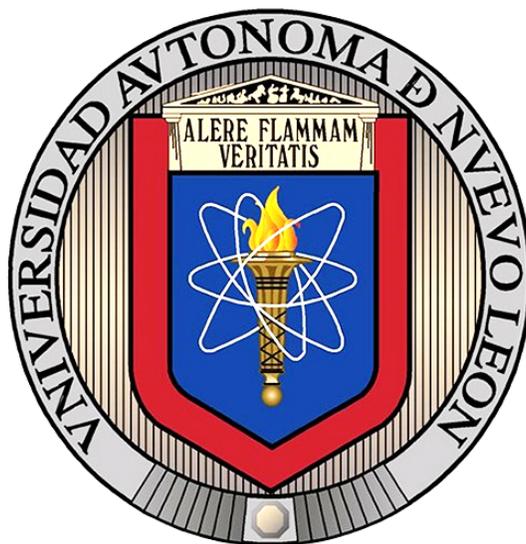


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**SINTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE RECUBIERTAS CON CARBONO
POR EL MÉTODO DE CONDENSACIÓN DE GAS INERTE**

POR
HIRAM FRANCISCO CORDERO LOREDO

TESIS
EN OPCIÓN AL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL

Tesis defendida por
Hiram Francisco Cordero Loredo
Y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Francisco José Solís Pomar
Director del comité

Dr. Eduardo Gerardo Pérez Tijerina
Miembro del Comité

Dr. Claudio Davet Gutiérrez Lazos
Miembro del Comité

Dr. Edgar Martínez Guerra

Coordinador
Programa de Posgrado en
Ingeniería Física Industrial

Dr. Álvaro Eduardo Cordero Franco

Subdirector de Estudios de
Posgrado

Marzo 2020

Agradecimientos

A mi asesor, Dr. Francisco José Solís Pomar por el apoyo y la dirección en este proyecto de tesis.

A los miembros del comité de tesis conformado por los Dres. Eduardo Gerardo Pérez Tijerina y Claudio Davet Gutiérrez Lazos, por su orientación y apoyo en la realización de este trabajo.

Al Dr. Mitchel Abraham Ruiz Robles por su apoyo en la caracterización de las nanopartículas por TEM.

Al Dr. Abel por las correcciones, la orientación y la disciplina inculcada.

Al CONACyT por la beca otorgada durante mis estudios de maestría.

A los compañeros del laboratorio de nanociencia y nanotecnología.

A mi familia, el motor para levantarme día a día.

Dedicatoria

A mis padres

A mis hermanos

A mis sobrinos

A mis amigos

*There they stood, ranged along the hill-sides, met
To view the last of me, a living frame
For one more picture! In a sheet of flame
I saw them and I knew them all. And yet
Dauntless the slug-horn to my lips I set,
And blew "Childe Roland to the Dark Tower came"*

Robert Browning, "Childe Roland to the Dark Tower came" Estrofa XXXIV

Resumen

En el presente trabajo se realizó la síntesis de nanopartículas de cobre recubiertas con carbono por el método de condensación de gas inerte, usando el proceso de erosión iónica por magnetrón como medio de evaporación de átomos. Las nanopartículas de cobre y carbono fueron generadas en individualmente a través de dos magnetrones.

Las nanopartículas fueron depositadas sobre una rejilla de Cu y posteriormente caracterizadas por microscopía electrónica de transmisión.

Índice

Agradecimientos	i
Dedicatoria	ii
Resumen	iii
Índice	iv
Lista de figuras	vi
1. Introducción	1
2. Marco Teórico	10
3. Hipótesis	21
4. Objetivos	22
Objetivo General	22
Objetivo Específico	22
5. Metodología y materiales	23
5.1 Nanosys500	23
Sistema de vacío	23
Magnetron	24
NanoGen	25
Zona de condensación	27
Meso Q	27
Cámara de depósito y Bias	28
5.2 Caracterización	31
6. Resultados y discusiones	34
6.1 Depósito (1) de Nanopartículas de cobre	34
6.2 Depósito de Nanopartículas de carbono	40
6.3 Nanopartículas de cobre recubiertas con carbono	44
6.4 Depósito (2) de Nanopartículas de cobre	62

7. Conclusiones	68
8. Trabajo a futuro	69
9. Bibliografía	70

Lista de figuras

Figura 1.1 Esquema de las bandas de energía de a) un aislante b) un semiconductor c) un conductor	3
Figura 1.2 Representación de un enlace metálico	4
Figura 1.3 Métodos de síntesis a) <i>top-down</i> b) <i>bottom-up</i>	6
Figura 2.1 Aleación bimetálica a) Ordenada b) Aleatoria	11
Figura 2.2 Ejemplo de estructuras huecas o porosas	12
Figura 2.3 Representación de una heteroestructura	13
Figura 2.4 Diferentes tipos de estructuras Jano	13
Figura 2.5 Estructura Joya-Corona	14
Figura 2.6 Estructura Núcleo-Coraza	15
Figura 2.7 Diagrama de adaptabilidad de material activo con a) carbono y b) óxido metálico	16
Figura 5.1 NanoSys500	23
Figura 5.2 Magnetron	25
Figura 5.3 Diagrama de magnetron en el proceso de erosión iónica, las líneas azules son las líneas de campo del imán	26
Figura 5.4 Esquema del funcionamiento del filtro	29
Figura 5.5 Diagrama de los tipos de impacto	30
Figura 5.6 Tipos de interacción de un haz de electrones con la materia	32
Figura 5.7 Esquema de los principales componentes del microscopio electrónico de transmisión	33
Figura 6.1. Distribución de tamaños de nanopartículas de Cu	35
Figura 6.2. Micrografías de TEM de nanopartículas de Cu (las líneas blancas señalan la formación de una coraza)	35
Figura 6.3. Histograma de tamaño de nanopartículas.	36
Figura 6.4. a) Micrografía realizada por HR-TEM. (las flechas blancas señalan la coraza formada) b) Patrón de difracción. c) Imagen filtrada. d) Histograma de distancias	

interplanares (con medidas de 0.235 y 0.269 nm)	37
Figura 6.5. a) Micrografía realizada por HR-TEM. (La coraza señalada mediante las flechas)	
b) Patrón de difracción. c) Imagen filtrada. d) Histograma de distancias interplanares (con la medida de 0.252 nm)	38
Figura 6.6. Distribución de tamaños de nanopartículas de C	41
Figura 6.7. Micrografías TEM de depósito de C a una escala de a) 100 nm b) 20 nm	41
Figura 6.8. Micrografías de TEM de depósito de C a una escala de a) 10 nm b) 5 nm	42
Figura 6.9. Histograma de tamaños de nanopartículas de C	42
Figura 6.10. Micrografías realizadas por HR-TEM de nanopartículas de carbono	43
Figura 6.11. Distribución de tamaños de nanopartículas de Cu	45
Figura 6.12. Distribución de tamaños de nanopartículas de C	45
Figura 6.13. Distribución de tamaños de nanopartículas de Cu-C	46
Figura 6.14. Micrografías TEM de depósitos de Cu-C (113w-50w de potencia respectivamente)	46
Figura 6.15. Histograma de tamaños de nanopartículas	47
Figura 6.16. a) Micrografía realizada por HR-TEM a los depósitos de Cu-C. b) Patrón de difracción. c) Imagen filtrada. d) Histograma de distancias interplanares (las medidas fueron 0.251 y 0.272 nm).	48
Figura 6.17. a) Micrografía realizada por HR-TEM al depósito de Cu-C. b) Patrón de difracción. c) Imagen filtrada. d) Histograma de distancias interplanares (las distancias obtenidas son 0.253 0.274 nm)	49
Figura 6.18. Distribución de tamaños de nanopartículas de Cu	51
Figura 6.19. Distribución de tamaños de nanopartículas de C	51
Figura 6.20. Distribución de tamaños de nanopartículas de Cu-C	52
Figura 6.21. Micrografías TEM de depósito de Cu-C (con potencias de 113w-120 w) respectivamente	52
Figura 6.22. Histograma de tamaños de nanopartículas	53
Figura 6.23. a) Micrografía realizada por HR-TEM al depósito de Cu-C. b) Patrón de difracción. c) Imagen filtrada. d) Histograma de distancias interplanares (la	

medida obtenida fue de 0.235	54
Figura 6.24 a) Micrografía realizada por HR-TEM al depósito de Cu-C. b) Patrón de difracción. c) Imagen filtrada. d) Histograma de distancias interplanares (la distancia medida fue de 0.27 nm)	55
Figura 6.25. Distribución de tamaños de nanopartículas de Cu	57
Figura 6.26. Distribución de tamaños de nanopartículas de C	57
Figura 6.27. Distribución de tamaños de nanopartículas de C	58
Figura 6.28. Micrografía de TEM de nanopartículas de Cu-C (con potencia de 113w-120w).....	59
Figura 6.29. Histograma de tamaños de nanopartículas	59
Figura 6.30. a) Micrografía realizada por HR-TEM al depósito de Cu-C (las flechas señalan las capas formadas). b) Patrón de difracción. c) Imagen filtrada. d) Histograma de distancias interplanares (las distancias encontradas fueron de 0.28 y 0.254nm)	60
Figura 6.31. Distribución de tamaños de nanopartículas de Cu	63
Figura 6.32. Micrografía de TEM de nanopartículas de cobre a diferentes Magnificaciones ..	63
Figura 6.33 Histograma de tamaños de nanopartículas de Cu	64
Figura 6.34. a) Micrografía realizada por HR-TEM. al depósito de Cu b) Patrón de difracción. c) Imagen filtrada. d) Histograma de distancias interplanares (las distancias medidas fueron de 0.218 y 0.201 nm)	65
Figura 6.35. a) Micrografía realizada por HR-TEM. b) Patrón de difracción. c) Imagen filtrada. d) Histograma de distancias interplanares (las distancias medidas fueron 0.218 y 0.201 nm)	66

Capítulo 1 Introducción

En los últimos años la nanotecnología ha tenido un gran auge y esto ha permitido que se convierta en uno de los términos más populares para la comunidad dedicada a la ciencia de materiales, las palabras nanopartícula y nanotecnología son relativamente nuevas, sin embargo, sus efectos han sido observados desde antes que el término existiera, un ejemplo muy popular es «la copa de Licurgo», la cual posee la propiedad de reflejar la luz verde y de transmitir la luz roja, ahora, se sabe este efecto se debe a la interacción de la luz con las nanopartículas metálicas que debido al proceso de manufactura, quedaron incorporadas en el vidrio, entre las cuales se encuentran las de oro y plata.

Pero ¿qué se entiende por nanopartículas? De manera general, se considera que las nanopartículas son un conjunto de átomos con un radio menor de 100 nm (1nm equivale a 10^{-9} m o 10 Å), esta definición es ambigua, pues no hace gran diferencia entre las moléculas y las nanopartículas. Por otra parte, las propiedades físicas de los materiales dependen de una longitud crítica, entonces si los tamaños de las nanopartículas son menores que esas longitudes es posible obtener una propiedad física o química diferente.

Por lo tanto, se puede definir a las nanopartículas como un conjunto de átomos que no exceda a los 100 nm y con dimensiones menores a la longitud crítica de cierto fenómeno. Las propiedades más notables que suelen manifestar cambios son las siguientes:

Propiedades mecánicas:

Para las estructuras con micropartículas y materiales en bulto las propiedades mecánicas son dominadas por la energía de deformación elástica, para las estructuras hechas de nanopartículas (NP) los efectos de superficie se vuelven predominantes debido a que la cantidad de átomos en la superficie de la np, es mayor que la cantidad de átomos contenida en el volumen, y modifican por ende las propiedades macroscópicas como lo es la dureza [1].

Propiedades ópticas y electrónicas:

Cuando un material se reduce en tamaño a unos pocos cientos de átomos, la densidad de estados se vuelve discreta similar al caso de un átomo o molécula. Por otra parte, cuando se llega al tamaño donde las superficies de las partículas tienen separaciones del orden de la longitud de onda de los electrones pueden ser modeladas «cuánticamente» como pozos de potencial.

El color del material es determinado por la longitud de onda de la luz absorbida por el mismo, dicha absorción queda determinada por las transiciones electrónicas producidas por la excitación óptica. Los clústeres (conjunto o agrupación de átomos con tamaños menores 1 nm) de diferentes tamaños poseen diferentes estructuras y por lo tanto distintas separaciones en sus niveles de energía, debido a que los colores son determinados por estas transiciones inducidas por la luz, se pueden obtener diferentes colores variando el tamaño de las NP [2].

Propiedades magnéticas:

La magnetización de un material está dada por la suma de todos los momentos magnéticos de los átomos que lo componen, la orientación de estos induce diferentes fenómenos (ferromagnetismo, paramagnetismo, ferrimagnetismo y antiferromagnetismo), los materiales ferromagnéticos se dividen en dominios, estos son zonas en las que los momentos magnéticos están alineados en la misma dirección, esto hace que en cada dominio la magnetización se máxima. Cuando se reduce la escala de un material hasta el orden de los nanómetros es posible lograr un dominio único permitiendo así un aumento considerable en la magnetización de este [2].

Es debido a estas nuevas propiedades que las nanopartículas se vuelven altamente aplicables para el desarrollo de nuevas tecnologías, como lo son: La fabricación de dispositivos electrolumiscentes, los cuales por medio de un voltaje, es posible modular el color de la emisión, memorias ópticas las cuales pueden contener cantidades más grandes de información que los dispositivos microelectrónicos actuales, sensores de gas, resistores, varistores, celdas solares nanoestructuradas, electrodos transparentes, materiales dieléctricos, superconductores de alta

temperatura, materiales termoeléctricos, materiales ópticos con aplicaciones cosméticas e industriales como lo son algunas cremas protectoras solares y protectores contra la degradación del color en plásticos, materiales magnéticos para uso en almacenaje de información, etc. [3]

Por otra parte se puede clasificar a los materiales, por su estructura de bandas, en: conductores, semiconductores y aislantes, la teoría de bandas explica, que en sistemas formados por más de un átomo, los orbitales atómicos se combinan formando bandas de energía separadas por medio de una brecha que contiene estados no permitidos a esta zona se le nombra banda prohibida (*band gap*).

Un material conductor se caracteriza por tener una banda de valencia llena y su banda de conducción parcialmente llena. No existe separación entre ambas bandas de energía e incluso pueden llegar a traslaparse, por otro lado, en un aislante ambas bandas están separadas por una mayor brecha (por lo cual no hay «movimiento de electrones»), para un semiconductor existe una separación entre bandas sin embargo esta es mucho menor que la del aislante, a su vez sus bandas están parcialmente llenas o vacías [4], como se muestra en la Figura 1.1

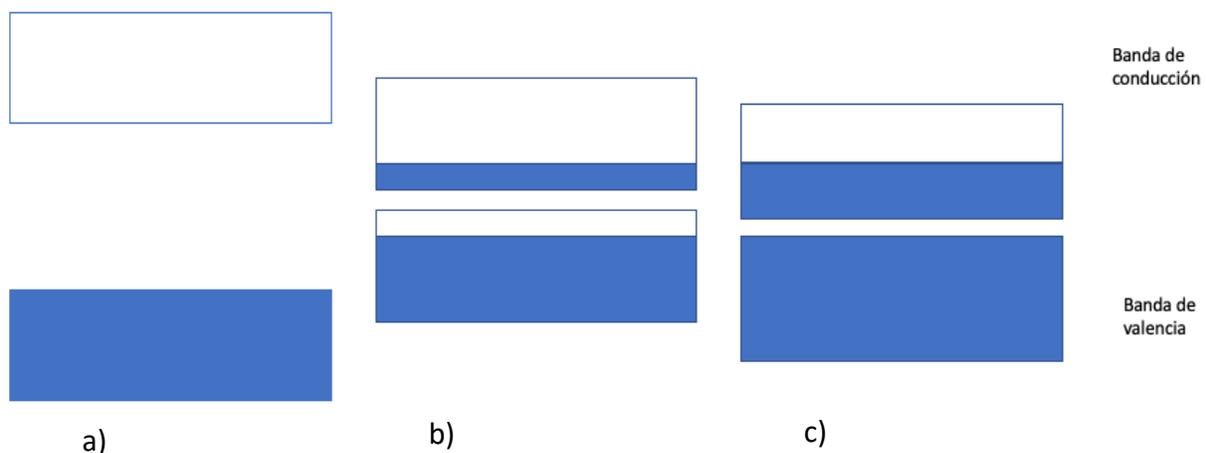


Fig. 1.1 Esquema de las bandas de energía de a) un aislante b) un semiconductor c) un conductor

Los metales son un tipo de material que se caracteriza porque sus átomos están fuertemente enlazados, por medio del enlace metálico, los electrones de valencia externos se separan de cada

átomo formando un gas de electrones. Como resultado se tienen iones positivos dispersos en el gas de electrones. Este gas se mantiene confinado a la superficie del metal con una energía de confinamiento dada por la función de trabajo del material. De esta forma, los metales presentan un traslape en sus bandas de energía (conducción y de valencia), debido precisamente al exceso de electrones libres lo cual los sitúa como buenos conductores [2][4], en la Figura 1.2 se muestra una representación del enlace metálico.

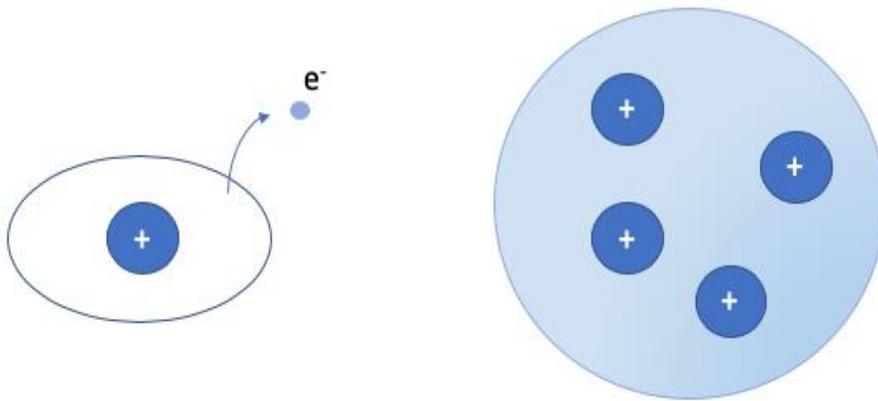


Fig. 1.2 Representación de un enlace metálico

Las nanopartículas metálicas han sido de las más utilizadas hasta la fecha, como se mencionó anteriormente, esto se debe a que el tamaño y la estructura de las mismas, proporciona mejoras a las propiedades u otorga nuevas capacidades a su contraparte en bulto. A través de los años se han descubierto distintas aplicaciones, desde pigmentos y vidriera, hasta medicina, celdas solares y fotocatalisis.

Un ejemplo de lo que es el efecto de tamaño se puede observar cuando la nanopartícula metálica está expuesta al campo electromagnético oscilante de la luz, con dimensiones mucho menores que la longitud de onda de la radiación incidente

($r \ll \lambda$), lo cual, causa que los electrones libres de la NP sean sometidos a una oscilación a causa de la excitación, llamada «polaritón del plasmón superficial». Para determinadas frecuencias se

produce un acoplamiento entre la oscilación de la radiación incidente y la del polaritón superficial, a este fenómeno se le conoce como «resonancia de plasmón superficial» y tiene la capacidad de absorber determinadas frecuencias de la luz y transmitir las no absorbidas, longitudes las cuales se asocian a un determinado color [5].

Otro ejemplo en el cambio de las propiedades con el tamaño es el de la aleación entre metales no miscibles, fenómeno que ocurre por la reducción de entalpía de la mezcla [6]. Por consiguiente, es posible formar nanoestructuras que presenten más de un tipo de átomo logrando así conferirle una combinación de las propiedades de los metales componentes, así como algún tipo de protección y en algunos casos una nueva propiedad [7].

Por ejemplo, las partículas de cobre son recubiertas con carbono para ser protegidas de la oxidación, de igual manera se puede mencionar el caso en que el oro se cubre con plata para formar una estructura núcleo-coraza, la cual permite «ajustar» la resonancia de plasmón superficial, también puede lograrse una mejora en la reactividad de la nanopartícula mejorando así sus capacidades de catálisis [6][8].

Para poder fabricar nanopartículas existen diversos métodos, los cuales pueden ser clasificados en dos grandes categorías, de acuerdo al proceso que implica crear la nanoestructura, estos son: de arriba-abajo (*top-down*) el cual, como su nombre lo indica, corresponde a tomar un material de grandes dimensiones y a través de un proceso llevarlo a la escala deseada y el de abajo-arriba (*bottom-up*) que consiste en tomar pequeñas moléculas como si fueran bloques de construcción, los cuales se ensamblan en pequeñas estructuras [9][10], en la Figura 1.3 se muestran ambos procesos.

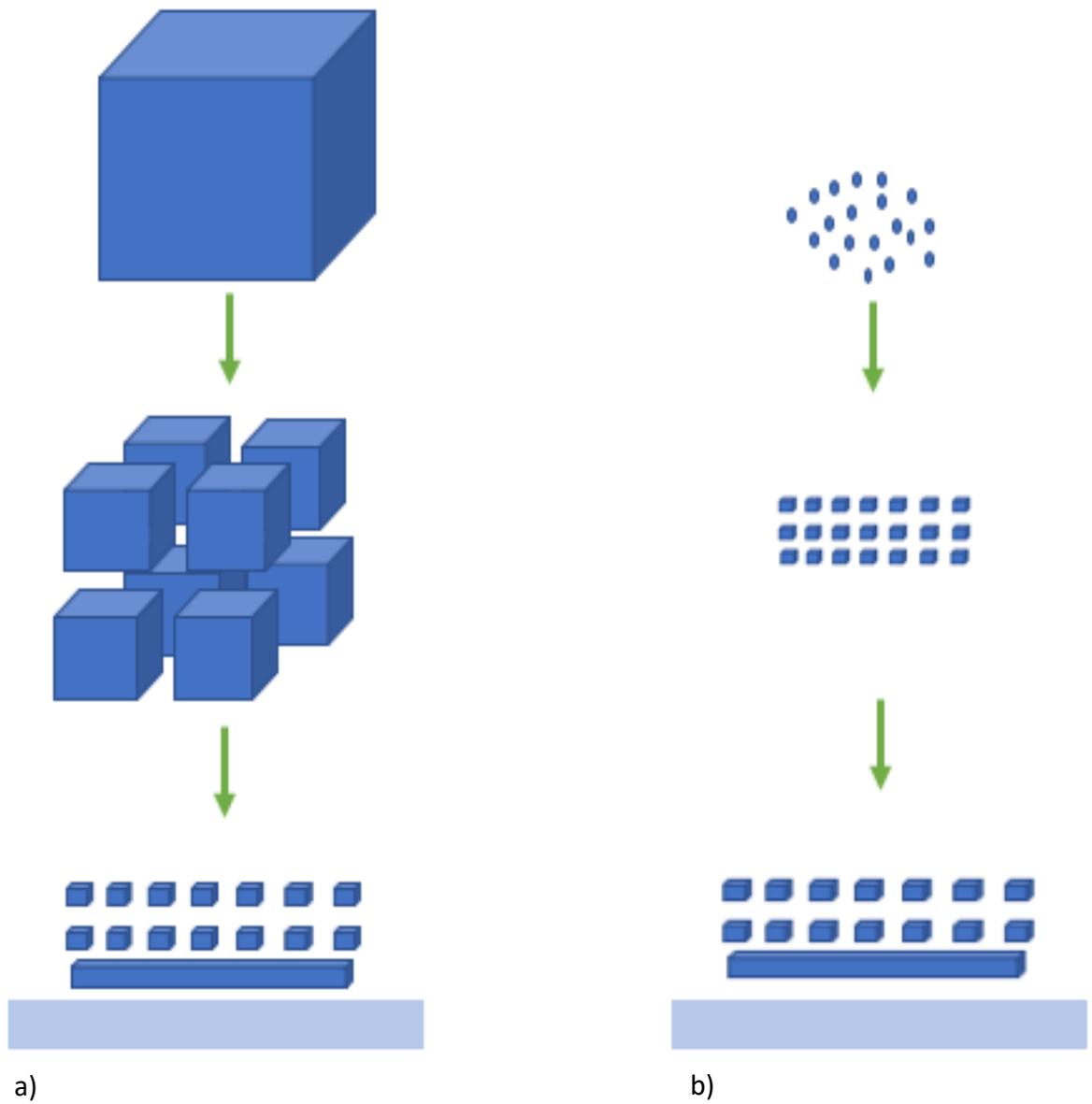


Fig. 1.3 Métodos de síntesis a) *top-down* b) *bottom-up*

Las técnicas de síntesis de nanopartículas también pueden ser clasificadas en técnicas físicas y químicas, en la tabla 1.1 y la tabla 1.2 se muestran algunos tipos síntesis, con una breve descripción.

Tabla 1.1 Métodos de síntesis químicos de nanopartículas [11][12].

Métodos químicos	
Depósito por vapor químico	Se trata de una reacción química en fase de vapor, que causa la deposición de un sólido en una superficie.
Solvotermal	Es una reacción que se realiza dentro de un medio solvente por encima de su punto de ebullición en un recipiente cerrado.
Hidrotermal	Es prácticamente el mismo proceso que en el método solvotermal, con la única diferencia de que el solvente usado es el agua.
Sol-gel	Es una reacción química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de esta sal para formar un material sólido lleno de solvente (gel).
Método Poliol	Consiste en la dispersión de un compuesto metálico inorgánico en un líquido poliol, la suspensión es calentada y agitada hasta la reducción completa del compuesto.
Método verde	Se basa en usar las capacidades de reducción que existen en plantas, cortezas, semillas y hojas debido a moléculas como enzimas, proteínas, aminoácidos, polisacáridos, etc. Presentes en los extractos de las mismas.

Tabla 1.2 Métodos de síntesis físicos de nanopartículas [11][12].

Métodos físicos	
Descarga eléctrica	Consiste en conectar dos barras del material, con diámetro de milímetros, a una fuente de voltaje y separarlas a una distancia muy pequeña con el fin de causar una chispa que evapore parte del material, el cual se vuelve a condensar en forma de nanoestructuras.
Ablación láser	Se basa en la irradiación de un sólido o un líquido mediante un rayo láser para extraer pequeñas cantidades del material y formar así clústeres.
Sputtering	En este método se arrancan átomos de blanco o <i>target</i> los cuales se agregarán y formarán clústeres y/o nanopartículas que posteriormente se depositarán en un sustrato.
Condensación y arrastre por gas inerte	Este permite el depósito de nanopartículas a través de la condensación de un vapor atómico y su arrastre por medio un gas inerte.

Como ya se mencionó antes una característica importante de las nanopartículas (determinante en algunas propiedades) es el tamaño de estas, por lo que es necesario contar con una distribución de tamaños muy estrecha, algunos ejemplos de esto se manifiestan dispositivos ópticos basados en semiconductores, ya que una uniformidad en los tamaños de las nanopartículas ayuda a la nitidez en el color de los mismos [13], de igual manera la distribución de tamaños es de gran importancia en aplicaciones biológicas como vehículos de entrega de fármacos, encapsulación, etc. [14]

En el presente trabajo se usó el método de condensación de gas inerte para el depósito de nanopartículas, por medio del sistema de depósito nanosys500, el cual ofrece una excelente dispersión de tamaños debido al filtro de masas cuadrupolar, los componentes del sistema serán abordados a detalle más adelante.

