

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



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS**

**POR  
M.C. MIGUEL ÁNGEL GRACIA PINILLA**

**TESIS  
EN OPCIÓN AL GRADO DE  
DOCTOR EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL**

**CD. UNIVERSITARIA**

**MAYO DE 2008**

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



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS**

**POR  
M.C. MIGUEL ÁNGEL GRACIA PINILLA**

**TESIS  
EN OPCIÓN AL GRADO DE  
DOCTOR EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL**

**CD. UNIVERSITARIA**

**MAYO DE 2008**

## INDICE

1. INTRODUCCION.....	1
1.1. Técnicas de preparación de materiales nanoestructurados.....	1
2. Estado del arte.....	4
2.1. Clusters.....	4
2.1.1 Tipos de Cluster.....	5
2.2 Tecnología de clusters y nanopartículas.....	8
2.2.1 Generación de clusters y nanopartículas.....	8
2.2.2 Analizadores de masa.....	10
2.3 Físico Química de Superficies sólidas.....	12
2.3.1 Energía superficial.....	13
3. Materiales y Métodos.....	16
3.1 Materiales a Estudiar.....	16
Objetivos.....	18
3.2 Fuente de nanopartículas.....	19
3.3 Técnica de Sputtering.....	22
3.4 Técnicas de Caracterización.....	23
3.4.1 Microscopía de Fuerza Atómica.....	24
3.4.2 Espectroscopia de Absorción de UV-Visible.....	26
3.4.3 Espectroscopia Foelectrónica de Rayos x y Espectroscopia de Barrido Auger.....	27
3.4.4. Microscopía Electrónica de Transmisión.....	30
4. FORMACION DE NANOPARTICULAS.....	32
4.1 Crecimiento de nanopartículas en gases y plasmas.....	33
4.1.1 Cinética de la formación de clusters desde átomos.....	34
4.2.2 Mecanismos de crecimiento de nanopartículas en gases.....	37
4.2 Aterrizado de cluster en superficies.....	39
4.3 Auto-ensambles de nanopartículas.....	44
5. RESULTADOS Y DISCUSION.....	47
5.1 Estudio de espectroscopia de masas.....	47
5.1.1. Efecto de las variables en el tamaño de las nanopartículas de Ag.....	47
5.1.2 Efecto de las variables en el tamaño de las nanopartículas de AuPd.....	52
5.2 Microscopía de Fuerza Atómica.....	63
5.2.1 Caso de nanopartículas de Ag.....	64
5.2.2. Caso de nanopartículas de AuPd.....	68
5.3 Espectroscopia de absorción de UV-Visible.....	72
5.4 Análisis de composición elemental y estado electrónico mediante espectroscopia de fotoelectrones y espectroscopia de barrido Auger.....	73
5.4.1. Nanopartículas de Ag.....	73
5.4.2. Nanopartículas de AuPd.....	75

5.5	Análisis estructural mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.....	76
5.5.1	<i>Caso de nanopartículas de Ag</i> .....	76
5.5.2	<i>Caso de nanopartículas de AuPd</i> .....	82
5.6	Análisis estructural mediante microscopía electrónica de barrido transmisión (METB).....	82
5.6.1	<i>Nanopartículas de Ag</i> .....	82
5.5.2	<i>Nanopartículas de AuPd</i> .....	85
5.7	Evaluación de la respuesta del espectrómetro de masas y comparación entre mediciones de microscopía electrónica de barrido transmisión (METB) Y espectroscopia de masas (EM).....	87
5.8	Reconstrucción y análisis de imágenes de fase reconstruidas de Microscopía Electrónica de Transmisión.....	91
5.7.1	<i>Nanopartícula de Ag de 5nm</i> .....	91
5.7.2	<i>Nanopartícula de AuPd de 5 nm</i> .....	95
6.	CONCLUSIONES .....	98
7.	BIBLIOGRAFIA .....	99

## 1. INTRODUCCION

En los últimas décadas, una naciente y floreciente revolución científica y tecnológica a abarcado al mundo, la revolución de la nanotecnología; esta revolución abarca múltiples aplicaciones y permite mejorar y multiplicar, el uso de materiales ya consolidados y nuevos materiales en aplicaciones tradicionales, en la industria del petróleo, química, minera, electrónica, y en el caso de nuevos materiales en aplicaciones no tradicionales como lo pueden ser la biomedicina, bioquímica, y aeroespaciales.

Como toda revolución, al inicio de esta se requiere de una introducción a la tecnología, seguida por una adopción, y finalmente un crecimiento y finalización. Un estudio realizado por Norman Poire y Merrill Lynch[1], nos muestra que esta revolución creará una nueva era económica y por lo tanto nuevos trabajos y mejor calidad de vida, en el caso de la revolución de la nanotecnología, los autores proponen que la introducción de la tecnología inicia de 1997 al 2025, la adopción se daría del 2025 al 2081 y por último la finalización de esta a finales del siglo XXI. Vale la pena destacar que la revolución de la nanotecnología viene a reforzar la revolución de la computadora y juntas hacen parte de la revolución de la información, o llamado cuarto poder por Alvin Toffler[2], en el cual, se menciona la convergencia de la era de la tecnología informática con la revolución biológica en genética.

El camino de la nanotecnología inició, desde que el hombre estudió a profundidad el comportamiento fisicoquímico de la materia. Así fue como Michael Faraday en 1857[3], en su afán por el estudio de las propiedades ópticas de los metales, presentó un trabajo sistemático de la interacción de la luz con soluciones coloidales de partículas pequeñas de oro, sin embargo, en el curso de sus investigaciones el nunca encontró un efecto relacionado con la reducción de la dimensionalidad.

No fue sino hasta mediados del siglo pasado, cuando Richard Feynman, en su charla invitada en la reunión anual de la APS, realizada en el Instituto Tecnológico de California (en inglés California Institute of Technology-Caltech), California en 1959[4], resumida en el título "There plenty of room at the bottom" en español "Hay mucho espacio allá abajo" dejó abiertas preguntas a la comunidad científica, como: la recopilación de información a menores escalas, el mejoramiento de microscopios electrónicos, los maravillosos sistemas biológicos, la miniaturización de la computadora, la miniaturización por evaporación, re-arreglos de átomos, entre otros. [Vale la pena resaltar de las anteriores inquietudes, como Feynman menciona en específico "la miniaturización por evaporación", en la cual, el desglosa y explica de manera cualitativa el principio de varias técnicas físicas que posteriormente surgieron en la preparación de materiales con tamaño del orden de nanómetros.](#)

### 1.1 Técnicas de preparación de materiales nanoestructurados

Dada la gran cantidad de campos que presentan la ciencia y tecnología de nanoestructuras es conveniente tener una organización de estos. El consejo de ciencia y tecnología y el grupo de trabajo Inter-agencias en nanociencia, ingeniería y tecnología de los Estados Unidos de Norteamérica, realizaron un informe titulado "Ciencia y tecnología de

Nanoestructuras, una mirada mundial” en inglés “Nanotechnology Science and Technology A Worldwide Study”[5]. En este informe se menciona la importancia de tener métodos de síntesis, en donde se cuente con un óptimo control de las propiedades de los materiales en dimensiones de nanómetros, lo que permitiría explorar nuevas propiedades en los materiales y nuevos dispositivos. También se propuso un esquema de pirámide, en donde su vértice están ubicados los átomos, y luego esta el proceso de síntesis, en la cual se tienen dos caminos: nanopartículas y capas (películas delgadas), luego está el ensamble de las anteriores que genera las nanoestructuras y de ahí, el camino sigue a los diversos materiales con múltiples propiedades. En la figura 1, se muestra un esquema de la pirámide propuesta [5].

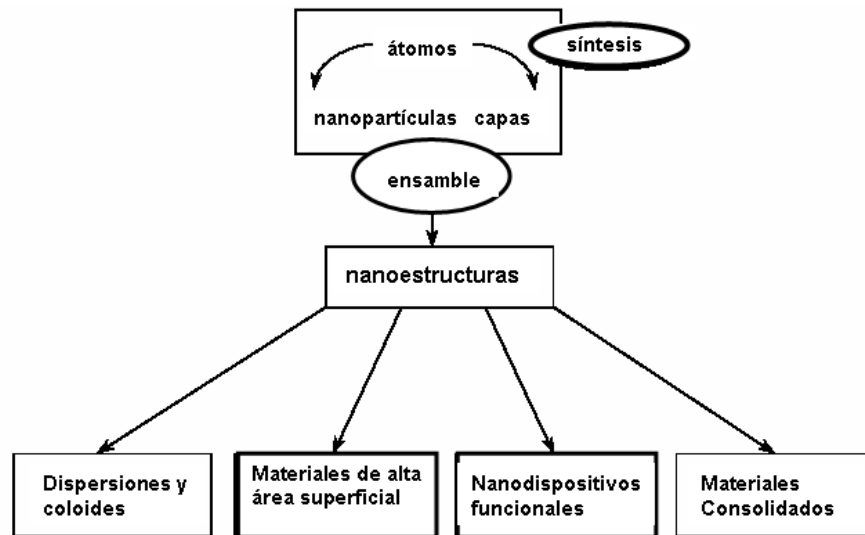


Figura 1.1. Organización de la ciencia y tecnología en nanoestructuras[5].

Durante los años 50's, en plena revolución de la computadora, se desarrollaron varias técnicas en la preparación de materiales, en donde, los semiconductores fueron artífices de esta revolución.

Las técnicas de preparación de materiales las podemos distinguir principalmente, entre dos clases primordialmente, las técnicas químicas y las técnicas físicas. Dentro de las técnicas químicas podemos mencionar entre otras: a) vía húmeda tales como (sol gel, precipitación en baño químico, impregnación, mezclas coloidales), y b) vía seca tales como (depósito en vapor químico, depósito de vapores metal-orgánicos, rocío pirolítico). Por las técnicas físicas tenemos entre otros: a) procesos de evaporación tal como (depósito de vapores físicos, microondas, flama, depósito de capas atómicas), b) procesos de erosión tales como: erosión iónica, depósito por láser pulsado, erosión iónica asistida por un haz iones) y c) procesos mecánicos tales como: (molino de esferas, reacciones de estado sólido, entre otras).

En el caso específico de la obtención de nanopartículas, como mencionamos anteriormente los métodos químicos surgieron como los primeros en obtener un control en las propiedades de las nanopartículas, recordemos que el trabajo de M. Faraday desarrollado en 1857, fue basado en soluciones coloidales de oro.

Durante el auge del estudio de nanopartículas, los métodos químicos fueron los que sobresalieron respecto a los métodos físicos, pues presentan una serie de ventajas dentro de las cuales podemos enumerar, bajo costo, alta reproducibilidad, estabilidad, alta dispersabilidad y control de la superficie. Como principales desventajas podemos mencionar: bajo control en la fase cristalográfica, poco control de la composición, y control de la pureza. En cuanto a los métodos físicos, como ventajas podemos mencionar: un óptimo control de la pureza, control en la distribución y en el tamaño de partícula, control en la composición, alta reproducibilidad, control de la superficie. Como principales desventajas: su alto costo, y la imposibilidad de trabajar con materiales orgánicos principalmente.

En la obtención de nanopartículas, los métodos químicos, han sido los más usados, sin embargo, se requerían de técnicas que permitieran la evaluación de materiales sin necesidad de hacer tratamientos posteriores a la síntesis, es decir se requerían de técnicas que permitieran ser más fiables, más fáciles y más rápidas en la preparación y caracterización de materiales. Fue así como surgió a finales de los 40's la técnica de evaporación en gas inerte (del inglés inert gas evaporation). Esta técnica tuvo como pioneros a Pfund [6,7] y Harris[8,9], quienes hicieron estudios preliminares con metales y luego con aleaciones, tiempo después se masificó el uso de esta técnica. Sin embargo las limitaciones de análisis imposibilitaban una correcta caracterización de los materiales preparados, pues se requería de la técnica de microscopía electrónica, técnica que en ese entonces apenas iniciaba su desarrollo.

En específico unos de los pioneros en la obtención de nanopartículas fue Kimono [10], en este trabajo, se hizo un estudio de microscopía electrónica de nanopartículas metálicas preparadas por evaporación en gas de Argon a baja presión (1 a 30 torr). Los metales analizados fueron (Mg, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Sn, Au, Pd y Bi). Este trabajo fue introductorio a la preparación de nanopartículas por técnicas físicas y podríamos clasificarlo como el primer trabajo en el que se introduce la técnica de condensación en gas inerte (CGI) (en inglés: Inert Gas Condensation o Inert Gas Aggregation). Este estudio mostró que las nanopartículas obtenidas por esta técnica presentaban una alta cristalinidad, con tamaños desde 10nm hasta centenas de nanómetros, observadas a partir de la caracterización por difracción de electrones de área selecta. Vale la pena notar, que dado que se trabajó a bajas presiones (1 a 30 torr), se observó la formación de estructura tipo coraza-núcleo del inglés (core-shell), esto último, debido a la formación de unas capas de óxido sobre la superficie de las nanopartículas.

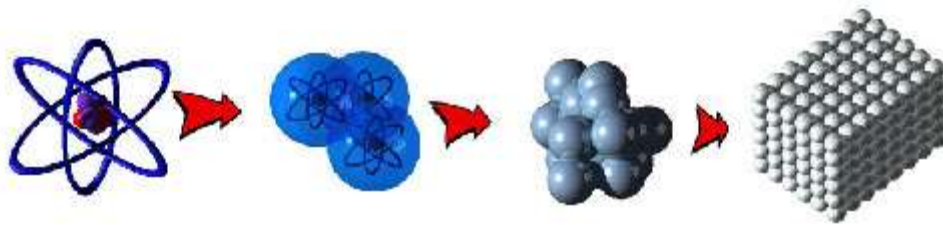
Sin embargo no fue sino hasta mediados de los 70's, en 1976, ya con un avance significativo de la microscopía electrónica, que se logró un estudio detallado de nanopartículas obtenidas por CGI. Granqvist y Buhrman [11], presentaron un estudio detallado de la obtención de nanopartículas con un control en el tamaño, siendo este trabajo el primero en reportar una buena distribución con baja dispersión de tamaños. En este caso se trabajaron los siguientes metales (Mg, Al, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga y Sn), de este trabajo también vale la pena resaltar el análisis detallado del crecimiento y nucleación de las nanopartículas en términos de las condiciones de preparación.

## 2 Estado del arte.

### 2.1 Clusters

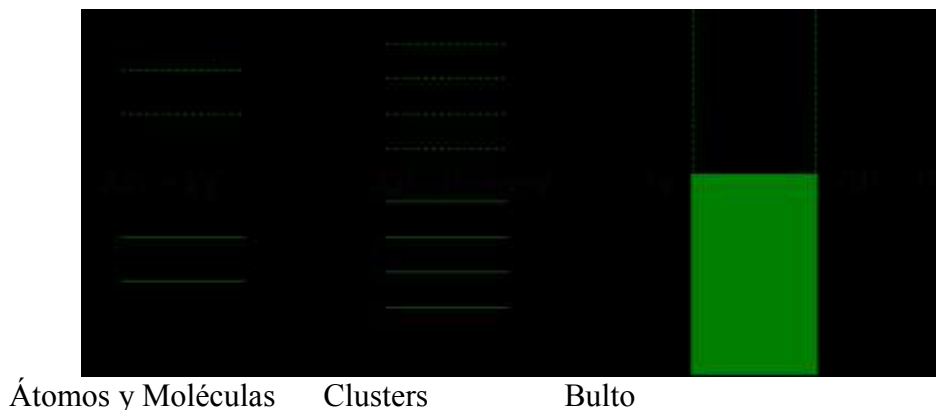
Un cluster se puede definir como agregados de átomos o moléculas, que generalmente se encuentran en un régimen donde sus propiedades no se comportan como el material en bulto y éstas no son escalables con el aumento del número de componentes (átomos o moléculas). Debido al pequeño número de átomos en la superficie del cluster, la capa exterior de átomos de los clusters es muy importante, pues sus propiedades dependen en mayor porcentaje de esta última capa. Estos átomos ubicados en la superficie del cluster presentan un número reducido de vecinos (bajo número de coordinación) y por lo tanto, pequeños cambios en el tamaño de los clusters, dan como resultado, un cambio en sus propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas. De igual forma, modifican su reactividad química y actividad catalítica.

La figura 2.1 muestra un esquema del paso de un átomo, a un cluster pequeño, a una nanopartícula y de esta, al material en bulto [12].



*Figura 2.1 Esquema del paso de átomos clusters, nanopartículas y a bulto [12].*

Un interés especial hay por los pequeños clusters de unos cuantos átomos (menos de 40 átomos), en donde la estructura electrónica de éstas partículas es discreta (estados cuantizados), comparada con la quasi-continua (estados quasi-continuos) que se presenta para el material en bulto. En la figura 2.2[13], se muestra la evolución de la estructura de bandas para cada estado de agregación



*Figura 2.2 Evolución de las estructuras de bandas para diferentes configuraciones [13].*



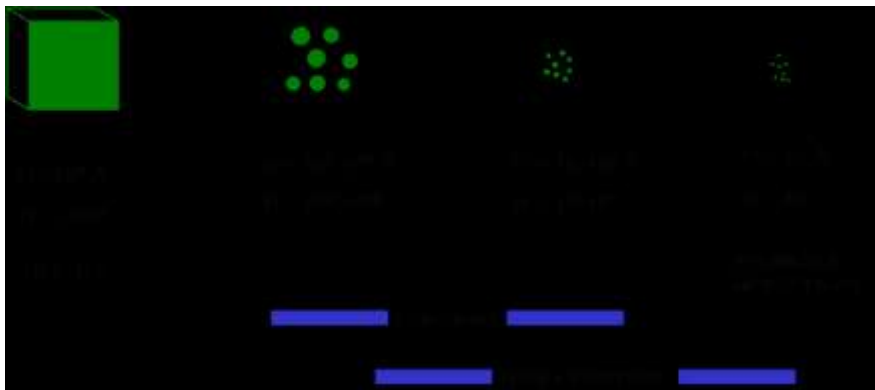
En la investigación de cluster y nanopartículas [14], se destacan las siguientes temáticas:

- Evolución de las propiedades en función del tamaño.
  - Efectos del tamaño y la carga en propiedades físicas.
  - Efectos de una solvatación parcial en su estructura y reactividad.
  - Efectos del cambio de la carga en distribución de estados electrónicos.
  - Efecto del tamaño en las propiedades catalíticas.
  - Nuevos catalizadores.
  - Dependencia de la reactividad con el tamaño
- Entendimiento de las propiedades del material en bulto.
- Creación de nuevos materiales

Y obviamente la interrelación entre teoría y experimento. Como ya he mencionado anteriormente, la búsqueda por efectos del tamaño relacionados con el confinamiento electrónico (quantum size effect), ha sido quizás, el principal motivo de la investigación en cluster metálicos. Durante los años 70's, detono el estudio de nanopartículas, Kreibig y Zacharias [15], fueron los primeros en presentar un análisis sistemático de las propiedades ópticas en función del tamaño de la nanopartículas.

### 2.1.1. tipos de clusters

Los clusters se pueden llegar a clasificar en cluster pequeños, medianos y grandes, en dependencia del número de átomos o moléculas que lo conforman.



*Figura 2.3. Evolución desde átomos y moléculas al material en bulto [13].*

Vale la pena mencionar, como cambian las propiedades de los clusters (temperatura de fundido, energía de cohesión, afinidad electrónica, energía de ionización, entre otras) en función de su tamaño, en el caso de clusters con tamaños grandes, las propiedades presentan una tenue transición con el tamaño del cluster, a diferencia de los tamaños medianos y pequeños, en donde sus propiedades muestran una fuerte transición con el tamaño del cluster y difieren formidablemente del material en bulto. En la tabla 1, se muestra una tabla de clasificación de nanopartículas de acuerdo a su tamaño.

Tamaño del Cluster	N	Diametro (nm)
Pequeño	$\cdot 10^2$	$\cdot 1.9$
Mediano	$10^2; 10^4$	1.9 - 8.6
Grande	$> 10^4$	8.6

Tabla 1. Esquema de diferentes tipos de clusters[13].

Los clusters se pueden clasificar de diferentes formas. Si tomamos en cuenta la naturaleza de los átomos o moléculas que los conforman, podemos agruparlos de la siguiente manera: clusters metálicos, cluster semiconductores, clusters de gases raros, clusters iónicos, y clusters moleculares[13]. En la tabla 2, se observa una comparación entre diferentes tipos de cluster y algunas de sus propiedades[16]:

Tipo de Cluster	Ejemplo	Tipo de enlace	Energía promedio de enlace
Van der Waals	Gases Raros (N <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , (CO <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , (SF <sub>6</sub> ) <sub>n</sub>	Dispersivo, mas débil electroestático	Menor a 0.3 eV
Moleculares	Orgánicos (I <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	Dispersivo, mas electroestático (Valencia débil)	0.3 a 1eV
De puente de hidrógeno	(HF) <sub>n</sub> , (H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub>	Enlace de H. Transferencia de carga electrostática	0.3 a 0.5eV
Iónicos	(NaCl) <sub>n</sub> , (CaF <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	Enlaces iónicos Interacciones carga	2 a 4eV
Valencia	C <sub>n</sub> , S <sub>8</sub> , As <sub>4</sub>	Enlace químico convencional	1 a 4eV
Metálicos	(Na) <sub>n</sub> , (Al) <sub>n</sub> (Cu) <sub>n</sub>	Enlace metálico convencional	0.5 a 3eV

Tabla 2. Clasificación de cluster de acuerdo a su tipo de enlace [17].

#### Clusters metálicos

Pueden estar divididos en: a) Metales del bloque-s (metales alcalinos y tierras alcalinas) donde el enlace entre átomos es metálico (deslocalizado y no direccional), envolviendo los orbitales de valencia-s. b) Metales sp (por ejemplo Al, Zn), donde el enlace presenta un carácter covalente y c) Metales de transición, donde el enlace presenta un mayor carácter covalente y de alta direccionalidad, con participación de los orbitales de valencia-d.

#### Cluster semiconductores

En el caso de los clusters semiconductores, su enlace es covalente, direccionado y fuerte, se pueden dividir en: a) compuestos por elementos (por ejemplo, C, Si y Ge), que son semiconductores de estado sólido y b) compuestos semiconductores (hetero-atómicos) que presentan enlace covalente polar (por ejemplo  $\text{Ga}_x\text{As}_y$ ).

