriente nominal de $\pm 1 \mu\text{A}$ (nótese que en esta modalidad de preparación no se sabe qué proporción de esta corriente nominal circula, de hecho, por el hilo). Las posiciones relativas de las líneas L_3 y L_2 del Cu se han marcado, por claridad visual. Es notable que en ambas series dicroicas se encuentra una señal predominantemente positiva (brillante) y negativa (oscura) en los extremos puestos superior e inferior del perfil, y que esta tendencia cambia de signo al invertir la corriente. La extensión espacial de estas zonas de contraste negativo/positivo se muestran en la Figura 28(c), con la dimensión espacial transversal al hilo girada 90° . Estas zonas representan una acumulación de efecto magneto-electrónico dentro de distancias de unos 2-3 nm cerca de los bordes superior e inferior del hilo.

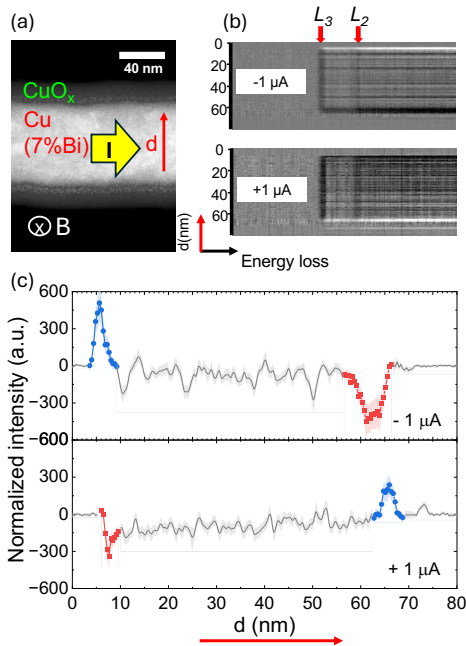


Figura 28: (a) Imagen de contraste -Z de una porción de nanohilo típico de Cu dopado con un 7% de Bi, y cubierto por una capa de óxido que también contiene otras impurezas. Una flecha roja marca la dirección transversal. Una flecha amarilla denota la dirección de flujo de la corriente que se inyectará. (b) Señales dicroicas procedentes de restar los dos espectros de EELS-EMCD del borde Cu $L_{2,3}$, para sentido de la corriente negativa (superior) y positiva (inferior). Las posiciones energéticas de las líneas L_3 y L_2 se han marcado con flechas rojas. En los bordes superior e inferior del hilo se notan unas sombras de contraste más claro u oscuro, que cambian signo al invertir la corriente. (c) Contraste promedio normalizado de los espectros dicroicos en (b), en función de la posición a través del hilo (nótese que la dirección transversal se ha rotado 90° para mejorar la presentación). El panel superior muestra el contraste para corriente negativa, mientras que el inferior muestra la señal positiva. Datos: Alejandra Guedeja-Marrón y María Varela. Adaptado de la referencia [39].

Pero, ¿a qué corresponden estas señales? Es importante darse cuenta de que, en todos los casos, la señal dicroica en el borde L_3 y el L_2 tiene el mismo signo dentro de una serie dada. Ambas señales son positivas o negativas a la vez,

exactamente tal y como proponían las simulaciones de la Figura 27 (inferior, derecha) cuando tenemos un efecto predominantemente orbital. Lo que nuestras series de EMCD están mostrando es una acumulación orbital en las superficies opuestas del hilo, que cambia de signo al invertir la corriente, comportamiento típico de un efecto Hall que, en este caso, parece orbital. Estas acumulaciones, de acuerdo a los perfiles de la Figura 28(c), se localizan dentro de unas anchuras características de unos 2-3 nm, que está en el orden de los reportes previos de longitudes de difusión orbital metales de transición⁴¹. Creemos que podemos estar delante del primer mapeado en el espacio real del efecto Hall orbital (OHE) en un nanosistema. De una manera u otra, este tipo de medidas pioneras abren un camino a seguir para la exploración de este tipo de fenomenologías magnetoelectrónicas en el espacio real, *in situ*. Queda mucho por entender, y mucho trabajo por realizar, pero de lo que no cabe duda es que a día de hoy no hay otra técnica que pueda llegar a este límite.