Capítulo 2 Marco teórico

Nanopartículas de cobre

Las nanopartículas de cobre poseen características que las hacen una opción viable a los metales nobles, debido a que poseen propiedades similares a estos y a su vez su costo de producción es bajo [15]. Por otra parte, su alta conductividad eléctrica y térmica [16] y sus propiedades ópticas (las cuales son reflejo de su estructura electrónica y esta a su vez está fuertemente influenciada por el tamaño y forma del clúster [17]), las hacen ser usadas ampliamente en campos como la microelectrónica, un ejemplo es su aplicación como tinta conductora [18] o nanosensores ópticos (debido a su alta fotosensibilidad [19]), su significativa razón superficie volumen, las hace también ser pieza clave en el área de catálisis [20] y a su vez se cree que esta característica también les confiere propiedades antimicrobianas [21].

Sin embargo, una gran desventaja del uso del cobre es su fácil oxidación a bajas temperaturas, lo cual genera impurezas, defectos en la superficie de la nanopartícula y cambios en la razón superficie/volumen, causando la variación en sus propiedades mecánicas, eléctricas, estructurales, alteraciones en la respuesta óptica [19] o la degradación de estas [22], y esto provoca a su vez, la existencia de contaminantes en las nanopartículas de cobre obtenidas por algunos tipos de síntesis [15].

En el trabajo de Li [22] se presentan varias rutas para prevenir la oxidación de películas delgadas de Cu, una consiste en la adición de una capa protectora de Si_3N_4 , por medio del método de depósito por vapor químico, el cual logró proteger a la película a una temperatura de 350° y en un ambiente oxigenado, en este mismo trabajo se realizaron las aleaciones de Cu-Ti, Cu-Cr, Cu-Pd y Cu-Al, por medio de la técnica de evaporación por haz de electrones, mostrando ser promesa para aumentar la resistencia a la oxidación [22], por otro lado Khanna [23], propone la adición de ácidos carboxílicos, a nanopartículas de cobre (realizadas por la reducción CuCl_2), como surfactantes, con el fin de evitar la oxidación.

Partículas bimetálicas

Como ya se mencionó, los efectos de las nanopartículas bimetálicas muestran características muy interesantes debido a que al mezclarse en diferentes arquitecturas, formas geométricas y componentes conducen a un cambio de sus funciones individuales, como lo son una mejor estabilidad, aumento en sus propiedades mecánicas [24], aumento en sus capacidades eléctricas, ópticas y mejor respuesta catalítica [25].

Las nanopartículas bimetálicas pueden formar diferentes tipos de arquitecturas y geometrías como se muestra a continuación:

Aleación:

Una aleación bimetálica está formada específicamente por dos tipos de átomos, los cuales pueden presentar un arreglo ordenado o aleatorio [26], como se muestra en la Figura 2.1.

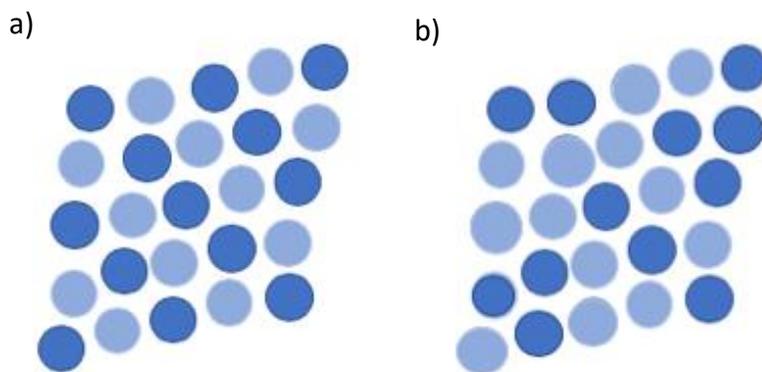


Fig. 2.1 Aleación bimetálica a) Ordenada b) Aleatoria

St. John [27], reportó una estrategia para la preparación de una aleación bimetálica de Ru-Pd y Ru-Pt por medio de la técnica de depósito químico de vapor, partiendo de la mezcla de los precursores de $\text{Ru}(\text{acac})_3$ y $\text{Pt}(\text{acac})_2$ con $\text{Pd}(\text{acac})_2$, (*Acetilacetato de rutenio (III),

acetilacetato de platino (II), acetilacetato de paladio (II)), respectivamente, reportando un incremento en la actividad catalítica (reacción de oxidación de hidrógeno en un medio de electrolitos alcalinos) con respecto al Pt puro.

Estructura Hueca/Estructura Porosa:

Una estructura hueca consiste en un alto volumen de poro y a su vez tiene una muy alta relación superficie/volumen, la unión de estas estructuras puede dar lugar a la formación de una estructura porosa.

Debido su gran espacio vacío estas estructuras han sido utilizadas como medios de encapsulación y liberación controlada de materiales activos como fármacos, cosméticos y ADN [28], en la Figura 2.2 se muestran algunos ejemplos de estructuras huecas o porosas.

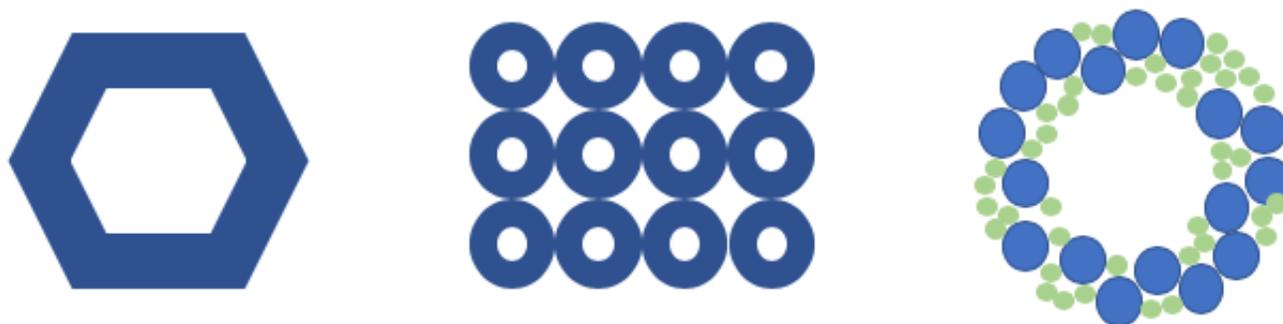


Fig. 2.2 Ejemplos de estructuras huecas o porosas

Heteroestructura:

La heteroestructura toma lugar cuando a partir de la superficie cristalina de un metal comienza la ramificación de otro, tal como se muestra en la Figura 2.3.

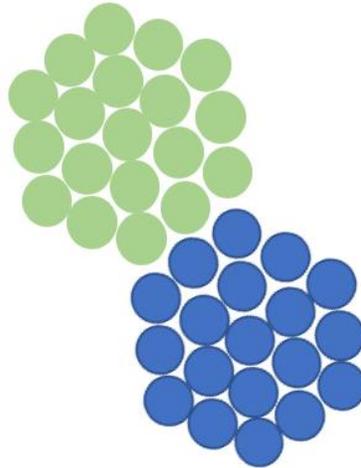


Fig 2.3 Representación de una heteroestructura

Lim [29], sintetizó una heteroestructura Pd-PT, la cual consiste en un arreglo denso de ramificaciones de Pt sobre una base de Pd, la síntesis se realizó por medio de la reducción de una sal de platino con ácido L-ascórbico, en presencia de nanocristales de Pd. Esta heteroestructura logró aumentar significativamente la actividad en una reacción de reducción de oxígeno, comparada con la actividad de reducción de una cantidad equivalente en masa de Pt-C y de negro de platino, materiales conocidos b por tener muy buenas propiedades catalíticas.

Jano

Esta estructura toma su nombre del dios romano Jano [30], el cual se caracteriza por poseer dos caras, del mismo modo una partícula de este tipo exhibe dos fases diferentes bien definidas debido a esta asimetría las propiedades químicas y físicas de la partícula pueden cambiar en función de la dirección y los componentes [31][32].



Fig. 2.4 Diferentes tipos de estructuras Jano

Las aplicaciones de las partículas tipo Jano se basan en la anisotropía de sus propiedades. Como ejemplo, podemos mencionar la autopropulsión de las partículas dentro de soluciones, que las sitúa como vehículos de transporte y de liberación de fármacos; las ópticas las convierten en potenciales sensores y propiedades electrónicas para aplicación en tintas e impresiones [33].

Joya-corona:

En este tipo de estructura se ensambla un átomo, “joya” en una posición específica de la superficie de un conjunto de átomos, con el fin de usar menos material costoso (joya), obteniendo así un abaratamiento en los costos. Es conocido además que las propiedades catalíticas del material “corona” aumentan, debido a su enlace e interacción con el material “joya” puede modificar su estado electrónico [34].

Un ejemplo del uso de esta estructura se reporta en el trabajo de Zhang [35], donde primero se preparó un clúster madre de paladio por medio de un proceso de reducción alcohólica con el fin de que este sirviera como corona, posteriormente se agregó el precursor de oro (HAuCl_4) para provocar así un remplazo galvánico [36] y lograr que los iones Au^{+3} se sitúen en posiciones de la superficie del clúster, consiguiendo de este modo formar nanocristales de Pd/Au con estructura Joya-Corona de tamaños cercanos a 1.8 nm, estos cristales exhiben entre 20 y 30 veces más actividad catalítica para la oxidación aeróbica de glucosa y alrededor de 8 a 10 veces mayor actividad, que una aleación Pd/Au del mismo tamaño.

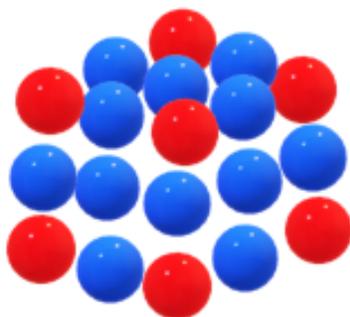


Fig. 2.5 Estructura Joya-Corona

Núcleo-coraza:

Una estructura núcleo-coraza está compuesta de dos tipos de átomos, uno que será el “núcleo”, el cual será la base de la nanopartícula sobre la cual se depositará el material “coraza”, las propiedades de la estructura pueden ser modificadas, tanto por la elección de los materiales componentes de cada zona, como el espesor de la capa o la relación de cantidad de materiales núcleo/coraza.

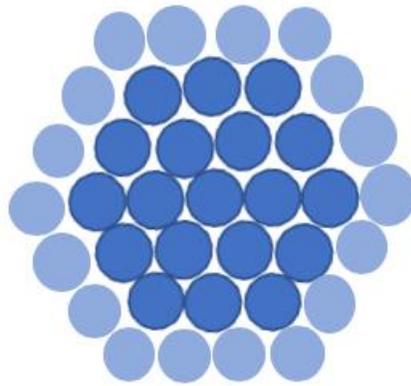


Figura 2.6 Estructura Núcleo-Coraza

En 2008, Alayoglu [337], realizó la síntesis de nanopartículas núcleo-coraza de Ru-Pt, usando el método de poliol para conseguir la reducción de $\text{Ru}(\text{acac})_3$ bajo reflujo de glicol y en presencia de polivinilpirrolidona como agente estabilizador, después se agregó PtCl_2 al coloide y posterior calentamiento a 200° . La estructura Ru-Pt exhibió procesos de oxidación en CO más activos y a menores temperaturas que partículas monometálicas de Ru y Pt (alrededor de 20° a 25°).

Recubrimientos de carbono

El carbono es ampliamente utilizado en el recubrimiento de muchos materiales debido a que éste presenta una buena conductividad eléctrica, buena estabilidad química, alta resistencia a la corrosión y su alta abundancia en la tierra, lo cual lleva a una alta disponibilidad de fuentes de bajo costo. A diferencia de los recubrimientos con óxidos metálicos a altas temperaturas, los cuales se mezclan con el material activo, el carbono tiende a afectar únicamente la superficie,

protegiendo al material de la degradación, otra ventaja del carbono es su flexibilidad y miscibilidad, lo cual, le permite adaptarse en mayor medida a la superficie del material, en la Figura 2.7 se muestra un ejemplo de la adaptabilidad de cobre y un óxido metálico con el material activo.

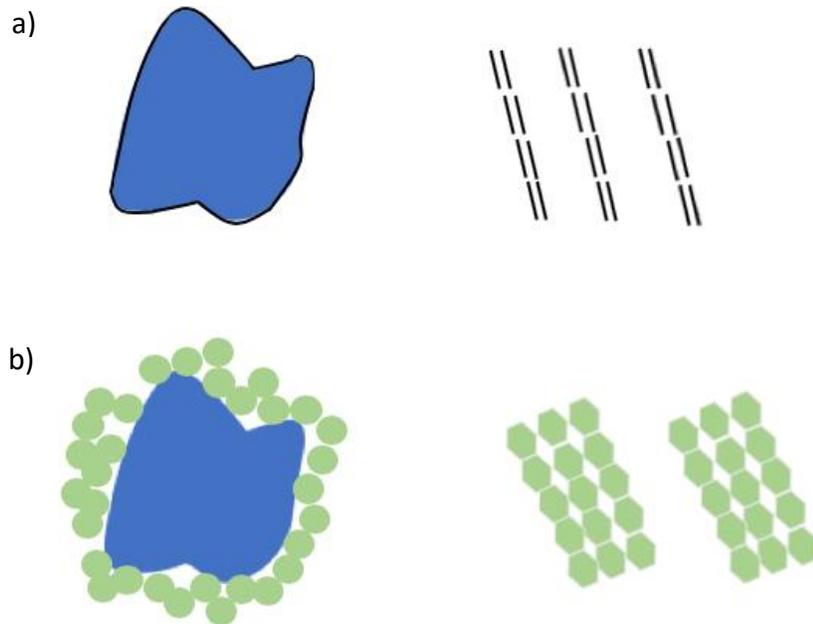


Fig. 2.7 Diagrama de adaptabilidad de material activo con a) carbono y b) óxido metálico

En el área de la nanotecnología los recubrimientos de carbono cobran un gran valor debido a que permiten evitar la agregación con otras partículas y en consecuencia mantener el tamaño y la morfología del material activo [38].

Fue en el trabajo de Ruoff en 1993 [39], donde por primera vez se propuso que la encapsulación de nanocristales metálicos dentro de un recubrimiento de carbono podía protegerlos, esto permitiría un mayor uso de materiales sensibles al oxígeno y por tanto la implementación de estos en áreas donde antes no era posible. Gracias a todas las características ya descritas, los nanomateriales recubiertos de carbono comenzaron a recibir una mayor atención y surgió una creciente cantidad de estudios [40]

Fue con el trabajo de Ruoff en 1993 [39], donde por primera vez se propuso que la encapsulación de nanocristales metálicos, por medio de un recubrimiento de carbono, podría protegerlos de la oxidación, esta protección permitiría el uso de una mayor cantidad de materiales sensibles al aire y su posterior aplicación en tecnologías donde antes no era posible. Gracias a las características ya descritas, los nanomateriales recubiertos con carbono comenzaron a recibir una mayor atención y, como reflejo, surgieron una gran cantidad de estudios sobre estos [40].

Un ejemplo de la utilidad en los recubrimientos de carbono es presentado en el trabajo de Kong [41], en el que se busca dar solución a dos limitantes en las aplicaciones de microesferas de Fe_3O_4 . La primera de estas limitantes es que las esferas de Fe_3O_4 no pueden ser usadas en soluciones ácidas fuertes, debido a que estas se disuelven completamente. La segunda consiste en la poca cantidad de grupos funcionales en su superficie, dificultando la adsorción de material, lo cual impacta de manera directa en su aplicabilidad como portador de fármacos y en el área de catálisis. Kong preparó las microesferas por el método de poliol, para el recubrimiento de carbono se dispersaron las microesferas, junto con glucosa y polietilenglicol, en agua destilada y sometidas a tratamiento térmico y agitación. Con el recubrimiento se evitó que los núcleos de Fe_3O_4 fueran disueltos en ácidos fuertes, también, al unir las microesferas con Pd pudo incrementarse la actividad catalítica con respecto a las partículas de Pd/C comerciales.

También las microesferas de Fe_3O_4 recubiertas con carbono han sido usadas para la extracción de hidrocarburos aromáticos policíclicos de grandes cuerpos de agua. La gran afinidad que existe entre estos contaminantes y el carbono llevado de la mano con la propiedad magnética de las microesferas de Fe_3O_4 , permite la fácil extracción de estas sustancias [42].

Otra gran característica que poseen los recubrimientos de carbono es que en conjunto con otro material puede adquirir propiedades ferromagnéticas como se muestra en el trabajo de Jiao [43], donde se sintetizaron nanopartículas de hierro, cobalto y níquel, recubiertas con carbono, por el método de descarga de arco, logrando disminuir los valores de saturación magnética de cada material comparada con su contraparte en bulto, respectivamente. Por otra parte estas

propiedades magnéticas han sido aplicadas en el área médica en la identificación de fármacos como el acetaminofén (paracetamol) [44], y en el tratamiento de tumores, donde nanopartículas núcleo-coraza de Fe-C, Co-C y Ni-C, se sintetizaron mediante el método de deposición de vapor químico, para después probar su calentamiento bajo un campo magnético de corriente alterna (debido a que el aumento de temperatura en las células cancerígenas las hace más sensibles a los tratamientos de radiación y fármacos anticáncer) [45].

Por último, Bresser [46], a través de la mezcla de nanopartículas $ZnFe_2O_4$, una solución de sacarosa y un posterior proceso dentro de un molino de bolas, logró el recubrimiento con carbono de estas, con el fin de utilizarlas como electrodos en una batería de ion de litio, logrando así el aumento en el rendimiento de la misma y también permitiendo una mayor estabilidad de ciclado.

Nanopartículas de cobre recubiertas con carbón

Como ya se mencionó las nanopartículas de cobre y los recubrimientos de carbono han sido ampliamente utilizados en diversas aplicaciones de manera individual, en virtud de su geometría, arquitectura y relación de composición. Con el paso de las últimas décadas su síntesis en conjunto ha seguido diferentes estrategias como lo son el método de descarga por arco de hidrógeno, descarga por arco modificada, pirolisis, plasma de arco, tratamiento térmico, método de activación mecánica, etc. [40].

En su trabajo Hao [47], a través del método de plasma de arco, sintetizó estructuras núcleo-coraza de cobre-carbono, donde además fueron realizadas pruebas de oxidación, mostrando que la coraza de carbono podía evitar la oxidación del cobre incluso a altas temperaturas. Mediante la técnica depósito por vapor químico Wang [48], logró también sintetizar una estructura núcleo-coraza de cobre-grafeno mostrando una excelente resistencia a la oxidación. Con resultados muy similares en cuanto a arquitectura, estabilidad y resistencia a la oxidación se encuentran los

trabajos de Luechinger [49], Athanassiou [50] y Li [51], los primeros dos realizados a través de métodos de reducción de aerosol por flama y el último producido por medio de una reacción de reducción simple de estado sólido, también este último trabajo mostró que las nanopartículas C-Cu alteraban su respuesta óptica, mostrando un corrimiento al rojo en la banda de resonancia de plasmón (con respecto al Cu puro) producto de la influencia del tamaño y la forma del recubrimiento. Por último, Wu [52], realizó compositos que consistían en nanotubos de carbono adornados con nanopartículas de cobre y polielectrolitos, encontrado que los nanocompositos exhibían una buena respuesta electrocatalítica a la glucosa en un medio alcalino, lo cual evidentemente los sitúa como potenciales materiales para el análisis de glucosa en la sangre.

Método de condensación de gas inerte

Como se mencionó, el tamaño, la forma y la relación de cantidades entre el material base y el recubrimiento son de vital importancia para las propiedades de las nanopartículas, motivo por el cual, los métodos de síntesis que permiten el control de la forma o la distribución de tamaños son vitales para el estudio y la potencial aplicación de estos materiales.

Si bien existen diferentes procesos para la síntesis de nanopartículas como los químicos, que ofrecen muy buenos resultados en cuanto a morfologías y dispersión, y los mecánicos que son procesos relativamente sencillos, existen grandes desventajas en estos, ya que, las reacciones que conforman los procesos químicos limitan la cantidad de materiales y sobre todo la aparición de compuestos intermedios, por la presencia de compuestos intermedios durante la reacción que pueden ser obtenidos, los métodos mecánicos, por otra parte, limitan el control en la estructura y tamaño de estas [53].

El método de condensación de gas inerte consiste en la vaporización de un material metálico o inorgánico a baja presión y en presencia de un gas (inerte), la vaporización puede ser realizada a través de diferentes métodos como lo es calentamiento por efecto Joule dentro de crisoles

refractarios, evaporación por haz de electrones o por medio de un proceso de erosión iónica [54]. Después de la vaporización, los átomos del material colisionan con los átomos del gas provocando que estos pierdan energía (esto de manera macroscópica se refleja en el enfriamiento del vapor) y que a su vez se inicie el proceso de formación de clústeres, a través de la generación de pequeños núcleos, dentro de este, y posterior crecimiento por coalescencia e incorporación de átomos del mismo gas [55].

El proceso de crecimiento y coalescencia está influenciado por varios factores como lo son: el tiempo de permanencia del clúster dentro de la zona de crecimiento, la presión del gas, el tipo de gas inerte usado y la concentración de partículas del material (esta última puede ser regulada mediante la tasa de evaporación del material), en general este método es capaz de generar tamaños promedio de entre 1 a 50 nm [56].

Dentro de los métodos de evaporación de materiales, los métodos calentamiento tradicionales presentan grandes desventajas como las reacciones químicas, las cuales en ocasiones modifican las condiciones de evaporación del material, distribución de temperaturas no homogéneas, lo que provoca poco control en la evaporación de este y baja reproductividad de experimentos, la formación de compuestos intermedios o secundarios diferentes a los esperados en la reacción, etc. Por otro lado, el proceso de erosión iónica ofrece condiciones de evaporación estables y controlables, también provee la capacidad de evaporar casi cualquier material desde: metales, aleaciones, cerámicos y semiconductores. Este método garantiza que el material evaporado será de manera exclusiva el usado en el objetivo (target) [57]. Es por esto, que la unión del método de condensación de gas inerte y el proceso de erosión iónica pueden llegar a ser unas de las vías más prometedoras para la fabricación de nanopartículas de una amplia gama de materiales y con muy buena dispersión de tamaños.

Capítulo 3 Hipótesis

Por medio del sistema NanoSys500 el cual permite el uso del método de condensación de gas inerte y el proceso de erosión iónica, es posible sintetizar nanopartículas bimetálicas de Cu-C con tamaño controlado y buena dispersión, usando una configuración que permite la generación del vapor metálico por separado de las diferentes especies, nucleación, crecimiento, unión y posterior depósito, esperando diferentes tipos de arquitecturas.

Capítulo 4 Objetivos

Objetivo general

Sintetizar nanopartículas bimetálicas de Cu-C de tamaño controlado por medio del sistema NanoSys500.

Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas Cu-C de diferentes tamaños.
- Variar parámetros de depósito en cada tamaño.
- Analizar las nanopartículas resultantes e identificarlos tipos de arquitectura registradas.

Capítulo 5 Metodología y materiales

5.1 Nanosys 500

El sistema NanoSys500 (Fig. 5.1), permite el depósito de nanopartículas de tamaño controlado sobre un sustrato, sus principales componentes, permiten la generación, el crecimiento, el transporte, la filtración y depósito de las nanopartículas, como se describirá en las secciones siguientes:

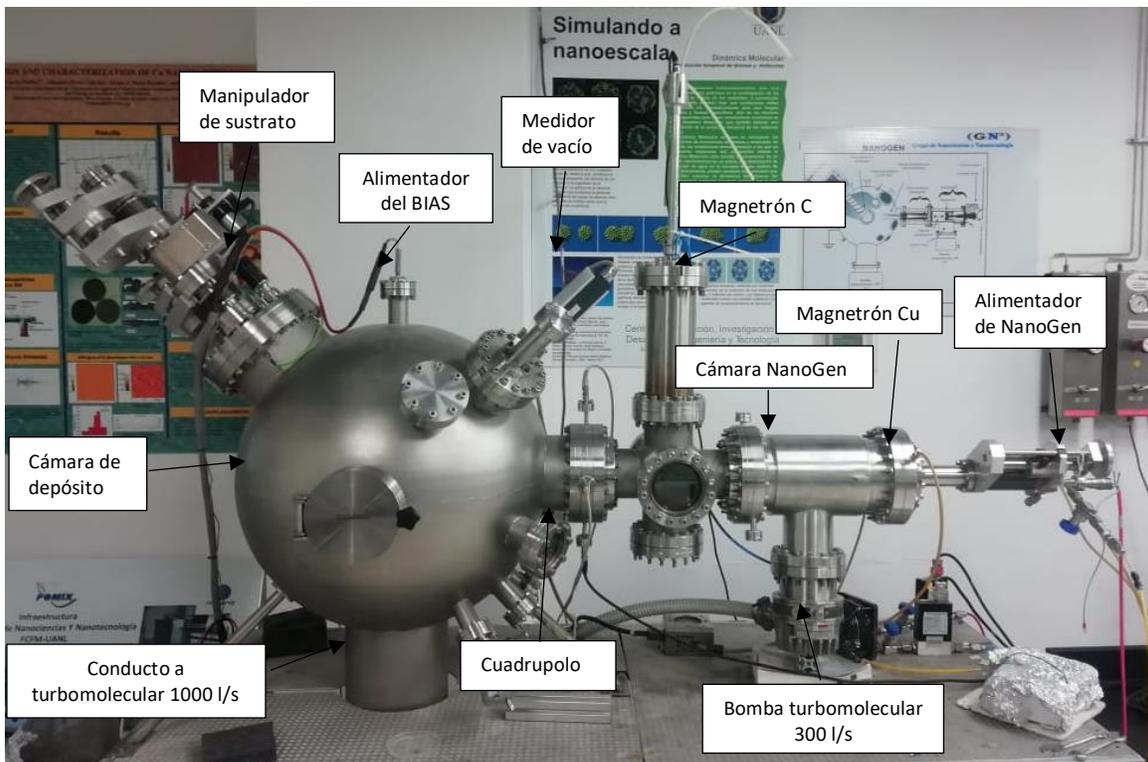


Fig. 5.1 NanoSys500

Sistema de vacío

El sistema de vacío consta de tres bombas: una mecánica rotativa y dos turbomoleculares. La primera permite generar un nivel de vacío indicado para que las bombas turbomoleculares puedan entrar en correcto funcionamiento ya que éstas tienen un régimen óptimo de trabajo que comprende del medio al ultra alto vacío. Las bombas turbomoleculares tienen diferente

capacidad de bombeo siendo una de 1000 l/s y ubicada en la cámara de depósito y la segunda de 300 l/s ubicada en el NanoGen50 con la capacidad de girar a velocidades de hasta 56,000 y 38,000 r.p.m respectivamente [58][59].

Tabla 5.1 Niveles de vacío

Nivel de vacío	Rango (Pa)	Rango (Torr)
Bajo	$10^5 > P > 3.3 \times 10^3$	$7.5 \times 10^3 > P > 25$
Medio	$3.3 \times 10^3 > P > 10^{-1}$	$25 > P > 7.5 \times 10^{-4}$
Alto	$10^{-1} > P > 10^{-4}$	$7.5 \times 10^{-4} > P > 7.5 \times 10^{-7}$
Muy alto	$10^{-4} > P > 10^{-7}$	$7.5 \times 10^{-7} > P > 7.5 \times 10^{-10}$
Ultra alto	$10^{-7} > P > 10^{-10}$	$7.5 \times 10^{-10} > P > 7.5 \times 10^{-13}$
Extremadamente alto	$10^{-10} > P$	$7.5 \times 10^{-13} > P$

Una vez que el vapor generado en el NanoGen50 ha atravesado la primera boquilla y se expande en la zona de condensación, este es transportado través de una segunda, tras la que ocurre una segunda expansión permitiendo así reducir la energía de los clústeres recién formados y su transporte al filtro de masas. Este flujo de material es producido gracias a la diferencia de vacío generada por las bombas turbomoleculares [60].