#### Clusters de gases raros

Los clusters de gases raros (He, Ne, Xe, entre otros) y otro átomos de capa cerrada (clusters pequeños de Hg), presentan como característica enlaces del tipo Van Der Walls que son muy débiles. Estos clusters son formados a bajas temperaturas, la atracción interatómica se incrementa al aumentar la masa atómica (He --- Rn)

#### Cluster Iónicos

Algunos cluster pueden presentar enlaces fuertes, tal es el caso para los cluster iónicos, en donde su enlace se debe a fuertes fuerzas de atracción entre iones cargados opuestamente. Por ejemplo, cluster hetero-atómicos compuestos por átomos con grandes diferencias de electronegatividad, el enlace en este caso es predominantemente iónico (electroestático), un par de ejemplos de estos clusters pueden ser: haluros de metal-alcalinos como  $[\text{Na}_x\text{Cl}_y]^{(x-y)+}$  y óxidos de magnesio  $[\text{Mg}_x\text{O}_y]^{2(x-y)+}$ .

#### Clusters Moleculares

Estos son básicamente clusters de moléculas, en cuanto a su enlace incluye diversos tipos: Van Der Walls, interacciones dipolo-dipolo, interacciones multipolares de alto orden, y puentes de hidrógeno. Se pueden clasificar según su tipo de enlace, pero podemos distinguir dos grupos principalmente; aquellos donde están unidos por puentes de hidrógeno y fuerzas de Van Der Walls, como por ejemplo  $[(\text{C}_6\text{H}_6)_n, (\text{HF})_n (\text{H}_2\text{O})_n]$  y cluster inorgánicos y organo-metálicos, desarrollados a partir de mediados del siglo XX. Generalmente son termodinámica y cinéticamente estables. Pueden existir en estado sólido, líquido y gaseoso, algunos ejemplos  $[(\text{P}_4), (\text{B}^{12}\text{H}^{12})^{2-}, \text{Os}_6(\text{CO})_{18}]$ . Los clusters enlazados por puentes de hidrógeno se sostienen con mayor estabilidad que los clusters enlazados por fuerzas de van der walls pero con menor estabilidad que los clusters típicos covalente, metálicos y iónicos.

Esta clasificación es válida y generalmente puede considerarse como un parámetro a la hora de estudiar cluster y nanopartículas. En el caso de los cluster y nanopartículas metálicas, hay ciertas excepciones a esta clasificación, tal es el caso del Hg, en donde cluster con menos de 13 átomos presentan un enlace con características del tipo Van Der Walls. Cluster con tamaños entre 13 y 30 átomos, presentan enlaces con características del tipo covalente y finalmente, para nanopartículas con mas de 70 átomos, su enlace es del tipo metálico [ 17].

## 2.2 Tecnología de clusters y nanopartículas

### 2.2.1. Generación de clusters y nanopartículas.

El desarrollo de equipos capaces de generar un haz de clusters metálicos, en un rango de tamaño de átomos a miles de átomos fue reportado a inicios de los 80's. Trabajos como lo de Sattler [18], y Smalley [19], introdujeron una tecnología que presentó un rápido crecimiento y desarrollo, que llevo a la obtención de haces con mayor intensidad y a nuevas capacidades como las de trabajar en ultra alto vacío, producción de clusters bi-metálicos y nuevas técnicas de selección de tamaño, etc [20].

La base primordial de muchas fuentes de nanopartículas se basa en poder generar una región con vapor atómico supersaturado del material a estudiar con un sistema de monitoreo in-situ del tamaño de las nanopartículas generadas y posterior filtro. El primero en introducir gases inertes en la región de condensación fue Sattler [18]. La figura 2.4 muestra el sistema de preparación de nanopartículas desarrollado por Sattler, conocido como la fuente Sattler, la cual fue el prototipo de muchos desarrollos posteriores que usaban el principio de condensación en gas inerte (CGI). Durante el desarrollo de esta fuente de nanopartículas, se involucraba una serie de problemas como: a) la formación de los cluster metálicos, b) la detección individual y c) separación del haz de clusters en tamaños uniformes de cluster [18]. Su funcionamiento en líneas generales es: Calentando el reservorio se genera el vapor metálico supersaturado, que pasa a través de las aperturas en una celda enfriada con nitrógeno liquido en presencia de gas de He a una presión de 20mbar. El vapor del metal se condensa a través de un par de aperturas hacia la región de vacío donde se forma el haz de cluster. Una vez que se tiene el haz de clusters se determina su espectro de masas a partir de un espectrómetro de tiempo de vuelo (en inglés time-of-flight spectrometer (TOF)) y el flujo del haz de clusters se mide a través de un monitor de espesores.

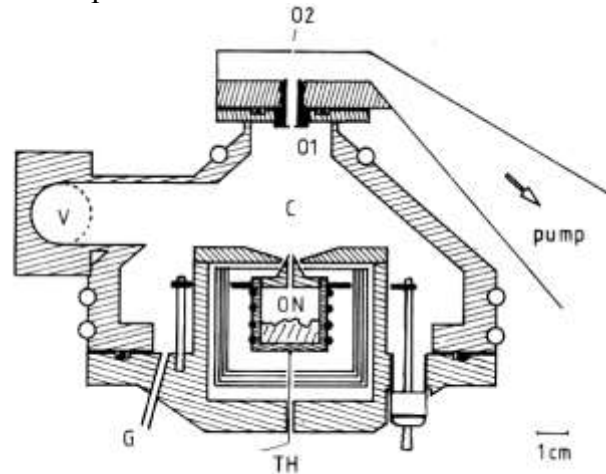


Figura 2.4. Fuente de clusters metálicos, a) ON: reservorio de metal a evaporar, b) C: región de condensación, c)  $O_1$  y  $O_2$ : Aperturas o colimadores del haz de clusters, d) V: válvula que conecta con el sistema de vacío. e) G: entrada de gases inertes y f) TH: termopar par medir la temperatura del reservorio. [18].

Dentro de las fuentes de nanopartículas, existe una gran variedad, entre las cuales podemos destacar:

1. Fuente supersónica de semillas inyectadas (seeded supersonic nozzle source)

Este tipo de fuentes fue diseñada para obtener nanopartículas de metales alcalinos. Una de sus ventajas es el alto flujo de clusters  $\approx 10^{18}$  átomos/segundo, haciendo de ésta fuente la más eficiente en la obtención de nanopartículas. La principal desventaja de este tipo de fuentes, es que la cámara de que contiene al crisol es grande y la máxima temperatura es aproximadamente 1600K, y por lo tanto esta fuente se usa principalmente para el estudio de materiales con alta presión de vapor, también vale mencionar, que dado su alto flujo de consumo del metal, se han desarrollado sistemas de rellenado in situ[21].

2. Fuente de Agregación en Gas Inerte.

Este tipo de fuentes es de las de mayor uso y de las más flexibles en cuanto a modificaciones en su configuración. La fuente de nanopartículas puede ser desde un sistema de evaporación tipo: crisol[18], erosión iónica corriente directa[22], erosión iónica de radio frecuencia[23], o mezcla de ellas[24]. Éstas últimas son las de mayor uso, ya que el haz de nanopartículas generado está ionizado, facilitando el posterior análisis del haz de nanopartículas.

Las fuentes de agregación en gas inerte se usan en la obtención de todo tipos de metales, y consiste fundamentalmente en generar un vapor supersaturado del metal en un flujo de gas inerte (generalmente Ar y He). Dada la baja temperatura del gas inerte, la generación de clusters obedece a un mecanismo de formación de dímeros y trímeros, y posteriormente a la competencia de mecanismos entre colisión, agregación y coalescencia.

3. Fuente de evaporización mediante un láser pulsado.

Fue desarrollada inicialmente por Smalley[25], (figura 2.5), se basa fundamentalmente en enfocar el haz de un láser pulsado de alta intensidad en el material a evaporar, una pequeña cantidad de este material se vaporiza en un flujo de gas inerte que condensa y genera los clusters; en ese momento se da una expansión al vacío. Debido a la versatilidad y simplicidad de la técnica con este tipo de fuentes se pueden preparar diversos tipos de materiales, además de que se logran producirse haces de nanopartículas neutras e ionizadas con una alta estabilidad, permitiendo de esta manera un análisis in situ mediante el uso de espectroscopia de masas [26].

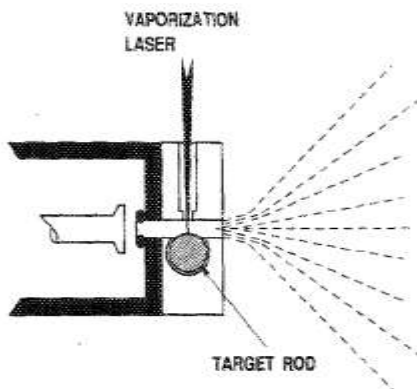


Figura 2.5 Dibujo esquemático de fuente de evaporación mediante un láser pulsado, diagrama original de la fuente usada por R.E. Smalley [25].

## 5. Otros tipos de fuentes

También hay otras fuentes menos diversificadas en donde se estudian materiales con características específicas y que requieren de ciertas condiciones para generar un haz de nanopartículas con un rango de masas y que sea altamente estable. Una técnica que presenta éstas características es la fuente de iones metálicos líquidos (liquid-metal ion source) [27], que produce clusters iónizados de metales de bajo punto de fusión. Estos clusters están calientes desde la evaporación en vuelo. Otro sistema es la fuente de cluster por arco pulsado (Pulsed-arc cluster-ion source) que es muy similar a las fuentes de evaporación por láser, éstas sin embargo, producen un haz de nanopartículas ionizadas de mayor intensidad, dado el alto campo eléctrico con el que son acelerados los iones [28].

### 2.2.2 Analizadores de masa

Una de las principales características de los haces de nanopartículas sin importar el tipo de fuente es la baja tasa de depósito, lo que lleva a buscar analizadores de masa con una alta resolución, incluso algunos sistemas presentan dos filtros de masa para obtener mayor resolución. Podemos distinguir dos instrumentos: los de alta resolución como los analizadores de masa por tiempo de vuelo y los de baja resolución donde hay una pequeña distribución a priori al filtrado de las nanopartículas.

En cuanto al tipo de analizadores de masa existe una gran variedad entre los que podemos enumerar: i) analizador de masas cuadrupolar de radio-frecuencia., ii) filtro de wien, iii) espectrómetro de masa de tiempo de vuelo y iv) selector de masa de campo pulsado.

A continuación se explicará con mayor detalle el funcionamiento básico del espectrómetro de masas cuadrupolar de radiofrecuencia, que es con el que cuenta el sistema de crecimiento de nanopartículas Nanosys500, usado en este trabajo.

Analizador de masas cuadrupolar de radiofrecuencia.

Físicamente consiste en cuatro barras equidistantes y una rejilla detector que mide la corriente de los cluster iónizados.

Este instrumento está ilustrado en la figura 2.6, opera usando solamente campos eléctricos y se compone de cuatro barras cilíndricas, que funcionan como polos. A un par de éstas barras opuestas se les aplica un voltaje DC y AC, con un potencial  $(U+V\cos(\omega t))$ , donde U es el voltaje DC y V es el voltage AC, y al otro par de barras se les aplica el mismo potencial pero negativo  $-(U+V\cos(\omega t))$ .

Las ventajas de estos filtros son: i) que opera en línea con la fuente de nanopartículas, ii) si la relación U-V es menor a 0,168, el movimiento oscilatorio de los iones que se mueven a través de los polos, deben tener una amplitud estable, en este caso su funcionamiento correspondería al de un analizador de masas, operando como espectrómetro de masas iii) en el caso que opere como filtro de masas, se fija un valor absoluto de V y el instrumento solo deja pasar masas específicas.

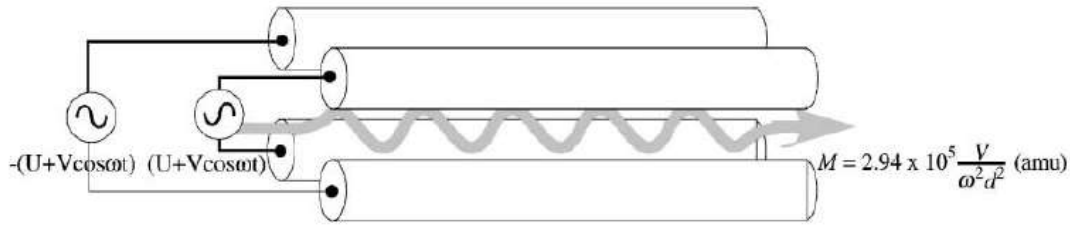


Figura 2.6 Ilustración de filtro de masas cuadrupolar de radiofrecuencia [20].

El rango de masas de los dispositivos comerciales está limitado usualmente a 4000 uma. Sin embargo este valor se puede modificar al incrementar el voltaje y reducir la frecuencia. Los parámetros que se pueden variar para permitir el paso de un cluster con una masa particular son U, V, y F, donde U es el voltaje DC, V es el voltaje AC y F es la frecuencia q es igual a  $w/2\pi$ .

La masa es directamente proporcional a la amplitud del voltaje AC (V) e inversamente proporcional al cuadrado de la frecuencia f (Khz) aplicada a los polos[29]. Y se puede describir según la ecuación (1),

$$M = 7 \times 10^7 \left( \frac{\kappa V}{f^2 d^2} \right), \quad (1)$$

Donde d es el diámetro de los polos y k es el factor de correlación.

Haciendo un barrido en el voltaje AC, mientras se monitorea la corriente de los clusters a la salida del filtro, se adquiere el espectro de masas, donde la relación U/V (Resolución) debe mantenerse constante. La frecuencia que se aplica a los polos determina el rango de masas sobre el que se hace el barrido. Esta relación puede ser probada solucionando la ecuación de Mathieu para la trayectoria de la partícula a lo largo del cuádruplo, entonces la resolución teórica puede expresarse como:

$$\frac{\Delta M}{M} = 7.936 \left( 0.16784 \left( \frac{U}{V} \right) \right), \quad (2)$$

### 2.3 Físico Química de Superficies sólidas.

Las nanoestructuras y nanomateriales, poseen un alto porcentaje de átomos superficiales por unidad de volumen, y la relación de los átomos superficiales con los átomos interiores cambia drásticamente con una nueva capa de átomos añadida al cluster o nanopartícula. En la tabla 3 se muestra un comparación para nanopartículas con geometría icosaédrica de Ag. [30 (a)]:

Diametro (nm)	Numero de átomos en la superficie	Numero de átomos del cluster	Porcentaje de átomos en la superficie
0.49 – 0.54	12	13	92.3

0.98 – 1.09	42	55	76.3
1.48 – 1.65	92	147	62.6
1.97 – 2.20	162	309	52.4
2.46 – 2.75	252	561	44.5
2.95 – 3.30	362	923	39.2
3.44 – 3.84	492	1415	34.8
3.94 – 4.40	642	2057	31.2
4.40 – 4.94	812	2869	28.3

Tabla 3. Variación del porcentaje de átomos superficiales con respecto al diámetro de nanopartícula para icosaedros de Ag [30 (a)].

La figura 2.7, muestra los cambios en porcentaje de átomos superficiales con respecto al diámetro del cluster (evaluado para Pd) [30 (b)]. Este porcentaje de átomos en la superficie tiene gran importancia en las propiedades de las nanopartículas, pues los átomos superficiales presentan una menor cantidad de primeros vecinos o números de coordinación y con ello enlaces que no están enlazados y que están expuestos a la superficie, por lo tanto la distancia de enlace entre los átomos de la superficie será mayor que la distancia de enlace de los átomos dentro de la nanopartícula.

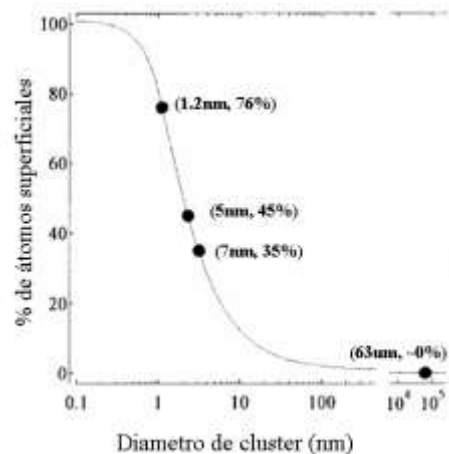


Figura 2.7. Cambio de porcentaje de átomos superficiales en función del diámetro del cluster (evaluado para Pd) [30]

### 2.3.1 Energía superficial.

La energía superficial  $\gamma$  es por definición la energía requerida para crear una unidad de área de superficie nueva.

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{n_i, T, P}$$

Donde A es el área superficial, consideremos la separación de un sólido cúbico en dos piezas como se ilustra en la figura 2.8. Ya que una nueva superficie ha sido creada, y los átomos superficiales están localizados en un medio asimétrico, estos se moverán hacia el interior dado el rompimiento de los enlaces en la superficie. Una fuerza extra es requerida



para empujar estos átomos a la superficie a su posición original. Tal superficie es ideal y es llamada superficie singular.

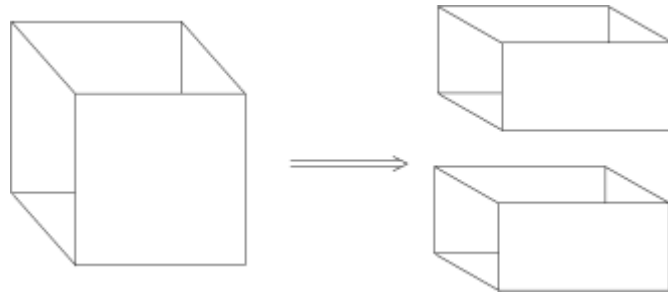


Figura 2.8. Dibujo esquemático de de las nuevas superficies que han sido creadas por el rompimiento de un sólido cúbico en dos partes.

Para cada átomo de esta superficie singular, la energía requerida para volver a su posición original será igual al número de enlaces rotos,  $N_b$ , multiplicado por la mitad de la energía de enlace,  $\varepsilon$ , por lo tanto la energía se superficie está dada como:

$$\gamma = \frac{1}{2} N_b \varepsilon \rho_a \quad , \quad (3)$$

Donde  $\rho_a$ , es la densidad atómica en la superficie, es decir el número de átomos por unidad de área en la nueva superficie. Este modelo se puede tomar como una primera aproximación ya que ignora interacciones al asumir que  $\varepsilon$  es la misma para los átomos en la superficie que para los átomos en el bulto, y no incluye contribuciones de presión, volumen, ni entrópicas. Esta relación es solo una ligera estimación de la verdadera energía superficial de la superficie de un sólido y solo aplica a sólidos con una estructura rígida donde no ocurre relajación de superficie. Por ejemplo cuando hay una apreciable relajación superficial, tal como los átomos superficiales que se mueven hacia adentro o hay una reconstrucción superficial, la energía superficial será más baja que el estimado por la ecuación antes mencionada. A pesar de las aproximaciones usadas en la ecuación (3), está nos da una estimación aproximada, considerando un cristal elemental con estructura FCC (cúbico centrado en las caras), con constante de red  $a$ , y recordando que cada átomo de un cristal con una estructura FCC presenta un número de coordinación de 12, cada átomo superficial en la cara  $\{100\}$  debe de romper cuatro enlaces químicos, y la energía superficial en la superficie  $\{100\}$  puede ser calculada usando la ecuación (3), en la figura 2.9, se muestra un esquema de los planos antes mencionados:

$$\gamma_{\{100\}} = \frac{1}{2} \frac{2}{a^2} \cdot 4 \cdot \varepsilon = \frac{4\varepsilon}{a^2} \quad , \quad (4)$$

Similarmente, cada átomo en la superficie  $\{110\}$ , rompe cinco enlaces químicos, mientras que en la superficie  $\{111\}$  se rompen 3 enlaces químicos. De esta forma las energías de superficie para las superficies  $\{110\}$  y  $\{111\}$  a partir de la ec. (3) da como resultado:

$$\gamma_{\{110\}} = \frac{5}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\varepsilon}{a^2} \quad , \quad (5)$$

$$\gamma_{\{111\}} = 2\sqrt{3} \frac{\varepsilon}{a^2} \quad , \quad (6)$$

Así pues, las direcciones o facetas con menores índices tienen menor energía. En términos termodinámicos se dice que cualquier material o sistema, es estable solo cuando tiene la menor energía libre de Gibbs, de aquí la fuerte tendencia de sólidos y líquidos a minimizar su energía total superficial. Existe una gran cantidad de mecanismos para reducir la energía superficial, estos mecanismos pueden agruparse en: i) niveles superficiales o atómicos, ii) estructuras individuales y iii) el sistema en total.

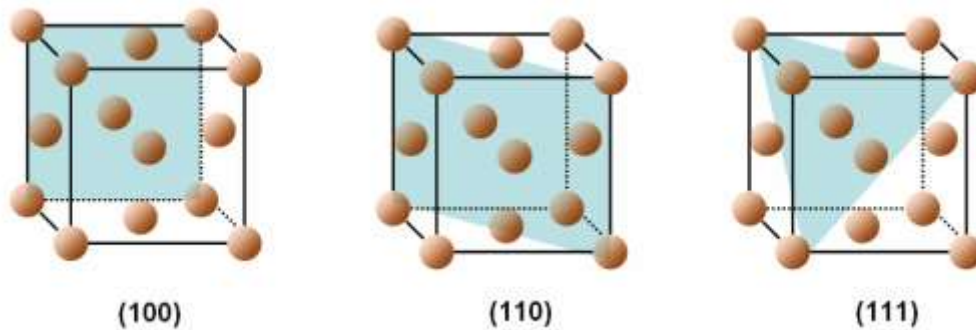


Figura 2.9. Representación de la estructura cristalina de un cristal FCC con planos cristalinos característicos.

La energía superficial puede reducirse a través de: i) relajación superficial, en donde los átomos de la superficie o iones se desplazan hacia adentro, ii) reconstrucción superficial, a través de la combinación de enlaces libres generando nuevos enlaces químicos, iii) adsorción superficial, a través de adsorción física y química de especies químicas sobre la superficie formando un enlace químico o fuerzas de atracción débiles, como fuerzas de Van Der Waals y electrostáticas y iv) por segregación de componentes o enriquecimiento de impurezas en la superficie a través de difusión sólida.

En el caso de partículas del orden nanométrico, generalmente éstas forman diferentes facetas, en vez de tener una forma esférica, pero en general cuando la partícula posee una alta energía superficial la partícula se facetea, y se denomina facetada. La geometría que toma el cristal como función del equilibrio termodinámico se determina al considerar las energías superficiales de todas las facetas, entonces el mínimo de energía superficial es una combinación de todas las superficies.

Al aplicar a cada estructura cristalina la ecuación (3), uno puede estimar la energía superficial de varias facetas en un cristal. Por ejemplo, la superficie  $\{111\}$  en un cristal monoatómico, tiene la menor energía superficial, seguida de la superficie  $\{110\}$  y  $\{100\}$ . En general, superficies cristalinas con bajos índices de Miller, tienen menores energías superficiales que superficies cristalinas con alto índice de Miller. Esto explica porque los cristales tienden a generar superficies con bajos índices de Miller.

La geometría de un cristal también puede ser determinada por factores cinéticos que son dependientes del método empleado para su crecimiento. Los factores cinéticos explican porqué para un mismo cristal, se pueden obtener diferentes morfologías, cuando las condiciones de síntesis han sido cambiadas.