⁴¹ *Orbital Hanle Magnetoresistance in a 3d transition metal*. G. Sala, H. Wang, W. Legrand, P. Gambardella. *Physical Review Letters* **131**, 156703 (2023); *Observation of long-range orbital transport and giant orbital torque*. H. Hayashi, D. Jo, D. Go, T. Gao, S. Haku, Y. Mokrousov, H.-W. Lee & K. Ando. *Communications Physics* **6**, 32 (2023).

8. Una mirada hacia el futuro: técnicas de inteligencia artificial para análisis de datos complejos (y, posiblemente, en tiempo real).

La potencia de estos métodos experimentales en fronteras donde no tienen rival está ya fuera de toda discusión. Pero tanto las medidas como su posterior cuantificación no están exentas de problemas, por ejemplo relacionados con las numerosas fuentes de ruido experimental presentes en el STEM. Como pueda suceder en campañas de medida en sincrotrones, a menudo los experimentos conllevan largos días de preparación y mediciones que no se pueden analizar en el momento. La amplia cantidad de datos resultantes, el ruido que hay que filtrar y el extenso análisis, imposibilitan una cuantificación significativa en la escala temporal en que el experimento aún está en marcha. Esto es especialmente gravoso en el caso del 4D-STEM: no es extraño terminar este tipo de experimentos con cerca de una centena de Gb de datos que hay que procesar para, siquiera, saber si son válidos o hay que repetir las medidas. La situación se hace incluso más complicada en el caso de estudios *in situ* de procesos dinámicos en tiempo real, donde se añade una dimensión temporal a las series que multiplica el volumen de los datos resultantes. La cuestión clave se convierte, precisamente, en cómo analizar los mismos para extraer información cuantitativa que permita optimizar la adquisición, parámetros de medida o alineamiento o la toma de decisiones. Es aquí donde nuevas técnicas de análisis de grandes conjuntos de datos se plantean imprescindibles.

En la era de la microscopía multidimensional, donde numerosas señales resultantes de la interacción del haz de electrones y un sólido se pueden recoger de manera simultánea, la cantidad de datos que se puede recoger en una sola sesión experimental puede ser gigante. Además, nos encontramos con dos problemas fundamentales. El primero es que a menudo las señales van a ser muy ruidosas. La imperiosa necesidad de adquirir datos de la manera más rápida posible (tanto para optimizar el tiempo de trabajo como evitar artefactos derivados del movimiento de la muestra o inestabilidades, o incluso evitar daño en el material) hace que a menudo la señal registrada presente valores pobres

de la razón señal /ruido SNR. Por otra parte, y ya a posteriori, se encuentra que el análisis de todos los datos recogidos en una sesión de laboratorio se hace gravoso, lento y a menudo demasiado sujeto a error. Hacer que la física relevante emerja del ruido de una manera satisfactoria se convierte en una tarea difícil y no libre de obstáculos en la interpretación. El empleo de técnicas como el análisis de componentes principales (u otras) ayuda a eliminar ruido aleatorio, aunque no son rápidas, y pueden introducir artefactos si no se emplean con cuidado. Por último, e incluso en el caso de que se haya podido superar el obstáculo del ruido y el largo análisis, en ocasiones el experimentador detecta, casi siempre *a posteriori*, algún error sistemático en la adquisición, o que las condiciones no eran las apropiadas, o simplemente que los datos no son de la suficiente calidad. Hay que retroceder a la casilla de salida, volver al laboratorio y repetir las medidas.