Nanogen50

Dentro del NanoGen50 se encuentra situado el magnetrón y la zona de condensación, zonas donde se llevará acabo la generación y posterior crecimiento de los clústeres y/o nanopartículas respectivamente. Está diseñado para generar nanopartículas de diversos materiales. Entre los parámetros de síntesis a modificar están: el flujo de gas sobre el magnetrón, la corriente y el voltaje sobre el mismo, así como también la distancia del magnetrón a la apertura del NanoGen50 [61].

Magnetron

El magnetron consta de una cabeza circular magnética (cátodo), a la cual se sujeta el blanco (target) del material a depositar, a esta cabeza se le suministra, a través de un cable alimentador conductor, un voltaje con el fin de activar el proceso de erosión (sputtering), también se encuentra cubierta por una capucha metálica (ánodo) [61]. La cabeza del magnetron contiene orificios para la salida del gas, también cuenta con un sistema de enfriamiento para evitar el sobrecalentamiento del magnetron.

En el presente trabajo, se hace uso de dos magnetrones el primero como ya se mencionó se encuentra situado dentro del NanoGen50 y el material del blanco utilizado en este es cobre, el segundo magnetron está situado de manera perpendicular sobre la cámara condensación, este utiliza un blanco de carbono, en la Figura 5.2 se muestra un magnetron.

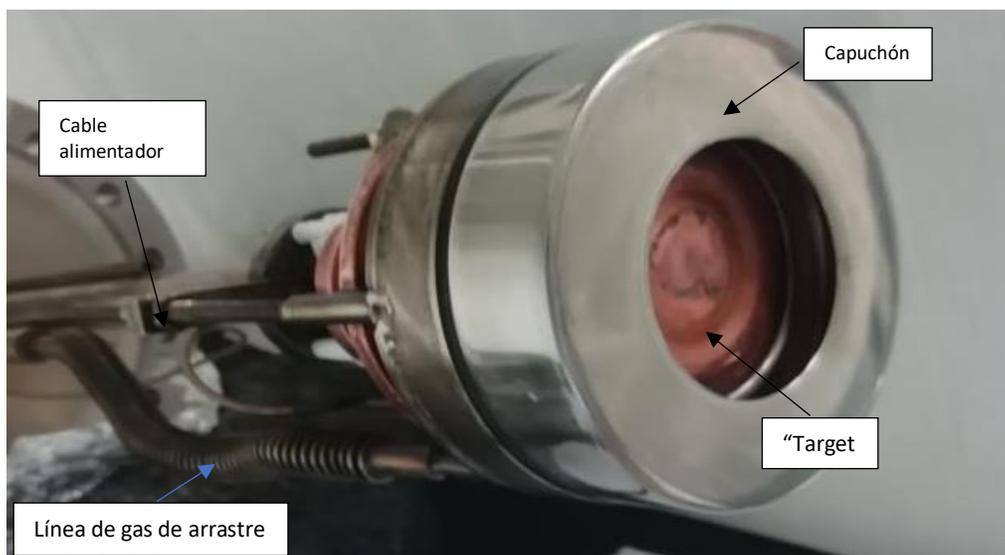


Fig. 5.2 Magnetron

Proceso de erosión iónica por magnetron

El proceso de erosión iónica consiste en el bombardeo de un blanco por medio de un gas de iones, con el fin de provocar la remoción de átomos de este para su posterior depósito [62]. En el proceso convencional el depósito de las partículas se lleva a cabo en el mismo ánodo, sin embargo, en el presente trabajo estas pasan a la zona de condensación.

Por medio del cable alimentador se suministra un voltaje negativo al blanco, lo cual activa el proceso de ionización y posterior atracción de iones positivos con el fin de causar el impacto con el blanco, a su vez el imán detrás del mismo genera una región de confinamiento de electrones libres, los cuales ayudan a generar el plasma través de su interacción con el gas. Los iones y átomos al ser más pesados que los electrones cercanos tienen una mayor libertad de movimiento dentro del campo magnético por lo pueden salir de la zona de confinamiento. Tras la ionización del gas se liberan electrones desde la superficie del blanco (denominados electrones secundarios) los cuales juegan un papel importante ayudando a mantener el plasma durante el proceso. Estos contribuyen al aumento de electrones libres cerca de la superficie del blanco, lo cual conduce a una mayor interacción con el gas en esta zona, una mayor densidad en el plasma y por lo tanto tasas altas de erosión [62], en la Figura 5.3 se muestra un diagrama del magnetrón con sus partes importantes.

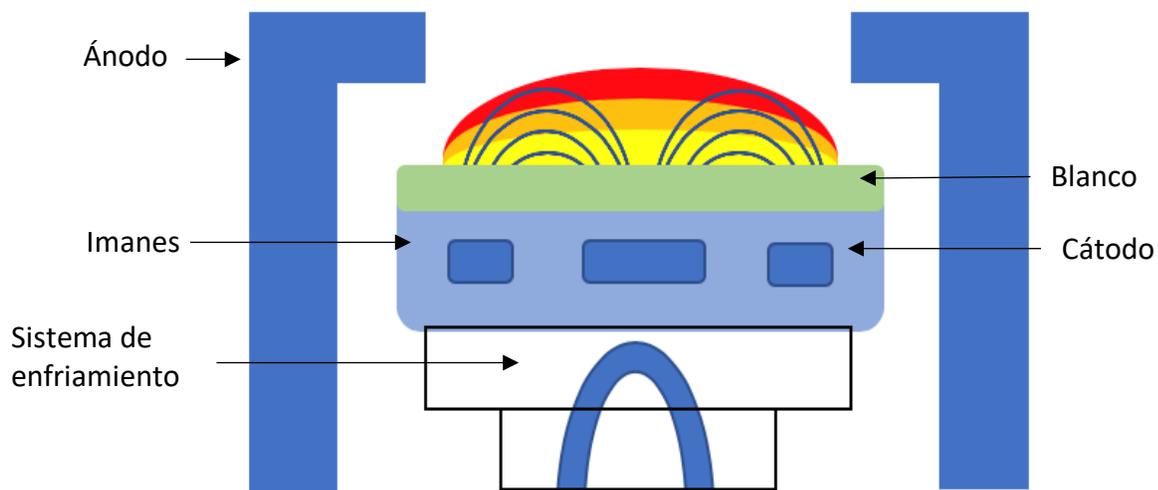


Fig. 5.3 Diagrama de magnetrón en el proceso de erosión iónica, las líneas azules son las líneas de campo del imán.

La potencia suministrada al magnetrón es un parámetro importante de la síntesis ya que al aumentarla también se incrementa la densidad de átomos erosionados del blanco, y por lo tanto las interacciones atómicas dentro del vapor serán diferentes, lo cual impactará en el crecimiento de las partículas [64].

Zona de condensación

Después de la erosión los átomos evaporados, pasan por la primera boquilla y se transportan a la zona de condensación donde sufren su primera expansión, aquí como su nombre lo indica es donde el proceso de condensación toma lugar, el gas inerte y la expansión reducen la energía del vapor y de este modo conduce al proceso de formación de nanopartículas. El crecimiento de los clústeres está relacionado a las colisiones entre átomos, de aquí la importancia del flujo de argón y/o helio, el tiempo dentro de la zona también es un factor determinante y este puede ser modificado por medio de una manivela, la cual permite deslizar hacia atrás o adelante el magnetrón dentro de la cámara, logrando así la variación del tamaño de la zona, por lo tanto, es posible controlar la distribución de tamaños mediante la manipulación de los parámetros anteriores [65].

MesoQ

El MesoQ filtro de masas cuadrupolar está compuesto de 2 pares de rodillos metálicos equidistantes, cada rodillo del par está sujeto a un potencial generado uno por corriente directa y el otro por corriente alterna ($u + v \cos wt$), el otro par de rodillos mantiene los mismos pares de potenciales pero en este caso negativos (siendo u el potencial de corriente directa y v y w la amplitud y frecuencia del potencial de corriente alterna), estos potenciales específicos definen una ruta oscilante a través de los rodillos, hasta llegar a la apertura final donde se encuentra una rejilla detectora.

Al resolver la ley de Gauss para un espacio sin carga espacial (ecuación (1)) y las ecuaciones del movimiento para un ión (ecuación (2)):

$$\nabla \cdot E = 0 \quad (1)$$

$$m\ddot{x} = eE_x \quad (2)$$

Surgen las ecuaciones diferenciales (3) y (4):

$$\ddot{x} + \left(\frac{e}{mr_0^2}\right) (\Phi)x = 0 \quad (3)$$

$$\ddot{y} - \left(\frac{e}{mr_0^2}\right) (\Phi)y = 0 \quad (4)$$

Las cuales establecen el movimiento de un ión a través de un potencial, a partir de estas ecuaciones es fácil notar que un potencial constante en el plano xz define un movimiento armónico en este, sin embargo, el movimiento en el plano yz se vuelve divergente, por lo tanto, es necesaria una combinación de potenciales (AC y DC) que sea capaz de definir una trayectoria estable a través del cuadrupolo, lo cual da lugar a las ecuaciones (5) y (6) llamadas ecuaciones de Mathieu:

$$\ddot{x} + \left(\frac{e}{mr_0^2}\right) (u - v \cos wt)x = 0 \quad (5)$$

$$\ddot{y} - \left(\frac{e}{mr_0^2}\right) (u - v \cos wt)y = 0 \quad (6)$$

por medio de la variación de la frecuencia y la amplitud de la corriente alterna suministrada a los rodillos, se puede variar la masa seleccionada, logrando una dispersión tamaños de alrededor del 2% [61], la masa está dada por la ecuación (7):

$$M = \frac{7 \times 10^6 V}{f^2 d^2} \quad (7)$$

Donde V es el voltaje rf aplicado entre rodillos, f es la frecuencia ($\frac{\omega}{2\pi} = f$) del voltaje y d el diámetro del rodillo. Cuando se hace un barrido en V y se monitorea la corriente en la rejilla se obtiene el espectro de masas (la razón $\frac{u}{v}$ debe permanecer constante, para mantener la resolución), para el caso del filtro de masas el valor V es fijado y por lo tanto M permanece constante [64] [66]. En la Figura 5.4 se muestra un esquema del cuadrupolo.

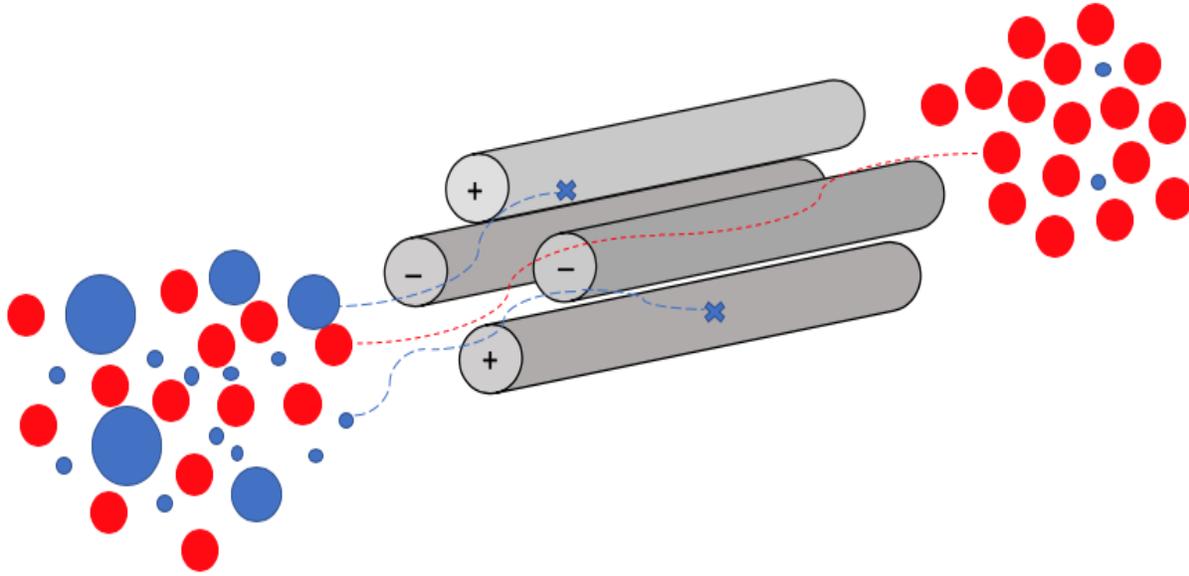


Fig. 5.4 Esquema del funcionamiento del filtro

El MesoQ puede operarse desde el panel frontal del alimentador de energía o bien desde una PC por medio de un software.

Cámara de depósito

Esta es la fase final de las partículas donde se depositan sobre un sustrato, el cual descansa sobre un portamuestras metálico que es posible manipular desde el exterior para que se desplace hacia adelante o hacia atrás dentro de la cámara, también se puede rotar para así tratar de lograr un depósito más uniforme, así mismo se puede activar un voltaje BIAS sobre este con el fin de atraer las nanopartículas al sustrato a diferentes velocidades.

BIAS

El BIAS permite atraer las partículas hacia el sustrato, este voltaje puede variar de 0 a 3200V por lo tanto la energía cinética de impacto de las nanopartículas puede ser regulada mediante este, la energía cinética de impacto es un parámetro crucial para regular el tipo de colisión, algunos ejemplos de colisiones se muestran en la Figura 5.5.

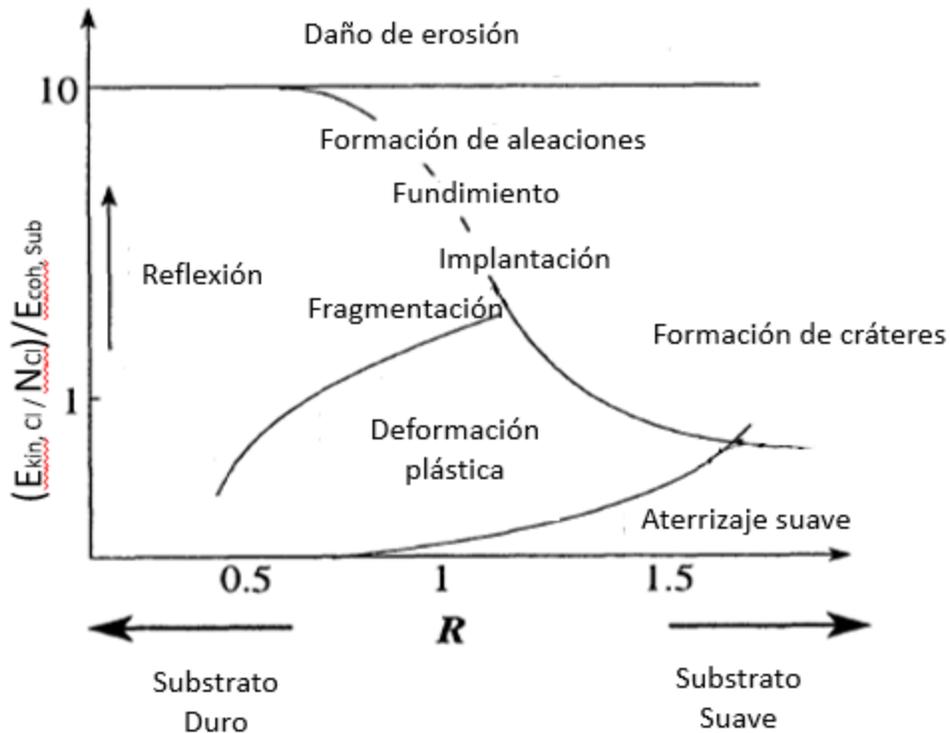


Fig. 5.5 Diagrama de los tipos de impacto [68]

El tipo de colisión es importante ya que de él dependerá el estado del depósito y la forma, algunos parámetros que también influyen son: el tamaño del clúster, la energía cinética de este, la energía de cohesión (tanto del sustrato como del clúster) y el parámetro R (ecuación (8)):

$$R = \frac{E_{coh}^{cl}}{E_{coh}^s}, (10^{-2} \leq R \leq 10^2) \quad (8)$$

el estado de carga y, como ya se mencionó, el más importante la energía de impacto [67].

5.2 Caracterización

La microscopía es una técnica que permite hacer visibles objetos que por su tamaño están fuera del rango de resolución del ojo normal. El límite de resolución de un microscopio se define como la distancia más pequeña entre dos puntos que este es capaz de distinguir y está definida de la siguiente manera por el criterio de Rayleigh (ecuación (9)):

$$D = k \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (9)$$

Donde θ es el ángulo entre de apertura del microscopio, λ es la longitud de onda de la radiación y k una constante con valor de 0.61. Ante la necesidad de estudiar objetos cada vez más diminutos fue que la microscopía óptica se volvió insuficiente, entonces en 1931 Max Knoll y Ernst Ruska basándose en los estudios de De Broglie sobre las propiedades ondulatorias de los electrones desarrollaron un microscopio que en lugar de usar luz como fuente de radiación usaba electrones [68].

La longitud de onda de los electrones dada por la ecuación (10) (ecuación de De Broglie):

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (10)$$

Donde λ es la longitud de onda de los electrones, h es la constante de Planck y p el momento del electrón. Entonces al modificar el momento del electrón por medio de la aceleración (a través de un voltaje) es posible modificar la longitud de onda y por lo tanto mejorar el límite de resolución.

La interacción del haz de electrones con la materia puede provocar diferentes respuestas en el material, las cuales como ya se mencionó proporcionarían información sobre el carácter de este (ver Figura 5.6).

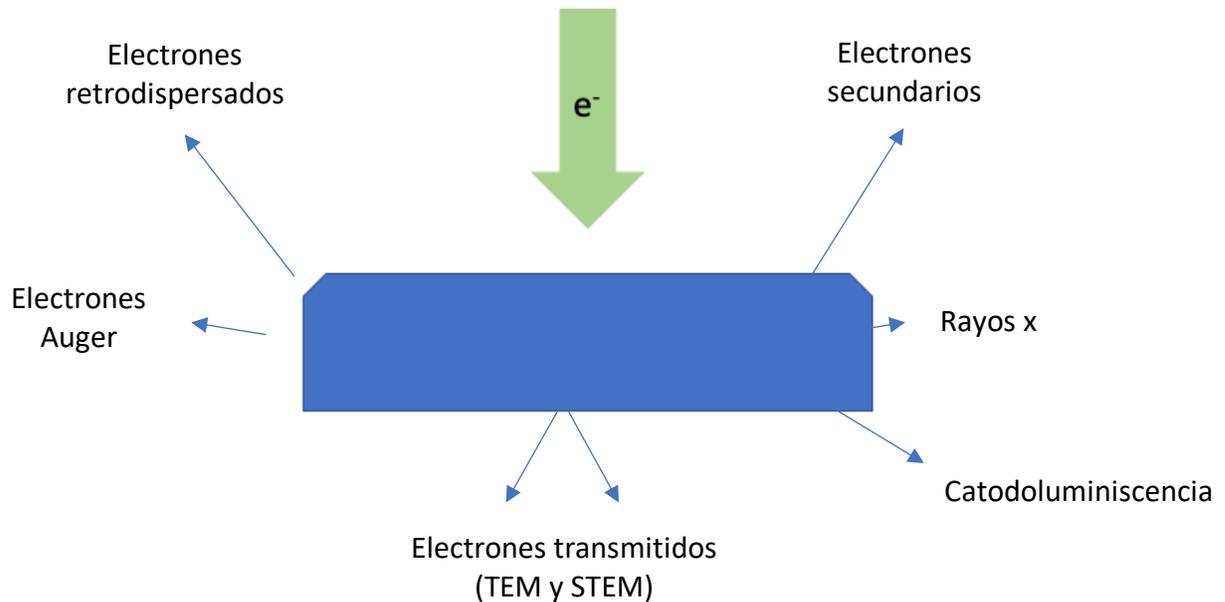


Fig. 5.6 Tipos de interacción de un haz de electrones con la materia

Por ejemplo: los electrones Auger y los rayos x característicos proporcionan información sobre la composición química de la muestra, los electrones retrodispersados y secundarios dan información de la superficie y morfología, por otra parte los electrones transmitidos pueden pasar sin desviarse de su trayectoria incidente o desviándose, estos últimos reciben el nombre de difractados, al atravesar la muestra estas dos clases de electrones ofrecen información sobre su estructura, son estos dos tipos de respuestas las que analiza el microscopio electrónico de transmisión [2].

De manera general un microscopio electrónico de transmisión consiste en un cañón de electrones y un conjunto de lentes condensadoras, objetivas, intermedias y proyectoras, los electrones utilizados son emitidos por una fuente termiónica (comúnmente es usado un filamento de tungsteno o un filamento de hexaboruro de lantano). Posteriormente el sistema de lentes permite que se cambie la iluminación, la apertura del haz y las áreas iluminadas. Por otra parte, las lentes objetivas y las lentes proyectoras permiten generar y ampliar la imagen que se plasmará en la pantalla fluorescente [64][68], en la Figura 5.7 se muestra un diagrama del microscopio electrónico de transmisión.

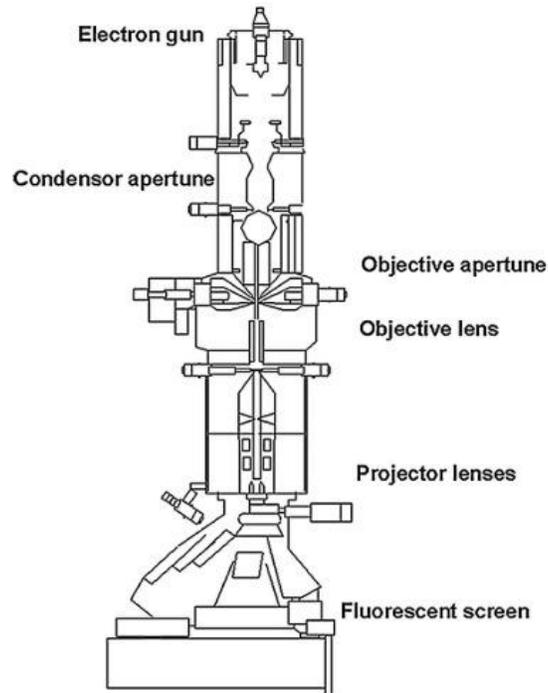


Fig. 5.7 Esquema de los principales componentes del microscopio electrónico de transmisión [68].

Para que el haz de electrones atraviese una muestra, su ancho debe estar alrededor de los 100 nm, al enfocar el plano imagen como su nombre lo menciona se obtiene una imagen de la muestra, por otro lado, al enfocar el plano focal es posible ver un conjunto de puntos luminosos los cuales corresponden a los haces difractados y transmitidos por la muestra, a este arreglo de puntos se le conoce como patrón de difracción [68].

El patrón de difracción de un material provee información sobre su arreglo espacial, el cual puede inferirse por medio de las distancias entre puntos de difracción y el centro, el ángulo formado por las líneas que van del centro a cada punto y las intensidades de los diferentes puntos difractados.

En el presente trabajo se utilizó un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL modelo JEM-2010 el cual fue utilizado para verificar tamaños y estructuras de las nanopartículas depositadas.

Capítulo 6 Resultados y Discusiones

6.1 Depósito (1) de Nanopartículas de Cobre

Se llevó a cabo el depósito de nanopartículas, a partir de un blanco de cobre con 99.99% de pureza, el depósito se realizó sobre una rejilla de cobre recubierta con carbono ubicada sobre el portamuestras, situado dentro de la cámara de depósito, el tamaño elegido por medio del filtro de masas cuadrupolar fue de 5nm, las condiciones fijadas para el depósito se muestran en la tabla 6.1:

Tabla 6.1. Condiciones de depósito de Cu

	Valor inicial	Valor durante el depósito
Argón (sccm)	60	60
Potencia (w)	--	113
Voltaje (v)	999	520
Corriente (mA)	218	218
Distancia (cm)	11.6	11.6
Presión	7.9×10^{-5}	3.7×10^{-4}
Pico máximo (nm)	--	2.3
Intensidad (nA)	--	0.94
Filtro (nm)	--	5
Intensidad (nA)	--	0.9
Tiempo	--	60 s

El perfil de distribución de tamaños obtenido por medio del FMC se muestra en la Figura 6.1:

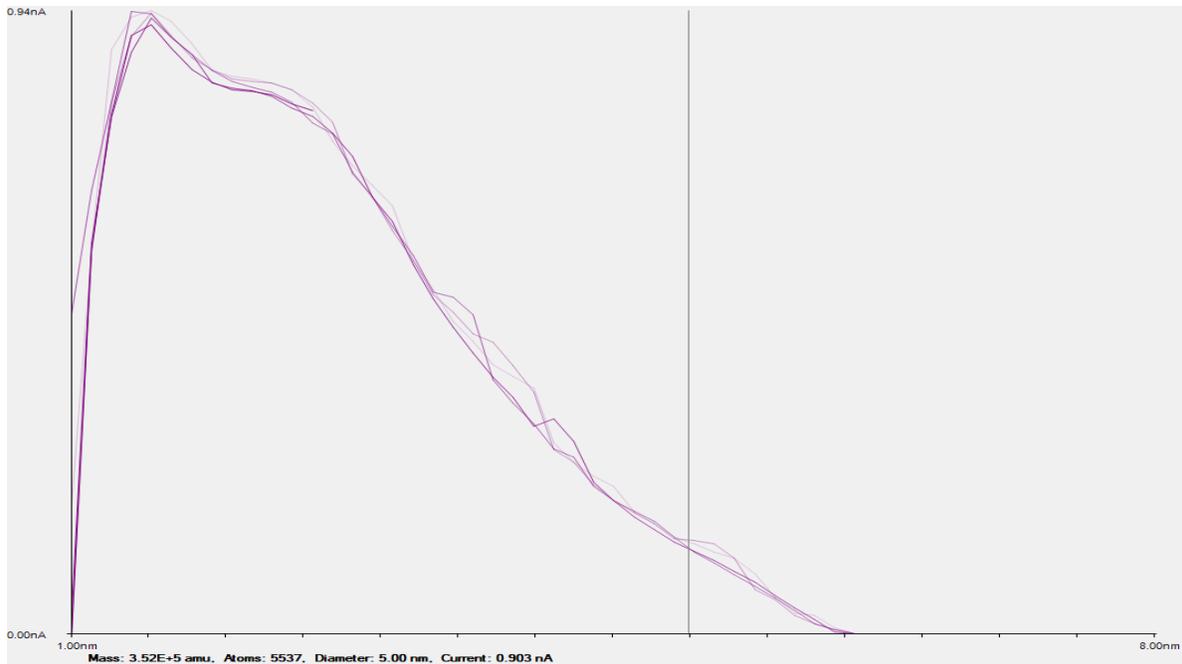


Fig. 6.1. Distribución de tamaños de nanopartículas de Cu

Posterior al depósito de Cu las rejillas fueron analizadas por medio de TEM en un equipo JEOL modelo JEM-2010 como se muestra en la Figura 6.2.