Una vez generada la nanoestructura, los principales mecanismos para reducir la energía superficial son: i) combinación de nanoestructuras individuales formando grandes nanoestructuras reduciendo la energía superficial total, ii) aglomeración de nanoestructuras individuales sin alterar las nanoestructuras iniciales.

Dentro de los mecanismos específicos de combinación de nanoestructuras individuales a grandes nanoestructuras tenemos: i) sinterización o coagulación, en donde nanoestructuras individuales se combinan, ii) Maduración de Oswald (Oswald ripening), en donde grandes nanoestructuras emergen de la coalescencia de nanoestructuras pequeñas. En general la sinterización o coagulación es insignificante a bajas temperaturas o temperatura ambiente, caso contrario en el proceso de maduración de Oswald o coalescencia, donde el rango de temperaturas en el cual se presentan es relativamente alto.

La sinterización es un proceso complejo, que envuelve, difusión de estado sólido, evaporación-condensación o disolución-precipitación, fluidos viscosos y dislocaciones.

La difusión en estado sólido puede ser dividida en tres categorías: difusión superficial, difusión de volumen y difusión entre fronteras de partículas, la difusión superficial requiere de una pequeña energía de activación, por lo tanto es este proceso predomina a bajas temperaturas, la difusión entre fronteras de partículas requiere de una alta energía de activación, y por lo tanto solo es dominante a altas temperaturas. A temperaturas intermedias, el proceso de difusión de volumen es dominante y como resultado se obtiene un material altamente densificado, y sin poros. A través de los tres procesos de difusión de estado sólido, se obtiene como resultado una disminución total de la energía superficial.

### **3. Materiales y Métodos**

#### **3.1 Materiales a Estudiar.**

Sin lugar a dudas, el estudio de clusters y nanoestructuras es un campo con múltiples aplicaciones, y un sin fin de oportunidades para nuevos desarrollos tecnológicos, que traerán consigo, un gran número de beneficios para el progreso de la humanidad. A continuación describiré de una manera detallada los materiales con lo que desarrollé mi trabajo de tesis, que fueron: nanopartículas de Ag y de AuPd.

En el caso de las nanopartículas de Ag, se pueden observar claramente sus potenciales aplicaciones en el área de la fotografía[31], medicina, [32], catálisis [33], electrónica[34] y óptica[35], sin embargo sus propiedades antibacteriales[36] y antivirales[32], hacen de las nanopartículas de Ag, un posible material con aplicaciones en el corto plazo, sin embargo y como he mencionado anteriormente, las propiedades de las nanopartículas dependen de su composición, tamaño y forma, tradicionalmente las nanopartículas de Ag, se han sintetizado por métodos químicos, en donde sales de Ag, son reducidas usando un agente reductor, llevando consigo cambios en la geometría y tamaño de la nanopartícula[37-39], por lo tanto esta ruta es una ruta engorrosa, que presenta muchas dificultades para obtener un control óptimo en el tamaño y la forma de la geometría. En general los resultados muestran una mezcla de tamaños y geometrías, en donde se puede presentar que un tamaño y una geometría predominante.

Es aquí donde la técnica de CGI, presenta su principal ventaja sobre los métodos tradicionales, como los químicos, pues permite un estricto control en el tamaño de la nanopartícula. Uno de los trabajos pioneros en el caso de nanopartículas de Ag, fue desarrollado por Reinhard [40], donde mostró mediante un estudio de difracción de electrones in-situ, que tanto nanopartículas pequeñas como grandes, eran altamente estables, encontrando una mezcla entre diferentes geometrías tales como: icosaedros, decahedros, cuboctaedros, y estructuras tipo mono y multidominio fcc.

Algunos estudios teóricos han intentado predecir el comportamiento de nanopartículas de Ag, Ferrado et al [41], muestra que para nanopartículas pequeñas de Ag, la geometría icosaedral es un estado meta-estable, y estos resultados son explicados por un crecimiento tipo capa-capita de la geometría icosaedral. Por otro lado Calvo et al [42], quien obtuvo como resultado que en el caso de pequeñas nanopartículas de Ag (con tamaños menores a 1000 átomos) la estructura icosaedral es la preferencial, cuando el tamaño se incrementa (entre 1.000y 100.000 átomos) la estructura decaedral parecería ser la predilecta, y finalmente para nanopartículas grandes de Ag (mas de 100.000 átomos) estructuras tipo fcc, como cubo-octaedro y cubo-octaedro truncado son las estructuras preferenciales.

En el mismo camino, Park y colaboradores [43], muestran que nanopartículas de Ag, con tamaño de 55 átomos, prefieren la estructura de icosaedro de makay, en este caso se uso difracción de electrones in-situ sobre un haz de nanopartículas de  $Ag_{55}^{+/-}$  seleccionadas previamente. Similarmente, Schooss, et al[44], presenta un estudio sistemático, para diferentes tamaños de cationes de nanopartículas de Ag, en específico para tamaños entre 19 y 79 átomos, su principal aporte fue considerar un posible crecimiento capa-capita, para un crecimiento secuencial de una estructura icosaedral.

Palmer et al[45], reporto que nanopartículas de Ag, sintetizadas por IGC, pueden formar estructuras meta-estables sin orden, y propone que esta estructuración es regulada por una nucleación homogénea de defectos superficiales.

En el caso de nanopartículas de AuPd, es primordial mencionar que estudios realizados a nanopartículas que contienen dos o mas metales, presentan una serie de propiedades

catalíticas[46], ópticas[47], electrónicas[48], únicas, y éstas propiedades están dadas en parte por los métodos de síntesis, que pueden determinar una alta relación de volumen/superficie, y otros factores que requieren ser considerados, como la geometría, estructura y distribución de especies dentro y en la superficie de las nanopartículas[49], sumado a lo mencionado anteriormente cabe destacar la fuerte dependencia de éstas propiedades con el tamaño de las nanopartículas, y éstas son de suma importancia en el orden de usar éstas estructuras en desarrollos para aplicaciones a escala industrial, los métodos de preparación destinados a producir nanopartículas a escala industrial, deben de permitir tener un óptimo control en el tamaño, con pequeñas desviaciones en el tamaño. De los diferentes métodos de síntesis, los métodos basados en procedimiento químicos y combinación de estos han sido comúnmente usados[50-53], dada su relativa simplicidad y bajo costo. En el caso específico de nanopartículas bimetálicas sintetizadas por métodos químicos en la mayoría de los casos se observa una estructura tipo coraza-núcleo (Core-shell), que ha sido determinada mediante la técnica de Microscopía electrónica de transmisión. [54-55]. Aparentemente no hay un único parámetro que determine que especie atómica forma parte del núcleo y cual en la coraza o superficie. La distribución elemental en la partícula no solo depende de un método en específico si no que también dependen de la concentración relativa de las especies químicas.

En específico las nanopartículas de AuPd, han sido usadas en la industria química dadas sus excelentes propiedades catalíticas, puntualmente en reacciones como oxidación de CO[56], hidrogenación de hidrocarburos[57], y síntesis de vinil acetatos [58].

Las nanopartículas de AuPd producidas por métodos químicos tienden a generar estructuras tipo Core shell, con geometría icosaédral y cubooctahedral[54-55]. Sin embargo también se generan octaedros truncados, decahedros, y formas más elaboradas, esta gran variedad de geometrías, tamaños, concentración relativas y distribución elemental, refuerzan la idea de contar con procedimientos confiables en sintetizar nanopartículas con tamaños y geometrías específicas, y así analizar con un alto grado de exactitud las nanopartículas a través de herramientas teóricas y experimentales.

Este sería el primer trabajo donde se producirían nanopartículas de AuPd por la técnica de condensación en gas inerte, con un control estricto en su tamaño y forma, de manera reproducible. También se busca en el desarrollo de este trabajo contribuir al estudio de la geometría de nanopartículas de Ag y AuPd, soportadas, a través del estudio de microscopía de fuerza atómica, microscopía electrónica de transmisión, microscopía electrónica de transmisión y barrido.

## **Objetivos**

Tomando en cuenta lo anteriormente mencionado, se plantean los siguientes objetivos para el desarrollo de este trabajo:

- Sintetizar nanopartículas metálicas y bi-metálicas, por medio de la técnica de condensación en gas inerte, con un estricto control en su tamaño.
- Estudiar el efecto de las variables de síntesis sobre el tamaño de las nanopartículas

- Estudiar la geometría, y propiedades morfológicas y estructurales de las nanopartículas metálicas sintetizadas, haciendo uso de las técnicas de microscopía electrónica de transmisión (MET), microscopía electrónica de transmisión y barrido (METB), microscopía de fuerza atómica (MFA).
- Sintetizar nanopartículas metálicas por la técnica de condensación en gas inerte, encontrando condiciones termodinámicas adecuadas para tener un óptimo control en el tamaño y forma de las nanopartículas, y realizarlo de manera reproducible.

### 3.2 Fuente de nanopartículas

El sistema utilizado para el crecimiento de las nanopartículas se llama Nanosys500, fue comprado a la compañía Mantisdeposition ltd. [59], en la figura 3.1 se describe las principales partes del sistema de crecimiento de nanopartículas, el cual cuenta con una fuente de nanopartículas llamada Nanogen50, un analizador de masas cuadrupolar de R.F. y una cámara de depósito

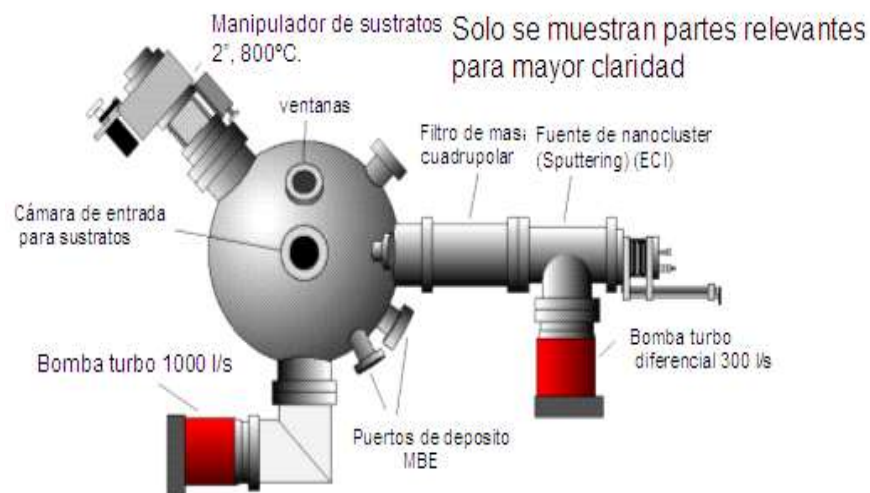


Figura 3.1. Descripción del sistema Nanosys 500. [59]

En cuanto a la preparación de las nanopartículas hay gran diversidad de técnicas, como le mencione en el numeral 1.2.1, en específico la técnica que se usa en el sistema nanogen50, en la de “Condensación en Gas Inerte-CGI (del inglés Inert Gas Condensation) [18], [59-61], nuestro sistema consta de un sistema de erosión iónica en

alta presión con magnetrón DC (sputtering-dc en inglés), el cual se usa para generar un vapor atómico metálico supersaturado del blanco a erosionar.

### Sistema de crecimiento de nanopartículas Nanosys 500.

El tamaño de las nanopartículas puede ser modificado por tres parámetros i) zona de agregación, ii) potencia de la erosión y iii) flujo de gases: i) La zona de condensación (Z.C) se define como la distancia entre la cabeza del magnetrón y la primera apertura de expansión, esta Z.C. puede modificarse por medio de una manipulador o actuador, reduciendo o aumentando la distancia entre la cabeza del magnetrón y la primera apertura de expansión, de esta manera, se reduce o aumenta el tiempo en el que ocurre la condensación de vapor atómico supersaturado y por lo tanto el tamaño promedio de la nanopartícula; ii) Otro parámetro que modifica el tamaño de Nps, es la potencia de erosión, a mayor potencia se aumenta la densidad de átomos erosionados del blanco, llevando a un aumento en el tamaño de la Nps, de igual manera una disminución en la potencia da como resultado un menor tamaño de Np. Finalmente iii) el ultimo parámetro para modificar el tamaño de NPs, el flujo de gases, (Ar y He), en el caso del Ar, este se usa como gas de ionización o erosión, por lo tanto al incrementar el flujo de Ar, se incrementa la cantidad de átomos erosionados (arrancados) del metal a erosionar, en el caso del He, se usa como gas de arrastre, al incrementar el flujo de He, se reduce el tamaño de la nanopartícula, esta reducción esta asociada la energía cinética de las nanopartículas, pues éstas chocan con átomos de He, y disminuye su tamaño. No se puede establecer una jerarquía de parámetros, pues en si, el tamaño de las Nps se controla con los tres parámetros antes mencionados.

En la figura 3.2 se muestra un esquema del sistema en donde se generan las nanopartículas por la técnica de CGI, también se describen de manera general las principales partes del mismo.

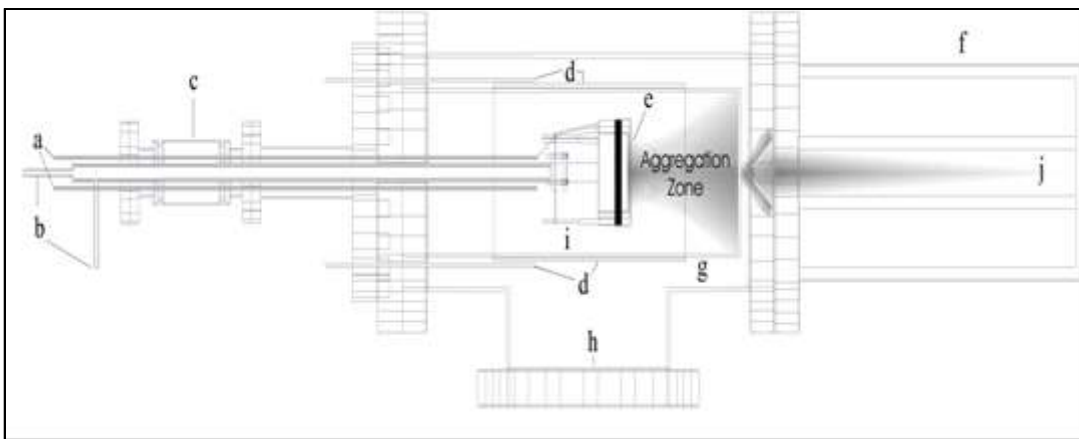


Figura 3.2. Esquema de generación de nanopartículas por CGI, a) línea de gases, b) líneas de enfriamiento, c) manipulador lineal, d) líneas de enfriamiento, e) Blanco del

*material a erosionar, f) Analizador de masas cuadrupolar, g) Zona de Condensación, h) Vacío diferencial, i) presión de trabajo de  $10^{-1}$  torr, j) presión de trabajo de  $10^{-4}$  torr.*

En cuanto a los mecanismos de formación de Nps por la técnica de CGI [62-63], son tres principalmente: i) attachment de átomos, ii) coalescencia y iii) Oswald ripening, en todos los experimentos se tiene una competencia de los tres mecanismos antes mencionados, sin embargo dependiendo de los parámetros de síntesis se puede sugerir que uno de los mecanismos predomine sobre los otros y de esta manera lograr un control óptimo en la formación de las nanopartículas, llegando incluso a un control en la geometría de las nanopartículas [64-68]

Previo al experimento, la presión en la cámara de formación de las nanopartículas es de  $5 \times 10^{-4}$  torr y en la cámara de depósito de  $1 \times 10^{-9}$  torr.

En el experimento, la presión en la zona de agregación es alrededor de  $1 \times 10^{-1}$  Torr. En esta presión el camino libre medio de los átomos erosionados es muy pequeño y la formación de los clusters y nanopartículas es muy rápida, en este momento entran en competencia los tres mecanismos mencionados anteriormente, Una vez generadas los clusters y nanopartículas migran a la primera zona de expansión. Después de la primera apertura de expansión las nanopartículas entran en una zona de bombeo diferencial, donde la mayoría del material evaporado y los gases de arrastre salen y hay una expansión supersónica de las nanopartículas permitiendo que una distribución pequeña de masas pase a través de la apertura de expansión final y finalmente pasen por el analizador de masas cuadrupolar en donde se toma el espectro del haz de nanopartículas y finalmente se escoge un tamaño a filtrar.

Recordemos que la técnica de ICG a través de sputtering-dc genera nanopartículas ionizadas y neutras, en particular se observa que las nanopartículas producidas por esta técnica poseen una carga adicional (negativa), debido al exceso de carga electrónica que poseen las nanopartículas éstas pueden ser manipuladas electrostáticamente, asimismo, se puede obtener el espectro de masas de las nanopartículas generadas y filtrarlas de acuerdo a su masa, esto se puede realizar a través de un espectrómetro de masas cuadrupolar [60-61], las nanopartículas no requieren ser ionizadas para pasar por el analizador cuadrupolar ya que éstas traen incorporada una carga.

Generalmente las nanopartículas generadas presentan diámetros dentro del rango de  $\sim 0.7$ nm a 20nm, dependiendo de los parámetros de la síntesis, si no tenemos el analizador de masas cuadrupolar en línea, la distribución del diámetro de la nanopartículas esta alrededor de  $\pm 20\%$ . Ahora, si tenemos el analizador de masas cuadrupolar en línea la distribución de masas es alrededor de  $\pm 5\%$ .

Si el sustrato es cargado positivamente las nanopartículas son aceleradas hacia este, modificando su estructura original, si este no es cargado o las nanopartículas se aceleran con un voltaje no mayor a 0.1eV/átomo, las nanopartículas se depositaran por impacto suave (en inglés Soft landing)[69-70] reteniendo sus propiedades estructurales, eléctricas y ópticas.



Al acelerar las nanopartículas su adherencia a la superficie es mucho mas fuerte, esto, debido a que la energía cinética de las nanopartículas aumenta, éstas empiezan a coalescer ó **desaglomerarse** en la superficie hasta llegar a obtener una película delgada con una superficie totalmente homogénea [69-70]. Esta adherencia y densidad de las películas delgadas nanoparticuladas es controlada por un voltaje de aceleración el cual se encuentra en un rango de 0V a 6KV.

Las nanopartículas depositadas por impacto suave, forman capas de baja adherencia, de tal forma que las nanopartículas pueden ser recolectadas en un solvente generando una suspensión de nanopartículas y de esta manera se pueden tener nanopartículas que mantengan las propiedades ópticas, electrónicas y estructurales, que se establecieron en el crecimiento, este punto es muy importante de recalcar, pues recientes estudios [64-66, 71] han demostrado que por medio de la técnica de IGC – Sputtering dc, es posible a parte de tener un óptimo control en el tamaño, llegar a controlar la geometría o forma de las nanopartículas y de esta manera se pueden conocer de antemano las propiedades de las nanopartículas crecidas por este sistema.

### 3.3 Técnica de Sputtering

A continuación realizare una breve descripción de la técnica de sputtering (cuyo término en español seria erosión catódica), Existe una gran cantidad de referencias bibliográficas sobre esta técnica [72-76], por lo que no haré una descripción detallada de la misma, si no una simple introducción.

El fenómeno de la erosión catódica fue descubierto por W. R. Grove [76], hace más de 150 años, cuando observó la erosión que se producía en el cátodo de un tubo en el que se realizaban descargas en presencia de un gas con una concentración de iones cargados positivamente. Estos iones son atraídos por la fuerza de Coulomb hacia el cátodo y, si el voltaje aplicado es grande, los iones inciden contra él con una alta energía cinética. Como consecuencia de estos impactos, parte del material que forma el cátodo es arrancado y sale de él con energías superiores a las térmicas. Este proceso es el que se conoce como erosión catódica (de aquí en adelante E.C.) . En el caso de E.C. convencional cuando el material arrancado llega a una superficie, forma islas de nucleación hasta que se forma una película delgada.

La manera más sencilla de conseguir una descarga (plasma) es disponer de un par de electrodos en presencia de un gas a baja presión, y aplicar entre ellos un gran voltaje. Este sencillo sistema, conocido como sputtering diodo, fue utilizado durante mucho tiempo, debido a su simplicidad. En él, el cátodo es el blanco, y el ánodo lo forman el sustrato y las paredes de la cámara, que están puestos a tierra.

Para mantener el plasma en estos sistemas es necesario mantener altas presiones ( $10^{-1}$  mbar) y altos voltajes (varios kV), lo que hace que los ritmos de deposición sean bajos y la calidad de las películas delgadas, sea mala. Para intentar resolver este problema se desarrolló lo que se conoce como sputtering triodo. En este sistema un filamento

produce electrones térmicamente. Estos electrones son atraídos hacia un electrodo positivo atravesando el plasma. Esta corriente de electrones favorece el mantenimiento del plasma, por lo que no es necesario aplicar voltajes tan altos.

Aunque el sputtering triodo representó un avance significativo, el gran salto se dio con la invención de los magnetrones de sputtering, en la década de 1930, en los cuales utilizaba un campo magnético para concentrar un plasma. Existen magnetrones con distintas geometrías, pero el más utilizado hoy en día es el magnetrón planar, introducido en la década de 1970. Este sistema permite trabajar a presiones más bajas ( $10^{-3}$  mbar) y a voltajes más bajos (~300-500 V). Las ventajas son numerosas; no sólo se ha aumentado la calidad y el ritmo de crecimiento de las películas delgadas. Además las partículas arrancadas tienen energías superiores a las obtenidas mediante evaporación térmica, lo cual mejora la adhesión a los sustratos, y no es necesario mantener éstos a altas temperaturas.

La mayoría de los magnetrones planos son de forma circular (el utilizado para realizar este trabajo tiene esta forma), y están formados por un cátodo circular conectado a una fuente de potencia, sobre el cual se coloca el blanco, que suele ser una oblea de no más de 5 milímetros de espesor del material que se quiere erosionar. Bajo el cátodo existen unos imanes permanentes que producen una zona de confinamiento magnético, de forma toroidal, sobre él. La fuerza del campo se escoge de forma que los electrones tengan un radio de Larmor entre 1 y 3 mm, quedando así confinados de manera efectiva sobre el blanco. El radio de los iones, al ser éstos más pesados, es de, al menos, un orden de magnitud mayor, lo que les permite una considerable libertad.