En este contexto, la necesidad de introducir técnicas de análisis de datos que sean capaces de lidiar con volúmenes grandes en tiempos cortos, y además de manera confiable, se vuelve de la máxima importancia. La inteligencia artificial (IA) ha sido empleada en los últimos años para afrontar esta tarea. El empleo de simulaciones *a priori* de datos similares a los que se pretende obtener, combinadas con redes neuronales a las que se puede entrenar a buscar tendencias relevantes en los datos experimentales, es de gran ayuda para exprimir de la manera más rápida posible un gran volumen de datos ruidosos. La IA es de enorme utilidad, aunque también presente sus propios inconvenientes. Por ejemplo, el proceso de aprendizaje y entrenamiento de nuestra IA puede decidir *a priori* el comportamiento físico que se encontrará más tarde en el sistema en estudio porque puede que sólo detecte las tendencias que ha sido entrenada a encontrar. El éxito de las inteligencias artificiales en microscopía radica precisamente en poder generar una base de datos inicial de posibles situaciones a encontrar (ya sea basada en datos experimentales o en simulaciones teóricas, o sintéticas) que sea lo más amplia posible para evitar estas situaciones.

En el contexto del STEM técnicas como el empleo de redes neuronales o aprendizaje automatizado (*machine learning*) ya están dando sus frutos⁴². hay que entrenar a nuestra red neuronal siempre dentro de los parámetros de un experimento aislado. Imaginemos, por ejemplo, que buscamos vacantes de una especie química elusiva, como pueda ser el oxígeno en un óxido inorgánico. Una aproximación al problema consiste en utilizar simulaciones de primeros principios de la estructura cristalina del material en volumen, sin defectos. Simular miles de imágenes con pequeñas variaciones de los parámetros experimentales de interés: espesor de la muestra, foco, diferentes valores de las aberraciones más comunes como el coma o el astigmatismo, del espesor de la muestra, etc. A continuación habría que generar también la estructura (relajada) del material con un defecto en diferentes posiciones, y aplicar las mismas condiciones de focos variables, espesores, aberraciones, etc. Puesto que nos podemos encontrar con más de un defecto visible en el campo de la imagen, lo siguiente sería simular imágenes de varias parejas de defectos, en diferentes posiciones relativas de la super-celda unidad, a diferentes profundidades, etc. Y, de nuevo, deberíamos aplicar todas las variaciones de los parámetros experimentales en un bucle de numerosas iteraciones. Al final, deberíamos poder contar con una base de datos de imágenes simuladas con pequeñas variaciones entre ellas, y todas ellas se podrían alimentar a una red neuronal para aprender a buscar los defectos que interesa detectar. Este proceso, sin duda, llevaría tiempo. Pero una vez se entrene al sistema para encontrar la configuración deseada, se podría alimentar la red con datos experimentales y correr de manera ultra-rápida el algoritmo de análisis para detectar nuestros defectos en las imágenes con alto grado de confianza. Y, ¿por qué no?, podríamos incluso trasladar estas rutinas al ordenador de control del microscopio para poder trabajar en el análisis de datos sobre la marcha, para enfocarnos en las regiones donde se encuentren los defectos buscados,

⁴² *Machine learning in scanning transmission electron microscopy*. S. V. Kalinin, C. Ophus, P. M. Voyles, R. Erni, D. Kepaptsoglou, V. Grillo, A. R. Lupini, M. P. Oxley, E. Schwenker, M. K. Y. Chan, J. Etheridge, X. Li, G. G. D. Han, M. Ziatdinov, N. Shibata & S. J. Pennycook. *Nature Reviews Methods Primers* **2**, 11 (2022); *Automatic identification of crystal structures and interfaces via artificial-intelligence-based electron microscopy*. A Leitherer, B. C. Yeo, C. H. Liebscher & L. M. Ghiringhelli. *NPJ Computational Materials* **8**, 179 (2023).

adquiriendo en un solo intento los datos con significado, y evitando tanto el análisis como la realización a posteriori y sin posibilidad de repetición de que nuestro experimento no ha funcionado correctamente. Esto es solo un ejemplo de cómo utilizar la IA para analizar imágenes, pero una rutina similar se podría aplicar al análisis de datos espectroscópicos, de difracción o de cualquier otra técnica. Es así como la IA puede convertirse en la tecnología clave que facilitará la próxima revolución del STEM.