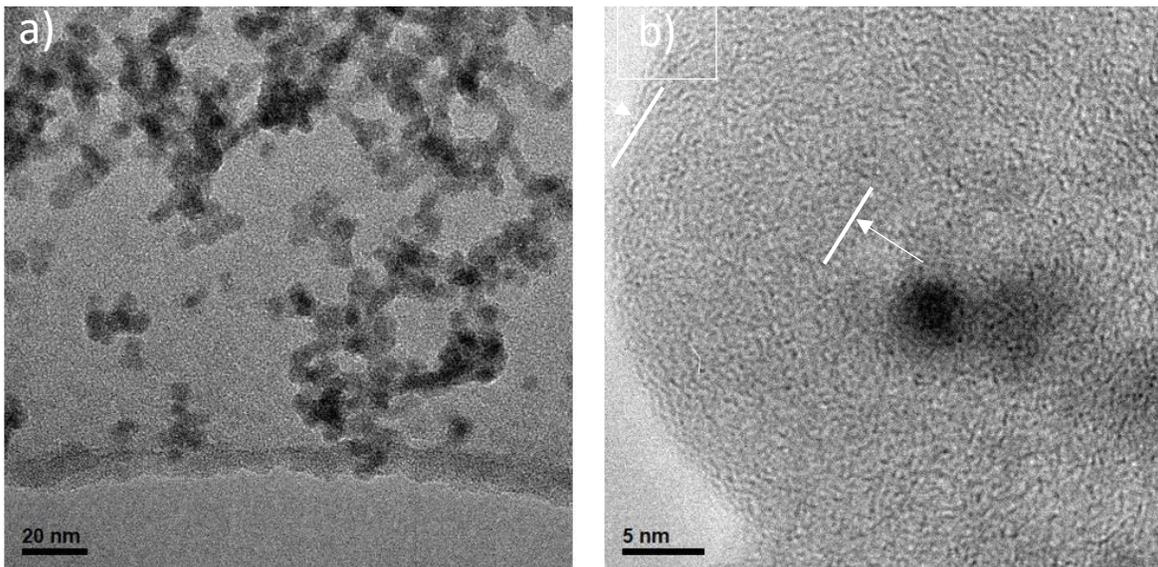


Fig. 6.2. Micrografías de TEM de nanopartículas de Cu (las líneas blancas señalan la formación de una coraza)

Es posible apreciar la aglomeración de las nanopartículas en la imagen 6.2 a), mientras que en 6.2 b) puede verse una coraza (señalada por las líneas blancas), esta coraza coincide con la reportada en el trabajo de Oh, Hwang, & Kim [69], donde se muestra la formación de una capa de Cu_2O , esto (como ya se indicó antes) ocurre debido a la fácil oxidación del Cu al exponerse al aire.

En la Figura 6.3 se muestra el histograma de tamaños de 96 nanopartículas tomadas de 10 imágenes. Como puede apreciarse, está centrado en el rango de 3 a 5 nanómetros, dando como promedio un tamaño de 4.2nm y una desviación estándar de 1.11nm.

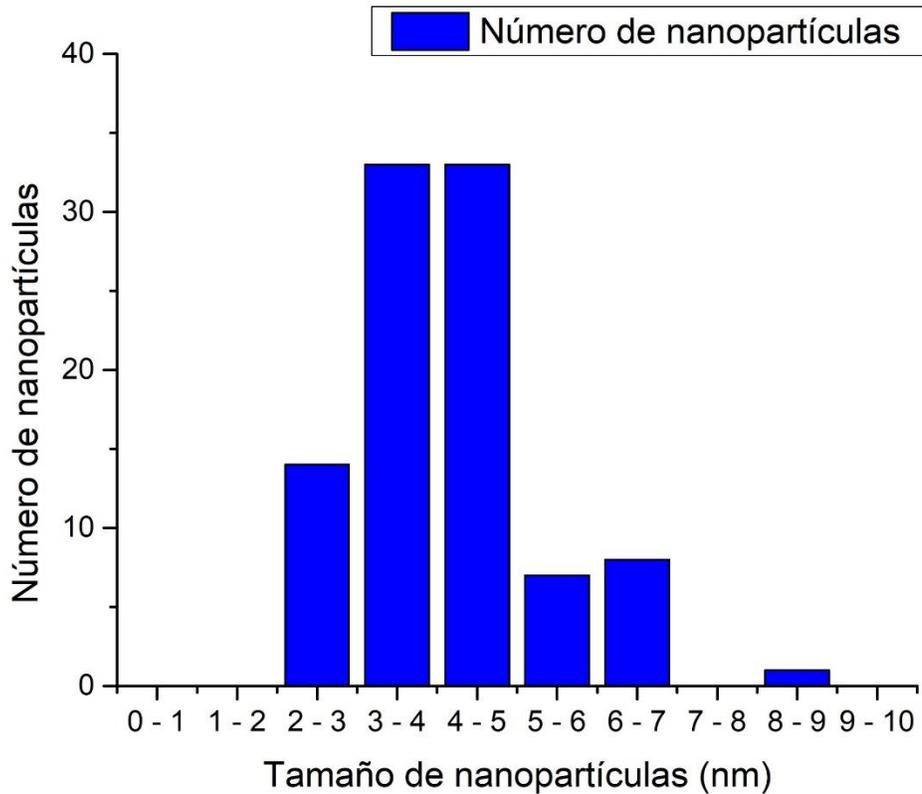


Fig. 6.3. Histograma de tamaño de nanopartículas.

Por medio de HR-TEM se obtuvo la micrografía del depósito de Cu mostrada en la Figura 6.4 a), a través de un software de procesamiento de imágenes se obtuvo el patrón de difracción como

se muestra en la Figura 6.4 b) correspondiente a dicha micrografía y en la Figura 6.4 c) se muestra la imagen filtrada obtenida a partir de los puntos blancos en b).

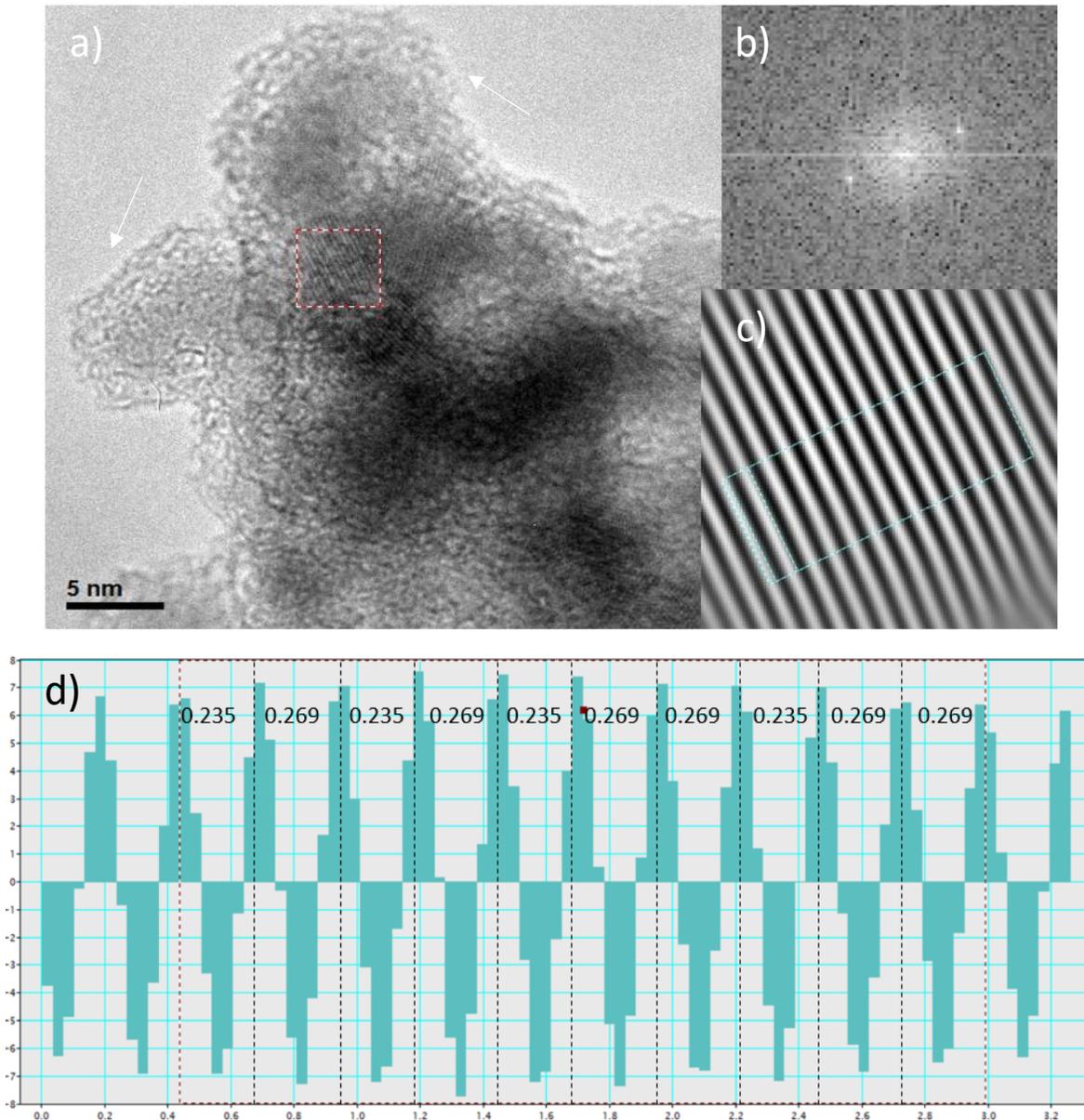


Fig. 6.4. a) Micrografía realizada por HR-TEM. (las flechas blancas señalan la coraza formada) b) Patrón de difracción. c) Imagen filtrada. d) Histograma de distancias interplanares (con medidas de 0.235 y 0.269 nm).

A partir de la Figura 6.4 c) se elaboró el perfil de distancias interplanares tomando como muestreo la zona elegida por medio del rectángulo en color azul sobre la misma, por último, en

la Figura 6.4 d) se muestra el histograma de las distancias por medio del cual se puede medir el espacio que existe entre cada plano cristalográfico en cierta dirección.

En la Figura 6.5 se realizaron los mismos procedimientos con el fin de analizar una zona distinta de la muestra.

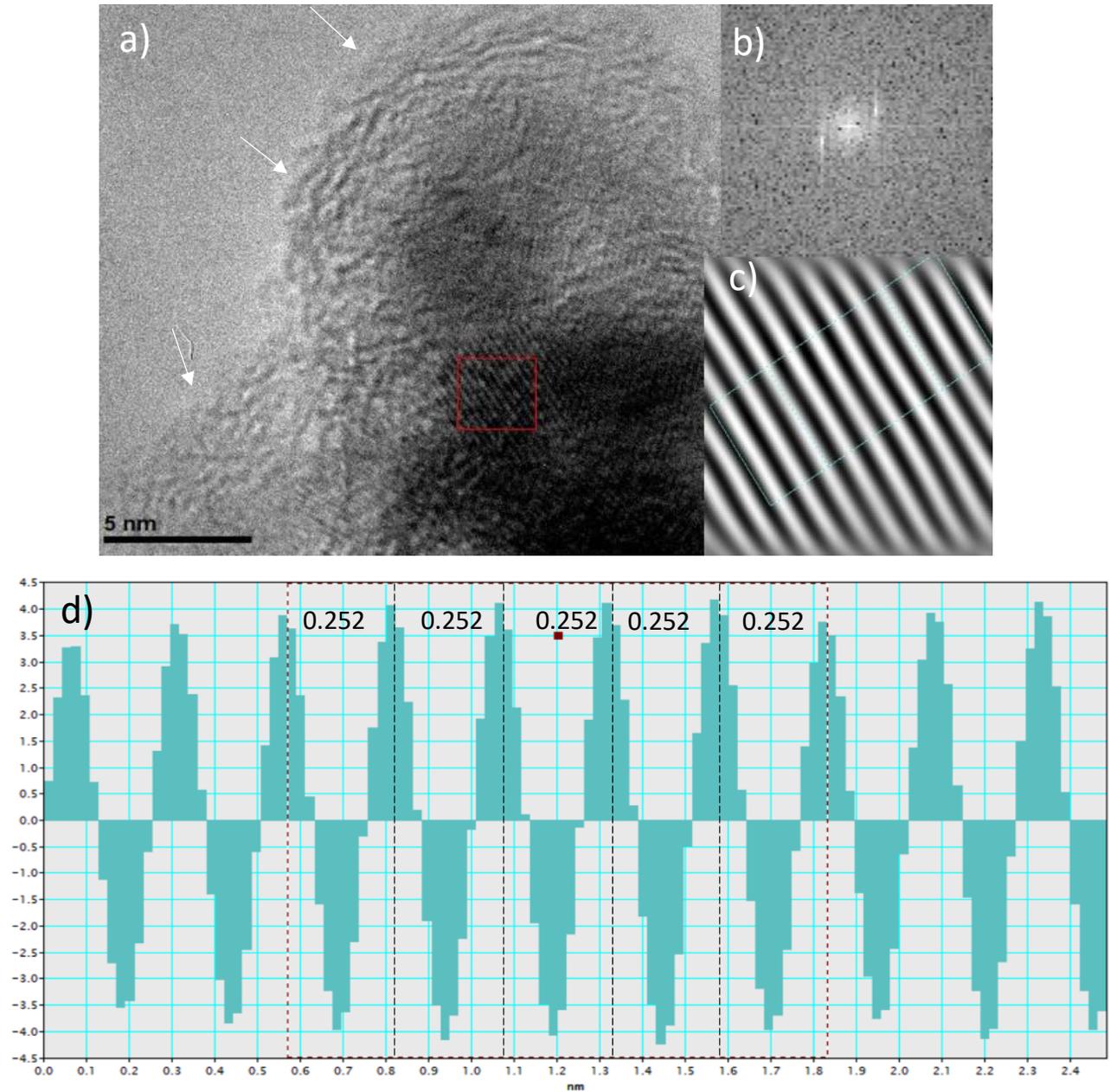


Fig 6.5. a) Micrografía realizada por HR-TEM. (La coraza señalada mediante las flechas) b) Patrón de difracción. c) Imagen filtrada. d) Histograma de distancias interplanares (con la medida de 0.252 nm).

También en las imágenes de HR-TEM es posible notar la misma coraza correspondiente al Cu_2O .

Por otra parte, en la Figura 6.4 se encontraron dos distancias interplanares, una de 0.235 nm y 0.269 nm, las cuales han sido reportadas en varias ocasiones por ejemplo en el trabajo de Zhang [70] se reportó una distancia similar a la primera (atribuida al plano [111] del CuO monoclinico), mientras que distancias cercanas a la segunda se reportan en los trabajos de Shao [71], Park [72], Svintsitskiy [73] y Hu[74] (atribuidas al plano [110]).

Mientras que en la Figura 6.5 la distancia reportada es de 0.252 nm, la cual también fue medida por Svintsitskiy [73] y Yu [75] (atribuidas al plano [002]).

6.2 Depósito de Nanopartículas de Carbono

Se depositaron de manera individual nanopartículas de carbono a través de un blanco de carbono con 99.99% de pureza sobre una rejilla de cobre recubierta con carbono. Se fijó el tamaño de nanopartícula en 5 nm por medio del FMC. Las condiciones de depósito se muestran en la Tabla 6.2:

Tabla 6.2. Condiciones de depósito de partículas de C

	Valor inicial	Valor durante el depósito
Argón (sccm)	30	30
Potencia (w)	--	85.8
Voltaje (v)	990	660
Corriente (mA)	130	130
Distancia (cm)	25	25
Presión	7.2×10^{-5}	1.1×10^{-3}
Pico máximo (nm)	--	8
Intensidad (nA)	--	0.1
Filtro (nm)	--	5
Intensidad (nA)	--	0.093
Tiempo	--	60 s

La distribución de tamaños obtenida por medio del FMC se muestra en la Figura 6.6

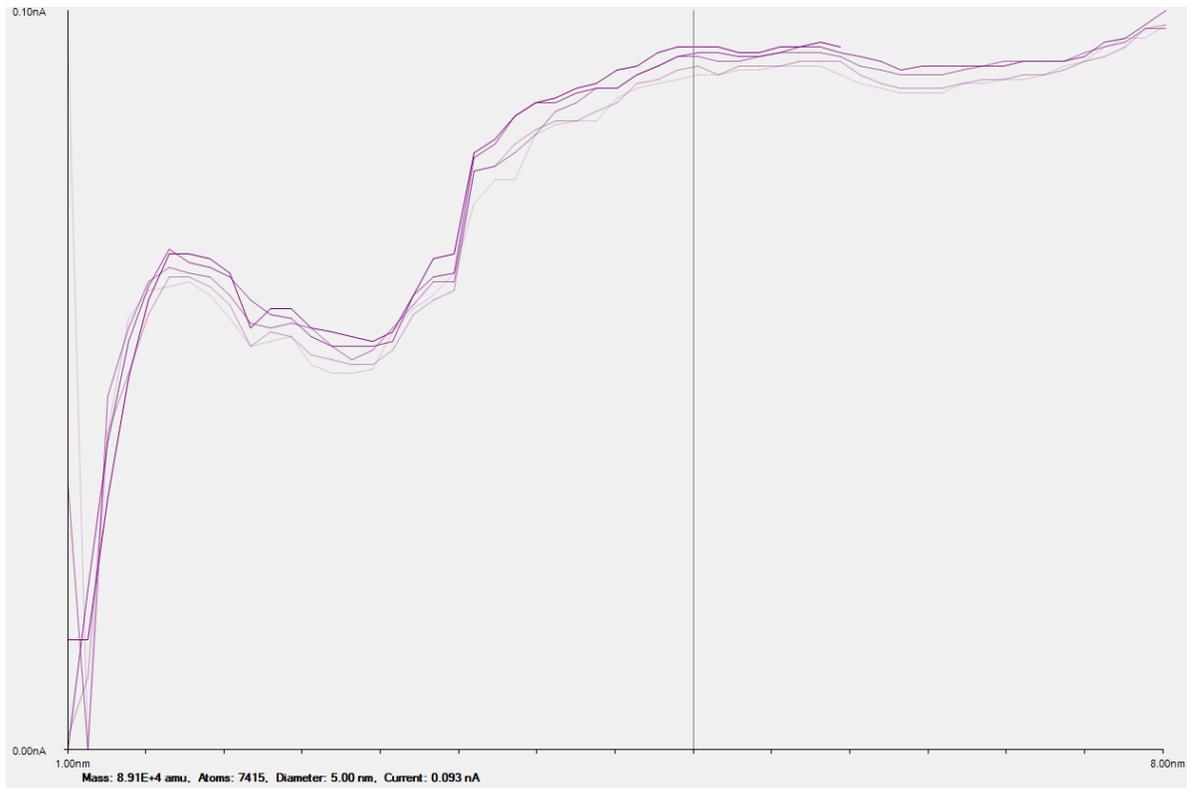


Fig. 6.6. Distribución de tamaños de nanopartículas de C

En las Figuras 6.7 y 6.8 se muestran micrografías realizadas por TEM a las nanopartículas de carbono a diferentes magnificaciones.

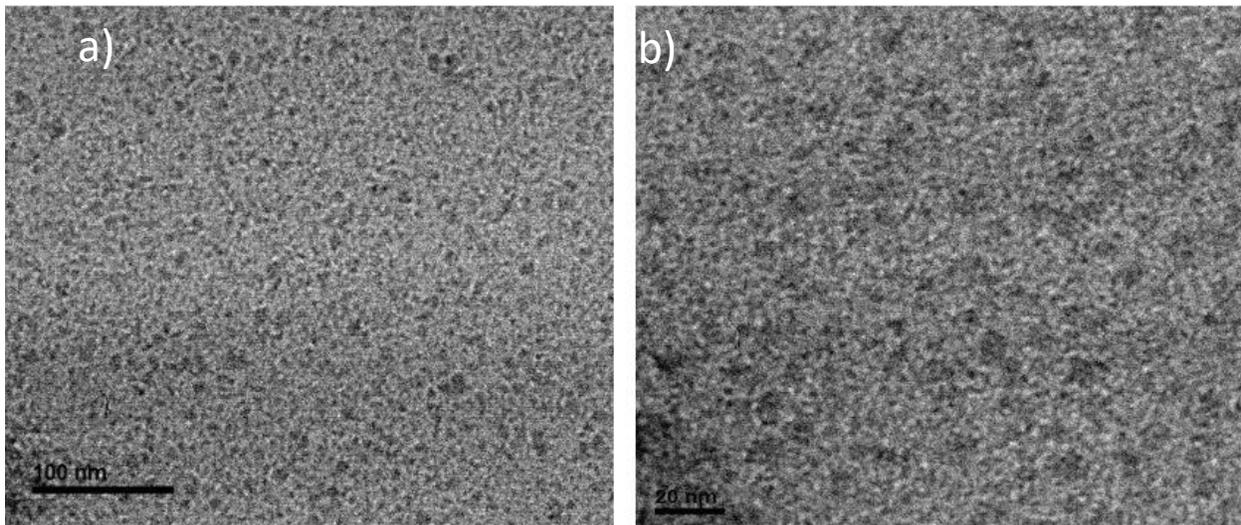


Fig. 6.7. Micrografías TEM de depósito de C a una escala de a) 100 nm b) 20 nm

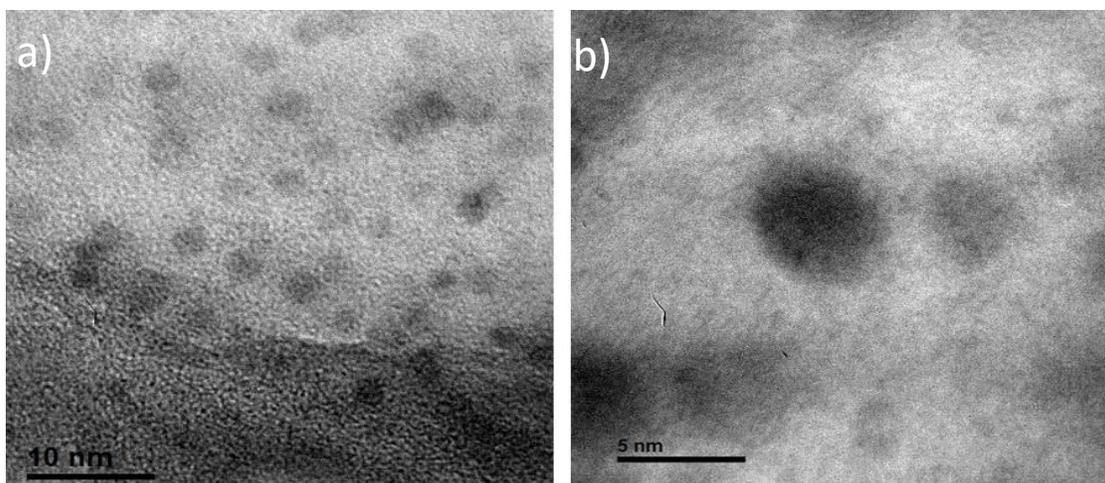


Fig. 6.8. Micrografías de TEM de depósito de C a una escala de a) 10 nm b) 5 nm.

Se realizó la medición de tamaños de las nanopartículas encontrando un diámetro promedio de 4.44 nm con una desviación estándar de 1.34 nm. En la Figura 6.9 se muestra el histograma de tamaños el cual se encuentra centrado en el rango de 4 a 5 nanómetros.

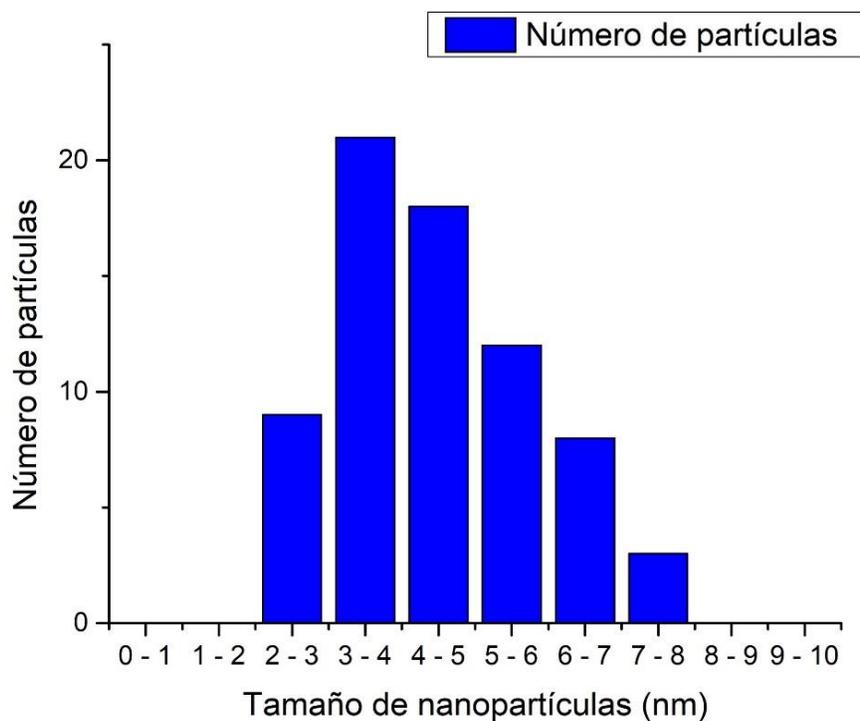


Fig. 6.9. Histograma de tamaños de nanopartículas de C

A continuación, en la Figura 6.10, se muestran algunas micrografías realizadas por medio de HR-TEM, en las cuales es posible apreciar con mayor detalle las nanopartículas.

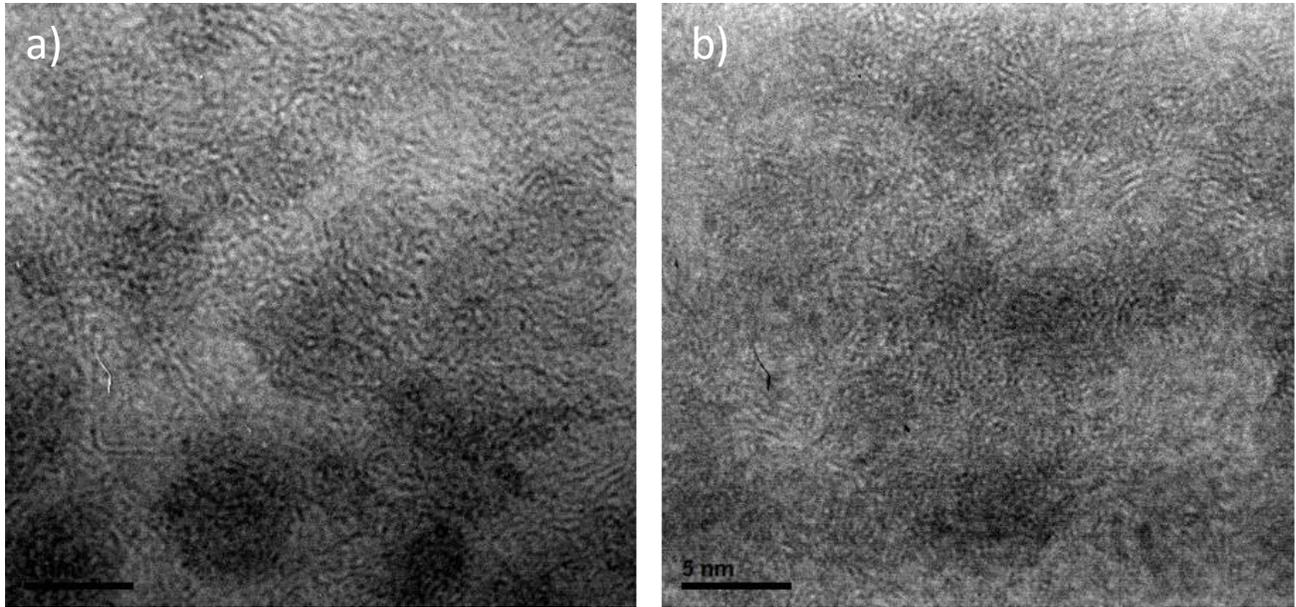


Fig. 6.10. Micrografías realizadas por HR-TEM de nanopartículas de carbono.