Cuando se produce la descarga (gracias a la aplicación de un voltaje negativo) el anillo definido por el campo magnético concentra un gran número de electrones, provenientes tanto del gas ionizado como del blanco, debido al impacto que sobre éste efectúan los iones (electrones secundarios). Estos electrones se ven sometidos a la fuerza de Lorentz ejercida por el campo eléctrico entre los electrodos y por los imanes permanentes. Los electrones describen trayectorias helicoidales a lo largo de las líneas de campo hacia el centro del blanco, y son repelidos por el potencial negativo y por la alta densidad de líneas de campo en esa región. Cuando los electrones viajan radialmente hacia el exterior, pueden rebasar el perímetro del blanco. Para recoger éstas cargas y evitar que lleguen al sustrato, existe un ánodo alrededor del blanco. La finalidad de todos estos movimientos es dotar a los electrones de un largo recorrido de forma que la densidad del plasma sea lo más alta posible en la zona cercana al blanco. Así se asegura un gran número de iones positivos en esa zona, que pueden ser acelerados hacia el blanco, logrando un ritmo de erosión mayor. En nuestro caso contamos con un sistema de sputtering modificado, pues este se genera en una zona de alta presión ( $10^{-1}$  torr), aunque la configuración geométrica del sputtering se mantiene, como se puede observar en la figura 3.3, también se suma, que no tenemos un depósito en un sustrato, si no que los átomos erosionados del blanco, crecen en una zona de agregación, generando las nanopartículas.

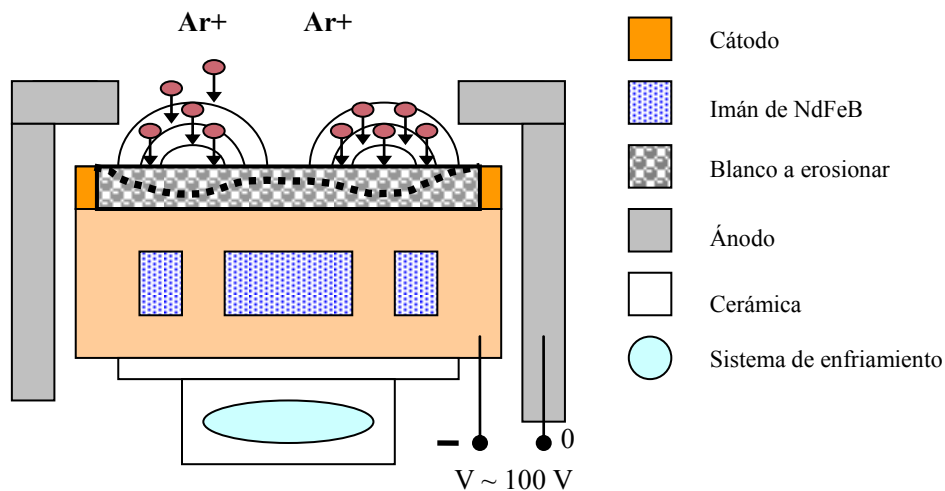


Figura 3.3, Diagrama esquemático del magnetrón sputtering (Vista lateral), las partes están descritas en cuadros de color del lado derecho de la figura, las líneas negras describen las líneas de campo magnético, que confinan a los iones de Ar a zonas selectivas de erosión, y la línea punteada muestra el perfil del blanco después de la erosión.

### 3.4 Técnicas de Caracterización.

Ahora daré una breve descripción de las técnicas usadas para caracterizar los sistemas estudiados.

- i) Espectroscopia de masas
- ii) Análisis morfológico mediante Microscopía de Fuerza Atómica.
- iii) Análisis de propiedades ópticas mediante espectroscopia de absorción de UV-Visible.
- iv) Análisis de composición elemental mediante espectroscopia de fotoelectrones y espectroscopia de barrido Auger.
- v) Análisis estructural mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.
- vi) Análisis morfológico, estructural y químico mediante microscopía electrónica de barrido y transmisión de alta resolución.

#### 3.4.1 Microscopía de Fuerza Atómica.

La Microscopía de Fuerza Atómica, es una de la principales técnicas que nos permite un estudio de las propiedades morfológicas de los materiales desde escalas micrométricas hasta escalas nanométricas, incluso se puede llegar a la manipulación atómica, esta tuvo

su desarrollo a finales de los 70 y exploto su comercialización en los 90, Binnig y Rohrer, fueron los pioneros al usar la microscopía de barrido de túnel [77-79], obteniendo el premio novel de Física en 1986, sus desarrollos llevaron al proceso de la Microscopía de fuerza atómica[80], esta última, es ahora una técnica de uso cotidiano e indispensable para el estudio de la materia a tamaño de manómetros.

El microscopía de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés), esencialmente consiste en el barrido de una punta, que puede tener formas cónicas o piramidales soportada en un palanca (cantilever por sus siglas en inglés), sobre una muestra, se toma la señal de la respuesta de la flexión del cantilever con respecto al barrido de la muestra por esta razón es posible obtener imágenes 3-D, dado el barrido de la punta con la muestra podemos tener tres tipos de obtener imágenes, que denominaremos modos de imagen, los cuales son:

- i) Modo contacto, en donde hay un contacto directo de la punta con la muestra, en donde mientras la punta del AFM se acerca a la superficie de la muestra las fuerzas de van der waals se vuelven repulsivas, la fuerza entre la punta y la muestra se encuentra en el rango de 0.1-1000nN.
- ii) Modo de no contacto, en donde la punta esta oscilando a una altura constante de la superficie de la muestra y finalmente.
- iii) Modo de contacto intermitente, donde la punta toca intermitentemente la muestra y en donde la interacción de la punta con la muestra es predominantemente vertical (tapping en sus siglas en inglés).

En la figura 3.4 se pueden observar una grafica donde se observas las diferentes fuerzas a usar en microscopía de fuerza atómica.



Figura 3.4. Fuerzas atractivas y repulsivas en microscopía de fuerza atómica. [81]

En la figura 3.5 a) se muestra esquemáticamente la configuración de un microscopio de fuerza atómica, el cual consta en grandes rasgos en un escáner piezoeléctrico que es usado para dar movimiento a la punta en x, y, y z. este movimiento esta dado con una resolución de sub-amstrong ( $0.5 \text{ \AA}$ ), y esta motorizado, se usan los movimiento en x y y, para hacer el barrido de la muestra y en z para hacer el movimiento vertical. Cualquier cambio en la señal es registrado en el foto detector, en donde se recibe la señal de un láser previamente ajustada al centro del fotodiodo, esta diferencial de señal correspondería a cambios en la superficie de la muestra a analizar. Este proceso es esquematizado en la figura 3.5 b), este cambio de señal es el resultado de los cambios en deflexión y fricción entre la punta y la muestra [81].

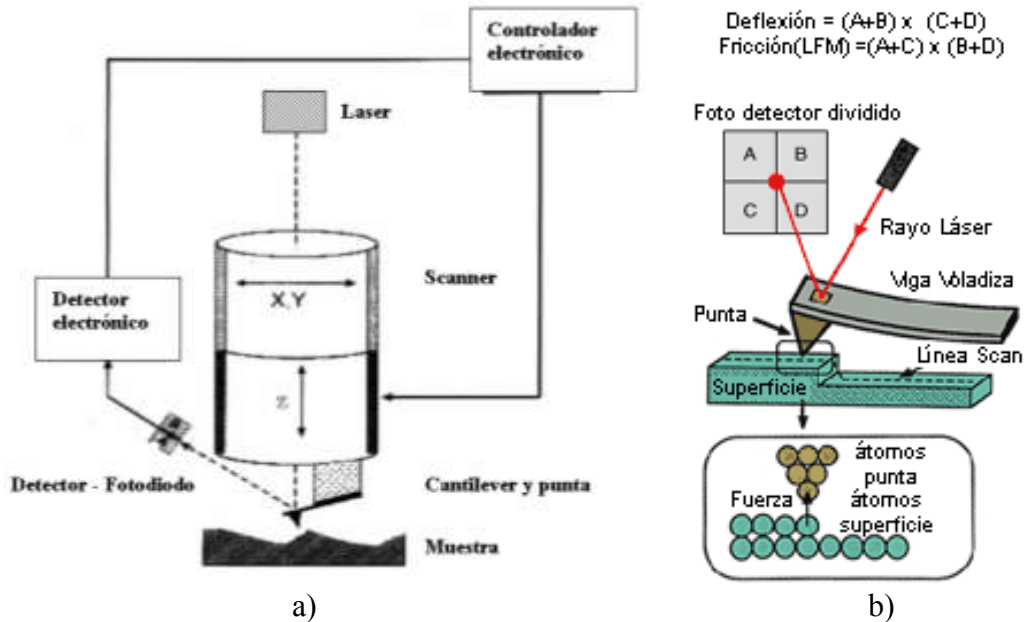


Figura 3.5. Diagrama esquemático de: a) componentes básicos de un microscopio de fuerza atómica, b) Posición del foto detector [81].

Así mismo podemos clasificar el tipo de microscopía de acuerdo a la propiedad a medir de la muestra, de esta manera podemos clasificar las microscopías como: i) Magnético AC (MAC), ii) Acústico AC, iii) Contacto, iv) Sensibilidad de corriente (CSAFM), iv) modulación de fuerza, vi) Fuerza electrostática, v) Fuerza magnética, vi) Fuerza lateral, vii) Barrido de túnel (STM).

En el desarrollo de este trabajo se usaron dos microscopios veeco, un modelo CP, y otro modelo CPII.

### 3.4.2 Espectroscopia de Absorción de UV-Visible.

La absorción en el UV-Visible es una de las principales técnicas de análisis de moléculas y compuestos cromóforos, esta técnica nos permite medir la radiación absorbida (en el rango del UV-visible) de una muestra que provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas. Este proceso se muestra esquemáticamente en al figura 3.6, donde un

haz monocromático de intensidad  $I_0$  es dirigido hacia la muestra, con un espesor  $d$ , la sustancia absorbe cierta cantidad de luz y el haz sale de la muestra con una intensidad  $I$ .

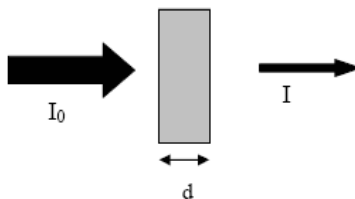


Figura 3.6. Diagrama esquemático de la absorción de la luz a través de un material.

La fracción de luz que es absorbida por la muestra se llama transmitancia ( $T=I_0/I$ ), por cuestiones prácticas utilizaremos la absorbancia ( $A=-\log T$ ), que puede estar relacionada linealmente con la concentración de una especie, según la ley de Lambert - Beers, que dice:

$$A = \epsilon \cdot d \cdot c \quad , \quad (7)$$

Donde,  $\epsilon$  es el coeficiente de absorción del material,  $d$  es el espesor del material y  $c$  es la concentración de la especie absorbente., esta ecuación también puede escribirse como:

$$I = I_0 e^{-\epsilon dc} \quad , \quad (8)$$

La absorción de grupos estructurales como un grupo carbonilo, es igual en la acetona que en la dipropil-cetona.

En cuanto al equipo se pueden distinguir dos principalmente, los de rayo simple, en donde se tiene un solo haz, en cual se analizan tanto la referencia como la muestra, con los inconvenientes que esto trae, dado que el análisis no se realiza al mismo tiempo, y los de doble rayo, que son mucho más prácticos, pues con estos se permite obtener directamente la absorción relativa de la muestra a analizar respecto de la referencia en el intervalo de longitudes evaluado.

Hoy en día hay una gran cantidad de instrumentos comerciales, las medidas presentadas en este trabajo se realizaron en un varias350.

### 3.4.3 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos x y Espectroscopia de Barrido Auger.

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos x o también conocida como espectroscopia electrónica de análisis químico (ESCA por sus siglas en inglés), es una de las principales técnicas de análisis de superficies de materiales, esta técnica fue desarrollada K.M.G. Siegbahn, a mediados de los 20's [82], aporte que le valió el premio Nóbel en 1924, esta es una técnica espectroscópica cuantitativa, que permite obtener medidas de composición elemental, fórmula empírica, estados químicos y estados electrónicos, de los elementos que se encuentran dentro del material, el espectro de XPS es obtenido por la radiación del

material a analizar con una haz de rayos-x de aluminio ( $AlK\alpha$ -1486.6 eV) o magnesio ( $MgK\alpha$ -1253.6eV). [83]

Experimentalmente, los fotones de rayos-x, interactúan con los átomos superficiales de la muestra, generando una emisión de electrones por el efecto fotoeléctrico, este ultimo descubierto por A. Einstein, trabajo que le valió para obtener el premio nobel de 1921[84]. En la figura 3.7, se observa un esquema del efecto fotoeléctrico.

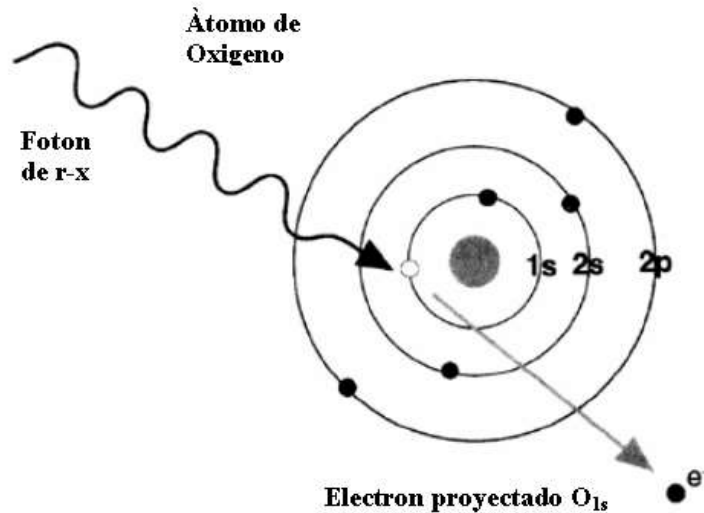


Figura 3.7. Esquema del efecto fotoeléctrico.

Como mencione anteriormente la superficie a analizar se irradia con fotones de rayos X, cuando un fotón de energía  $h\nu$  interacciona con un electrón en un nivel con una energía de ligadura  $E_B$ , la energía del fotón se transfiere completamente al electrón, con el resultado de la emisión de un fotoelectrón con una energía cinética  $E_{kin}$ , donde:

$$E_{kin} = h\nu - E_l - e\phi \quad (9)$$

donde  $e$  es la función de trabajo del aparato, que es pequeña y casi constante.

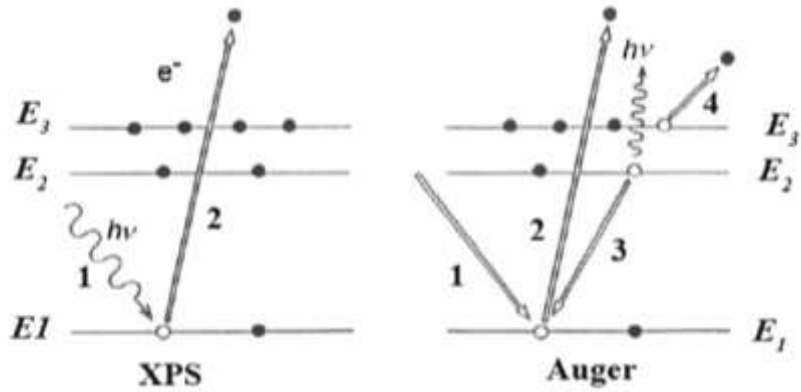


Figura 3.8. Generación de fotoelectrones y electrones Auger. [83]

Ahora, la energía del foton de rayos x, debe ser mayor que  $E_1$ , en este caso el electrón emitido puede provenir de un nivel interno, en la naturaleza no existe dos elementos que tengan la misma energía de enlace electrónica, por lo tanto la medida de las energía cinéticas con que es eyectado el electrón permite realizar una análisis elemental de la superficie a analizar. A demás, la ecuación 1, nos muestra que cualquier cambio en la  $E_1$ , se manifestara en la  $E_{kin}$ , lo que implica que cambios en el ambiente químico de un átomo, pueden detectarse de acuerdo a los cambios en energías fotoelectrónicas, proporcionando información de su ambiente químico, dadas las trasferencias electrónicas que se requieren para generar el proceso de fotoeléctrico, por medio de la técnica de XPS, se pueden analizar todo los elementos de la tabla periódica con excepción de H y He.

Aunque el XPS se relaciona principalmente con fotoelectrones y sus energías cinéticas, la salida de electrones por otros procesos también ocurre. Un fotoelectrón emitido deja detrás de sí un hueco interno en el átomo. La secuencia de hechos que siguen a la creación del hueco interno se muestra esquemáticamente en la figura 3.8. En el ejemplo, el hueco se ha creado en el nivel  $E_1$  dando lugar a un fotoelectrón cuya energía cinética debe ser  $(h\nu - E_1)$ , y este hueco se ocupa mediante una transición electrónica desde la capa  $E_2$ . La energía  $E_1 - E_2$  asociada con la transición puede disiparse bien en forma de un fotón de rayos X característico o perdiendo un electrón de una tercera capa, que en el ejemplo es  $E_3$ , este proceso se denomina proceso **Auger** en honor de su descubridor, el Francés Pierre-Víctor Auger, en 1925. El electrón emitido resultante se le denomina electrón Auger y su energía viene dada por:

$$E_{1E_2E_3} = E_1 - E_2 - E^*_3 \quad (10)$$

$E^*_3$  está con un asterisco porque es la energía de ligadura del electrón en la capa  $E_3$  en presencia de un hueco en la capa  $E_2$ , que no es lo mismo que  $E_3$ .

La emisión de fotones de rayos X (la fluorescencia de rayos X) y la emisión de un electrón Auger son procesos que compiten entre sí, pero debido a la superficialidad de los niveles internos involucrados en los procesos XPS y Auger se favorece el proceso Auger.



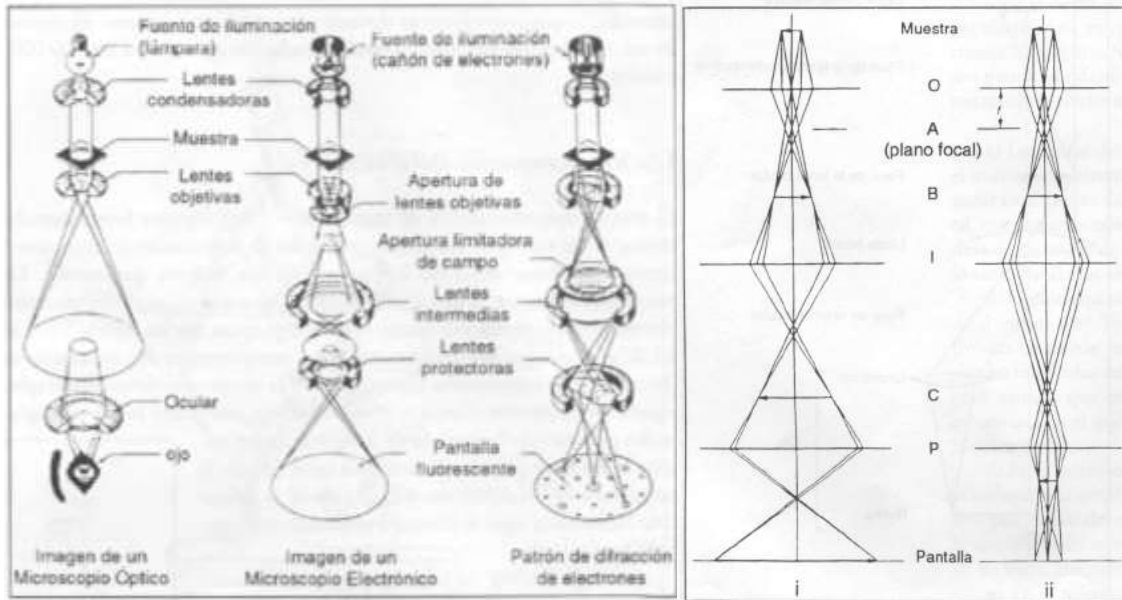
Así en todos los espectros foto-electrónicos de rayos X aparecen a la vez fotoemisiones y emisiones Auger. En XPS, las señales Auger pueden ser útiles pero no son básicas para la técnica, mientras que en AES, la ecuación (10) es la base de la técnica.

Este proceso implica que el átomo queda doblemente iónizado, ya que se presenta la emisión de un electrón de más. En la figura 2.8 (b) se muestra cómo la energía del proceso de desexcitación se transfiere a otro electrón que sale del átomo y se denomina electrón Auger. Éstos electrones Auger llevan información de los niveles energéticos.

La alta sensibilidad a la superficie de la espectroscopía Auger está determinada por el camino libre medio inelástico de los electrones dentro del material, ésta es la distancia promedio que puede viajar un electrón (5 a 80 Å) [85] con una energía cinética  $E_K$ , sin sufrir pérdidas de energía. Las energías utilizadas para el haz de electrones sonda casi siempre se encuentran entre 5 y 10 keV. Los electrones Auger producidos a una profundidad mayor a 80 Å sufren pérdidas de energía y llegan a la superficie con una energía menor que las energías típicas de las transiciones Auger; contribuyendo estos electrones en un espectro electrónico como radiación de fondo. Se opta por graficar el espectro diferencial de la señal Auger ya que ésta cae fuertemente después de pasar la energía definida del pico. Éste nos muestra la rapidez con que varía la señal obtenida en el espectrómetro al cambiar la energía.

#### **3.4.4 Microscopía Electrónica de Transmisión.**

La microscopía electrónica de transmisión, es una técnica que se utiliza para estudiar la estructura cristalina de los materiales. Consiste fundamentalmente de un cañón de electrones, lentes condensadoras, lente objetiva, lentes intermedias y lente proyectora. El cañón electrónico es la única lente electrostática que tiene en microscopio electrónico, las demás son lentes electromagnéticas. En las figuras 3.9a y 3.9b se muestran esquemáticamente los componentes de un microscopio electrónico de transmisión convencional y la trayectoria simplificada que siguen los electrones [86].



a) b)

*Figura 3.9. (a) Comparación del proceso de formación de la imagen entre un microscopio óptico y un microscopio electrónico de transmisión, b) trayectoria seguida por los electrones para formar una imagen (i) y un patrón de difracción (ii). Para obtener el patrón de difracción, la corriente de la lente intermedia, (I), es reducida para hacer que el plano A, en donde se forma el patrón de difracción, sea el plano conjugado C, donde las lentes intermedias normalmente forman la imagen de la muestra, las lentes proyectoras (P) solamente amplifican la imagen o el patrón de difracción, la lente objetiva se ha presentado por la letra O [86].*

La amplificación de la imagen es llevada a cabo de la siguiente manera (3.9b): la imagen producida por la lente objetiva sirve como objeto para la imagen intermedia, la cual producirá una segunda imagen, que a su vez es amplificada por la lente proyectora para producir la imagen final en la pantalla o placa fotográfica.