Se abre un horizonte infinito de posibilidades de aplicación de técnicas de IA *in situ* en el microscopio. Qué duda cabe que tal procedimiento perdería la frescura y la espontaneidad de encontrar fenómenos inesperados para los que la IA no esté entrenada – nueva física que no hayamos anticipado. Aquí es donde el ser humano se revela de todo punto insustituible. La IA es una herramienta en nuestras manos, pero éstas han de seguir a los mandos de este tren de alta velocidad. A cambio, se abre un gran abanico de posibilidades para el análisis *in situ* de sistemas bajo evolución en el haz de electrones, analizando y manipulando sobre la marcha procesos dinámicos que de otra manera se escaparían nuestro entendimiento. La potencia de estas técnicas, por tanto, no se puede menospreciar, y no cabe duda de que nos muestran el camino hacia las tecnologías del futuro. Como diría Miguel Ángel Alario, “*el futuro no ha hecho más que comenzar. En realidad, el futuro comienza todos los días...*”

He dicho.

APÉNDICE:

Listado de principales acrónimos empleados en este texto.

4D-STEM: *Four dimensional scanning transmission electron microscopy* – Microscopía electrónica de transmisión con barrido en cuatro dimensiones.

ABF: *Annular bright field* – Detector anular de campo claro.

ADF: *Annular dark field* – Detector anular de campo oscuro.

DFT: *Density-functional theory* – Teoría del funcional de la densidad electrónica.

EMCD: *Energy-loss magnetic chiral dichroism* – Dicroísmo magnético circular de electrones.

EDX: *Energy dispersive x-ray spectroscopy* – Espectroscopía de rayos x.

EELS: *Electron energy-loss spectroscopy* – Espectroscopía de pérdida de energía de electrones.

ELNES: *Electron energy-loss near edge structure* – Estructura fina del borde de absorción.

FIB: *Focused ion beams* – Haces de iones enfocados.

HAADF: *High angle annular dark field* – Detector anular de campo oscuro de alto ángulo.

IA: Inteligencia artificial.

MEMS: *Microelectromechanical system* – Sistema micro-electro-mecánico.

OHE: *Orbital Hall effect* – Efecto Hall orbital.

PCA: *Principal component analysis* – Análisis de componentes principales.

SNR: *Signal-to-noise ratio* – Razón señal / ruido.

SHE: *Spin Hall effect* – Efecto Hall de espín.

STEM: *Scanning transmission electron microscopy* – Microscopía electrónica de transmisión con barrido.

TEM: *Transmission electron microscopy* – Microscopía electrónica de transmisión.

TMO: *Transition metal oxides* - Óxidos de metales de transición.

UCM: Universidad Complutense de Madrid.

XMCD: *X-ray magnetic circular dichroism* – Dicroísmo magnético circular de rayos x.

DISCURSO DE CONTESTACIÓN
DEL
EXCMO. SR. D. JUAN MANUEL ROJO ALAMINOS

Presidenta de la RAC,

Autoridades,

Académicos,

Señoras y Señores,

Introducción

Me corresponde hoy, por designación de la Presidenta de la Academia, responder al discurso de la nueva académica la Prof. María Varela, designación que le agradezco por el honor y confianza que supone.

Lejos quedan los antaño frecuentes discursos en los que los académicos que respondían a los académicos entrantes pronunciaban auténticos *discursos paralelos* de forma que, a veces de su lectura, era difícil determinar quién era el entrante y quién el que daba la bienvenida. Los nuevos estatutos dicen literalmente que el discurso de recepción deberá limitarse “a reconocer y enmarcar los logros científicos del Académico electo y a comentar con brevedad los aspectos más relevantes del discurso de ingreso”.