Como puede se puede notar las nanopartículas presentan una estructura amorfa, similares a las reportadas en los trabajos de Agostino [76] y Papaioannou [77].

6.3 Nanopartículas de cobre recubiertas con carbono

En esta sección se llevaron a cabo los depósitos de nanopartículas de Cu-C por medio de ambos magnetrones. Primero se hicieron los depósitos individuales, con el fin de fijar los parámetros de depósito, en cada caso y obtener sus gráficas de distribución de tamaño. Posteriormente se usaron los parámetros fijados para hacer el depósito mixto.

En la tabla 6.3 se muestran las condiciones de depósito de Cu-C a 3nm con una potencia de 114 watts en el magnetrón de Cu y 50 w en el magnetrón de C.

Tabla 6.3. Condiciones de depósito Cu-C.

	Valor de depósito (Cu)	Valor de depósito (C)
Argón (sccm)	60	20
Potencia (w)	114.31	50.3
Voltaje (v)	497	503
Corriente (mA)	230	100
Distancia (cm)	11.6	25
Presión (Tor)	3.2×10^{-4}	1.0×10^{-3}
Pico máximo (nm)	3	2.5
Intensidad (nA)	0.76	0.59
Condiciones de depósito mixto	Condiciones de depósito mixto	
Presión	1.1×10^{-3}	
Pico máximo (nm)	3.5	
Intensidad (nA)	0.48	
Filtro (nm)	3	
Intensidad (nA)	0.45	
Tiempo	60	

A continuación, en las Figuras 6.11 y 6.12, se muestran los perfiles de distribución de tamaños para los depósitos individuales obtenidos por medio del filtro de masas cuadrupolar:

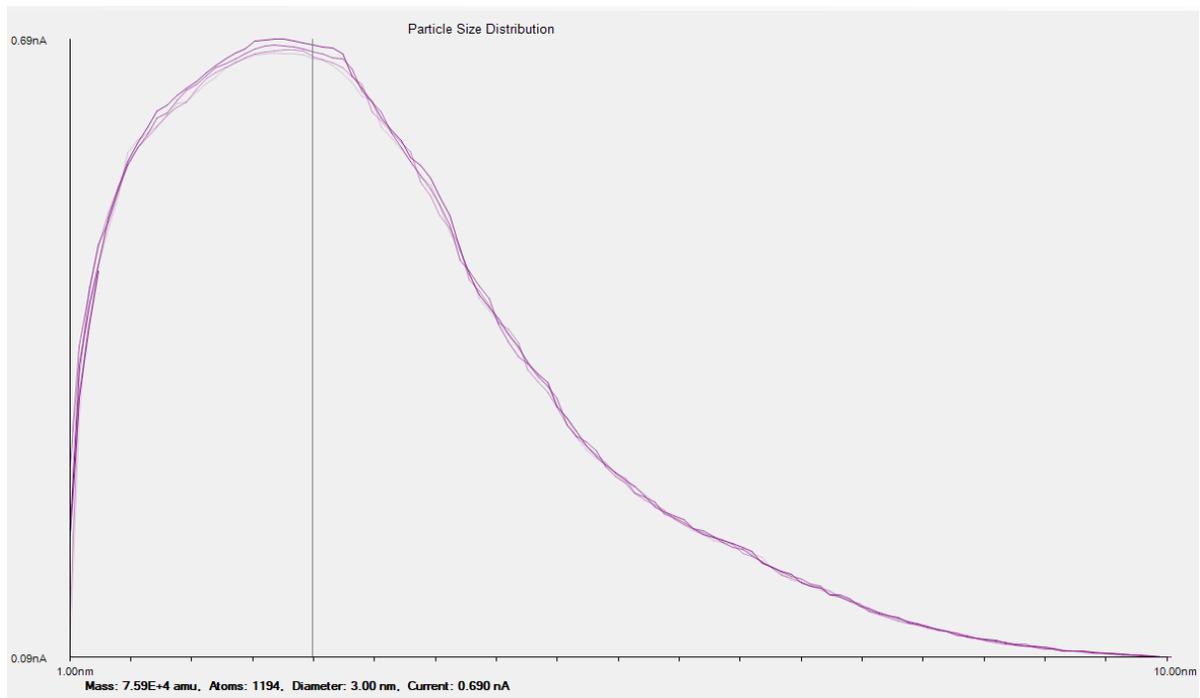


Fig. 6.11. Distribución de tamaños de nanopartículas de Cu

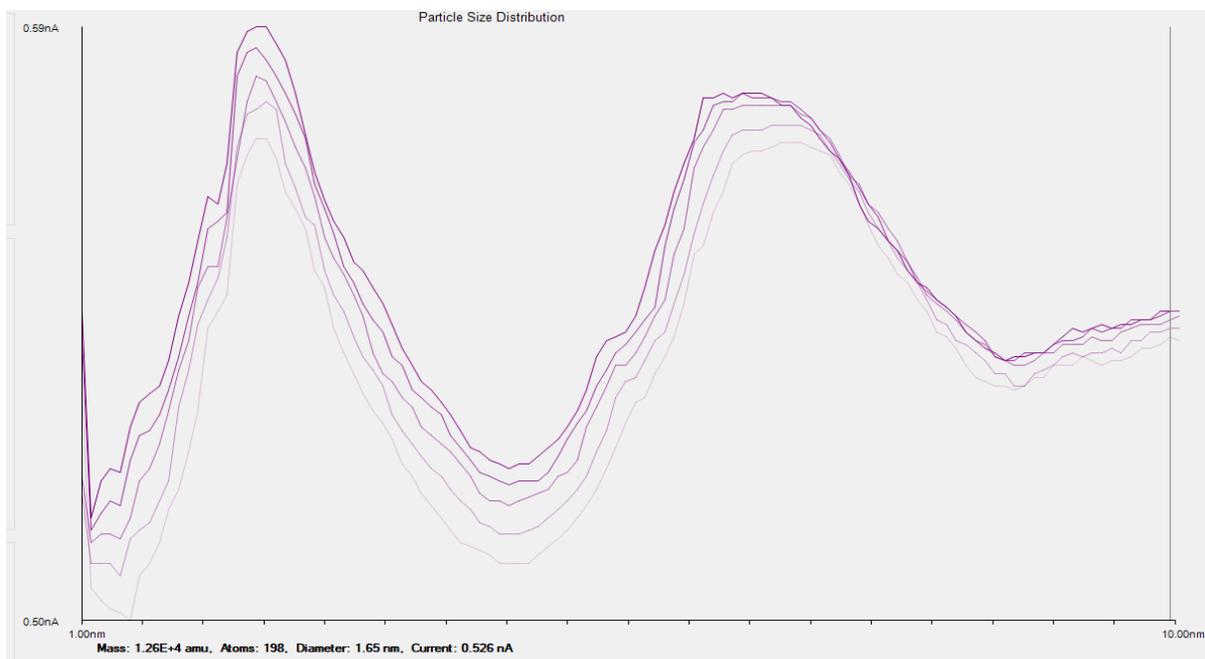


Fig. 6.12. Distribución de tamaños de nanopartículas de C

Una vez fijados los parámetros y elaborados ambos perfiles, se realizó el depósito simultáneo de Cu-C.

La Figura 6.13 muestra la distribución de tamaños para el depósito mixto:

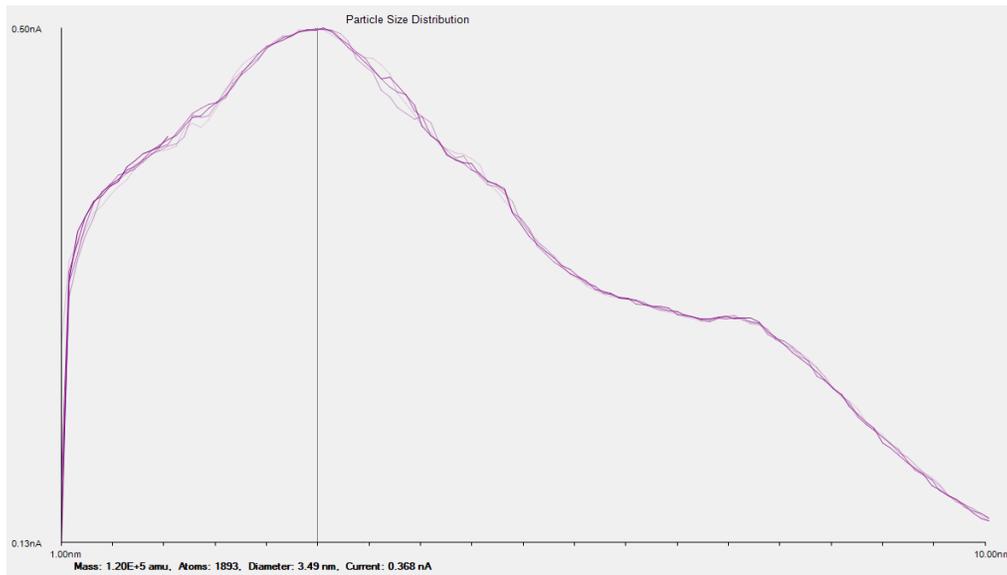


Fig. 6.13. Distribución de tamaños de nanopartículas de Cu-C

En la Figura 6.14 se muestran micrografías de las nanopartículas de depositadas. Algunas nanopartículas presentan formas esféricas mientras que en otras no es posible distinguir su forma debido a la aglomeración.

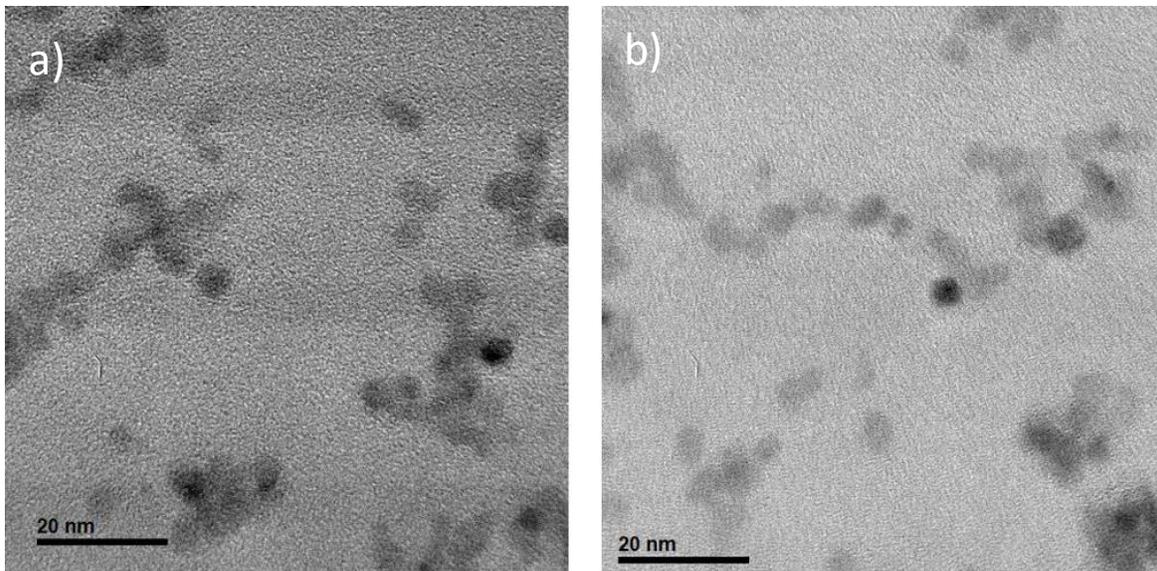


Figura 6.14. Micrografías TEM de depósitos de Cu-C (113w-50w de potencia respectivamente)

La medición de tamaños de nanopartículas arrojó un promedio 4.06 nm con una desviación estándar de 0.71 nm. En la Figura 6.15 se muestra el histograma, el cual arroja una tendencia de tamaños en el rango de 3 a 4 nanómetros.

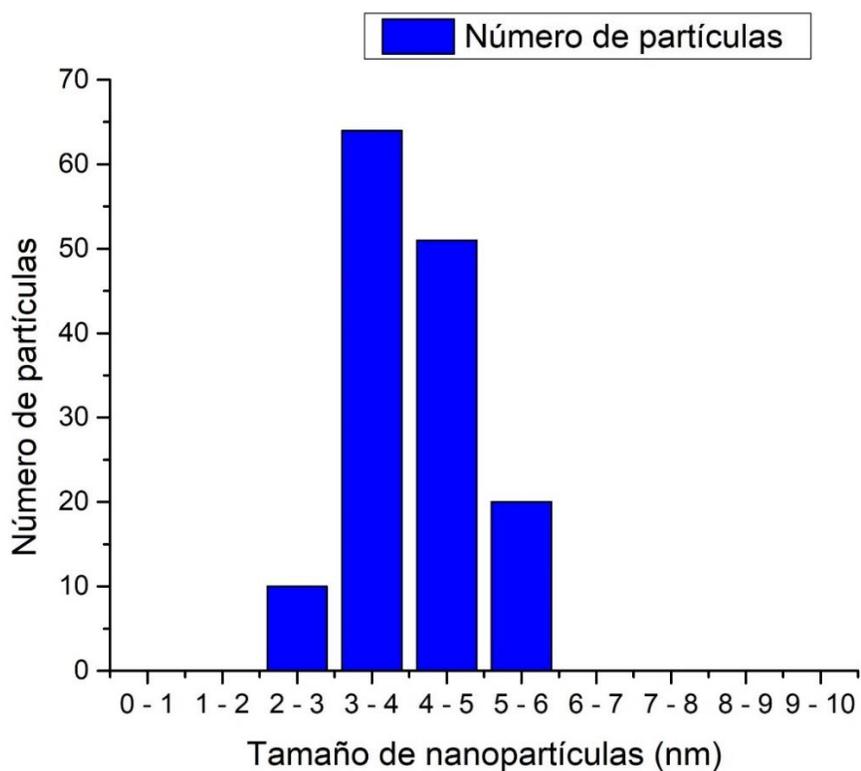


Fig. 6.15. Histograma de tamaños de nanopartículas

En la Figura 6.16 a) se muestra una micrografía HR-TEM, en la Figura 6.16 b) se muestra su respectivo patrón de difracción, mientras que la Figura 6.16 c) es la imagen de reflexión obtenida a partir de b). En la Figura 6.16 d) se muestra el perfil de distancias interplanares medido de la Figura 6.16 c).

Las distancias interplanares obtenidas en esta primera micrografía (6.16 a)) son de 0.251 nm y 0.272 nm, similares a las ya medidas en la Figura.6.4. d) y 6.5. d) y están asignadas a los planos [002] y [110] respectivamente.

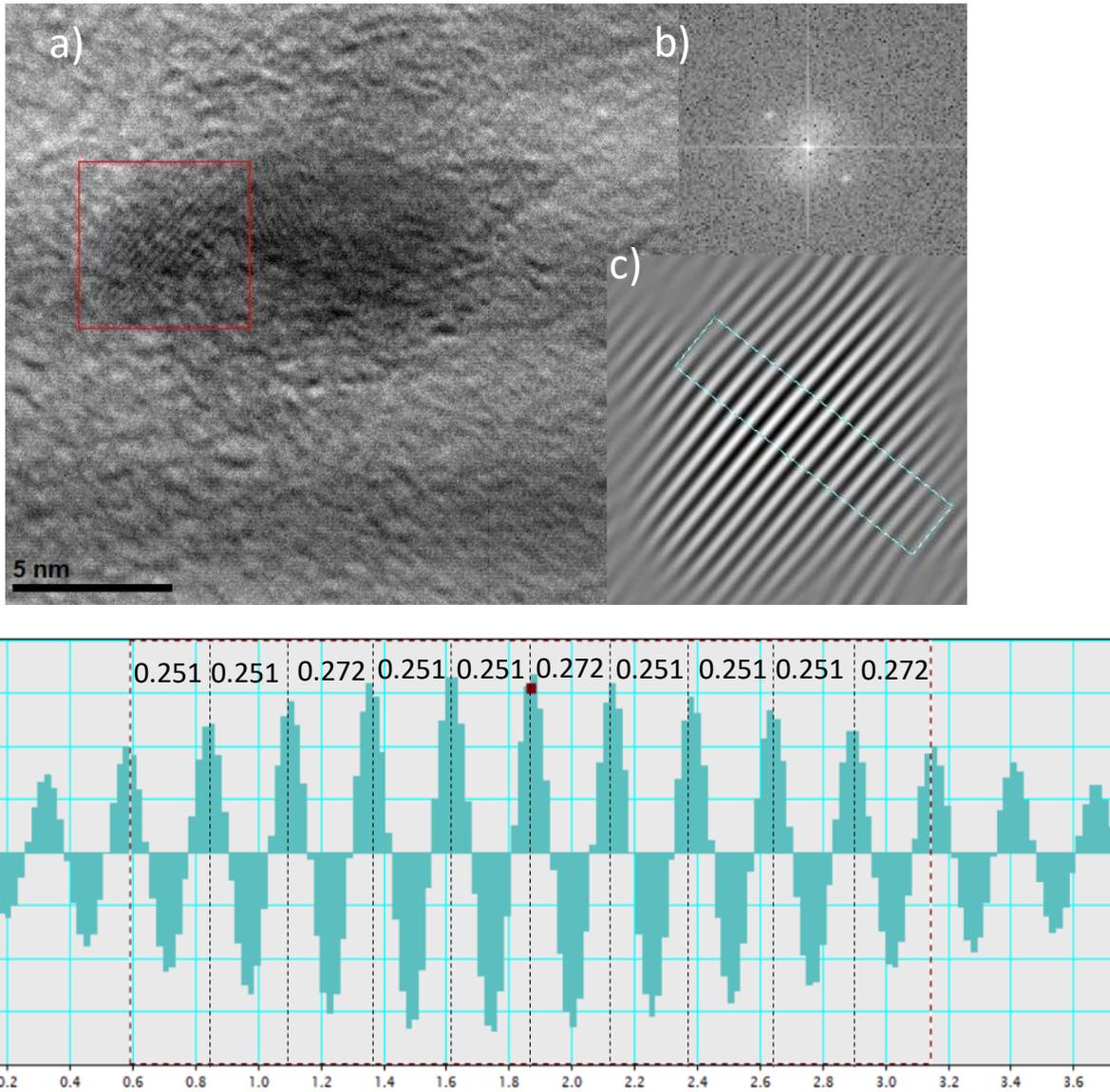


Fig. 6.16. a) Micrografía realizada por HR-TEM a los depósitos de Cu-C. b) Patrón de difracción. c) Imagen filtrada. d) Histograma de distancias interplanares (las medidas fueron 0.251 y 0.272 nm).

En la Figura 6.17 se muestran: a) las nanopartículas y su correspondiente, b) patrón de difracción, c) imagen reflejada y d) perfil de distancias, de una zona distinta de la muestra. Las distancias interplanares obtenidas fueron 0.253 nm y 0.274 nm las cuales son muy similares también a las distancias medidas en la imagen anterior y por ende a los trabajos ya citados.

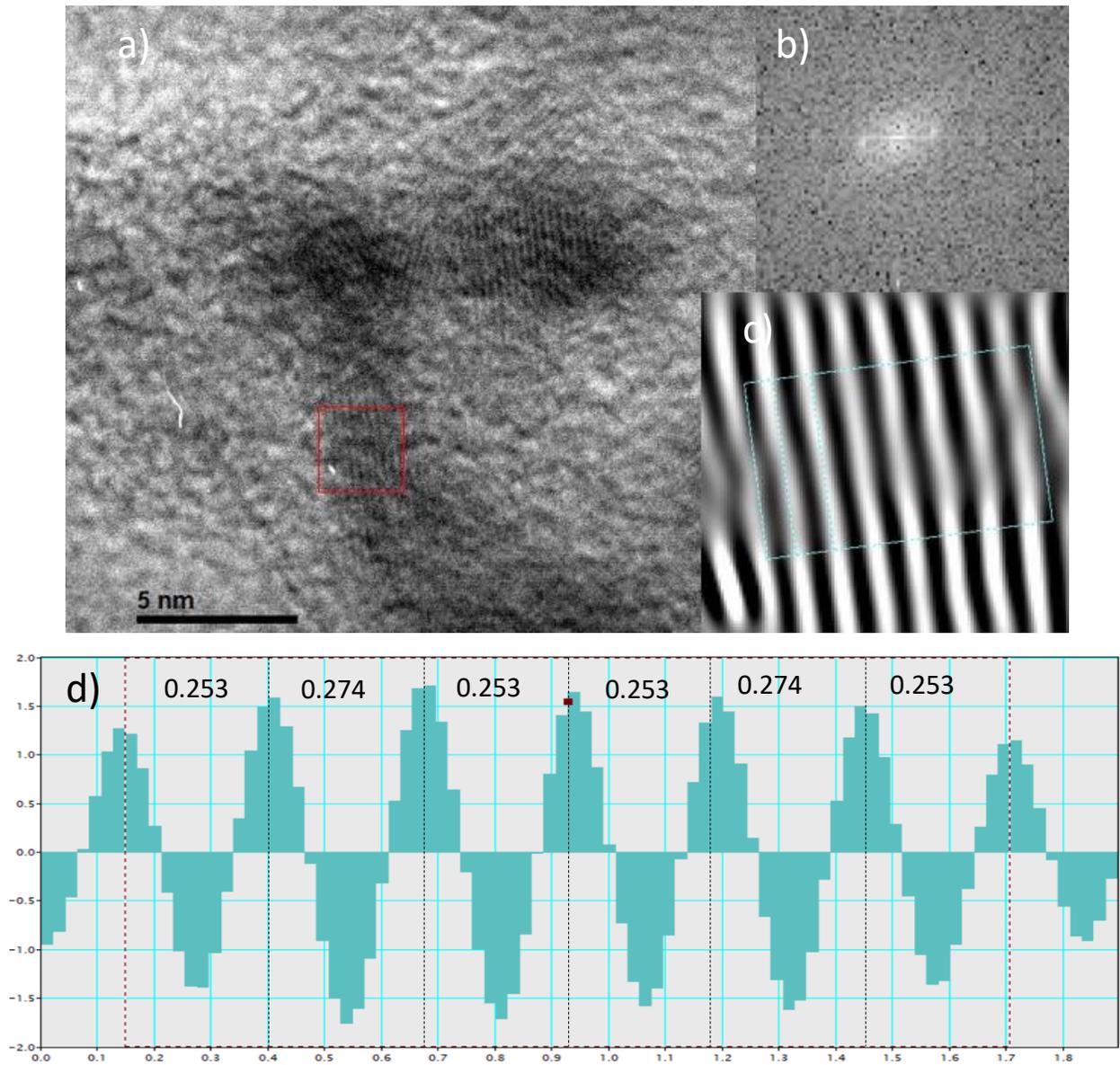


Fig. 6.17. a) Micrografía realizada por HR-TEM al depósito de Cu-C. b) Patrón de difracción. c) Imagen filtrada. d) Histograma de distancias interplanares (las distancias obtenidas son 0.253 0.274 nm).

En el siguiente depósito que se analizó se aumentó la potencia del magnetrón de C, lo cual, en principio, conduce a una mayor abundancia de este en la cámara de condensación. El FMC permaneció fijado en 3 nm. Las condiciones de este depósito se muestran en la tabla 6.4.

Tabla 6.4. Parámetros de depósito Cu-C.