Cuando el haz de electrones interactúa con la muestra se producen varios tipos de señales, las cuales nos permiten hacer la caracterización estructural y química de ésta. Éstas señales son: electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos X característicos. La figura 3.10 muestra esquemáticamente la interacción haz electrónico-muestra y las señales que se originan. Los electrones retrodispersados y secundarios nos dan información sobre la superficie de la muestra, permitiéndonos obtener de este modo una imagen topográfica de ella. Los electrones Auger y los rayos x característicos dependen de la composición química de la muestra, permitiéndonos hacer un análisis químico de la muestra, los electrones que atraviesan la muestra los podemos clasificar en dos tipos: transmitidos, es decir aquellos que pasan la muestra sin ser desviados de su dirección incidente; y difractados, que son aquellos que sí son desviados de su dirección de incidencia, los haces transmitidos y difractados son los que usa la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en un microscopio electrónico de transmisión. Como ellos pasan a través de la muestra, portan información sobre las características estructurales de esta. Si en lugar de enfocar el plano imagen de la

lente objetiva para observar la imagen de la muestra, enfocamos el plano focal de esta, lo que se observa es un arreglo de puntos luminosos, que no son mas que el arreglo de los haces difractados y transmitidos (3.9a y 3.9b). Este arreglo recibe el nombre de patrón de difracción, y un ejemplo de este es el mostrado en la figura 4.1, el patrón de difracción presenta un punto muy intenso (el haz transmitido) rodeado de varios puntos (los haces difractados), presentando un arreglo geométrico, el cual es característico de la muestra, tanto que estos son la huella digital de está.

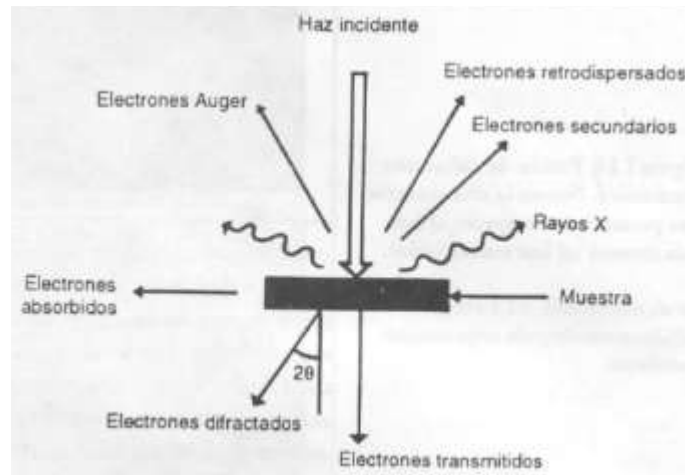


Figura 3.10. Tipos de señales que se producen durante la interacción del haz electrónico con la muestra [86].

Los patrones de difracción, que constan de un arreglo de puntos luminosos mostrado en la figura 3.11, son típicos de monocristales. Esto significa que sólo un cristal difracta el haz, si el haz electrónico es bastante ancho o la muestra está formada por varios cristales pequeños, orientados aleatoriamente es decir una muestra policristalina, el patrón de difracción, estará formado por anillos concéntricos cuyos diámetros corresponden al espaciado existente entre los planos atómicos del cristal.

Dado el caso que no se cuente con el patrón de difracción puede usarse la imagen resultante de aplicar la transformada rápida de Fourier a la imagen obtenida por la microscopía electrónica de alta resolución. Así pues un patrón de difracción contiene básicamente dos tipos de información:

- i) El arreglo espacial, definido en función de la simetría que presenta el patrón, de los valores de las distancias que existan entre los puntos de difracción y el punto central, y los ángulos que se forman entre las líneas que van del centro a cada uno de los puntos.
- ii) La cristalografía, a partir de un conjunto de patrones de difracción obtenido en diferentes orientaciones de la muestra mostrado en la figura 3.11, y las intensidades de los puntos de estos. Así, al hacer una comparación entre las intensidades de diferentes puntos difractados, y los patrones de difracción, es posible obtener el tipo de la celda unitaria que presenta el cristal en estudio.

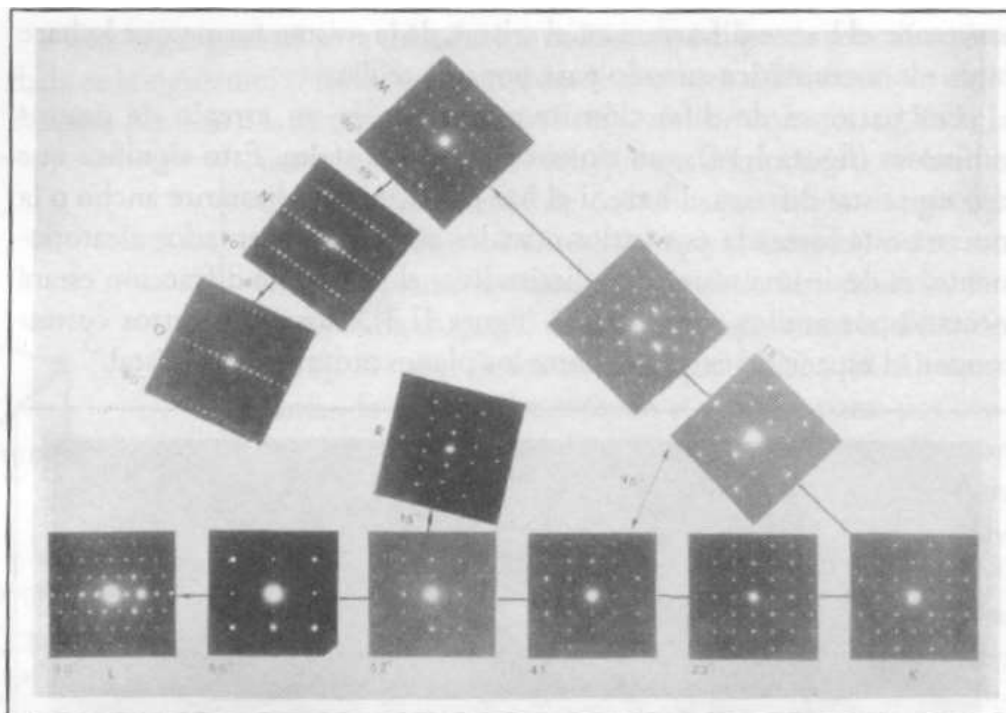


Figura 3.11 Estereograma de los patrones de difracción presentados por la muestra [86].

## 5. FORMACION DE NANOPARTICULAS

En este capítulo se dará una visión de los mecanismos de crecimiento de nanopartículas, en el capítulo 2.2, se realizó una descripción de diferentes tipos de cluster y nanopartículas, de igual manera se describieron diferentes tecnologías en generación de cluster y nanopartículas, vale la pena recalcar este punto, pues los fenómenos que se dan en el crecimiento de clusters y nanopartículas dependen en gran medida de material de estudio y del tipo de sistema de crecimiento.

Sin embargo la sucesión de procesos en la generación de haces de nanopartículas es complejo y fuera de equilibrio. Por lo tanto, los parámetros de la generación de haces de nanopartículas, se pueden mejorar en algunos casos, cambiando los procesos básicos y correspondientemente cambiado el régimen de la generación de cluster y nanopartículas. Algunos procesos son de importancia básica puesto que son dominantes y han sido estudiados en el curso de la investigación de la generación de cluster y nanopartículas.

En este caso en particular, mi trabajo de tesis fue enfocado al crecimiento de nanopartículas de Ag, y AuPd, como principal característica de estos sistemas su naturaleza metálica, lo cual nos encasillaría nuestros sistemas a estudiar nanopartículas metálicas del tipo cluster metálicos, ya que tanto la Ag, Pd y Au, están dentro de los metales de transición, los cuales presentan como principal característica un enlace con carácter covalente de alta direccionalidad y con participación de orbitales de valencia d.

También haré una consideración respecto a los mecanismos de crecimiento de cluster y nanopartículas en la cámara de crecimiento y procesos de depósito de cluster y

nanopartículas en superficies (sustratos), y posteriores mecanismos de coalescencia y coagulación en el sustrato.

#### 4.1 Crecimiento de nanopartículas en gases y plasmas.

Si estudiamos las nanopartículas como sistemas macroscopicos sus enlaces atómicos pueden encontrarse en los regimenes de agregados de estado sólido y agregados de estado liquido, suelen encontrarse y estudiarse con mayor profundidad en el caso de agregados de estado sólido, siendo estos últimos mucho mas interesantes dado que algunos parámetros de las nanopartículas sólidas muestran una dependencia no monotona con el tamaño del cluster o nanopartícula (numero de átomos del cluster o nanopartícula), en donde tamaños de cluster o nanopartículas optimas (mínimos energéticos) corresponden a estructuras completas, siendo este numero de átomos llamados números mágicos. Así pues por ejemplo, si el numero de átomos en un cluster es mayor o menor al numero mágico, la energía de enlace para este cluster así como otros parámetros del cluster tales como; el potencial de ionización y la afinidad electrónica son menores que en el caso donde el numero de átomos corresponde al numero mágico[20,87,88], éstas observaciones han sido realizadas en sistemas que tienen incorporados espectrómetros de masas y de esta manera pueden separar los diferentes tipos de cluster y posteriormente realizar las mediciones de interés. Incluso por este método se han llegado a determinar números mágicos para clusters o nanopartículas cargadas, lo suficientemente grandes, en particular para nanopartículas de sodio con 22.000 átomos [89].

Cuando, las nanopartículas y los cluster llegan al la temperatura de fusión, estos pierden la cristalinidad es decir la estructura cristalina, y con esto las estructuras características de las nanoestructuras con números mágicos. Hay diversos grupos que han estudiado a profundidad el efecto de la temperatura en cluster y nanopartículas, para mayor detalle y comprensión se pueden revisar los trabajos de Haberland [69-70, 90], Schäfer [91], Ferrando [92], De Heer [88], Nam [93], Nanda [94], Siegmann [95], Hall [96], Henty [97-99].

##### 4.1.1 Cinética de la formación de clusters desde átomos.

Si asumimos el modelo de una gota liquida esférica, lo que implica que la densidad de una nanopartícula liquida seria la misma que la de un sistema macroscopico y tomando una nanopartícula de radio  $r$ , el volumen de la esfera seria:

$$v = \frac{4}{3}\pi r_s^3, \quad 4.1$$

y su radio estaría definido como:

$$r(n)=r_w n^{1/3}, \quad 4.2$$

Donde  $n$  es el número de átomos en el cluster y  $r_w$  es el radio de Wigner Seitz.

$$r_s = \left( \frac{3v}{4\pi} \right)^{1/3}, \quad 4.3$$

donde  $M(u = m/\rho)$  es la masa de un átomo, y  $\rho$  es la densidad del material de la nanopartícula.

Ahora, si deseamos calcular la densidad de átomos en el punto de fusión ( $T_m$ ) y presión de vapor supersaturado,  $N_{sat}(T_m)$ , este parámetro nos indicara la densidad máxima de átomos libres en la superficie metálica antes de que estos salgan de la nanopartícula. Si expresamos la presión en atmósferas y determinamos a presión de vapor saturado de la formula:

$$p_{sat.(T)} = \exp^{(e_0/T_b - e_0/T_m)}, \quad 4.4$$

Donde nosotros tomamos en cuenta que la presión de vapor saturado a 1 atmosfera y el punto de fusión es  $T_b$ .

En contraste con el estado sólido, los parámetros de las nanopartículas liquidas dependen linealmente con el tamaño de la nanopartícula, en particular la energía total de enlace  $E$  de los átomos de la nanopartícula, que puede ser calculada por la expresión [62]:

$$E(n) = \epsilon_0 n - An^{2/3}, \quad 4.5$$

Donde  $\epsilon_0$  es la energía de sublimación de bulto por átomo,  $A$  es un termino que implica la energía superficial que puede ser expresada a través de la tensión superficial del sistema macroscopico, y finalmente hay una expansión de la energía del cluster sobre un pequeño parámetro  $n^{2/3}$ . Estos parámetros de esta formula para grandes nanopartículas liquidas se acercan a la temperatura de fusión y estos son obtenidos en base a parámetros de metales líquidos en bulto[62], por lo tanto, si asumimos que la energía de enlace atómico  $\epsilon_0$ , es mayor en comparación con la energía térmica típica de los átomos ( $T_m$ ).

Ahora si asumimos que la energía de enlace atómico en la temperatura de fusión es igual que a temperatura cero, y con tal asunción que conduce a un error de varios por cientos[40], uno puede asumir que  $\epsilon_0$  y  $\Delta H_f$  (Entalpia por átomo para la transformación de sólido {metal} a un gas monoatomico, en condiciones normales- a una presión de 1 atm, y temperatura de 298K), valores que para el oro son ( $\epsilon_0 = 3.65$  eV, y  $\Delta H_f = 3.80$  Ev), y cuya relación  $\epsilon_0 / \Delta H_f$  es igual a 0.96. Con esta asunción descuidaremos la dependencia de la temperatura e los parámetros  $\epsilon_0$  y  $A$ , en la formula (4.5).

Entonces, la expresión de la energía de enlace atómico para nanopartículas liquidas es:

$$\epsilon_n = dE(n)/dn = \epsilon_0 - \Delta\epsilon/n^{1/3}, \quad \Delta\epsilon = 2/3 A, \quad 4.6$$

Por supuesto, para una nanopartícula infinita, la energía de enlace atómico tiende a la del sistema en bulto,  $\epsilon_0$ , pero la contribución de la energía superficial en esta cantidad es notable para nanopartículas grandes, la razón de esta, es que la superficie de la nanopartícula contribuye con muchos átomos que se encuentran en la superficie o cerca

de esta. Por tal razón, los efectos superficiales son de vital importancia para las nanopartículas y clusters, y el parámetro para nanopartículas grandes se expresa en la forma de una serie de expansión sobre un pequeño parámetro  $n^{1/3}$ , que depende del tamaño de la nanopartícula, de otra mano esta expansión simplifica el análisis de cluster[62].

El modelo de una gota líquida aplicada a nanopartículas líquidas, nos permite realizar un análisis de los parámetros cinéticos de la nanopartícula localizada en el plasma. En particular, usando este modelo, la sección transversal de la adhesión de un átomo a la superficie de un cluster es igual a:

$$\sigma(n) = \pi r^2, \quad 4.7$$

Donde  $r$  es el radio de la nanopartícula en conformidad con la fórmula (4.2), en la fórmula anterior se supone que cada contacto de un átomo incidente con la superficie de la nanopartícula conduce a su adhesión, y el radio de acción de las fuerzas atómicas es pequeño en comparación con el radio de la nanopartícula, es decir, esta fórmula es válida para grandes nanopartículas, y de esta obtenemos la siguiente expresión para la tasa de adhesión de átomos a la superficie de una nanopartícula.

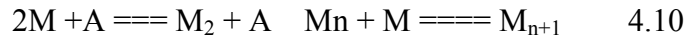
$$v(n) = Nv\sigma(n) = NK_o n^{1/3}, \quad 4.8$$

Donde  $N$ , es la densidad del número de átomos,  $v$  es la velocidad promedio de los átomos, y  $\sigma(n)$  es la sección transversal de la adhesión de átomos a la nanopartícula con  $n$  átomos, en conformidad a la ecuación (4.7), se puede calcular la constante de velocidad  $K_o$ .

$$K_o = (\sqrt{8T/m})(\pi r_w^2), \quad 4.9$$

Donde  $T$ , es la temperatura gaseosa expresada en unidades de energía, y  $m$  es la masa atómica, debido a la simple dependencia con la temperatura, este parámetro es universal para el mismo tipo de cluster y nanopartículas.

El proceso de adhesión de átomos a la superficie de una nanopartícula o cluster es el proceso inverso detallado con respecto a la evaporación de átomos desde la superficie de nanopartículas o cluster y ambos procesos pueden ser descritos en el siguiente esquema:



Donde  $M$  es un átomo, y  $M_2$  es un dímero, entonces, la tasa de evaporación  $v_{ev}(n)$  puede ser expresada a través de la tasa de adhesión (4.9) en base al principio de un balance detallado. Recordemos que nosotros tomamos en cuenta que para una nanopartícula infinita, la energía de enlace atómico  $\epsilon_n$  coincide con la energía de enlace del sistema en bulto,  $\epsilon_0$ , y el equilibrio entre los procesos de adhesión y evaporación de átomos, que toman lugar a una presión de vapor saturado  $P_{sat}(T)$  que se corresponde con el número de densidad saturada  $N_{sat}(T)$  de átomos de la nanopartícula o cluster, y tenemos para un vapor atómico:

$$P_{\text{sat}}(T) = T N_{\text{sat}}(T), \quad 4.11$$

En donde observamos su dependencia con la temperatura.

$$P_{\text{sat}}(T) = P_o \exp(-\varepsilon_0/T), \quad 4.12$$

Y tenemos la misma dependencia para  $N_{\text{sat}}(T)$ , ya que la principal dependencia de temperatura en éstas cantidades es exponencial.

Intercambiando el equilibrio entre una nanopartícula individual en un vapor atómico y usando la dependencia exponencial de la temperatura para el equilibrio de el numero de densidad saturada, nosotros obtenemos la siguiente expresión para la tasa de evaporación atómica  $v_{\text{ev}}(n)$  desde una nanopartícula que contiene  $n$  átomos.

$$v_{\text{ev}}(n) = v(n) (N_{\text{sat}}(T)/N) \exp(-(\varepsilon_n - \varepsilon_0)/T), \quad 4.13$$

donde la energía de enlace de átomos de la nanopartícula es tomada de (4.5), y la tasa de adhesión de átomos es tomada de la formula (4.8), así pues, la tasa de evaporación atómica es expresada a través de el numero de densidad atómica y la presión de vapor saturado.

Como se desprende del análisis anterior, el uso del modelo de una gota líquida nos permite de una manera sencilla considerar algunos parámetros de las nanopartículas y sus parámetros cinéticos. En particular las formulas (4.8) y (4.13), gobiernan las tasas de adhesión y evaporación de átomos en una nanopartícula líquida grande. De manera que si una nanopartícula de  $n$  átomos, se encuentra en su propio vapor con una densidad de  $N$  números de átomos, el carácter de evolución del tamaño de la nanopartícula está dado por la ecuación:

$$(dn/dt) = K_o n^{1/3} N - v_{\text{ev}}(n), \quad 4.14$$

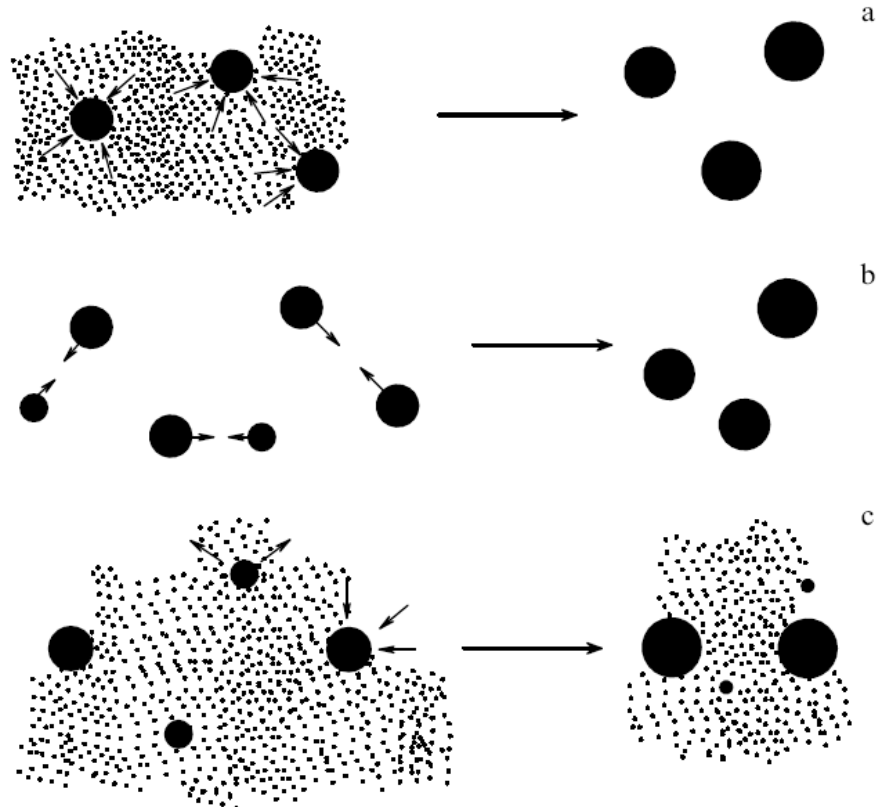
Recordemos que consideramos como principal proceso de crecimiento el de capa-capo (paso-paso)(4.10). Así el modelo de gota de líquida es capaz redescibir algunas propiedades de grandes nanopartículas líquidas y su comportamiento en un vapor atómico.

#### 4.2.2 Mecanismos de crecimiento de nanopartículas en gases

El crecimiento de clusters y nanopartículas en gases y plasmas es un proceso de nucleación que ha sido estudiado por otros sistemas, por ejemplo la formación de procesos de coagulación en soluciones, la formación de crecimiento de islas en superficies, y procesos de condensación en gases y mezcla de gases, por lo tanto el crecimiento de clusters y nanopartículas es análogo a otros procesos de nucleación y es gobernado por los mismos mecanismos, tales como adhesión de átomos, procesos de



coagulación, etc, los mecanismos que enunciaremos a continuación son mecanismos análogos a la condensación de núcleos en otros casos. En la figura 4.1 se muestran esquemáticamente los principales mecanismos de crecimientos de cluster y nanopartículas.