En relación con sus logros científicos quiero significar que el CV completo de la Profesora Varela, depositado en la Secretaría de la Academia, consta de 127 páginas. Leerlo con relativa rapidez requeriría más de 5 horas. En aras de la antes citada brevedad, me permitirán que me ciña a enmarcar sucintamente algunos de esos logros, aquellos que, a mi juicio, pudieran ser más relevantes.

Puestos académicos

Primero subrayaré los referentes principales de su vida académica.

Maria Varela se licenció en Física y se doctoró posteriormente en la Universidad Complutense en 2001 siendo su tesis dirigida por el Prof. Jacobo Santamaría y la Prof. Carmen Ballesteros.

A continuación, desarrolla su carrera científica llevando a cabo una larga estancia en el Laboratorio Nacional de Oak Ridge en Estados Unidos, primero de carácter post-doctoral como Wigner Fellow (2002 a 2004) y después como Investigadora Asociada (2004 a 2007). Su buen hacer investigador se traduce en que es nombrada Científica de Plantilla (2007 a 2013) y alcanza el grado de Científica Distinguida en I+D en 2014. En el periodo 2006 a 2008 simultaneó su investigación en Oak Ridge con las tareas de Profesor Asociado en el Departamento de Física y Astronomía de la vecina Universidad de Tennessee.

Vuelve a España y, tras una etapa en las Universidades Carlos III y Complutense, obtiene en esta última la cátedra de Física de la Materia Condensada en el Departamento de Física de Materiales cargo que desempeña desde 2017 hasta la actualidad.

En 2023 es nombrada además Directora del Centro Nacional de Microscopía Electrónica, sito en la Universidad Complutense y centro de referencia en la especialidad, responsabilidad que sigue manteniendo.

Actividad científica

Aunque no soy un enamorado de las evaluaciones numéricas, voy a dar primero algunos datos de su producción científica, que entiendo nos colocan en una perspectiva general de su obra, sin perjuicio de que después insista en algunos logros concretos. Maria Varela tiene 269 publicaciones (de ellas 17 en Phys. Rev. Lett, (5 como autor principal), ha pronunciado 99 conferencias invitadas y ha impartido 53 seminarios. Tiene 12600 citas en la Web of Science) y un Factor h de 66. No quiero tampoco olvidar su labor de supervisión de jóvenes postgraduados, una actividad a la que ha dedicado no poco tiempo y esfuerzo.

Temas de investigación

La Profesora Varela es una investigadora en el campo de la Física de Materiales. Esta rama de la Física en líneas generales, y salvo matices, cubre un área científica similar a la de la Física del Estado Sólido o a la de la Física de la Materia Condensada por más que algunos consideren que este último nombre posee mayor empaque y el de Física de Materiales evoca una mayor cercanía a las aplicaciones, cosa que parece ser de utilidad al solicitar financiación.

Particularmente, María Varela se ha centrado en el estudio de las microestructuras de los materiales, siendo una autoridad reconocida en el campo de la Microscopía Electrónica. Más concretamente, ha contribuido de forma muy importante al desarrollo de la identificación de las mencionadas microestructuras *con resolución atómica*. Aunque ya Ruska recibiera el Premio Nobel en 1953 por el desarrollo original de un microscopio electrónico en los laboratorios de Siemens en 1939, la resolución atómica con esta técnica no se ha alcanzado hasta hace pocos años. Una contribución muy importante de la Profesora Varela ha sido⁴³ efectivamente la identificación singular de átomos en una muestra tridimensional. La identificación de átomos aislados en un óxido, e incluso su localización en profundidad en una muestra, ha permitido importantes avances en la comprensión de las propiedades de los óxidos.