	Valor de depósito (Cu)	Valor de depósito (C)
Argón (sccm)	60	30
Potencia (w)	112.89	121
Voltaje (v)	426	756
Corriente (mA)	265	160
Distancia (cm)	11.6	25
Presión (Tor)	3.8×10^{-4}	1.1×10^{-3}
Pico máximo (nm)	1.8	4.5
Intensidad (nA)	0.18	1.18
Parámetros de depósito mixto	Parámetros de depósito mixto	
Presión	1.3×10^{-3}	
Pico máximo (nm)	2.4	
Intensidad (nA)	1.37	
Filtro (nm)	3	
Intensidad (nA)	1.36	
Tiempo	60	

De igual modo se fijaron los parámetros de ambos depósitos y se obtuvieron los perfiles de distribución de tamaños los cuales se muestran en las Figuras 6.16 y 6.19:

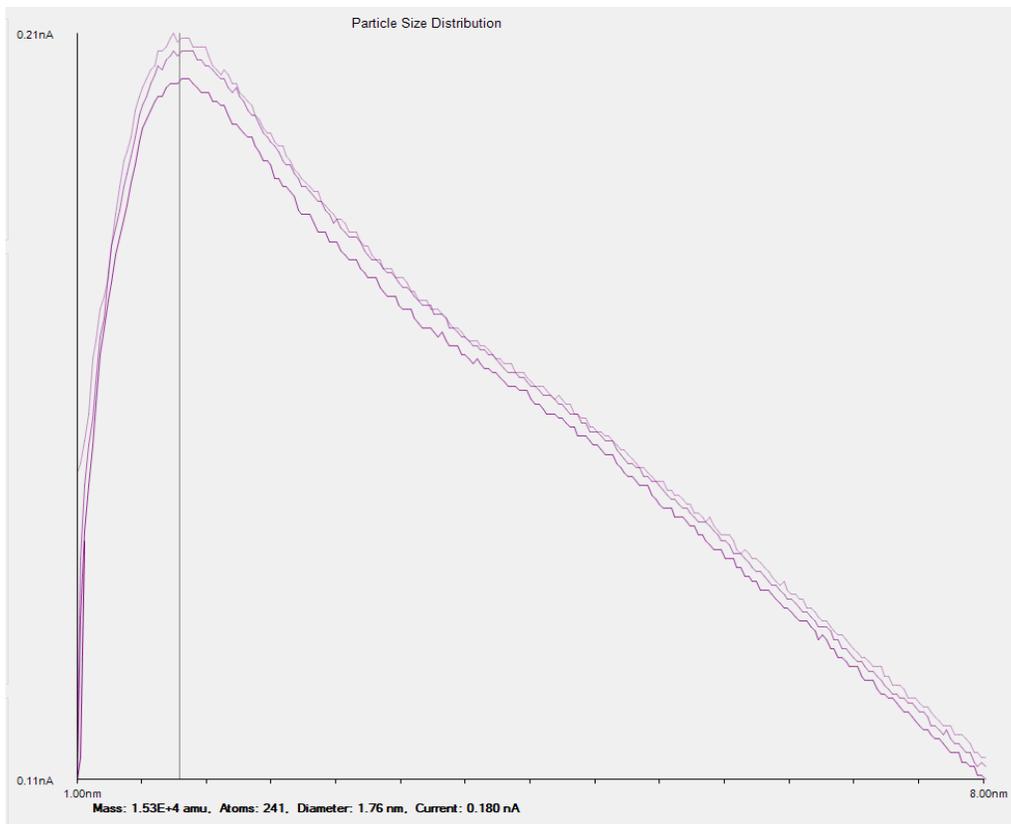


Fig. 6.18. Distribución de tamaños de nanopartículas de Cu

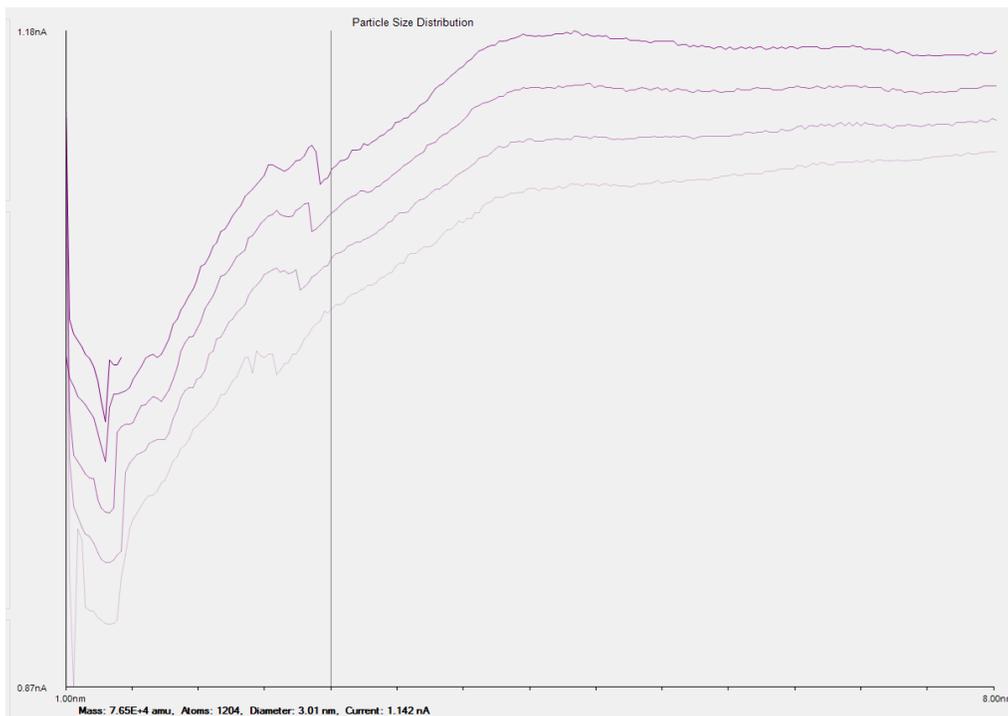


Fig. 6.19. Distribución de tamaños de nanopartículas de C

En la Figura 6.20 se muestra el perfil de distribución de tamaños mixto:

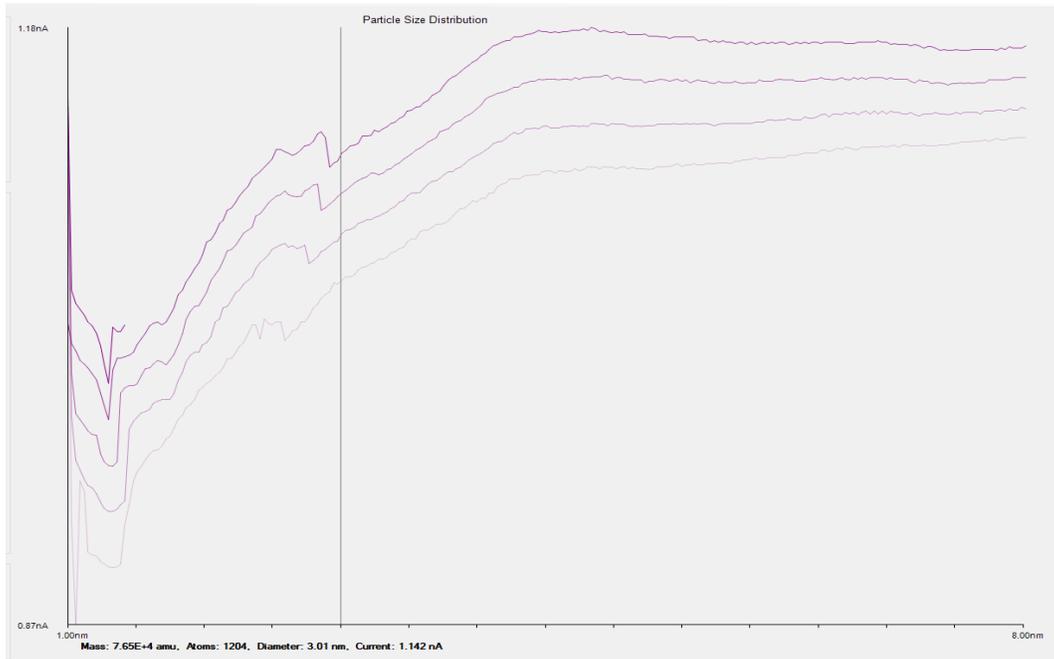


Fig. 6.20. Distribución de tamaños de nanopartículas de Cu-C

A continuación, en la Figura 6.21, se muestran dos micrografías realizadas a los depósitos de Cu-C a diferentes escalas.

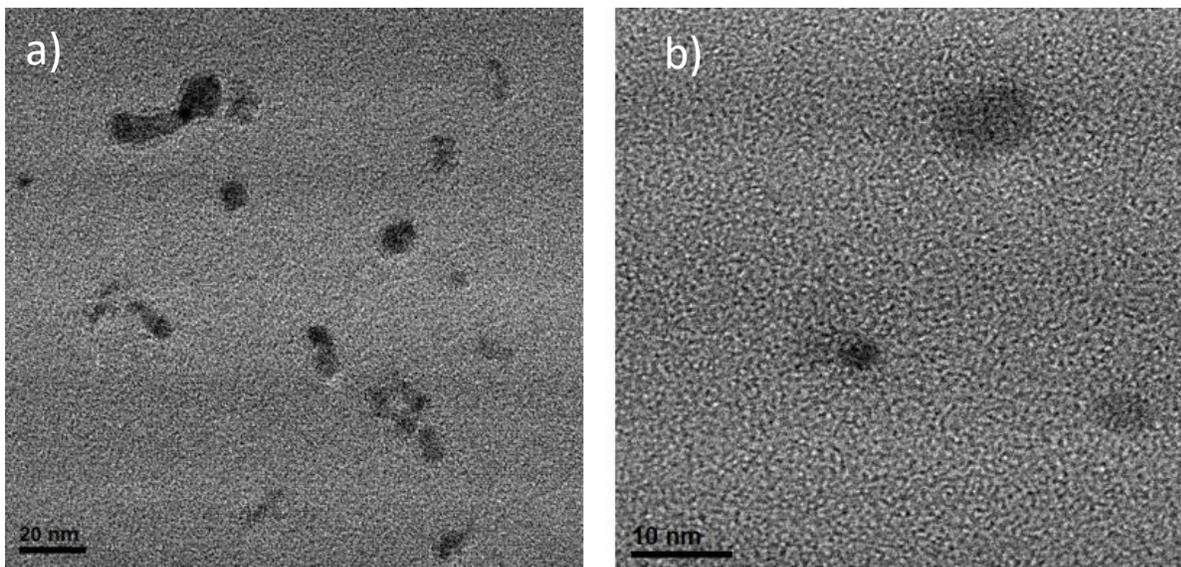


Figura 6.21. Micrografías TEM de depósito de Cu-C (con potencias de 113w-120 w) respectivamente

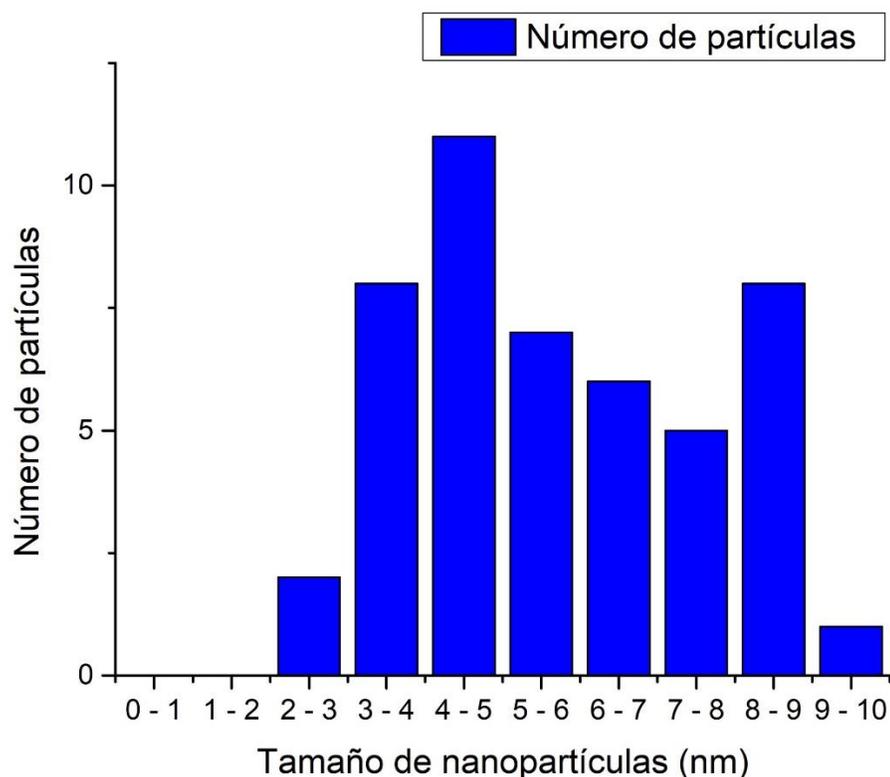


Fig. 6.22. Histograma de tamaños de nanopartículas

En el histograma (Figura 6.22), el promedio de tamaños obtenido fue de 5.76 nm con una desviación estándar de 1.87 nm, los tamaños en esta ocasión se encuentran más dispersos con una moda en el rango de 4 nm a 5 nm, esto se puede ocurrir debido al aumento de potencia en el magnetrón de C, el cual favorece la concentración de partículas de C permitiendo su coalescencia.

Por otra parte, en la Figura 6.23 se muestra a) las nanopartículas, b) su patrón de difracción, c) su imagen reflejada y d) su perfil de distancias interplanares. La distancia 0.235 medida en la Figura 6.23 coincide con el resultado obtenido en la Figura 6.4 y se asocia al plano [111] de CuO.

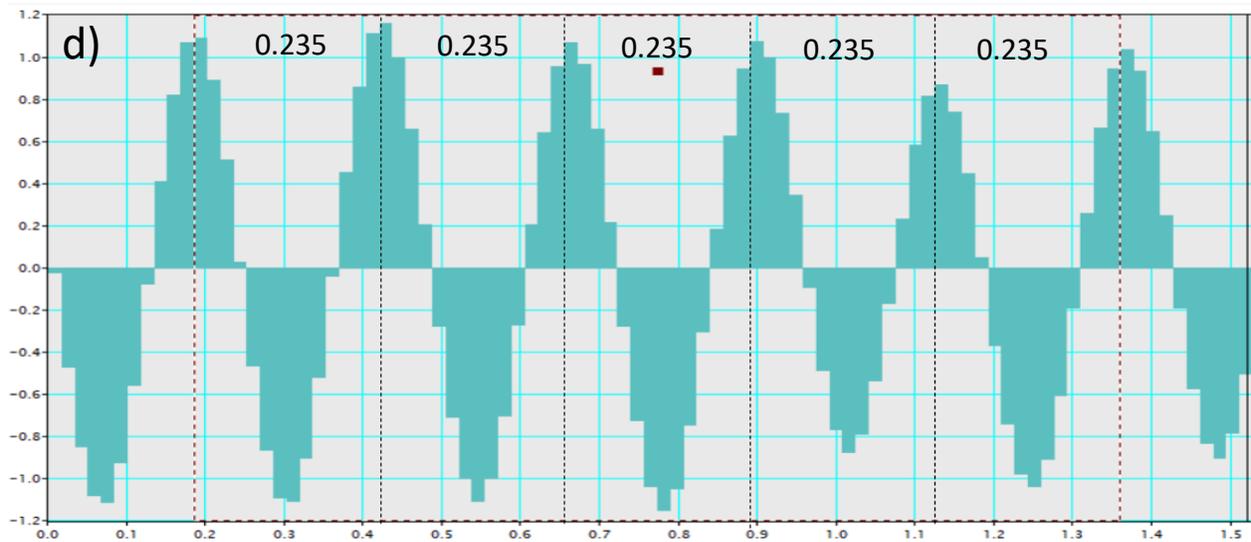
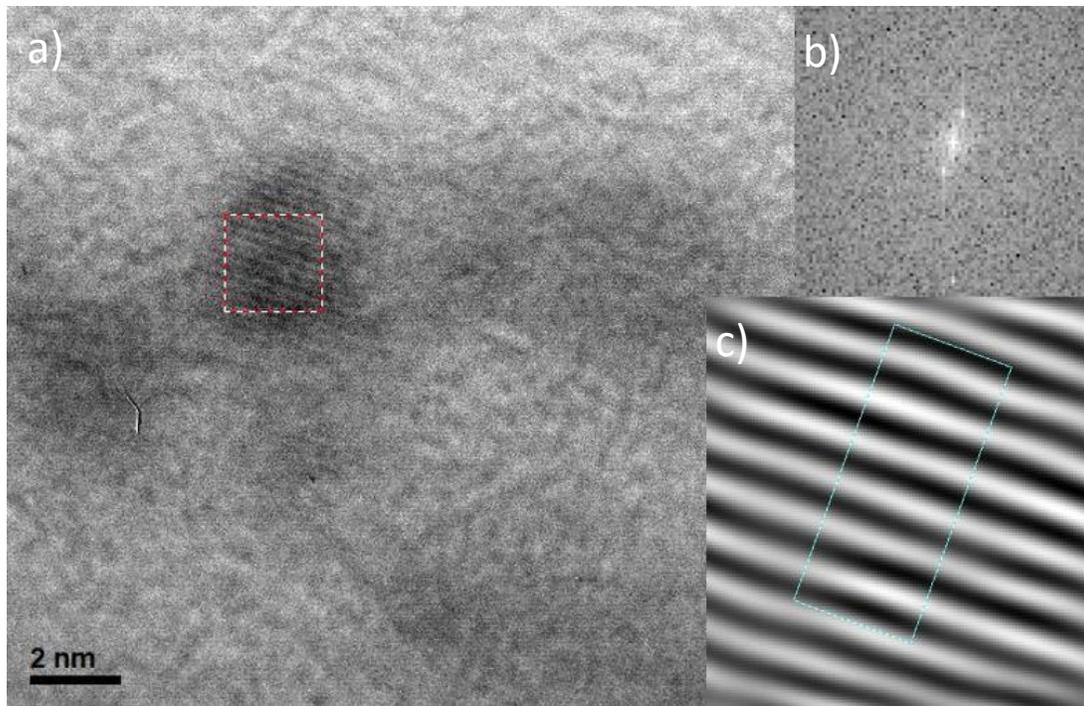


Fig. 6.23. a) Micrografía realizada por HR-TEM al depósito de Cu-C. b) Patrón de difracción. c) Imagen filtrada. d) Histograma de distancias interplanares (la medida obtenida fue de 0.235

En la Figura 6.24 se muestra el mismo procedimiento para otra zona de la muestra. Encontrando una distancia 0.27 nm similar a las ya reportadas en las Figuras 6.4, 6.16 y 6.17 respectivamente.

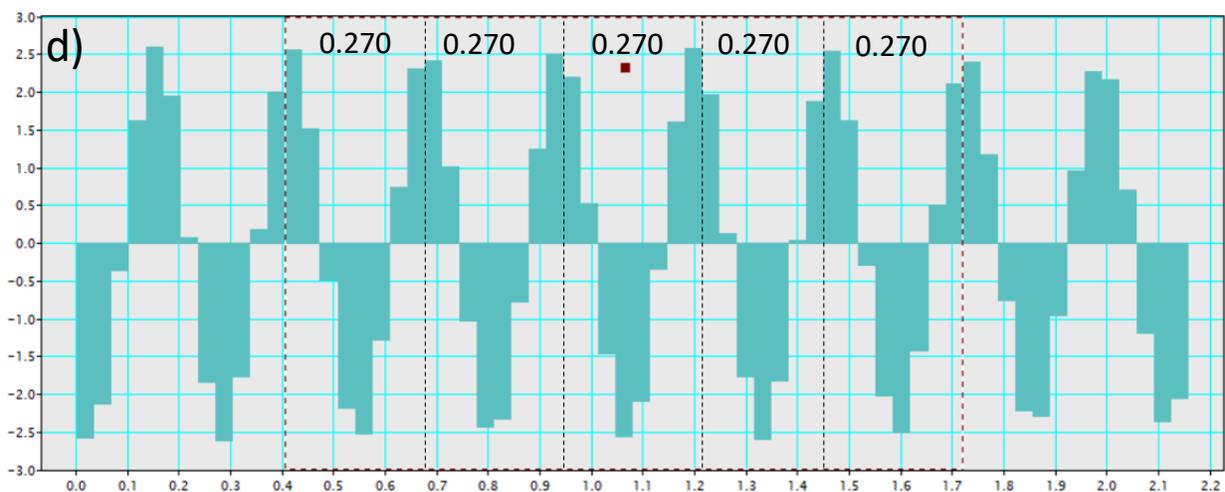
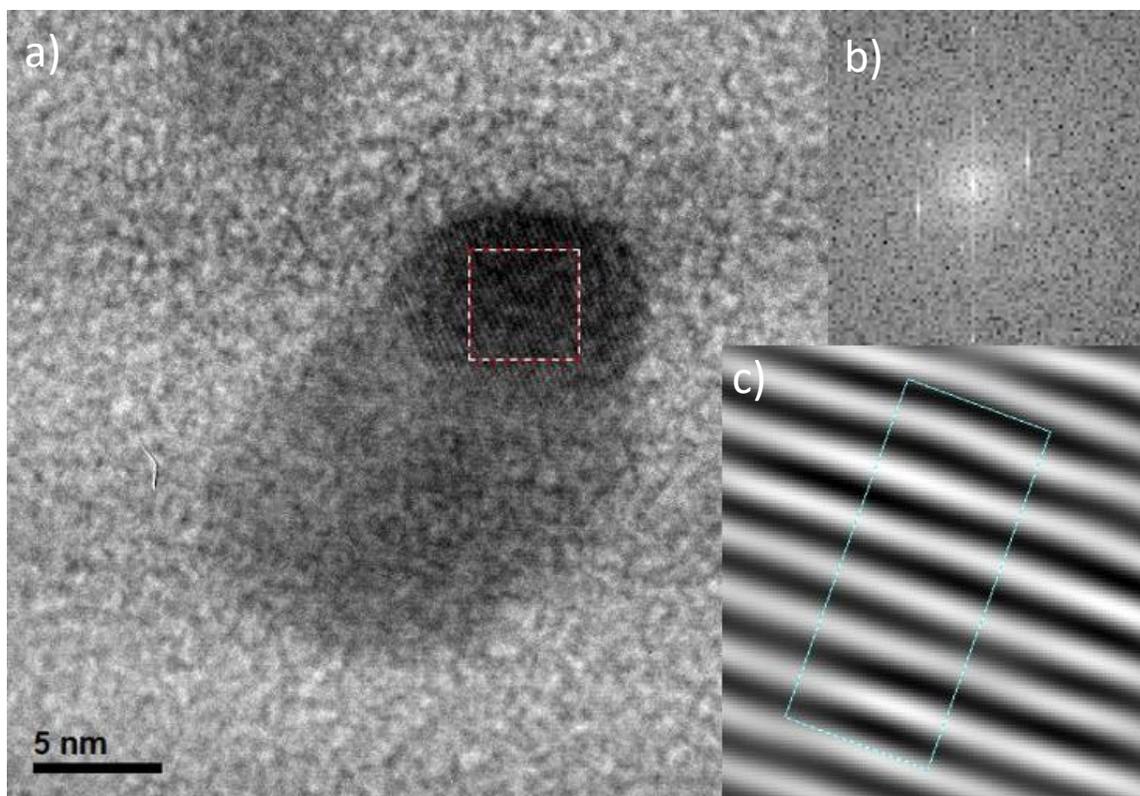


Fig. 6.24. a) Micrografía realizada por HR-TEM al depósito de Cu-C. b) Patrón de difracción. c) Imagen filtrada. d) Histograma de distancias interplanares (la distancia medida fue de 0.27 nm).

En la imagen de la Figura 6.24 a) puede notarse que la nanopartícula presenta una estructura tipo Jano, debido a la aparición de una fase diferente a la cristalina mostrada en una cara de la partícula, esto puede deberse al aumento de carbono en la cámara de condensación.

En el siguiente depósito ambos magnetrones se mantuvieron a la misma potencia que en el depósito anterior, en este caso el FMC fue fijado en 5 nm.

Las condiciones de depósito se muestran en la Tabla 6.5:

Tabla 6.5. Parámetros de depósito Cu-C.

	Valor de depósito (Cu)	Valor de depósito (C)
Argón (sccm)	60	30
Potencia (w)	112.8	121.5
Voltaje (v)	497	759.3
Corriente (mA)	227	160
Distancia (cm)	11.6	fija
Presión (Tor)	4×10^{-4}	1.1×10^{-3}
Pico máximo (nm)	2.73	4.3
Intensidad (nA)	0.78	0.84
Parámetros de depósito mixto	Parámetros de depósito mixto	
Presión	1.4×10^{-3}	
Pico máximo (nm)	3.5	
Intensidad (nA)	0.48	
Filtro (nm)	5	
Intensidad (nA)	1.074	
Tiempo	60	

Una vez fijados los parámetros de depósito se obtuvieron por medio del FMC los siguientes perfiles de distribución de tamaños para el Cu y C respectivamente (Figura 6.25 y 6.26).

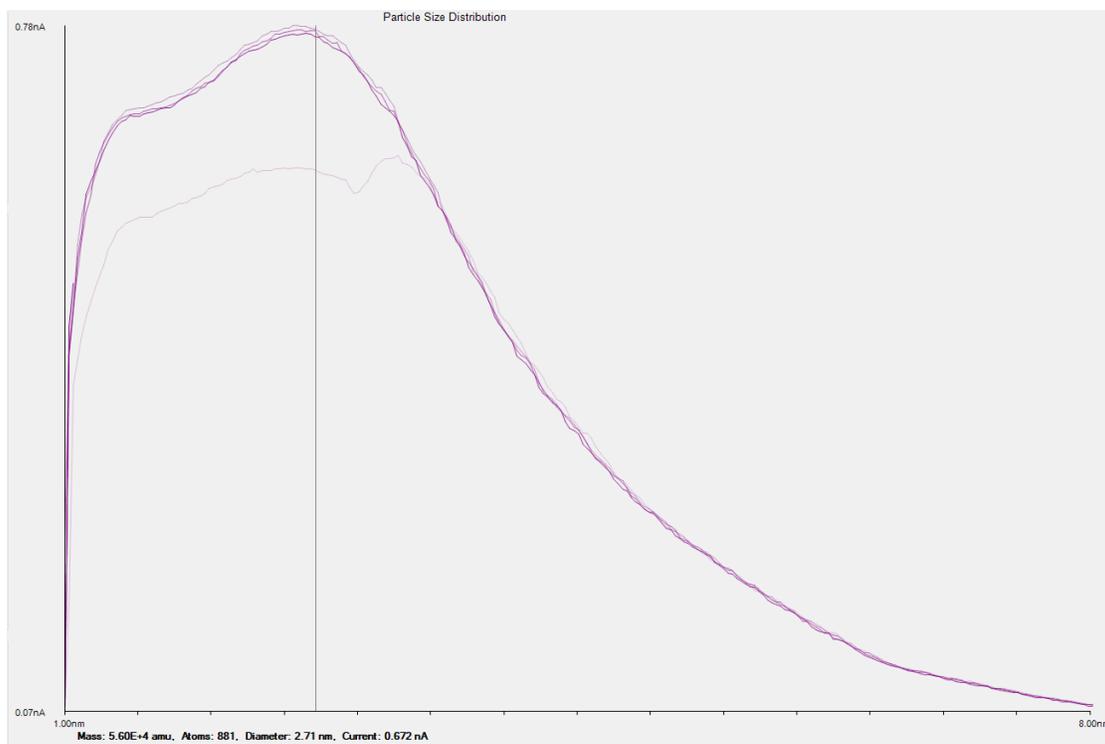


Fig. 6.25. Distribución de tamaños de nanopartículas de Cu

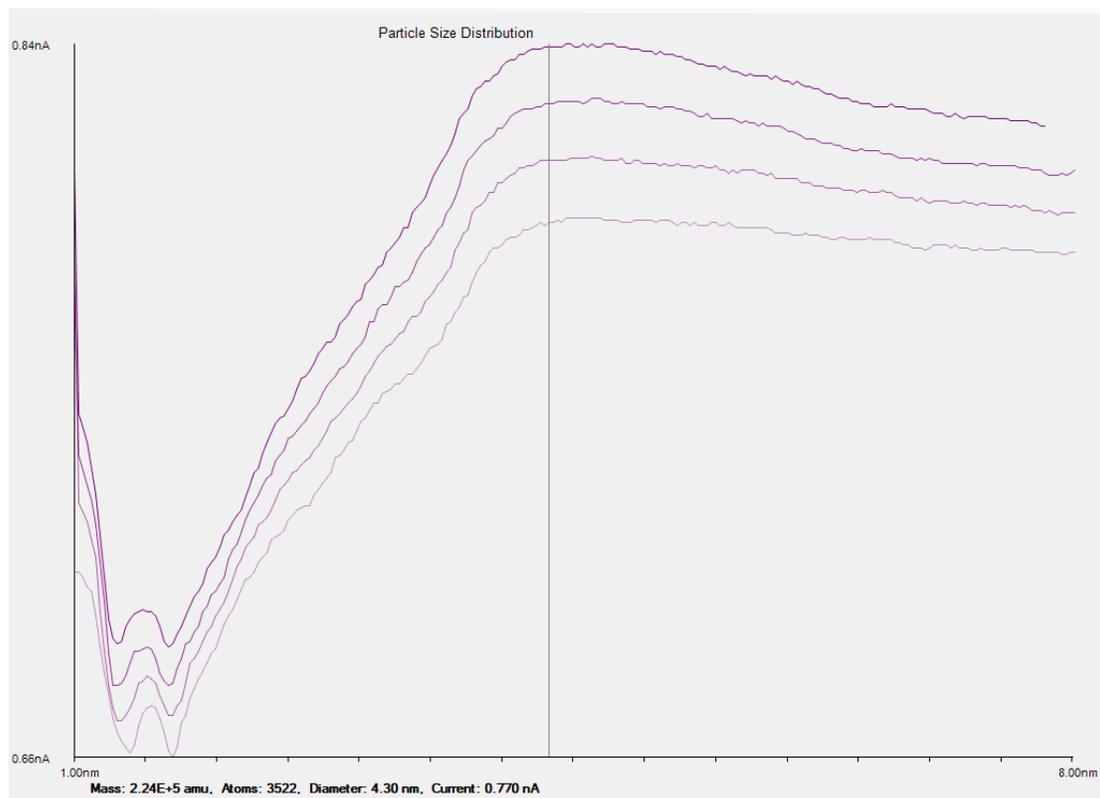


Fig. 6.26. Distribución de tamaños de nanopartículas de C

En la figura 6.27 se muestra el perfil de distribución de tamaños para el depósito mixto:

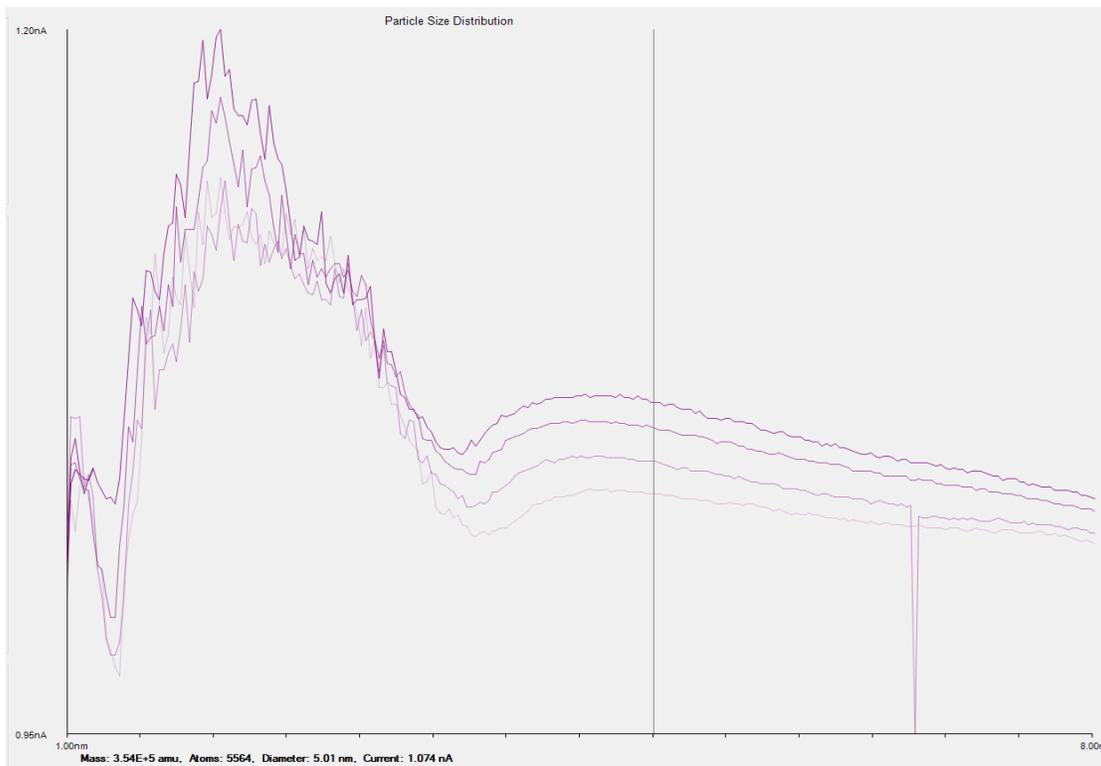


Fig. 6.27. Distribución de tamaños de nanopartículas de Cu-C

En la imagen de TEM de la Figura 6.28 se muestran micrografías de diferentes zonas del depósito, donde se puede apreciar el aglomeramiento de las nanopartículas, también se puede notar una coraza alrededor de los aglomerados. Esta coraza puede ser diferenciada de la coraza de las Figuras 6.2. b), 6.4. a) y 6.5 a) (donde se sugiere la presencia de Cu_2O), debido a que estas corazas están presentes en forma de capas lo cual corresponde a comportamientos del carbono en recubrimientos, como los reportados por Luo [40], Agostino [76], Papaioannou [77], Kozak [78], Zhang [79], Escobar [80] y Wang [81].