*Figura 4.1. Mecanismos de crecimientos de clusters y nanopartículas: (a) Adhesión de átomos a la superficie de clusters y nanopartículas individuales y localizadas en vapor atómico; (b) coagulación o ensamble de clusters o nanopartículas, y (c) coalescencia o Maduración de Ostwald (Ostwald ripening)[62-63].*

El primer mecanismo de crecimiento de nanopartículas y clusters (núcleos de condensación) es la adhesión (en inglés attachment) de átomos individuales libres sobre, dímeros, trímeros, clusters y la evaporación de clusters y núcleos de condensación. Este proceso procede de acuerdo a al esquema mostrado en (4.10), mostrado en la figura 4.1 (b). Evidentemente, este mecanismo de nucleación predomina si hay átomos libres. Si la presión de átomos libres excede la presión de vapor saturada a cierta temperatura no muy alta, entonces la función de distribución para los clusters y nanopartículas no es muy grande y su tamaño es cercano al equilibrio. Al igual que la realizada en ausencia de crecimiento de cluster y nanopartículas. Uno puede introducir un tamaño crítico para que la tasa de adhesión de átomos y la tasa de evaporación atómica sean idénticas. Este será cuando el tamaño del cluster es menor dada la tasa de evaporación y cuando el tamaño del cluster excede el tamaño crítico dada la tasa de adhesión atómica. Esta situación corresponde al caso clásico de procesos de nucleación [62], donde la tasa de adhesión de átomos es igual a la tasa de evaporación de átomos en el cluster o nanopartícula, en donde la diferencia entre las tasas es menor que la comparación de cada termino [62],

este efecto podría observarse en un espectro de masas de un haz de nanopartículas cuya curva tienda a ser una delta. En consideración al crecimiento de nanopartículas y clusters en plasmas. Nos guiaremos en otro caso límite, cuando el valor del vapor supersaturado es alto y el proceso de evaporación de atómica no importa para el crecimiento del cluster. Vale la pena mencionar que este mecanismo de crecimiento de nanopartículas es uno de los de mayor predominancia que toma lugar en la fuente de nanopartículas Nanogen50 [25, 43-44, ]

Cuando todos los átomos han sido enlazados a los clusters y nanopartículas, el siguiente crecimiento de nanopartículas puede ser el resultado del ensamble o coagulación de clusters individuales de acuerdo al siguiente esquema (4.15), mostrado en la figura 4.1 (b):



Este es el proceso de coagulación (Lo denominare ensamble), este nombre proviene dado que fue un proceso que se estudio inicialmente en soluciones y líquidos[100-104]. Este proceso de crecimiento por coagulación puede proceder en varios sistemas que contengan nanopartículas y pequeñas partículas. [105-107]

El ultimo mecanismo de crecimiento de clusters y nanopartículas, llamado coalescencia o maduración de Ostwald (Ostwald Ripening), toma lugar cuando los dos mecanismos previos de nucleación están prohibidos o son muy débiles. Por ejemplo en el caso de crecimiento de islas en la superficies, mediante el uso de la técnica de MBE, y en donde el proceso de nucleación resulta de la evaporación de los átomos enlazados a la superficie, formando pequeñas islas de unos cuantos átomos (dimeros y trimeros que equivalen a depósitos de 0.1 monapas del metal a depositar sobre la superficie), estos dimeros y trimeros (estables a bajas temperaturas), migran sobre a superficie, mediante procesos de difusión y toma lugar el proceso de nucleación de islas en terrazas del sustrato o crecimiento de flujo de paso (to step flow growth) a elevadas temperaturas (en algunos sistemas (con alta energía superficial) éstas temperaturas disminuyen y pueden llegara ser temperatura ambiente), dependiendo de la densidad de partículas simultanea se puede llegar a distinguir el coeficiente de difusión colectivo, de un ensamble de partículas interactuando mutuamente. En ambos casos se llegan islas mucho mas grandes que ya tienen tamaño de nanopartículas, el proceso de coalescencia no ocurre debido a la pequeña movilidad de las islas en la superficie, y en el caso de cluster o nanopartículas cargadas, este proceso esta prohibido debido a las repulsiones de Coulomb de los clusters o nanopartículas cargadas. El mecanismo de nucleación por coalescencia es dado por el equilibrio entre las semillas (clusters y nanopartículas) y átomos libres, que son formados como resultado de la evaporación de átomos y la adhesión de átomos a la superficie de clusters y nanopartículas. En el caso de nanopartículas grandes, la presión de los átomos libres corresponde a la presión de vapor saturado a cierta temperatura. El equilibrio entre clusters y nanopartículas individuales y el vapor atómico depende de la competencia

entre los procesos de evaporación atómica y la adhesión de átomos a la superficie al cluster o nanopartícula. Para pequeños cluster, el proceso dominante es la evaporación, mientras que la adhesión de átomos es predominante para grandes clusters y nanopartículas, comparado con el proceso de evaporación, por lo tanto, si se evaporan pequeños cluster crecen grandes cluster y nanopartículas, que conduce a un efectivo crecimiento de clusters y nanopartículas disminuyendo el número de densidad de clusters o nanopartículas. Cuando el tamaño de la nanopartícula es medianamente grande, el crecimiento de la nanopartícula se establece a un régimen de auto modelo, en el caso limite la forma de la función de distribución de la nanopartícula no varía con el tiempo, mientras que el tamaño promedio del cluster se incrementa con el tiempo.[62, 108-109]

La tasa de crecimiento de cluster por este mecanismo de proceso de nucleación es proporcional al número de densidad de átomos libres. Para un alto porcentaje de tamaño promedio de cluster y nanopartículas, el equilibrio de la presión de átomos y la presión de vapor saturado es cercano y dependen fuertemente con la temperatura, por lo tanto este mecanismo de nucleación llamado coalescencia o maduración de Ostwald, es predominante a altas temperaturas. Este mecanismo de nucleación domina cuando los clusters son cargados y el número de densidad de los átomos libres es respectivamente pequeño y es determinado con su equilibrio con clusters y núcleos de condensación [62].

En la fuente de nanopartículas Nanogen50, mediante un óptimo control en el proceso de crecimiento se puede predefinir que tipo de mecanismos predominen, en principio los mecanismos de nucleación dominantes son la adhesión de átomos y en menor grado la coagulación (o ensamble) y coalescencia o maduración de Ostwald. En otras palabras la formación de un cluster o nanopartícula en fase gaseosa y sus propiedades van a ser gobernadas por el total de energía y las barreras energéticas del sistema total.

#### **4.2 Aterrizado de cluster en superficies.**

Ya presente un estudio detallado de los procesos de nucleación de cluster y nanopartículas, procesos que son de alta relevancia a la hora de diseñar nanoestructuras que presenten ciertas características, sin embargo este solo es el primer paso en el control y diseño de nanoestructuras producidas por CGI (control óptimo de tamaño, composición mediante la minimización energética del sistema lo cual lleva a que la mayoría de las nanopartículas del sistema se encuentren en determinada geometría y/o forma), un segundo paso consiste en que poder manipular éstas nanoestructuras de tal forma que éstas mantengan sus propiedades estructurales, morfológicas, electrónicas y ópticas, que fueron establecidas previamente en el proceso de nucleación o crecimiento. Pues solo de esta manera tendremos un óptimo control sobre el sistema nanoestructurado.

El proceso de depósito de nanopartículas en una superficie es en si mismo diferente al proceso de depósito de átomos en una superficie. Pues en nuestro caso, las nanopartículas poseen una velocidad y tamaño que pueden ser variadas en un amplio rango, lo que nos lleva a nuevos fenómenos que no se presentan en las técnicas convencionales de depósito. A continuación presentare una serie de detalles energéticos que se presentan en la colisión entre una nanopartícula y una superficie: Cuando una nanopartícula arriba con

una superficie, primero los átomos de la superficie de la nanopartícula colisionan con los átomos del sustrato y la nanopartícula es parada abruptamente. Así pues los átomos de la nanopartícula que están mas lejanos a la superficie mantienen su energía cinética y en el momento de la colisión estos se amontonan, hacia los átomos del frente de choque. Esta compresión tiende a incrementar la energía potencial y la energía cinética (Calentamiento) tanto del cluster como de la superficie, y una onda microscópica de choque es formada con propagación a través de la nanopartícula. Valores tales como la temperatura, densidad y presión pueden cambiar a valores enormes, Valores numéricos de clusters de Ar<sub>561</sub> lanzados sobre una superficie de NaCl (100), a 1050eV (1.86eV) son temperatura de 3000K, densidad de 1.4Do a 10<sup>4</sup> atm, respectivamente, para clusters de Al<sub>N</sub> sobre Cu, la temperatura local máxima se incrementa proporcionalmente a la energía de impacto por átomo, independiente del tamaño del cluster. A éstas temperaturas el cluster y la superficie alrededor del impacto de fusionan, esta liberación de presión lleva al material al abultamiento alrededor del área de impacto (formación de cráter), retro-dispersión de átomos y difusión (Deformación y disociación)[108].

Por lo tanto se hace necesario una clasificación de las colisión de los de cluster con un superficie, la cual presentó a continuación:

- Tamaño del cluster ( $2 \leq N \leq 10^5$ )
- Energía de cohesión del cluster  $E_{cl-coh}$  y de la superficie  $E_{s-coh}$ . La relación  $R = (E_{cl-coh} / E_{s-coh})$ , ( $10^{-2} \leq R \leq 10^2$ ) Y la formación de enlaces entre los átomos del cluster y los átomos de la superficie  $E_{Cl-S-coh}$ . En el caso en donde la energía de enlace es pequeña y no ocurre un rompimiento de enlaces, si  $E_{Cl-S-coh} \leq E_{cl-coh}$ , la deformación plástica del cluster no es favorable, de igual manera y no hay un comportamiento de mojado en el depósito de átomos sobre superficies.
- Energía de impacto  $E_0$ , La energía de impacto del cluster puede considerarse como un parámetro llave en la colisión de clusters y superficies, y cubre aproximadamente 10 ordenes de magnitud desde  $10^{-2}$  hasta  $10^8$  eV/átomo.  $E_0$  define en gran medida la temperatura, densidad y presión transitorios.
- Estado de carga de la nanopartícula, los proceso de neutralización de cationes y aniones depositados son una fuente de energía que no se puede descuidar en depósitos de cluster a baja energía.
- Temperatura del cluster y la superficie deben ser consideradas, pues éstas pueden incrementar en alto grado el crecimiento del tamaño de la nanopartícula reduciendo la energía de depósito. Simulaciones de dinámica molecular [110-111], muestran que la temperatura de cluster no tiene una gran influencia en la colisión, esto para Ag<sub>7</sub> y Ag<sub>19</sub>/ Pd(100), si nosotros aproximamos a sistemas de grandes clusters o nanopartículas, la temperatura de las nanopartículas y la superficie presentan un rol importante. Pues esta claro que no es igual lanzar una gota de liquido a una superficie sólida que lanzar un sólido a una superficie liquida[112].

En la figura 4.2, se muestran lo principales procesos que se presentan por la colisión de cluster con una superficie. En seguida daremos una breve explicación de cada uno de estos procesos, empezando de menor a mayor energía de impacto:

- Aterrizado suave (soft landing): las partículas se pegan en el punto de impacto, manteniendo sus propiedades (morfológicas, estructurales, ópticas y electrónicas), la colisión induce una deformación del tipo elástico.
- Deposición balística: la transformación de la energía cinética translacional en energía potencial lo que conlleva a la deformación plástica de la partícula.
- Fragmentación: al llegar el cluster a la superficie este se descompone por el impacto, esto significa no solo que la coordinación dentro del cluster es reducida si no que además hay rompimiento de enlaces, este proceso permite la formación de nuevos diferentes tipos de enlace que es llamada química de cluster impactado (por sus siglas en inglés Cluster Impact chemistry)
- Implantación: Parte del cluster es implantado en la superficie resultando una intermezcla del cluster y el sustrato. La profundidad de la implantación depende fuertemente de la relación  $R$ , definida sobre la energía de impacto  $E_0$ , si la energía incidente es lo suficientemente alta y  $R$  suficientemente grande el cluster puede ser completamente implantado en el sólido.
- Reflexión: el cluster o clusters fragmentados son retro-dispersados desde la superficie, información acerca de la carga y la energía transferida puede ser obtenida.
- Erosión: átomos del cluster y de la superficie pueden ser eyectados desde la superficie.
- Formación de cráteres: cuando el tamaño del cluster se incrementa ( $\geq 100$  átomos), una enorme presión se genera durante la colisión acompañada por una fusión local, la superficie reacciona mediante el transporte lateral material que induce la formación del cráter.
- Daño por radiación: las colisiones inducen desplazamientos que no son completos, produciendo vacancias intersticiales y zonas amorfas.

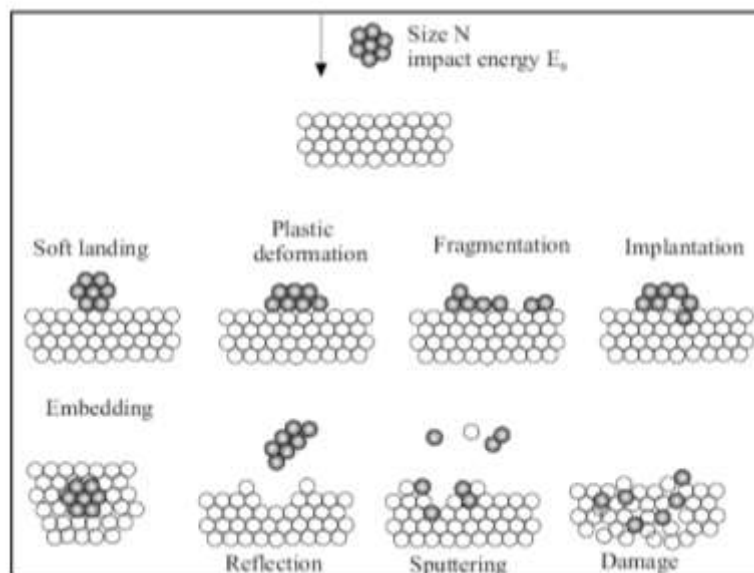


Figura 4.2 Procesos fundamentales en la colisión entre clusters y una superficie. [112]

Exceptuando al aterrizado suave y la deposición balística, el resto de procesos normalmente no ocurren por separado, coexisten entre sí.

Así pues desde una mirada general podríamos generar películas delgadas hechas de nanopartículas y su morfología será afectada por varios factores que ya hemos mencionado anteriormente y que son: la temperatura de sustrato y partícula, y la energía de impacto del cluster. Estos procesos de colisión los podemos clasificar en diferentes regímenes: baja energía ( $\sim 0.1 \text{ eV/átomo}$ ), mediana energía ( $1-10 \text{ eV/átomo}$ ) y alta energía ( $>10 \text{ eV/átomo}$ ). Las diferencias de las películas delgadas hechas mediante el depósito de cluster entre los diferentes regímenes es obvia a simple vista, los depósitos realizados a baja energía, producen polvos, que pueden ser removido fácilmente del sustrato, en el caso de los realizados a mediana energía se producen películas con una alta adherencia y la película presentan diferentes adherencias dependiendo de la energía de impacto, mientras que en el régimen de alta energía se obtienen capas metálicas brillantes de alta dureza [20]. La diferencia entre los diferentes regímenes queda claramente mostrada mediante simulaciones de dinámica molecular de nanopartículas de Mo, sobre sustratos de Mo, calculada por Haberland [69], estos resultados se observan en la figura 4.3. En el régimen de baja energía las nanopartículas presentaron ligeras distorsiones, no se observa daño en la superficie y la película es altamente porosa y consiste de nanopartículas apiladas de manera aleatoria. El modelo no toma en cuenta la difusión de cluster en la superficie ni la llegada de nuevas nanopartículas. Este modelo es razonable para depósitos de nanopartículas de Mo en superficies de Mo, sin embargo para otros sistemas, como el caso de metales depositados en grafito, la difusión juega un papel importante y en algunas ocasiones un rol dominante y determina la morfología de la película. En el régimen de mediana energía, las nanopartículas se mantienen intactas en la superficie, pero sus propiedades morfológicas y estructurales han sido modificadas y esta pueden inducir defectos en la superficie de la nanopartícula. Para partículas que presenten alta movilidad en un sustrato, al incrementar la energía de impacto se puede llegar a inmovilizar la partícula como consecuencia de daños en la superficie (por sus siglas en inglés pinning). Finalmente en el régimen de altas energías las nanopartículas son completamente destruidas y se hace un gran daño en la superficie llegando a introducir átomos de las nanopartículas a muchas capas de profundidad, por lo tanto las nanopartículas originales se pierden en el proceso,

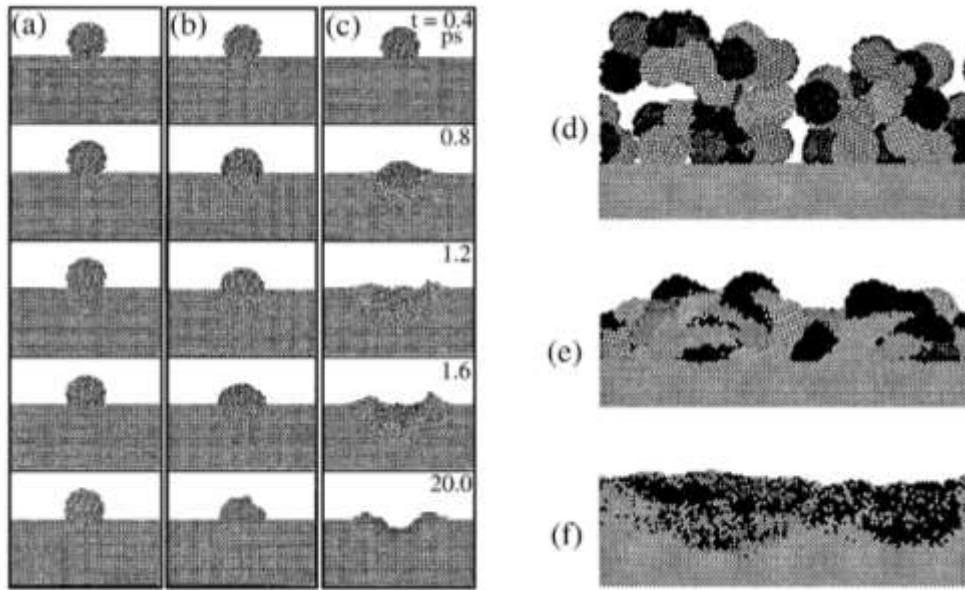


Figura 4.3. simulaciones de dinámica molecular del impactote nanopartículas individuales de Mo y morfología de películas de nanopartículas ensambladas en una superficie de Mo(100), en función de la energía cinética. (a,d) 0.1ev/átomo, (b,e) 1ev/átomo y (c,f) 10ev/átomo. [69]

Otro trabajo interesante y de obligada referencia fue el desarrollado por Averbach y colaboradores [111], mostrado en la figura 4.4, en donde basados en cálculos de dinámica molecular, generan un diagrama donde muestran los diferentes procesos de coalición de cluster con superficies, este diagrama puede usarse como guía general, pues el tamaño del cluster es un parámetro por separado. Los principales parámetros en este diagrama son la energía de impacto reducida (Energía cinética por átomo en el cluster  $E_{KIN}^{cl}/N_{cl}$  dividida la energía de cohesión del sustrato), un R pequeño implica que una cluster colisiona suavemente en una superficie dura y un R alto que un cluster duro se colisiona con una superficie suave (este caso es muy importante para nosotros pues equivale al depósito de cluster metálicos sobre una superficie de carbono-en el caso de rejillas de TEM), pues precisamente en este caso en partículas se presenta el proceso de aterrizado suave (Soft landing). Cuando una nanopartícula se incrementa en su tamaño, la implantación puede llegar a ser imposible en sustratos muy duros.

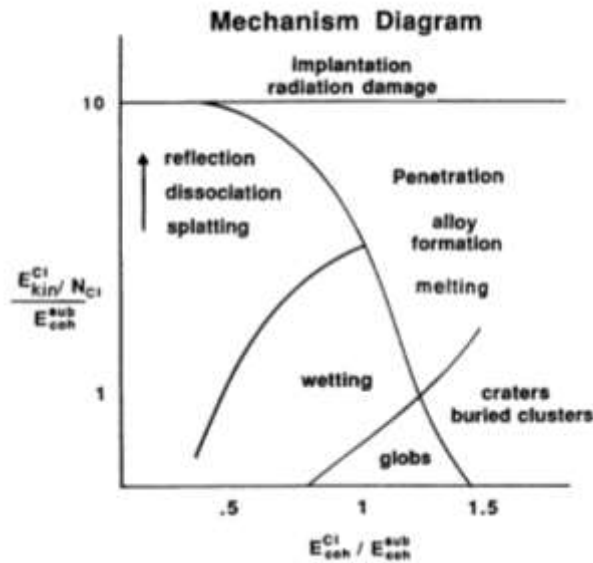


Figura 4.4. Diagrama de mecanismos fundamentales en la colisión entre clusters y una superficie. [111]

### 4.3 Auto-ensambles de nanopartículas .

Esta claro que una vez soportadas la nanopartículas diseñadas a priori y q bajo esta suposición presenten propiedades morfológicas, estructurales, electrónicas y ópticas predefinidas, se busca que las propiedades mencionadas anteriormente se mantengan y de esta forma poder generar el dispositivos al cual sean aplicadas, por lo tanto, los procesos que se dan posterior al aterrizado suave (soft landing) de las nanopartículas al sustrato son de suma importancia y en lo posible se busca un óptimo control en dichos procesos, que en caso de presentarse tienen como efecto la disminución de a densidad de partículas y modificaciones de diversas propiedades de las nanopartículas originalmente aterrizadas. En si estos procesos pueden englobarse en el auto-ensamble de nanopartículas, que es regido por dos diferentes mecanismos que se describen esquemáticamente en la figura 4.5, los cuales son[113]:

- Migración de clusters: este mecanismo se presenta dada la migración de nanopartículas, seguido por una migración superficial y finalmente el ensamble de una nueva nanopartícula, que cuyo tamaño será definido por el tamaño de las nanopartículas iniciales[114].
- Maduración de Ostwald: La energía libre superficial en nanopartículas es grande y esta aumenta al disminuir el tamaño, como resultado, grandes partículas crecen a expensas de pequeñas nanopartículas, en nuestro caso podemos añadirle el hecho de que diferentes geometrías presentan diferentes energías libres superficiales (recordemos que las nanopartícula soportadas tienen el mismo tamaño), a diferencia del primer mecanismo, en la maduración de Ostwald no es necesario el contacto entre las nanopartículas.



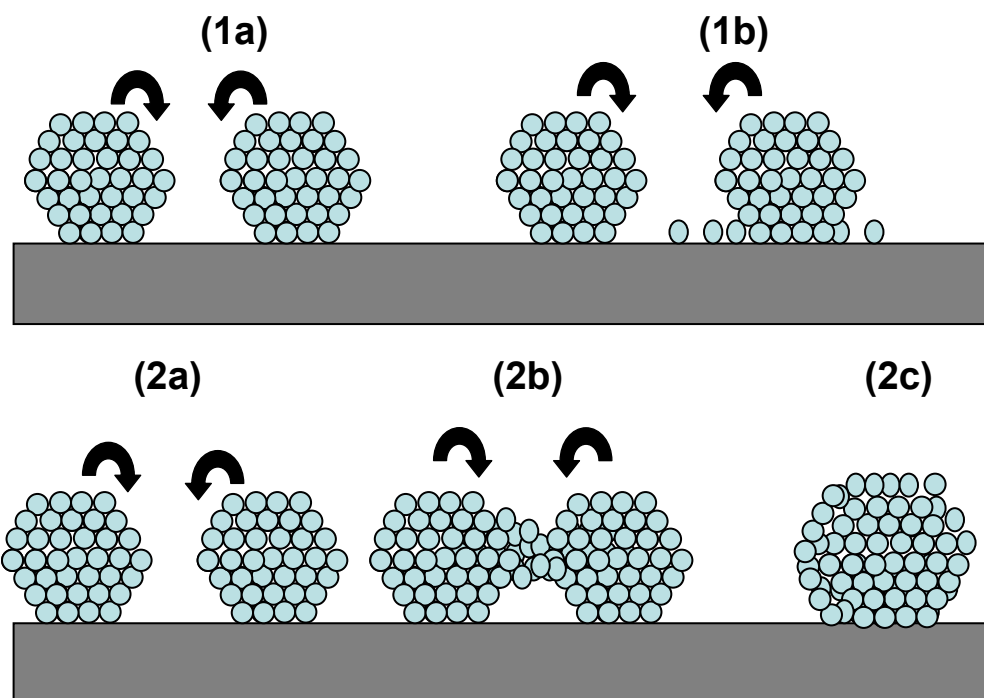


Figura 4.5. Representación esquemática de ensamblaje de nanopartículas soportadas en un sustrato, (1a) migración de nanopartículas, (1b) Maduración de Ostwald y (2a-2b) pasos sucesivos de ensamblaje [113].