Hay que recordar que el comportamiento de la materia solamente se ha empezado a entender cuando se ha podido conocer su estructura. Un ejemplo histórico bien conocido es el del Diamante y el NaCl. Hasta que los primeros diagramas de difracción de rayos X de los Bragg pusieron de manifiesto la estructura cristalina del NaCl no se rompió la vieja idea de que un cristal estaba necesariamente constituido por una yuxtaposición de moléculas. De la misma

⁴³*Spectroscopic identification of single atoms within a bulk solid*, (2004), Varela M. et al. Physical Review Letters **92** 95502 (2004).

manera, las propiedades mecánicas de los sólidos hoy se interpretan en base a la existencia de dislocaciones en sus estructuras pero solo hubo evidencia de este fenómeno, y se sentaron las bases de su descripción cuantitativa, cuando las dislocaciones se visualizaron en los estudios sistemáticos por microscopía electrónica de la escuela de Hirsch en Cambridge⁴⁴. De la misma manera, las polémicas iniciales sobre estructuras atómicas superficiales, p.ej. la estructura reconstruida del Si(111), solamente se solventaron cuando las superficies reconstruidas se visualizaron a escala atómica con el STM (microscopio túnel de barrido) lo que le valió en 1986 el premio Nobel de Física a Binnig y Rohrer⁴⁵.

La interpretación de la información proporcionada por un microscopio electrónico está lejos de ser trivial. Quizás conviene precisar que un microscopio electrónico no es nada parecido a “una lupa gigante”. La interacción electrón-muestra es compleja, particularmente a escala atómica, y esto se traduce en que la interpretación de una imagen de microscopio electrónico requiera una buena dosis de interpretación teórica utilizando la Física del Estado Sólido en todo lo que concierne al *scattering* de electrones por sólidos. En el lado positivo, esta complejidad se traduce en que la información de que dispone va mucho más allá de una simple “fotografía” de la muestra. De hecho, La Profesora Varela ha conseguido conjugar de forma notable la información “geográfica” local derivada de las imágenes “de microscopio” con los denominados espectros de pérdidas electrónicas que “mapean” a la misma escala local las propiedades electrónicas de la muestra.

⁴⁴ *Electron Microscopy of Thin Crystals*, P.B.Hirsch et al. (Butterworths, Londres, 1967).

⁴⁵ *Surface studies by scanning tunneling microscopy*, G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber & E. Weibel, *Physical Review Letters* **49**, 57 (1982).

En esta línea, la investigación de la Prof. Varela ha incidido de forma prioritaria en la interpretación de las propiedades de los sólidos iónicos, óxidos complejos y más particularmente de las perovskitas. Hay que recalcar que su interés se ha apartado de la senda habitual de los investigadores en el campo de la Microscopía Electrónica que se han dedicado en su inmensa mayoría al estudio de sólidos conductores: metales y aleaciones. Conviene subrayar que el análisis por Microscopía Electrónica de sólidos no conductores presenta numerosos problemas experimentales que la Prof. Varela ha sabido solventar, por ejemplo, los debidos a la carga eléctrica acumulada en las muestras que producen notables perturbaciones del haz electrónico explorador.

Basándose en sus análisis con Microscopía Electrónica y Espectroscopía de Pérdidas de Energía Electrónicas (EELS) la Prof. Varela ha efectuado importantes contribuciones a la física de óxidos complejos en lámina delgada, superredes de óxidos y similares, particularmente en los campos de caracterización estructural, propiedades electrónicas, propiedades magnéticas, magnetorresistencia y superconductividad.

Citemos como ejemplo el análisis⁴⁶ de Varela y col. en superredes de óxidos del tipo YBaCuO de la influencia de la deformación elástica *intracapa* en la temperatura crítica de la superconductividad. Como es sabido, aun no se dispone de una buena teoría que explique la superconductividad de estos óxidos, por lo que el estudio de la influencia de parámetros, tales como las distancias interiónicas y su variación con la deformación, pueden arrojar información adicional relevante.