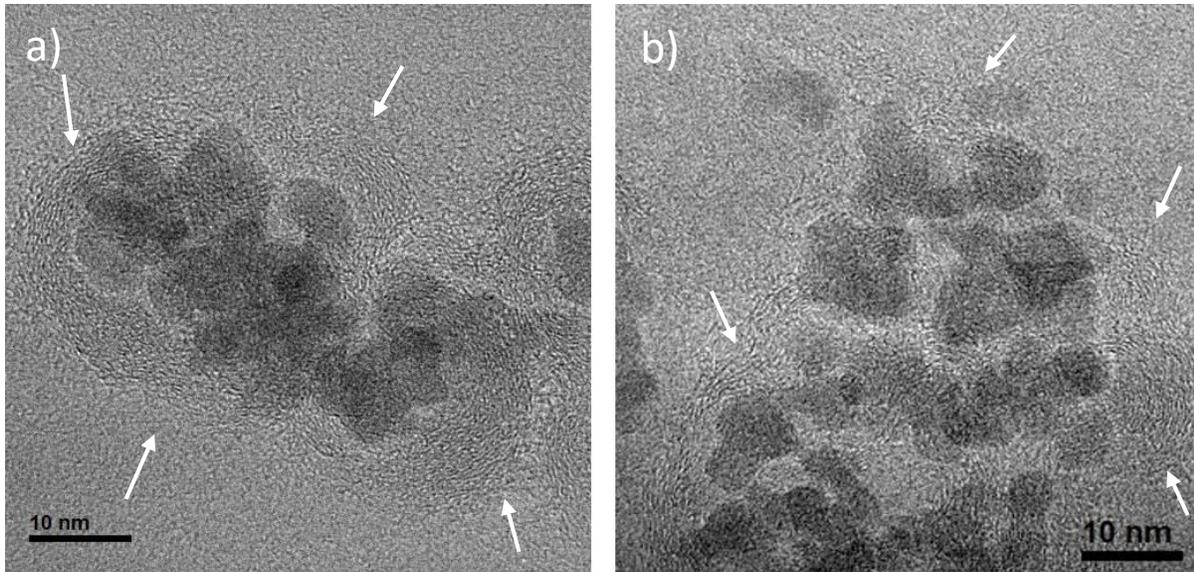


Figura 6.28. Micrografía de TEM de nanopartículas de Cu-C (con potencia de 113w-120w)

El tamaño promedio de nanopartícula fue de 5.08 nm (Figura 6.29) con una desviación de 0.96 nm. Es importante destacar que fue hubo mayor dificultad en la medición de este depósito debido a la aglomeración de las nanopartículas.

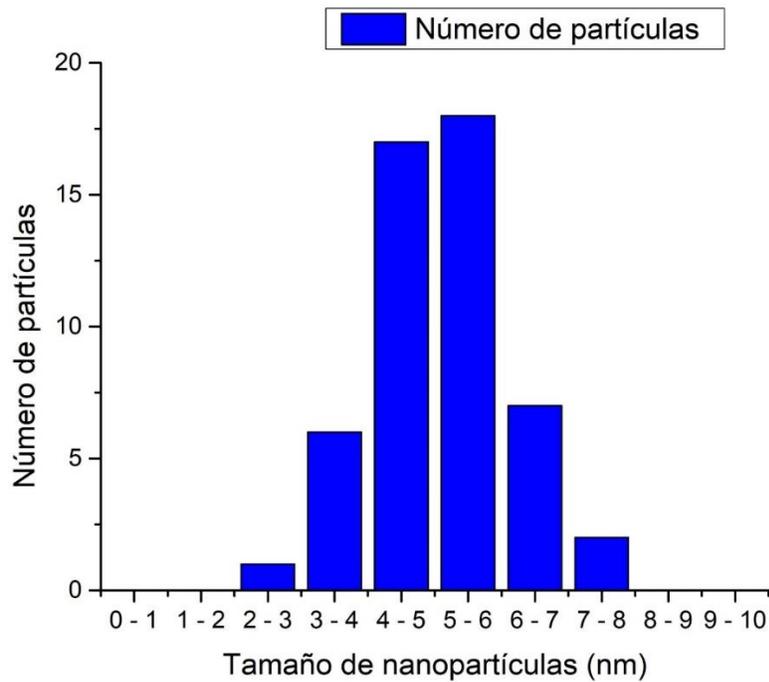


Figura 6.29. Histograma de tamaños de nanopartículas

En la Figura 6.30 se muestran a: a) la micrografía HR-TEM, b) su patrón de difracción, c) su imagen refleja y d) el perfil de distancias interplanares.

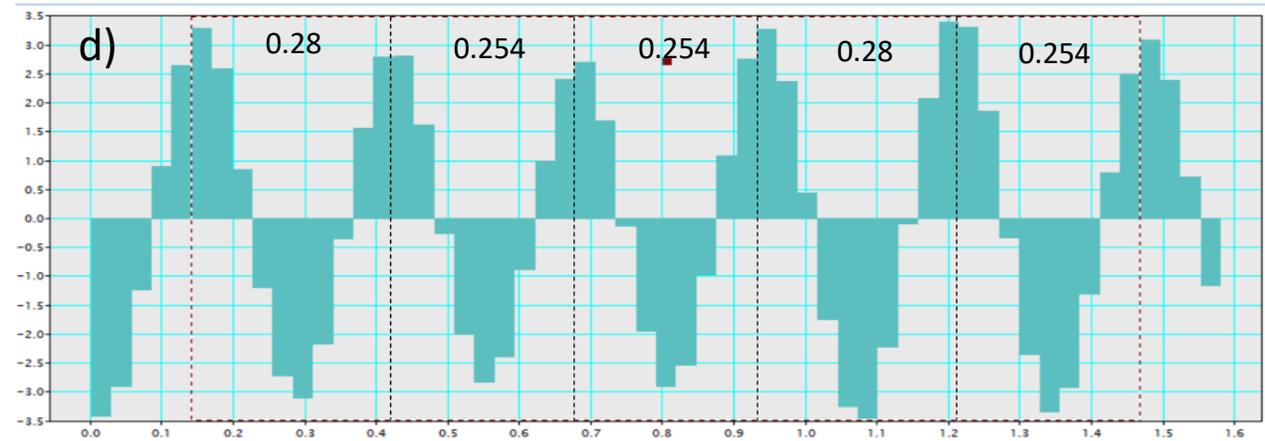
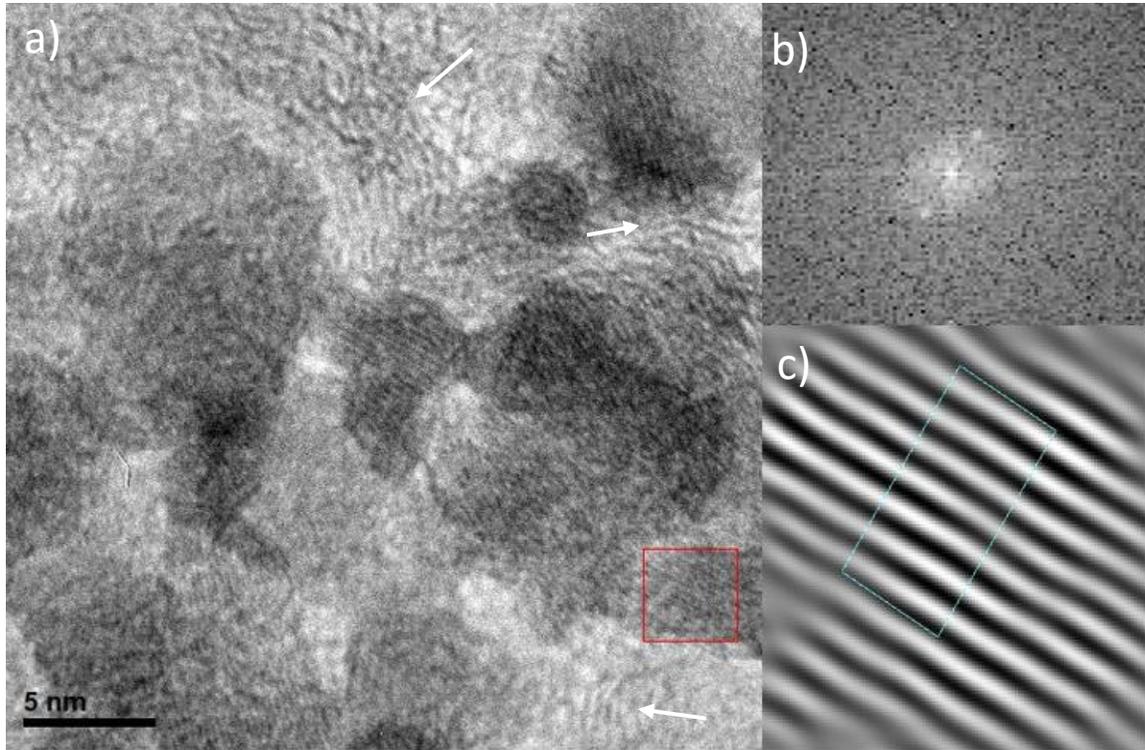


Fig. 6.30. a) Micrografía realizada por HR-TEM al depósito de Cu-C (las flechas señalan las capas formadas). b) Patrón de difracción. c) Imagen filtrada. d) Histograma de distancias interplanares (las distancias encontradas fueron de 0.28 y 0.254nm).

Las distancias 0.28 y 0.254 obtenidas corresponden al plano [002] y al plano [110] del CuO ya mencionados anteriormente.

De igual modo pueden apreciarse las capas de carbono formadas alrededor de algunas zonas (señaladas por las flechas blancas).

6.4 Depósito (2) de Nanopartículas de Cobre

Después de notar la presencia de fases de CuO en los depósitos anteriores se realizó un nuevo depósito de Cu con el fin de lograr el mayor aislamiento posible en los depósitos.

Se usó la misma potencia que en el primer depósito y de igual manera se fijó el FMC en 5 nm con el fin de comparar ambos resultados.

Las condiciones de depósito se muestran en la Tabla 6.6:

Tabla 6.6. Condiciones de síntesis de partículas

	Valor inicial	Valor durante el depósito
Argón (sccm)	60	60
Potencia (w)	--	113
Voltaje (v)	999	518
Corriente (mA)	218	218
Distancia (cm)	11.6	11.6
Presión	7.9×10^{-5}	3.7×10^{-4}
Pico máximo (nm)	--	2
Intensidad (nA)	--	1.43
Filtro (nm)	--	5
Intensidad (nA)	--	0.55
Tiempo	--	30 s

La Figura 6.31 muestra el perfil de distribución de tamaños de Cu dado por el FMC.

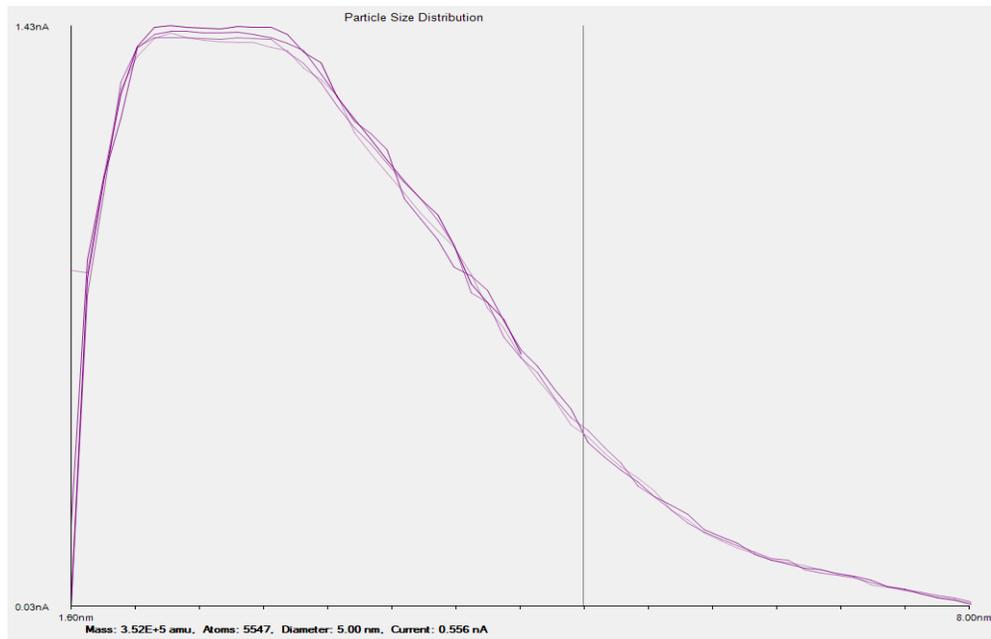


Fig 6.31. Distribución de tamaños de nanopartículas de Cu

En las imágenes de la Figura 6.32 se muestran dos micrografías TEM de Cu a diferentes magnificaciones.

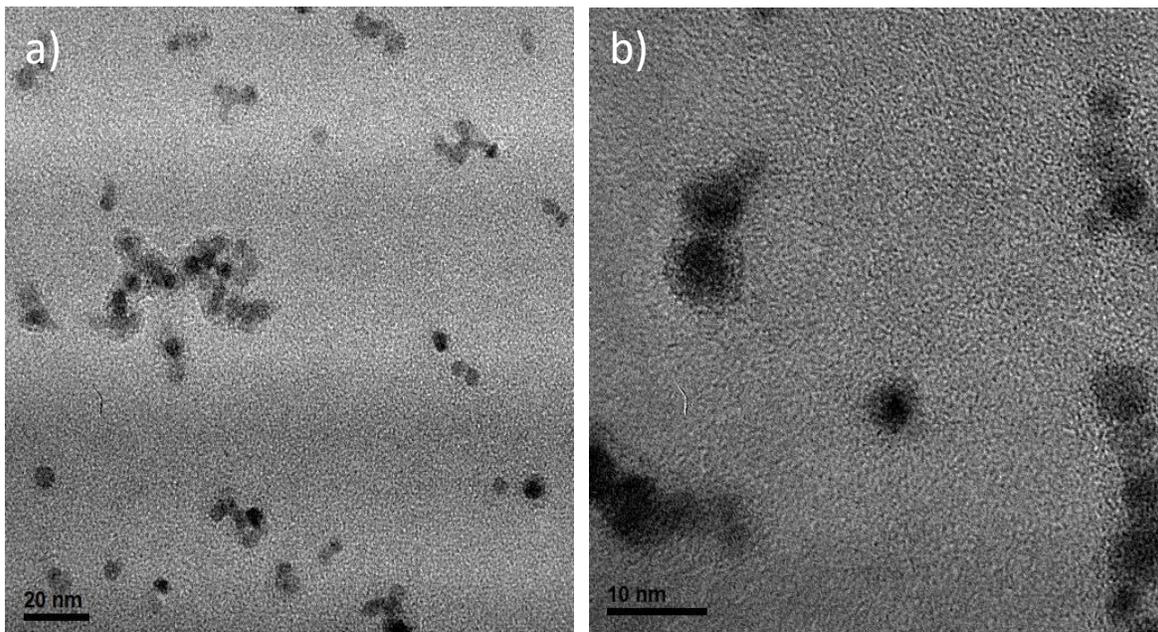


Fig. 6.32. Micrografía de TEM de nanopartículas de cobre a diferentes magnificaciones.

En Figura 6.33 se muestra el histograma de tamaños de nanopartículas el cual toma como muestra 71 partículas repartidas en 9 imágenes, como puede apreciarse este está centrado en el rango de 4 a 5 nanómetros, dando como promedio un tamaño de 4.98nm y una desviación estándar de 0.706nm.

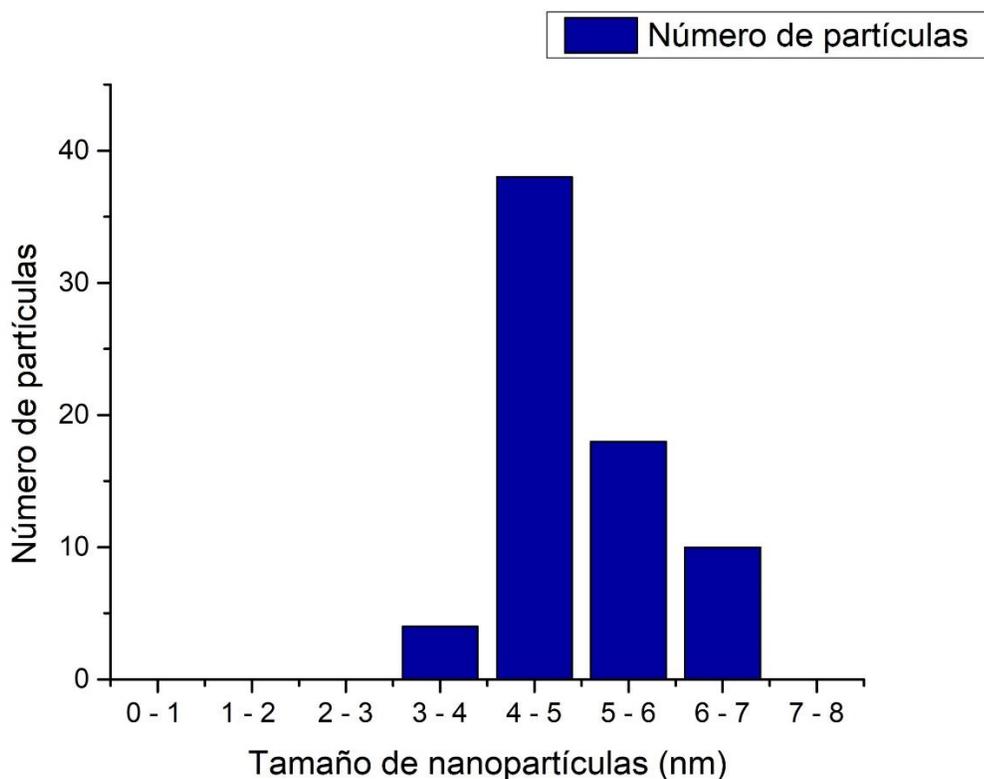


Fig. 6.33 Histograma de tamaños de nanopartículas de Cu

Por medio de HR-TEM se obtuvo la micrografía mostrada en las Figuras 6.34 a), su patrón de difracción b) correspondiente, c) la imagen filtrada y d) su perfil de distancia interplanares.

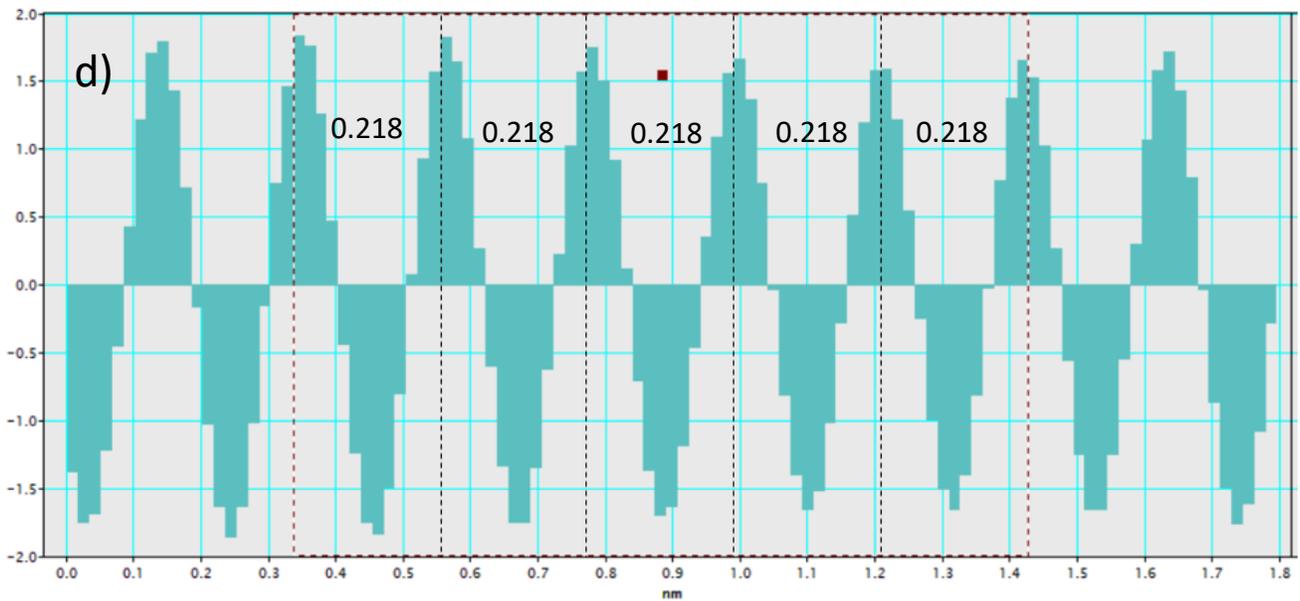
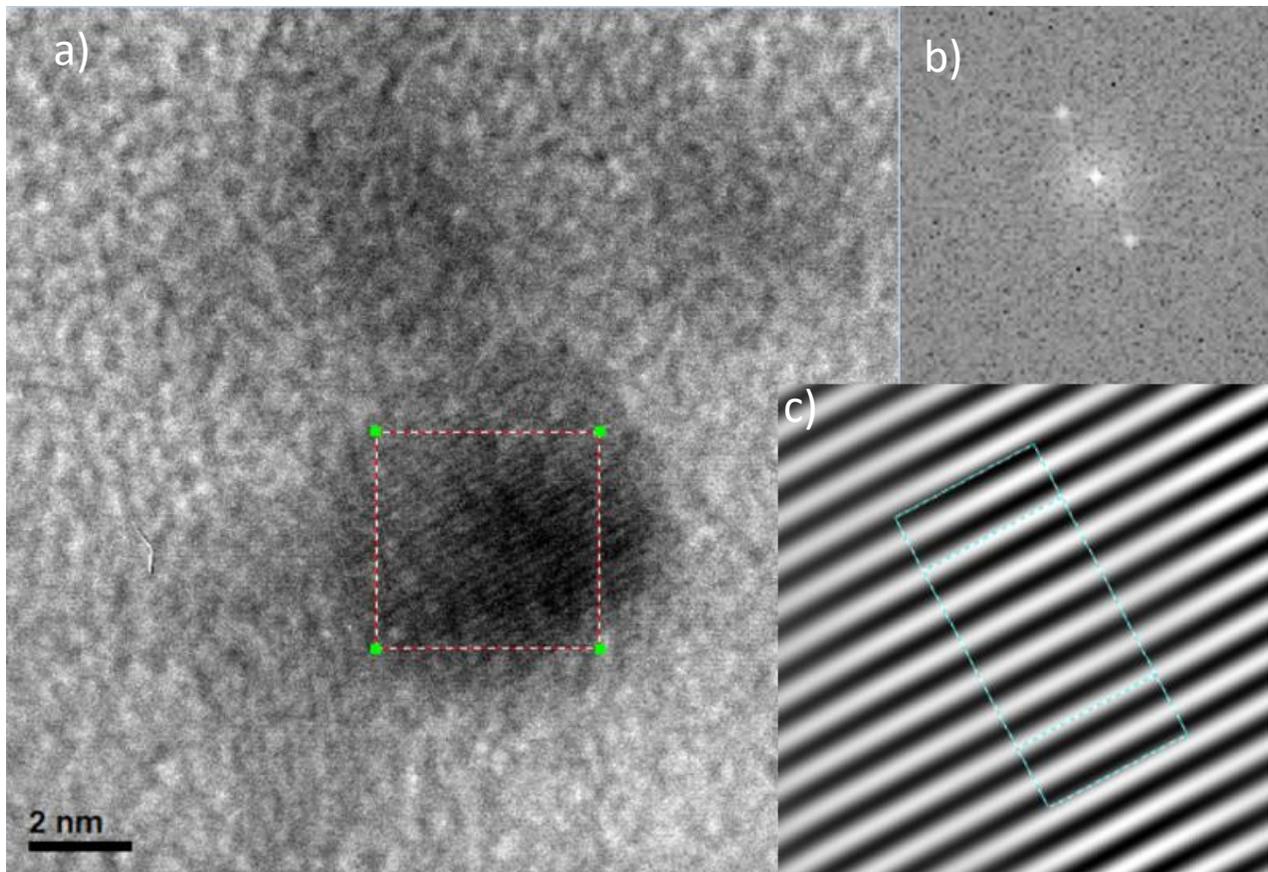


Fig 6.34. a) Micrografía realizada por HR-TEM. al depósito de Cu b) Patrón de difracción. c) Imagen filtrada. d) Histograma de distancias interplanares (las distancias medidas fueron de 0.218 y 0.201 nm).

En la Figura 6.35 se realizaron los mismos procedimientos en una zona distinta de la muestra.