Vale la pena recalcar que estos dos mecanismos mencionados anteriormente pueden ser activados térmicamente. En este trabajo todas las nanopartículas fueron crecidas a temperatura ambiente, cuando la adherencia de las nanopartículas en la superficie es baja (nuestro caso de Soft landing), la coalescencia se genera por un previo ensamblaje. En el caso de una alta adherencia, el mecanismo dominante es la maduración de Ostwald, de igual forma este último mecanismo es dominante a altas temperaturas, independientemente de la adherencia de las nanopartículas al sustrato.

En el proceso de coalescencia, se requiere del contacto de dos nanopartículas, en el momento del contacto e inicio de la coalescencia, se presume que se tiene una región donde el comportamiento de los átomos es de líquido y no es de sólido, esto se puede presumir, si tomamos en cuenta que uno de los principales mecanismos de disipar la energía térmica que se está transfiriendo a las nanopartículas es a través de un proceso conocido como reconstrucción superficial [115]. En esta hay una reorganización de los átomos superficiales, los cuales incluso a través de procesos de difusión Inter-nanopartícula pueden generar una nueva forma de la nanopartícula o llevar a la modificación de la estructura de las nanopartículas, y donde las fuerzas que conducen a este proceso se liberan a través de la energía libre superficial de las nanopartículas, debido a esta liberación de energía, la temperatura se incrementa y el punto de contacto o interfase entre las nanopartículas se funde y presenta un comportamiento de líquido [65, 115-117], Para realizar el proceso de coalescencia el sistema debe superar una serie de pasos para llegar a una nueva nanopartícula, los cuales son: i) contacto inicial, ii)

desarrollo del ensamble y iii) re-cristalización. De igual forma la coalescencia se caracteriza por una rápida etapa, la formación del cuello, sin embargo, este proceso de formación del cuello, depende de las características intrínsecas del sistema a analizar, algunos trabajos teóricos han mostrado que este proceso puede tardar tan solo unos nanosegundos en el caso de pequeñas nanopartículas [115-119], seguida de una lenta relajación para generar una nueva forma en equilibrio [114, 116-123], sin embargo para algunos materiales, este proceso puede ser muy demorado, como regla general podríamos mencionar que a mayor energía superficial, mas posibilidades de coalescencia tendremos, pues este es un proceso de reducir su energía.

## 8. RESULTADOS Y DISCUSION.

En este capítulo se presentara los resultados de los diferentes tipos de caracterizaciones que se realizaron a las nanopartículas de Ag y AuPd, sintetizadas por medio de la técnica de agregación en gas inerte.

Iniciare este capítulo de resultados y discusión, con un estudio sistemático del efecto de las variables de crecimiento por el sistema de condensación en gas inerte, sobre el tamaño de las nanopartículas de Ag y AuPd, basados en mediciones de espectroscopia de masas in situ. Este estudio es indispensable para poder contar con una optima caracterización del sistema de crecimiento de nanopartículas, ya que basados en este, a futuro, se podrá diseñar y/o controlar el tamaño de las nanopartículas de una manera precisa y reproducible, se busca obtener las nanopartículas bajo ciertas condiciones (equilibrio termodinámico) y así lograr diseñarlas, para que éstas presenten a parte de un óptimo control en el tamaño, un control en la geometría. Este punto es básico en el presente trabajo, pues como ya mencione anteriormente, en el capítulo 3 (3.1), ***la geometría de nanopartículas soportadas no se conoce a mayor detalle***, posteriormente se presenta un estudio detallado y análisis de las de las nanopartículas soportadas mediante microscopia de fuerza atómica, en este se logra hacer mediciones de las alturas y diámetro de las nanopartículas, posteriormente se muestra el estudio de espectroscopia de absorción de UV/Vis, en este caso se analizaron las nanopartículas de Ag, seguido se muestra el estudio de análisis de composición elemental y estado electrónico mediante espectroscopia de fotoelectrones y espectroscopia de barrido Auger. Finalizaremos con el estudio de microscopia electrónica de transmisión, microscopia electrónica de transmisión y barrido, donde se realiza un estudio detallado de las propiedades morfológicas y estructurales de las nanopartículas sintetizadas y su correlación entre si, nos puede sugerir que bajo ciertas condiciones experimentales es posible llegar a mínimos energéticos locales y tener un crecimiento controlado de cierta geometría de nanopartícula usando la técnica de condensación en gas inerte. Las muestras fueron preparadas bajo ciertas condiciones experimentales (modificando el balance termodinámico), para explorar diferentes configuraciones (tamaños de nanopartícula), tanto para las nanopartículas de Ag como AuPd,

### **8.1 Estudio de espectroscopia de masas**

Para estudiar en detalle el comportamiento de las diferentes variables en nuestro sistema, se evaluó la dependencia del tamaño de la nanopartícula con respecto a las variables del sistema de crecimiento en la fuente de nanopartículas, y se evaluó su comportamiento mediante mediciones de espectroscopia de masas cuadrupolar, en todos los ensayos la temperatura en el tubo de agregación es 5°C (278°K).

#### **5.1.1 Efecto de las variables en el tamaño de las nanopartículas de Ag.**

La figura 5.1 muestra un espectro de masas característico para nanopartículas de Ag, con un tamaño promedio de 1.3nm.

En general e independientemente del metal o metales a erosionar para generar las nanopartículas, las variables presentan un comportamiento típico, que puede servirnos de

guía para ver la evolución del sistema al cambiar dichas variables, así pues por ejemplo, en las figuras 5.2, 5.3, 5.4 y 5.5, se muestra el efecto de la potencia del dc-Sputtering, en el caso de las figuras 5.2 y 5.3 se ajustando las variables a los siguientes valores: flujo de Ar: 10sccm, zona de condensación de 5 cm, y flujo de He de 60 sccm, obteniendo un tamaño promedio de 1,2nm, para las figuras 5.4, y 5.5, se trabajaron con los mismo valores, aumentando la zona de condensación de 5 a 9 cm y se aumenta al doble el flujo de Ar al pasa de 10 a 20 sccm. así pues el tamaño de nanopartícula, presenta una fase de crecimiento en la cual aumenta su tamaño, hasta un 30% al aumentar la potencia el sistema, llegando a un equilibrio termodinámico, en el cual se llega a un régimen de saturación, donde no se nota un aumento significativo en el tamaño de la nanopartícula al aumentar la potencia, incluso este puede disminuir para algunos sistemas.

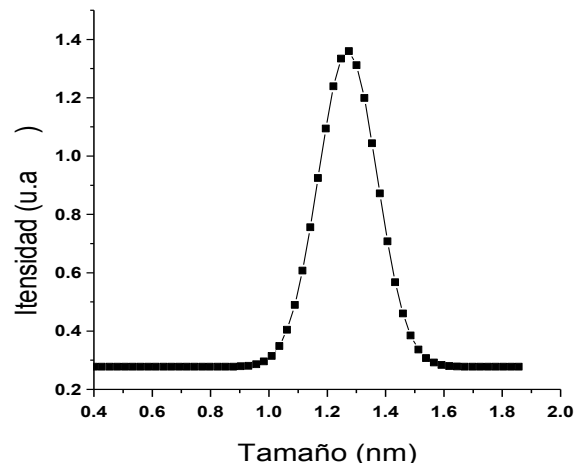


Figura 5.1 Espectro de masas, para nanopartículas de Ag, con un tamaño promedio de 1.3 nm, obtenido con una zona de condensación de 5 cm, y con un flujo de Ar de 20 sccm, con una potencia de 91 Watts.

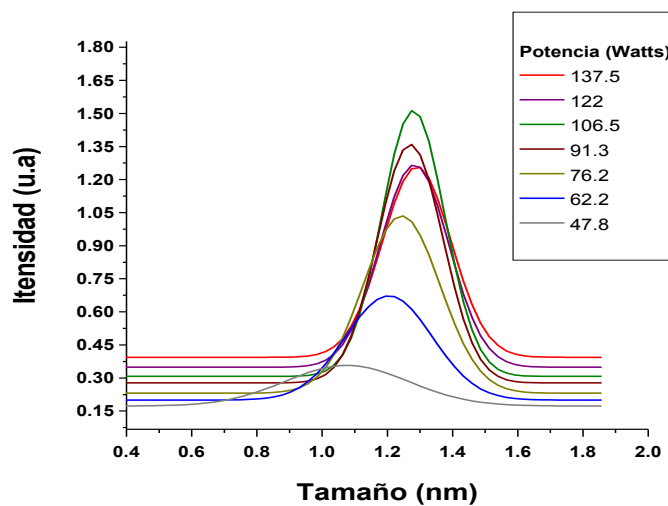


Figura 5.2. Espectro de masas, para nanopartículas de Ag, efecto de la potencia del Dc-Sputtering, obtenido con una zona de condensación de 5 cm, y con un flujo de Ar de 10 sccm, con una potencia de 91 Watts.

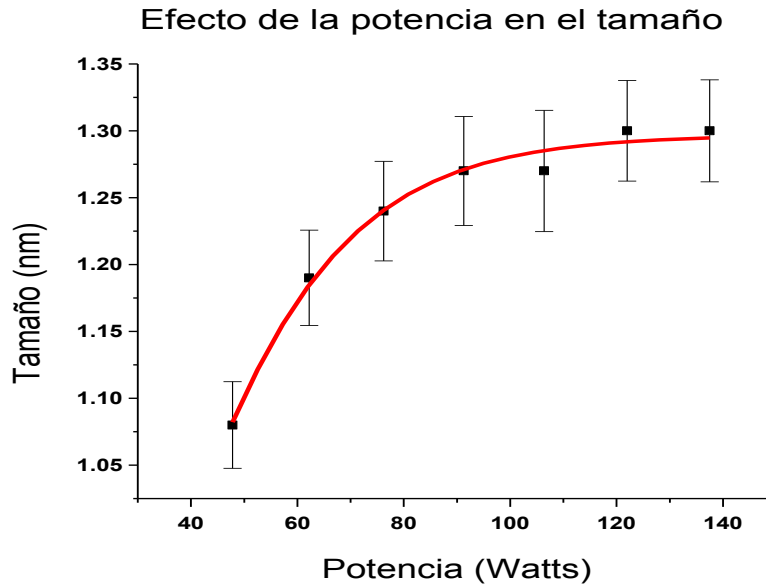


Figura 5.3. Efecto de la potencia en el tamaño de las nanopartículas de Ag. Con unos parámetros de síntesis de zona de condensación de 5 cm, y con un flujo de Ar de 10 sccm, con una potencia de 91 Watts.

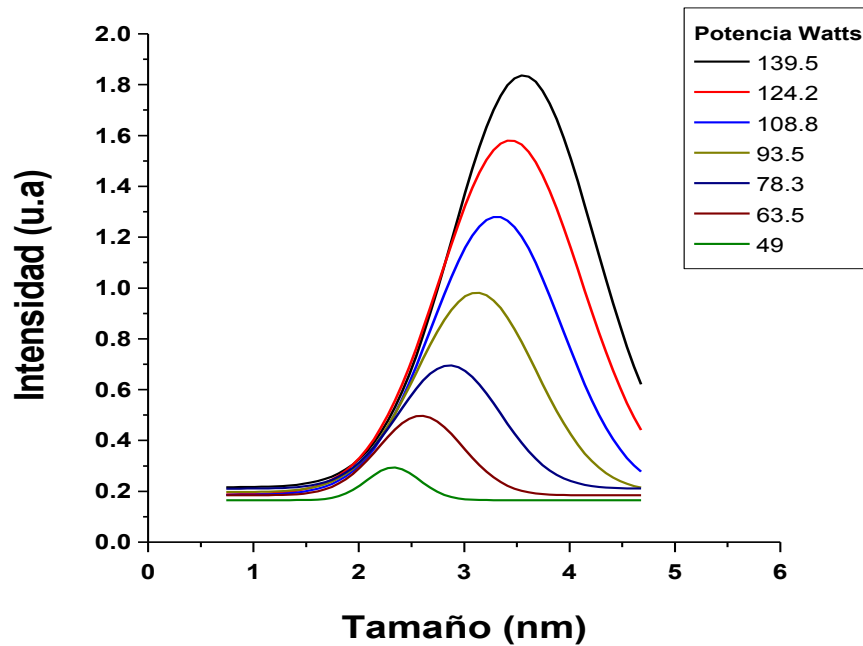


Figura 5.4. Espectro de masas, para nanopartículas de Ag, efecto de la potencia del Dc-Sputtering, Obtenido con una zona de condensación de 9 cm, y con un flujo de 20 sccm de Ar y 60 sccm de He.

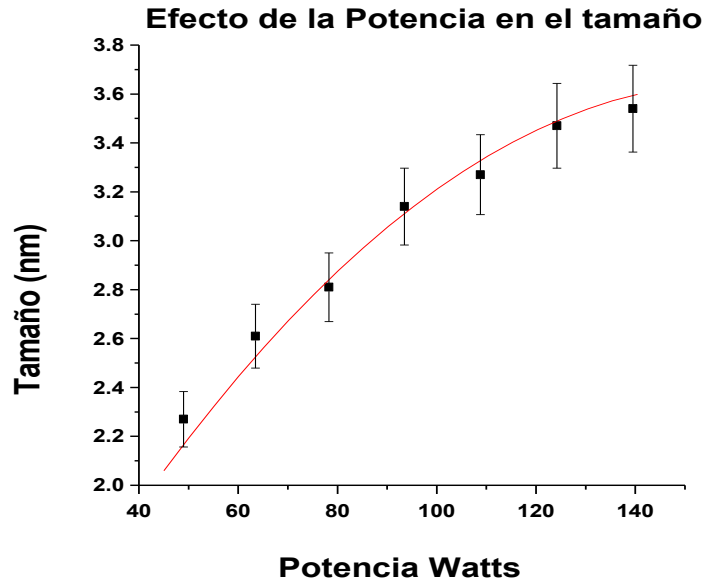


Figura 5.5. Efecto de la potencia en el tamaño de las nanopartículas de Ag.: Obtenidos con una zona de condensación de 9 cm, y con un flujo de 20 sccm de Ar y 60 sccm de He.

En las figuras 5.6, y 5.7, se muestra la variación del tamaño de nanopartícula al aumentar la zona de condensación, desde la distancia más corta, hasta la distancia mas larga, se presenta un aumento lineal, y un aumento en el tamaño de nanopartícula cercano al 40%, esta variación podríamos atribuirlo a la mayor capacidad de agregación ligada al aumento de la zona de condensación, pues aumentamos el distancia entre la generación del vapor atómico y la apertura de la fuente de nanopartículas, de igual manera nos sugeriría que precisamente la agregación de átomos alrededor de cluster o núcleos estables, sea el mecanismo dominante de crecimiento de nanopartículas.

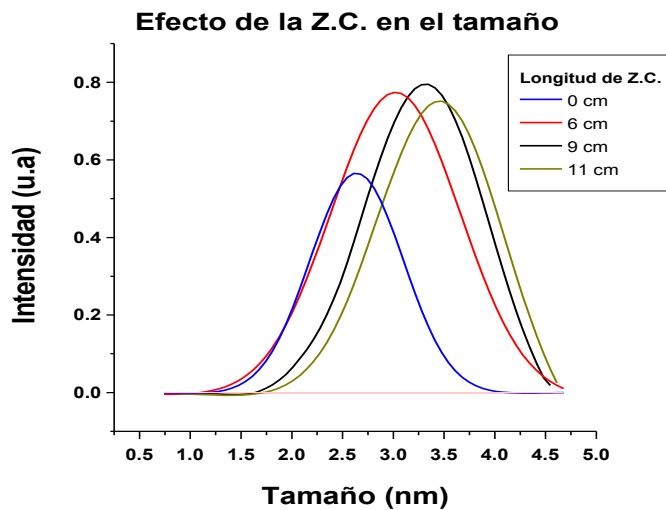
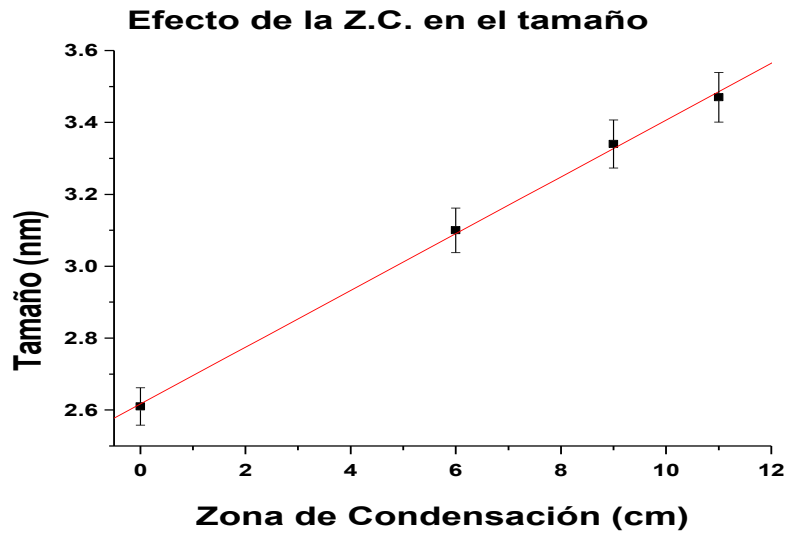


Figura 5.6. Efecto de la zona de condensación en el tamaño de las nanopartículas de Ag. Con unos parámetros de síntesis de: con un flujo de 20 sccm de Ar y 60 sccm de He.



*Figura 5.7. Efecto de la longitud de la Zona de condensación en el tamaño de nanopartícula. Con unos parámetros de síntesis de: con un flujo de 20 sccm de Ar y 60 sccm de He.*

En las figuras 5.8, 5.9, 5.10, y 5.11, se muestra el efecto del flujo de Ar en el tamaño de las nanopartículas, este fue evaluado en el caso de las figuras 5.8 y 5.9, con una zona de condensación de 9 cm, con un flujo de He de 0 sccm. una potencia de 69 Watts, El comportamiento del aumento del tamaño con el aumento del flujo de Ar, fue similar al caso del aumento de la potencia, pues presentó un régimen de rápido crecimiento, en donde el tamaño de nanopartícula aumenta hasta el triple del tamaño original, este aumento esta ligado sin lugar a dudas, al aumento del vapor atómico metálico, recordemos que el proceso de erosión, tiene su base en la transferencia de momento de los iones de Ar, a los átomos metálicos en el target, a mayor cantidad de iones de Ar, mayor cantidad de átomos metálicos erosionados, así podemos explicar este aumento casi exponencial del tamaño de la nanopartícula con el aumento del flujo de Ar, estos nos indicaría que posiblemente el mecanismo que domina el crecimiento de nanopartículas es el de agregación de átomos, o adjunción de átomos. Al final de este régimen de crecimiento nos encontramos con un régimen de saturación, que probablemente este relacionado con una saturación de vapor metálico, pues en algunos casos el tamaño de nanopartícula puede incluso disminuir, se podría mencionar que al saturar la fuente de nanopartículas con gas de Ar, se cambian a tal modo las condiciones termodinámicas, tendríamos entonces un sistema con alta energía lo que conlleva a que haya una competencia entre los diversos mecanismos de crecimiento de nanopartícula, en otras palabras, se modifica significativamente el balance termodinámico, cambiando incluso el mecanismo predominante de crecimiento de nanopartículas, probablemente en este caso, predominen los mecanismos de coagulación y maduración de Ostwald. y para las figuras 5.10 y 5.11 con una zona de condensación de 9 cm, con un flujo de He de 0 sccm. una potencia de 145 Watts, la variación del tamaño es cercana a un aumento del 50%, con un

incremento del doble del flujo de Ar, en este caso en particular, solo observamos el régimen de crecimiento, no se llega al régimen de saturación.

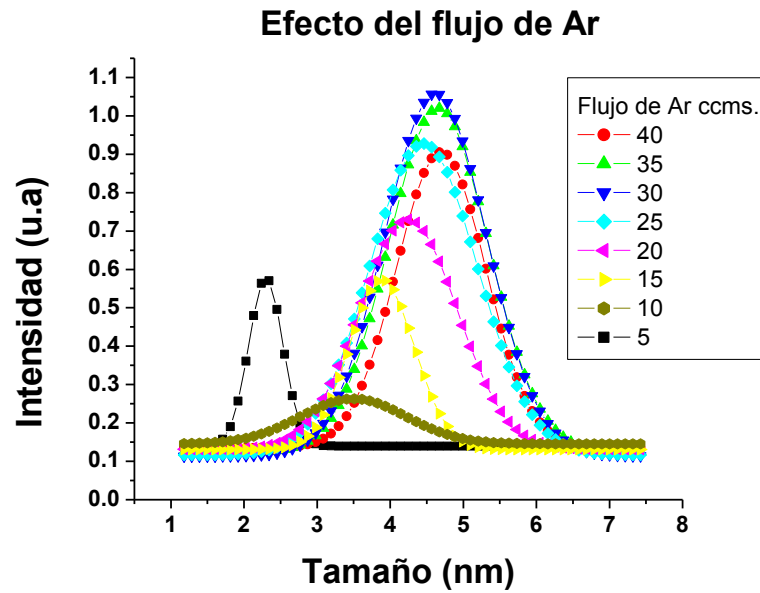


Figura 5.8. Espectro de masas, para nanopartículas de Ag, efecto del flujo de Ar, obtenido con una zona de condensación de 9 cm, con un flujo de He de 0 sccm y una potencia de 69 Watts

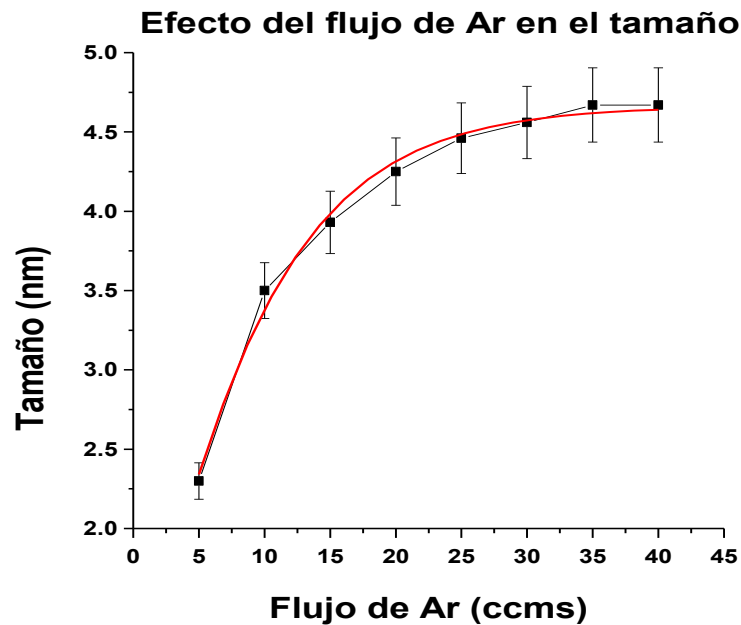


Figura 5.9. Variación del tamaño de las nanopartículas de Ag respecto a la variación de flujo de Ar., obtenido con una zona de condensación de 9 cm,



con un flujo de He de 0 sccm. una potencia de 69 Watts

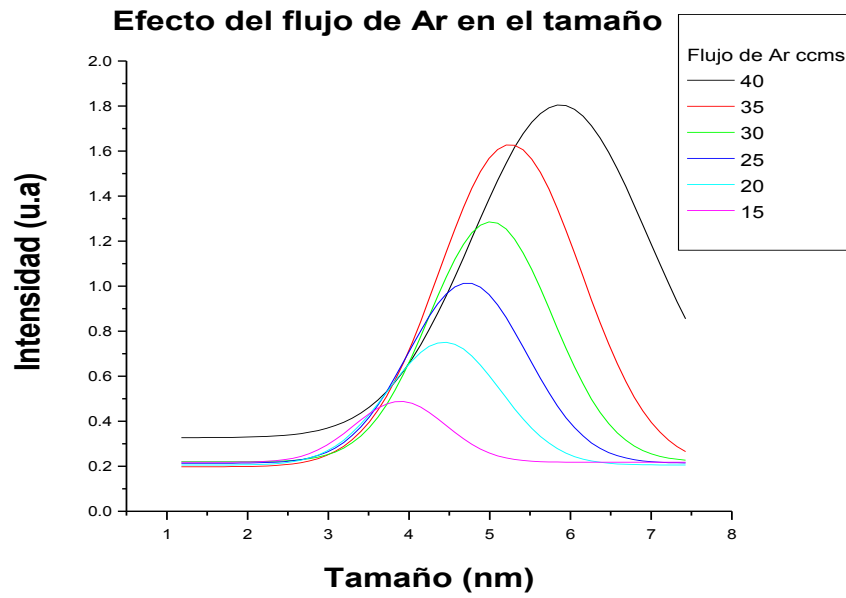


Figura 5.10. Espectro de masas, para nanopartículas de Ag, efecto del flujo de Ar, obtenido con una zona de condensación de 9 cm, con un flujo de He de 0 sccm y una potencia de 145 Watts.