También, estas técnicas microscópicas pueden proporcionar información del espín electrónico. Aunque hay técnicas experimentales bien establecidas, p.ej. el difracción de rayos X, que permiten caracterizar el valor del *espín global de*

⁴⁶*Intracell Changes in Epitaxially Strained YBa₂Cu₃O_{7-x} Ultrathin Layers in YBa₂Cu₃O_{7-x}/PrBa₂Cu₃O₇ Superlattices*, M. Varela et al., Physical Review Letters **83**, 3936 (1999).

una muestra, solamente la microscopía electrónica permite estudiar *localmente a escala atómica* el espín de estas muestras y sus posibles cambios en las distintas fases, cuestión importante porque algunas de estas fases pueden tener volúmenes muy pequeños. Los estudios de María Varela y col. han permitido identificar las propiedades magnéticas en estas escalas en cobaltitas⁴⁷.

En Ciencia de Materiales cada vez se intensifica más el estudio de estructuras creadas artificialmente, por ejemplo por crecimiento epitáxico. Una vez más, identificar los mecanismos de crecimiento es fundamental para una preparación reproducible de muestras de estos *nuevos* materiales, asunto crucial para sus múltiples aplicaciones. En esta línea merece resaltarse la demostración por parte de Varela y col.⁴⁸ de que el crecimiento epitáxico del citado YBaCuO tiene lugar “capa-a-capo por bloques”, o sea por celdas tridimensionales completas de óxido, contrariamente a la idea generalizada de crecimiento bidimensional por capas sucesivas de los iones constituyentes del óxido.

Quizás no sea ocioso añadir que en su investigación la Prof. Varela ha sabido conjugar los dos elementos que figuran en el lema de nuestra Academia: observación y cálculo. Ella es primordialmente una física experimental pero que es consciente de que un conjunto de observaciones *per se* no constituyen Ciencia. La Ciencia se construye efectivamente *sobre* un conjunto de observaciones, pero, como bien decía Poincaré: “una mera acumulación de observaciones no es Ciencia, de la misma manera que un montón de piedras

⁴⁷ *Atomic-resolution imaging of spin-state superlattices in nanopockets within cobaltite thin films.* J. Gazquez, W. Luo, M. P. Oxley, M. Prange, M. A. Torija, M. Sharma, C. Leighton, S. T. Pantelides, S. J. Pennycook, and M. Varela, *Nano Letters* **11**, 973 (2011).

⁴⁸ *Direct evidence for block-by-block growth in high-temperature superconductor ultrathin Films,* M.Varela et al., *Physical Review Letters* **86**, 5156 (2001).

no es una casa⁴⁹". María Varela ha demostrado a lo largo de su carrera saber eso muy bien

Comentarios al discurso de María Varela

Nos encontramos ante el discurso de una científica profesional, una científica capaz de explicar los temas de investigación donde se percibe su entusiasmo no exento del rigor que la Ciencia exige. Un discurso que permite dos lecturas, una a nivel del especialista que quiere informarse de los últimos avances en el campo y del papel de la nueva académica en los mismos y otra destinada al lego que muestra un interés por conocer las ideas básicas subyacentes en el campo de la microscopía electrónica contemporánea. Esta última viene ayudada por un buen número de figuras con pies extensos que permiten por sí mismos una cierta visión impresionista de su contenido sin necesidad de experiencia previa en el tema.

Como hemos indicado con anterioridad, el discurso se centra en el desarrollo y utilización de metodologías que aúnan *información analítica* sobre materiales (tales como estructura electrónica, magnetismo etc.) con *información estructural local*, con nivel de resolución atómico. Conviene recalcar otra vez que en su mayoría los materiales estudiados por la Prof. Varela son óxidos, materiales preteridos por la comunidad científica durante muchos años y, sin embargo, de gran importancia actual.