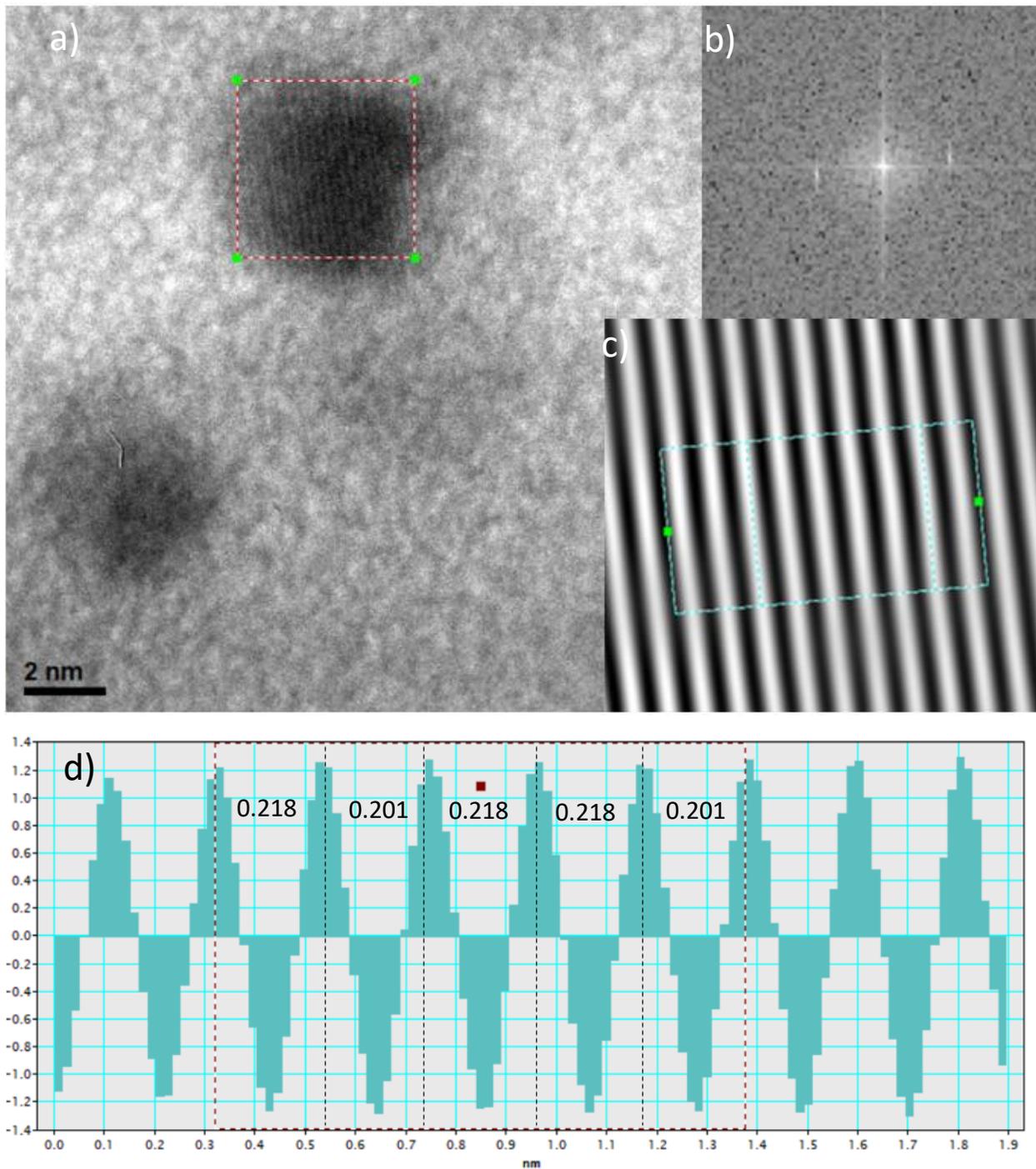


Fig. 6.35. a) Micrografía realizada por HR-TEM. b) Patrón de difracción. c) Imagen filtrada. d) Histograma de distancias interplanares (las distancias medidas fueron 0.218 y 0.201 nm).

En ambos histogramas se midió la distancia entre cada máximo con el fin de establecer la distancia interplanar, en la figura 6.34 la medición obtenida fue de 0.218 nm, en los trabajos de Lastovina [83] y Sawant [84] se reportaron distancias similares, las cuales se atribuyen al Cu_2O en el plano [200]. Por otro lado, en la figura 6.35 se encontraron dos mediciones la primera de 0.218 nm igual a la encontrada en la figura 6.34 y la segunda de 0.201 nm la cual corresponde con la distancia interplanar del Cu en el plano [110] reportada en la carta cristalográfica número 01-080-5762

Capítulo 7 Conclusiones

Se depositaron nanopartículas a partir de dos magnetrones con un blanco diferente en cada uno (Cu y C respectivamente), la distribución de tamaños obtenida a partir de cada caso mostró tendencias en los diámetros fijados por el FMC previamente, puede inferirse que el aumento en las desviaciones de tamaño está relacionadas al aumento de la concentración de carbono dentro de la cámara de condensación y su coalescencia con otras nanopartículas de la misma especie. Puede afirmarse que mediante el FMC se mantuvo un buen control tamaños de las nanopartículas siendo este un objetivo principal de este trabajo.

Por otra parte, se detectó la presencia de CuO mediante la medición de distancias interplanares, también se encontraron corazas similares a las reportadas por Oh, Hwang, & Kim [70] posiblemente de Cu₂O. La presencia de óxidos dentro de los depósitos confirma la naturaleza altamente reactiva del Cu al aire.

Fueron identificadas estructuras tipo núcleo-coraza (Figuras 6.2, 6.4 y 6.5), las cuales corresponden a un núcleo formado de CuO y una coraza de Cu₂O, la formación de estas está relacionada a la exposición del Cu al oxígeno. Se encontraron estructuras tipo Jano (Figuras 6.21b), 6.23 y 6.24), estas se forman debido a que solo un lado de nanopartículas de Cu fue recubierto. La mayoría de las imágenes muestran aleaciones aleatorias, por ejemplo, en las Figuras 6.28 y 6.29, donde puede notarse la aglomeración de partículas de CuO y de C en una estructura más grande.

Los recubrimientos de carbono al ser parciales sobre las nanopartículas de cobre seguían permitiendo la exposición del mismo de ahí la formación de estos óxidos dentro de las estructuras.

Capítulo 8 Trabajo a futuro

Como se mostró en este trabajo de Tesis es posible el depósito de nanopartículas con distintas estructuras a partir de dos blancos diferentes, lo cual permite una gran cantidad de opciones a la hora de hacer depósitos de nanopartículas de diferentes materiales. Sin embargo, un mayor control en el recubrimiento es necesario si se quiere lograr la protección total de una nanopartícula, esto implica un estudio exhaustivo de diferentes arreglos que permitan un recubrimiento uniforme.

También por medio de la variación del arreglo experimental y mediante el análisis de los parámetros de depósito es posible estudiar su impacto en la formación de diferentes tipos de arquitecturas con el fin de poder sintetizar estructuras de tamaños y arquitecturas específicas.

Bibliografía

- [1] Fre, C., Demoustier-champagne, S., & Nysten, B. (2004). *Surface tension effect on the mechanical properties of nanomaterials measured by atomic force microscopy*, 1–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.165410>

- [2] Charles, P., & Frank, O. (2003). *Introduction To Nanotechnology-Wiley-Interscience (2003).pdf* (1ra ed.). New Jersey: John Wiley & Sons.

- [3] F. E. Kruis, H. Fissan, and A. Peled, “*Synthesis Of Nanoparticles In The Gas Phase For Electronic Optical And Magnetic Applications Da Reviw* (J. Aerosol Sci. Vol. 29, No. 56, pp. 511–535, 1998).pdf,” vol. 29, no. 5, pp. 511–535, 1998.

- [4] Kittel, C. (n.d.). Kittel, Charles - *Introduction to Solid State Physics* 7Th Edition Eng (692S). John Wiley & Sons.

- [5] Mody, V. V., Siwale, R., Singh, A., & Mody, H. R. (2010). *Introduction to metallic nanoparticles*. *Journal of pharmacy & bioallied sciences*, 2(4), 282–289. doi:10.4103/0975-7406.72127

- [6] Carreon, M. (2019) *Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Metálicas y Bimetálicas de Tamaño Controlado por Condensación de Gas Inerte* (Tesis de doctorado) Universidad Autónoma de Nuevo León, México.

- [7] Sharma, G., Kumar, A., Sharma, S., Naushad, M., Prakash, R., Alothman, Z. A., & Tessema, G. (2019). *Novel development of nanoparticles to bimetallic nanoparticles and their composites: A review*. *Journal of King Saud University - Science*, 31(2), 257–269. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2017.06.012>

- [8] Srinoi, P., Chen, Y., Vittur, V., Marquez, M. D., & Lee, T. R. (2018). *Applied sciences Bimetallic Nanoparticles: Enhanced Magnetic and Optical Properties for Emerging Biological Applications*. *Applied Sciences*, 8. <https://doi.org/10.3390/app8071106>
- [9] Biswas, A., Bayer, I. S., Biris, A. S., Wang, T., Dervishi, E., & Faupel, F. (2012). *Advances in top – down and bottom – up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 170(1–2), 2–27. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.11.001>
- [10] Mijatovic, D., Eijkel, J. C. T., & Berg, A. Van Den. (2005). *Technologies for nanofluidic systems: top-down vs. bottom-up – a review*. *Lab on a Chip*, (5), 492–500. <https://doi.org/10.1039/b416951d>
- [11] Iravani, S., Korbekandi, H., Mirmohammadi, S. V., & Zolfaghari, B. (2014). *Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods*. *Research in pharmaceutical sciences*, 9(6), 385–406.
- [12] Rajput, N. (2015). *Methods of Preparation of Nanoparticles – a Review* *International Journal of Advance in Engineering & Technology*, 7(4), 1806–1811.
- [13] Park, J., An, K., Hwang, Y., Park, J. E. G., Noh, H. J., Kim, J. Y., ... Hyeon, T. (2004). *Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals*. *Nature Materials*, 3(12), 891–895. <https://doi.org/10.1038/nmat1251>
- [14] He, C., Hu, Y., Yin, L., Tang, C., & Yin, C. (2010). *Effects of particle size and surface charge on cellular uptake and biodistribution of polymeric nanoparticles*. *Biomaterials*, 31(13), 3657–3666. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.01.065>

- [15] Umer, A., Naveed, S., Ramzan, N., & Rafique, M. S. (2012). Selection of a Suitable Method for the Synthesis of Copper Nanoparticles. *Nano*, 07(05), 1230005. <https://doi.org/10.1142/s1793292012300058>
- [16] Salavati-Niasari, M., & Davar, F. (2009). Synthesis of copper and copper(I) oxide nanoparticles by thermal decomposition of a new precursor. *Materials Letters*, 63(3–4), 441–443. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.11.023>
- [17] Ziashahabi, A., Ghodselahi, T., & Heidari Saani, M. (2013). Localized Surface Plasmon Resonance properties of copper nano-clusters: A theoretical study of size dependence. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74(7), 929–933. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2013.02.009>
- [18] Lee, Y., Choi, J. R., Lee, K. J., Stott, N. E., & Kim, D. (2008). Large-scale synthesis of copper nanoparticles by chemically controlled reduction for applications of inkjet-printed electronics. *Nanotechnology*, 19(41). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/41/415604>
- [19] Chan, G. H., Zhao, J., Hicks, E. M., Schatz, G. C., & Van Duyne, R. P. (2007). Plasmonic properties of copper nanoparticles fabricated by nanosphere lithography. *Nano Letters*, 7(7), 1947–1952. <https://doi.org/10.1021/nl070648a>
- [20] Jain, S., Jain, A., Kachhawah, P., & Devra, V. (2015). Synthesis and size control of copper nanoparticles and their catalytic application. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 25(12), 3995–4000. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)64048-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)64048-1)
- [21] Ruparelia, J. P., Chatterjee, A. K., Duttagupta, S. P., & Mukherji, S. (2008). Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles. *Acta Biomaterialia*, 4(3), 707–716. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2007.11.006>

- [22] Li, J., Mayer, J. W., & Colgan, E. G. (1991). Oxidation and protection in copper and copper alloy thin films. *Journal of Applied Physics*, 70(5), 2820–2827. <https://doi.org/10.1063/1.349344>
- [23] Khanna, P. K., Gaikwad, S., Adhyapak, P. V., Singh, N., & Marimuthu, R. (2007). Synthesis and characterization of copper nanoparticles. *Materials Letters*, 61(25), 4711–4714. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.03.014>
- [24] Mazhar, T., Shrivastava, V., & Tomar, R. S. (2017). Green synthesis of bimetallic nanoparticles and its applications: A review. *Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 9(2), 102–110.
- [25] Holden, M. S., Nick, K. E., Hall, M., Milligan, J. R., Chen, Q., & Perry, C. C. (2014). Synthesis and catalytic activity of pluronic stabilized silver-gold bimetallic nanoparticles. *RSC Advances*, 4(94), 52279–52288. <https://doi.org/10.1039/c4ra07581a>
- [26] Wu, D., Kusada, K., & Kitagawa, H. (2016). Recent progress in the structure control of Pd–Ru bimetallic nanomaterials. *Science and Technology of Advanced Materials*, 17(1), 583–596. <https://doi.org/10.1080/14686996.2016.1221727>
- [27] St. John, S., Atkinson, R. W., Unocic, R. R., Zawodzinski, T. A., & Papandrew, A. B. (2015). Ruthenium-alloy electrocatalysts with tunable hydrogen oxidation kinetics in alkaline electrolyte. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(24), 13481–13487. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03284>
- [28] Lou, X. W., Archer, L. A., & Yang, Z. (2008). Hollow micro-/nanostructures: Synthesis and applications. *Advanced Materials*, 20(21), 3987–4019. <https://doi.org/10.1002/adma.200800854>

- [29] Lim, B., Jiang, M., Camargo, P. H. C., Cho, E. C., Tao, J., Lu, X., ... Xia, Y. (2009). Pd-Pt bimetallic nanodendrites with high activity for oxygen reduction. *Science*, 324(5932), 1302–1305. <https://doi.org/10.1126/science.1170377>
- [30] de Gennes, P. (1992). Soft Matter (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English*, 31(7), 842–845. <https://doi.org/10.1002/anie.199208421>
- [31] Parsina, I., & Baletto, F. (2010). Tailoring the structural motif of AgCo nanoalloys: Core/shell versus janus-like. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(3), 1504–1511. <https://doi.org/10.1021/jp909773x>
- [32] Lattuada, M., & Hatton, T. A. (2011). Synthesis, properties and applications of Janus nanoparticles. *Nano Today*, 6(3), 286–308. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2011.04.008>
- [33] Walther, A., & Müller, A. H. E. (2013). Janus particles: Synthesis, self-assembly, physical properties, and applications. *Chemical Reviews*, 113(7), 5194–5261. <https://doi.org/10.1021/cr300089t>
- [34] Liu, X., Wang, D., & Li, Y. (2012). Synthesis and catalytic properties of bimetallic nanomaterials with various architectures. *Nano Today*, 7(5), 448–466. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2012.08.003>
- [35] Zhang, H., Watanabe, T., Okumura, M., Haruta, M., & Toshima, N. (2013). Crown Jewel catalyst: How neighboring atoms affect the catalytic activity of top Au atoms? *Journal of Catalysis*, 305, 7–18. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.04.012>
- [36] Sun, Y., & Xia, Y. (2002). Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. *Science*, 298(5601), 2176–2179. <https://doi.org/10.1126/science.1077229>

[37] Alayoglu, S., Nilekar, A. U., Mavrikakis, M., & Eichhorn, B. (2008). Ru-Pt core-shell nanoparticles for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen. *Nature Materials*, 7(4), 333–338. <https://doi.org/10.1038/nmat2156>

[38] Tsumura, T., Kojitani, N., Izumi, I., Iwashita, N., Toyoda, M., & Inagaki, M. (2002). Carbon coating of anatase-type TiO₂ and photoactivity. *Journal of Materials Chemistry*, 12(5), 1391–1396. <https://doi.org/10.1039/b201942f>

[39] Ruoff, R. S., Lorents, D. C., Chan, B., Malhotra, R., & Subramoney, S. (1993). Single crystal metals encapsulated in carbon nanoparticles. *Science*, 259(5093), 346–348. <https://doi.org/10.1126/science.259.5093.346>

[40] Luo, N., Li, X. J., Liu, K. X., Ye, L. M., & Chen, T. W. (2013). Preparation of carbon-coated copper nanoparticles by detonation decomposition of copper ion doped sol-gel explosive precursors. *Journal of Nanoparticle Research*, 15(5). <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1614-5>

[41] Kong, L., Lu, X., Bian, X., Zhang, W., & Wang, C. (2011). Constructing carbon-coated Fe₃O₄ microspheres as antiacid and magnetic support for palladium nanoparticles for catalytic applications. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 3(1), 35–42. <https://doi.org/10.1021/am101077a>

[42] Zhang, S., Niu, H., Hu, Z., Cai, Y., & Shi, Y. (2010). Preparation of carbon coated Fe₃O₄ nanoparticles and their application for solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples. *Journal of Chromatography A*, 1217(29), 4757–4764. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.05.035>

- [43] Jiao, J., Seraphin, S., Wang, X., & Withers, J. C. (1996). Preparation and properties of ferromagnetic carbon-coated Fe, Co, and Ni nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 80(1), 103–108. <https://doi.org/10.1063/1.362765>
- [44] Wang, S. F., Xie, F., & Hu, R. F. (2007). Carbon-coated nickel magnetic nanoparticles modified electrodes as a sensor for determination of acetaminophen. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 123(1), 495–500. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.09.031>
- [45] El-Gendy, A. A., Ibrahim, E. M. M., Khavrus, V. O., Krupskaya, Y., Hampel, S., Leonhardt, A., Klingler, R. (2009). The synthesis of carbon coated Fe, Co and Ni nanoparticles and an examination of their magnetic properties. *Carbon*, 47(12), 2821–2828. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.06.025>
- [46] Bresser, D., Paillard, E., Kloepsch, R., Krueger, S., Fiedler, M., Schmitz, R., Passerini, S. (2013). Carbon coated ZnFe₂O₄ nanoparticles for advanced lithium-ion anodes. *Advanced Energy Materials*, 3(4), 513–523. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200735>
- [47] Hao, C., Xiao, F., & Cui, Z. (2008). Preparation and structure of carbon encapsulated copper nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 10(1), 47–51. <https://doi.org/10.1007/s11051-007-9218-6>
- [48] Wang, S., Huang, X., He, Y., Huang, H., Wu, Y., Hou, L., ... Huang, B. (2012). Synthesis, growth mechanism and thermal stability of copper nanoparticles encapsulated by multi-layer graphene. *Carbon*, 50(6), 2119–2125. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.12.063>
- [49] Luechinger, N. A., Athanassiou, E. K., & Stark, W. J. (2008). Graphene-stabilized copper nanoparticles as an air-stable substitute for silver and gold in low-cost ink-jet printable electronics. *Nanotechnology*, 19(44). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/44/445201>

[50] Athanassiou, E. K., Grass, R. N., & Stark, W. J. (2006). Large-scale production of carbon-coated copper nanoparticles for sensor applications. *Nanotechnology*, 17(6), 1668–1673. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/6/022>

[51] Li, Jing, & Liu, C. Y. (2009). Carbon-coated copper nanoparticles: Synthesis, characterization and optical properties. *New Journal of Chemistry*, 33(7), 1474–1477. <https://doi.org/10.1039/b906796e>

[52] Wu, H. X., Cao, W. M., Li, Y., Liu, G., Wen, Y., Yang, H. F., & Yang, S. P. (2010). In situ growth of copper nanoparticles on multiwalled carbon nanotubes and their application as non-enzymatic glucose sensor materials. *Electrochimica Acta*, 55(11), 3734–3740. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.02.017>

[53] Hai, N. H., Lemoine, R., Remboldt, S., Strand, M., Shield, J. E., Schmitter, D., Leslie-Pelecky, D. L. (2005). Iron and Cobalt-based magnetic fluids produced by inert gas condensation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 293(1), 75–79. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.01.046>

[54] Hahn, H. (1997). Gas phase synthesis of nanocrystalline materials. *Nanostructured Materials*, 9(1–8), 3–12. [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(97\)00013-5](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(97)00013-5)

[55] Granqvist, C. G., & Buhrman, R. A. (1976). Ultrafine metal particles. *Journal of Applied Physics*, 47(5), 2200–2219. <https://doi.org/10.1063/1.322870>

[56] Konrad, H., Haubold, T., Birringer, R., & Gleiter, H. (1996). Nanostructured Cu-Bi alloys prepared by co-evaporation in a continuous gas flow. *Nanostructured Materials*, 7(6), 605–610. [https://doi.org/10.1016/0965-9773\(96\)00038-4](https://doi.org/10.1016/0965-9773(96)00038-4)

[57] Hahn, H., & Averback, R. S. (1990). The production of nanocrystalline powders by magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, 67(2), 1113–1115. <https://doi.org/10.1063/1.34579>

[58] User Manual TV 1001 Navigator, Agilent Technologies, Inc.

[59] User Manual TV 301 Navigator, Agilent Technologies, Inc.

[60] Goldby, I. M., Von Issendorff, B., Kuipers, L., & Palmer, R. E. (1997). Gas condensation source for production and deposition of size-selected metal clusters. *Review of Scientific Instruments*, 68(9), 3327–3334. <https://doi.org/10.1063/1.1148292>

[61] Operations Manual NanoSys500, Mantis deposition Ltd.

[62] Kelly, P. J., & Arnell, R. D. (2000). Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications. *Vacuum*, 56(3), 159–172. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(99\)00189-X](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00189-X)

[63] Swann, S. (2000). Magnetron sputtering source. *Metal Finishing*, 98(12), 76. [https://doi.org/10.1016/s0026-0576\(01\)80079-9](https://doi.org/10.1016/s0026-0576(01)80079-9)

[64] Solís Pomar, F. J. (2012). Síntesis de nanoestructuras en 1D de AnO para su uso en aplicaciones de energía y ambientales.

[65] Gracia-Pinilla, M., Martínez, E., Vidaurri, G. S., & Pérez-Tijerina, E. (2010). Deposition of Size-Selected Cu Nanoparticles by Inert Gas Condensation. *Nanoscale Research*

[66] Dawson, P. H., & York, A. (1976). Quadrupole mass spectrometry and its application *Letters*, 5(1), 180–188. <https://doi.org/10.1007/s11671-009-9462-z>

[67] Meiwes-Broer, K.-H. (2000). *Metal Clusters at Surfaces*. Springer Series in Optical Sciences (Vol. 151). <https://doi.org/10.1007/978-3-642-57169-5>

- [68] Tang, C. Y., & Yang, Z. (2017). Transmission Electron Microscopy (TEM). In Membrane Characterization (pp. 145–159). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00008-5>
- [69] Oh, G. H., Hwang, H. J., & Kim, H. S. (2017). Effect of copper oxide shell thickness on flash light sintering of copper nanoparticle ink. *RSC Advances*, 7(29), 17724–17731. <https://doi.org/10.1039/c7ra01429e>
- [70] Zhang, X., Sun, S., Lv, J., Tang, L., Kong, C., Song, X., & Yang, Z. (2014). Nanoparticle-aggregated CuO nanoellipsoids for high-performance non-enzymatic glucose detection. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(26), 10073–10080. <https://doi.org/10.1039/c4ta01005a>
- [71] Shao, P., Deng, S., Chen, J., & Xu, N. (2011). Large-scale fabrication of ordered arrays of microcontainers and the restraint effect on growth of CuO nanowires. *Nanoscale Research Letters*, 6(1), 86. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-86>
- [72] Park, J., An, K., Hwang, Y., Park, J. E. G., Noh, H. J., Kim, J. Y., ... Hyeon, T. (2004). Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. *Nature Materials*, 3(12), 891–895. <https://doi.org/10.1038/nmat1251>
- [73] Svintsitskiy, D. A., Kardash, T. Y., Stonkus, O. A., Slavinskaya, E. M., Stadnichenko, A. I., Koscheev, S. V., ... Boronin, A. I. (2013). In situ XRD, XPS, TEM, and TPR study of highly active in co oxidation CuO nanopowders. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(28), 14588–14599. <https://doi.org/10.1021/jp403339r>
- [74] Hu, L., Huang, Y., Zhang, F., & Chen, Q. (2013). CuO/Cu₂O composite hollow polyhedrons fabricated from metal-organic framework templates for lithium-ion battery anodes with a long cycling life. *Nanoscale*, 5(10), 4186–4190. <https://doi.org/10.1039/c3nr00623a>

[75] Yu, Q., Huang, H., Chen, R., Wang, P., Yang, H., Gao, M., ... Ye, Z. (2012). Synthesis of CuO nanowalnuts and nanoribbons from aqueous solution and their catalytic and electrochemical properties. *Nanoscale*, 4(8), 2613–2620. <https://doi.org/10.1039/c2nr30135k>

[76] Agostino, G., Caruso, T., Chiarello, G., Cupolillo, A., Pacilè, D., Filosa, R., ... Milani, P. (2003). Thermal annealing and hydrogen exposure effects on cluster-assembled nanostructured carbon films embedded with transition metal nanoparticles. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 68(12). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.035413>

[77] Papaioannou, N., Marinovic, A., Yoshizawa, N., Goode, A. E., Fay, M., Khlobystov, A., ... Sapelkin, A. (2018). Structure and solvents effects on the optical properties of sugar-derived carbon nanodots. *Scientific Reports*, 8(1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-25012-8>

[78] Kozak, D. S., Sergiienko, R. A., Shibata, E., Iizuka, A., & Nakamura, T. (2016). Non-electrolytic synthesis of copper oxide/carbon nanocomposite by surface plasma in super-dehydrated ethanol. *Scientific Reports*, 6(February), 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep21178>

[79] Zhang, Xuefeng, Yan, Q., Li, J., Chu, I. W., Toghiani, H., Cai, Z., & Zhang, J. (2018). Carbon-based nanomaterials from biopolymer lignin via catalytic thermal treatment at 700 to 1000 ° C. *Polymers*, 10(2). <https://doi.org/10.3390/polym10020183>

[80] Escobar, M., Moreno, M. S., Candal, R. J., Marchi, M. C., Caso, A., Polosecki, P. I., Goyanes, S. (2007). Synthesis of carbon nanotubes by CVD: Effect of acetylene pressure on nanotubes characteristics. *Applied Surface Science*, 254(1 SPEC. ISS.), 251–256. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.07.044>

[82] Wang, S., Huang, X., He, Y., Huang, H., Wu, Y., Hou, L., ... Huang, B. (2012). Synthesis, growth mechanism and thermal stability of copper nanoparticles encapsulated by multi-layer graphene. *Carbon*, 50(6), 2119–2125.

[83] Lastovina, T. A., Budnyk, A. P., Khaishbashev, G. A., Kudryavstev, E. A., & Soldatov, A. V. (2016). Copper-based nanoparticles prepared from copper (II) acetate bipyridine complex, 81(7), 7751-762. <https://doi.org/10.2298/JSC151211036L>

[84] Sawant, S. S., Bhagwat, A. D., & Mahajan, C. M. (2016). Novel facile technique for synthesis of stable cuprous oxide (Cu₂O) nanoparticles – An ageing effect. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 8(1), 1-4. [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(1\).01036](https://doi.org/10.21272/jnep.8(1).01036)