Aparte del detalle experimental iluminado con numerosos ejemplos, el discurso subraya algunos aspectos cuyo interés va más allá de los propios materiales examinados. En primer lugar, su lectura constituye un excelente ejemplo de cómo la mejora en una técnica experimental, en este caso la corrección de la aberración esférica del microscopio electrónico, conduce a un avance en el conocimiento importante, p.ej. la disposición a escala atómica de

⁴⁹ *Science and Hypothesis*, Henri Poincaré (1905).

las estructuras no estequiométricas de óxidos. Es llamativa la observación de que para adentrarse en el campo de la resolución atómica, la perfección de las lentes multipolares de los microscopios electrónicos deben ser controladas de manera simultánea con precisiones superiores a la perfección del telescopio espacial Hubble. En otro orden de cosas, la lectura del discurso de María Varela (y sus referencias) muestra claramente la importancia cada vez mayor del trabajo colaborativo en Ciencia. Ella ha colaborado en muchos proyectos, aportando su importante contribución en forma de información electrónica local, lo que no obsta para que haya mantenido su propia línea de trabajo, como lo demuestran los importantes artículos donde ella es el autor de referencia.

El último capítulo (Una mirada hacia el futuro: técnicas de inteligencia artificial, IA) tiene bastante más contenido que sus equivalentes en manuscritos comparables, que frecuentemente caen en obviedades o en ciencia-ficción. Señalaré dos ideas que me resultan atractivas, una referida a la necesidad de enfrentarse a un orden de magnitud mucho mayor en el número de datos como consecuencia del surgimiento de estudios *dinámicos* (en función del tiempo) superando la tecnología habitual, que la autora denomina con humor *post-mortem*. Otra apunta a un riesgo, el de que la utilización sistemática de la IA, especialmente el uso del aprendizaje mediante redes neuronales, haga que el análisis de datos pueda perder la frescura y la espontaneidad de encontrar fenómenos atomísticos para los cuales la IA no estaba entrenada; en otras palabras, que dificulte a priori la identificación de fenómenos o mecanismos nuevos que no habíamos anticipado.

Comentarios finales

Uno de los pocos privilegios para un profesor de alcanzar edades provecas, como la del que esto escribe, es la de haber conocido a jóvenes brillantes que posteriormente han realizado trayectorias profesionales excelentes. ¿Y qué decir de los casos en que tal conocimiento se extiende a más de una generación? Tal es el caso presente: Yo no solo he tenido como alumna en la

UCM a María Varela sino, años antes, a su madre, M^a Jesús del Arco, también excelente académicamente. Desgraciadamente, M^a Jesús nos dejó hace algún tiempo. Hoy hubiera disfrutado de esta ceremonia más que nadie.

Nuestra nueva académica ha hablado del gran honor que le significa esta entrada. Puedo asegurarle a la Profesora Varela que también la Academia considera un honor recibirla en su Claustro. Las características de la investigación en nuestros días empuja ineludiblemente hacia la especialización a ultranza. Quiero pensar que la convivencia con sus compañeros académicos le permitirá disfrutar de un entorno intelectual atractivo a la vez que ensanchar el abanico de sus intereses científicos.

Déjame también, María, que te recuerde también que una medalla de académica es distinta de un premio científico. Ambas distinciones, por supuesto reconocen notables logros en investigación de quienes las reciben pero, si se me permite la simplificación, mientras el premio *mira hacia el pasado* la medalla proyecta éste *hacia el futuro*. La medalla académica es un compromiso, un compromiso de trabajo académico en asesoramiento, divulgación y promoción de la Ciencia. María: estoy seguro de que tu labor en esta Academia va a ser fructífera para la propia Academia y para la Ciencia y, a la vez, muy satisfactoria para ti.

¡Bienvenida a esta Casa!

Madrid, septiembre de 2025