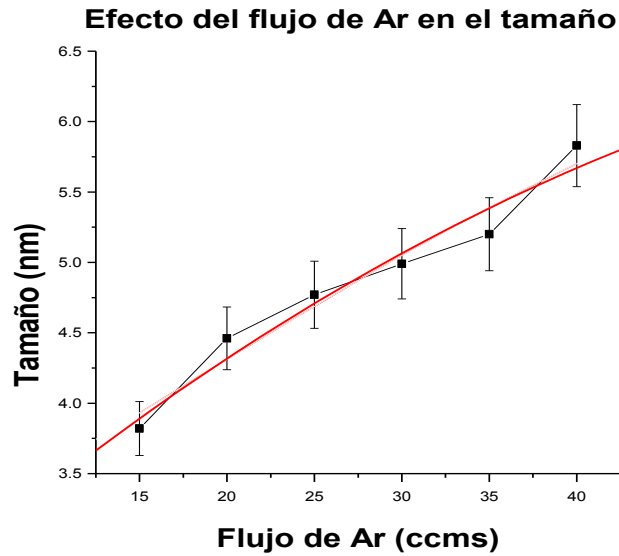
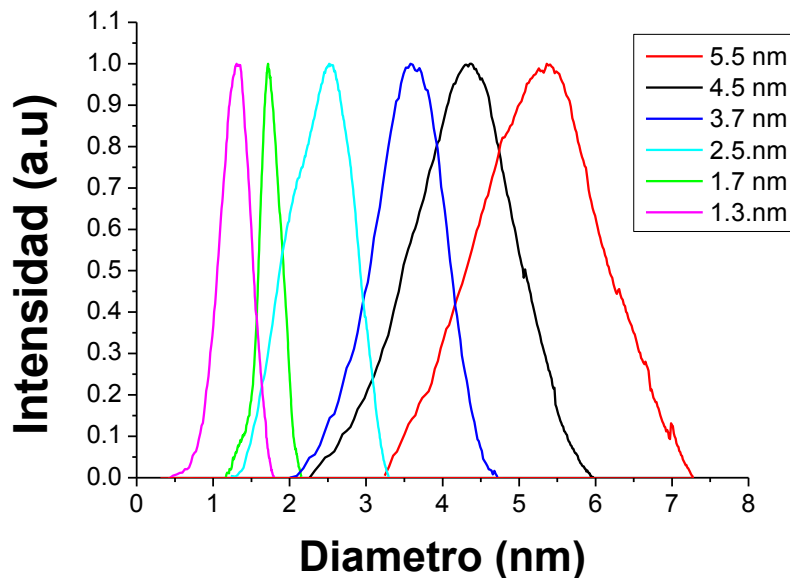


Figura 5.11 Variación del tamaño de las nanopartículas de Ag respecto a la variación de flujo de Ar., obtenido con una zona de condensación de 9 cm, con un flujo de He de 0 sccm. una potencia de 145 Watts



*Figura 5.12. Perfiles de espectros de masas para seis diferentes tamaños de nanopartículas de Ag, entre 1 y 6nm*

En la figura 5.12, se muestra diferentes espectros de masas para seis tamaños de nanopartículas de Ag (5.5, 4.5, 3.7, 2.5, 1.7, y 1.3 nm).

### 5.1.2 Efecto de las variables en el tamaño de las nanopartículas de AuPd.

En el caso del sistema de AuPd, se muestran los resultados del efecto de las variables de síntesis en el tamaño de las nanopartículas con un tamaño promedio de 5nm.

Como he mencionado anteriormente, los mecanismos de crecimiento de las nanopartículas no se ven afectados por el tipo de material, siguen siendo los mismos tres: adjunción de átomos, coagulación y maduración de Ostwald. Sin embargo características inherentes al sistema tales como la densidad y peso molecular, si pueden de cierto modo, modificar el comportamiento del sistema respecto a algunas variables de síntesis.

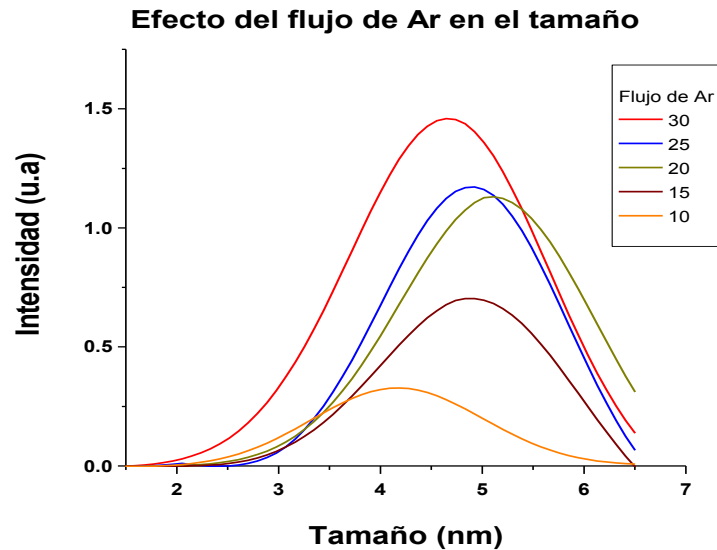
De la figura 5.13 a la 5.22, se evaluó el efecto del flujo de Ar y potencia del sputtering dc, en el tamaño de las nanopartículas, recordemos q son estos dos parámetros son los que en cierta manera te marcan claramente una etapa de crecimiento y una etapa de saturación.

Se evaluaron los siguientes flujos de Ar: 10, 15, 20, 25, 30 sccm, y las siguientes potencias: 14, 31, 50, 66 y 90 watts. Los resultados los podemos clasificar claramente en dos tipos, los que siguen un comportamiento similar al de la Ag, donde se notan dos etapas o regimenes y los que no siguen un comportamiento en particular.

Las figuras 5.13, 5.14 (14 watts) y 5.20, y 5.21 (90 watts), son los sistemas que presentan un incremento en el tamaño de la nanopartícula al incrementar el flujo de Ar, incluso a

bajas y altas potencias se llega a un régimen de saturación, donde el tamaño de nanopartícula disminuye (ver discusión de Ag), sin embargo, en AuPd, el sistema presenta una singularidad, el incremento no mayor a un 20% de su tamaño en condiciones iniciales, recordemos que con un sistema como Ag, se lograban incrementos superiores al 100% del tamaño original. Este cambio se puede deber precisamente a la diferencia de densidad entre la Ag y el AuPd, pues para la Ag es 10.5gr/cc y para AuPd es 15.6gr/cc.

En el caso de las figuras 5.15 a la 5.20, que corresponden a potencias de 31, 50 y 60 watts, éstas no muestran regímenes o etapas de crecimiento y saturación, por el contrario el comportamiento es intermitente, las nanopartículas aumentan y disminuyen su tamaño con el incremento del flujo de Ar, en particular se observa que dichas variaciones de tamaño, no representan cambios superiores al 10% del tamaño original, por lo que sugiero que en estos rangos de potencia y de flujo, el sistema no encuentra un equilibrio termodinámico y con pequeñas variaciones (de flujo de Ar o potencia), se mueve a otro equilibrio termodinámico.



*Figura 5.13. Espectro de masas, para nanopartículas de Au:Pd, efecto del flujo de Ar, obtenido con una zona de condensación de 13.6 cm, con un flujo de He de 0 sccm y una potencia de 14 Watts..*

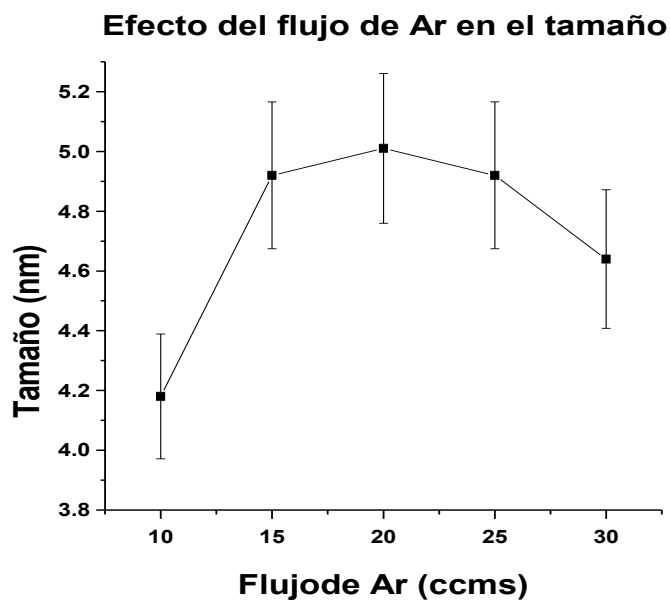


Figura 5.14. Variación del tamaño de las nanopartículas de AuPd respecto a la variación de flujo de Ar., obtenido con una zona de condensación de 13.6 cm, con un flujo de He de 0 sccm. una potencia de 14 Watts

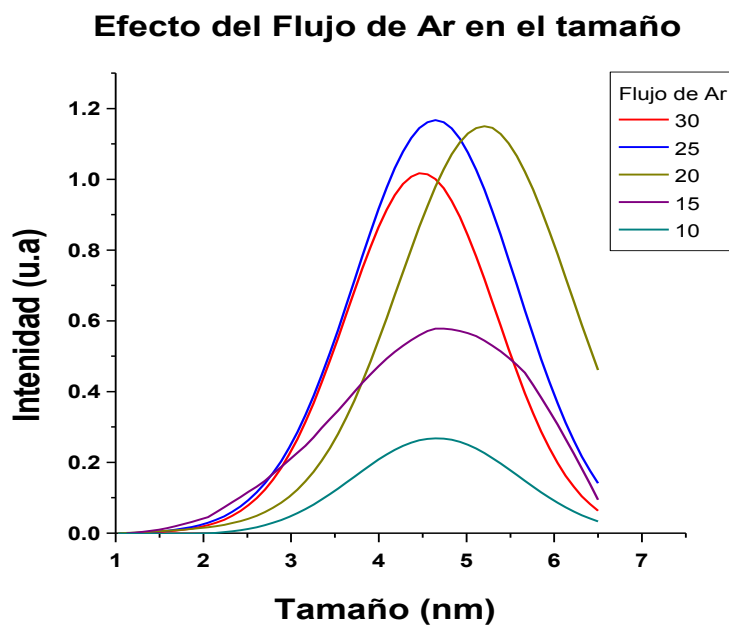


Figura 5.15. Espectro de masas, para nanopartículas de Au:Pd, efecto del flujo de Ar, obtenido con una zona de condensación de 13.6 cm, con un flujo de He de 0 sccm y una potencia de 31.5 Watts

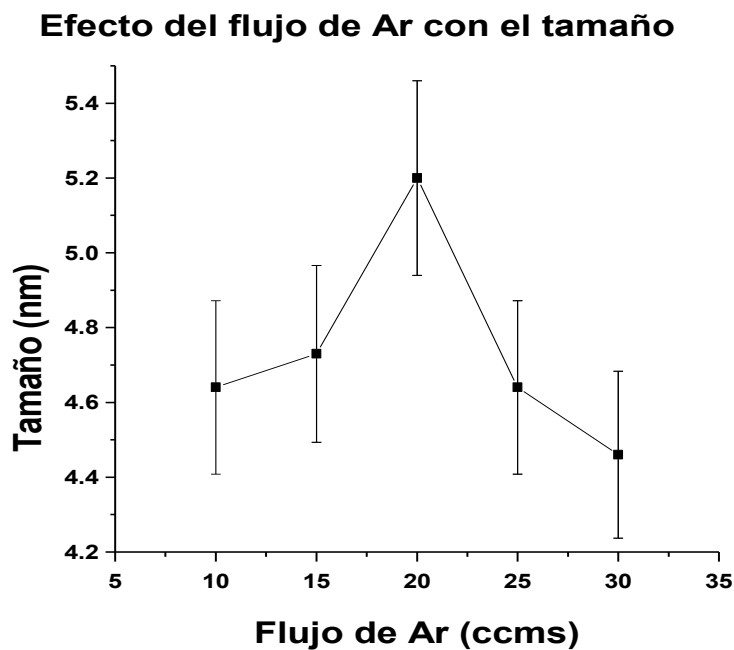


Figura 5.16. Variación del tamaño de las nanopartículas de AuPd respecto a la variación de flujo de Ar., obtenido con una zona de condensación de 13.6 cm, con un flujo de He de 0 sccm. una potencia de 31.6 Watts

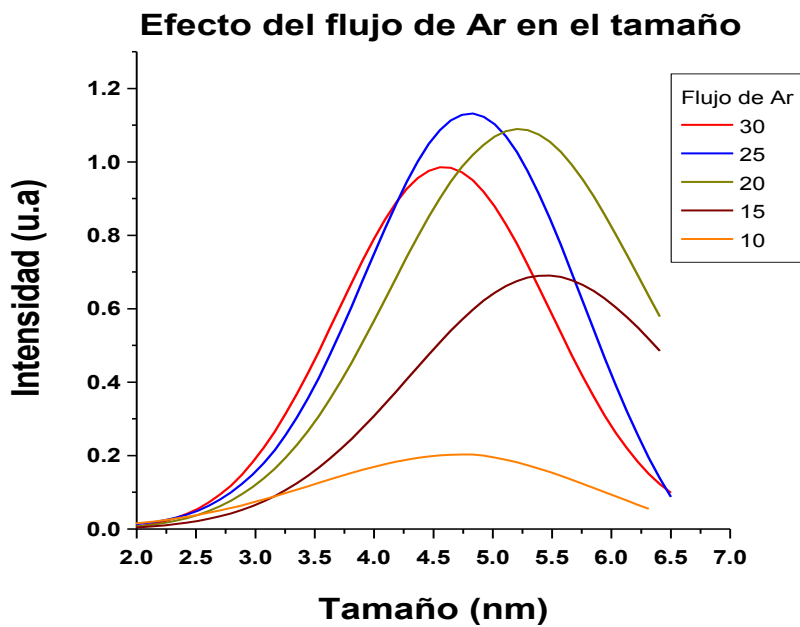


Figura 5.17. Espectro de masas, para nanopartículas de Au: Pd, efecto del flujo de Ar, obtenido con una zona de condensación de 13.6 cm, con un flujo de He de 0 sccm

y una potencia de 50 Watts

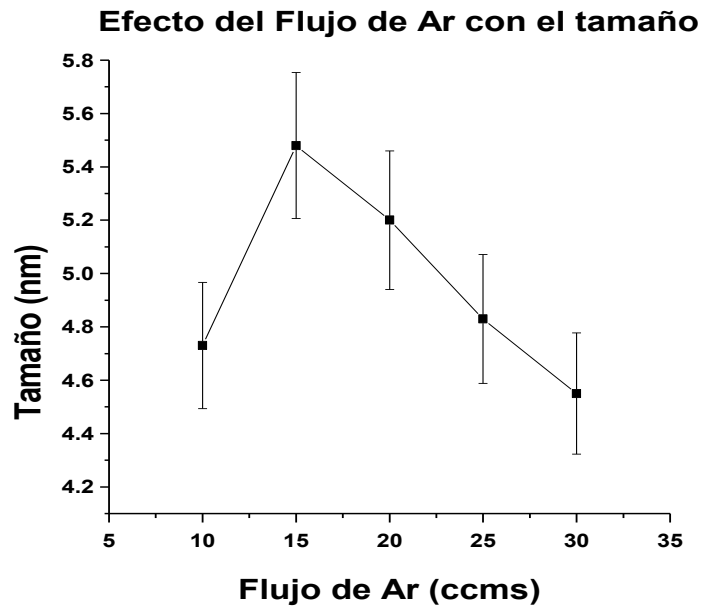


Figura 5.18. Variación del tamaño de las nanopartículas de AuPd respecto a la variación de flujo de Ar., obtenido con una zona de condensación de 13.6 cm, con un flujo de He de 0 sccm. una potencia de 50 Watts

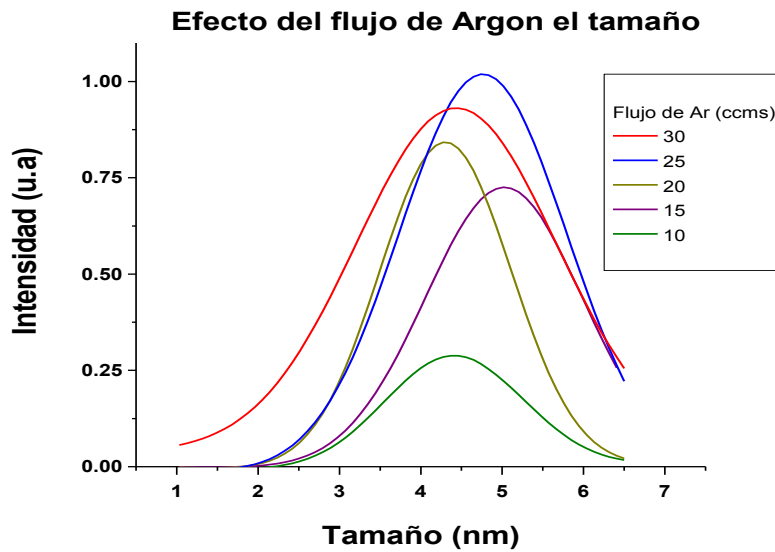


Figura 5.19. Espectro de masas, para nanopartículas de Au:Pd, efecto del flujo de Ar, obtenido con una zona de condensación de 13.6 cm, con un flujo de He de 0 sccm y una potencia de 66.5 Watts

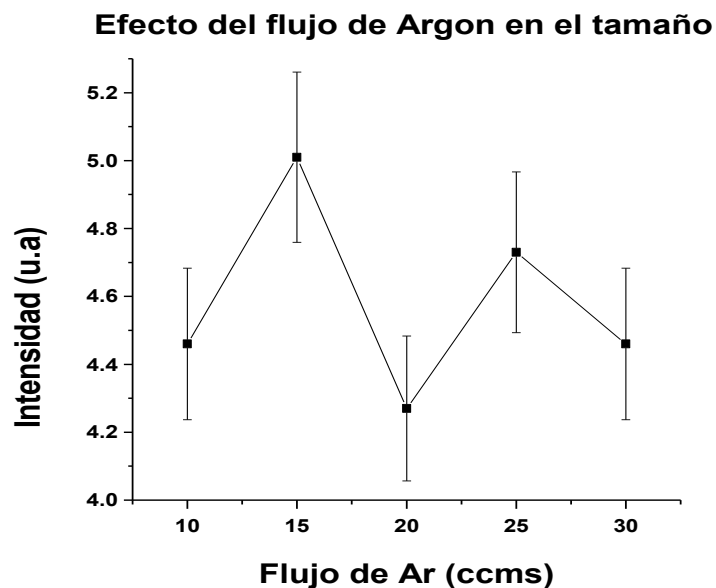


Figura 5.20. Variación del tamaño de las nanopartículas de AuPd respecto a la variación de flujo de Ar., obtenido con una zona de condensación de 13.6 cm, con un flujo de He de 0 sccm, una potencia de 66.6 Watts

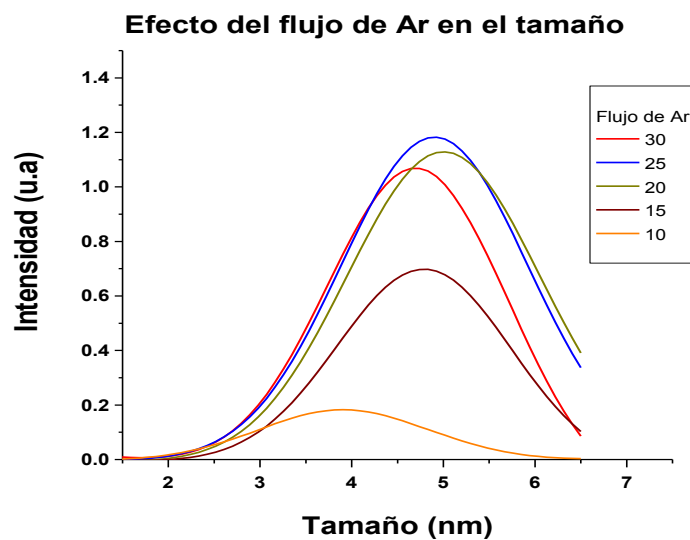
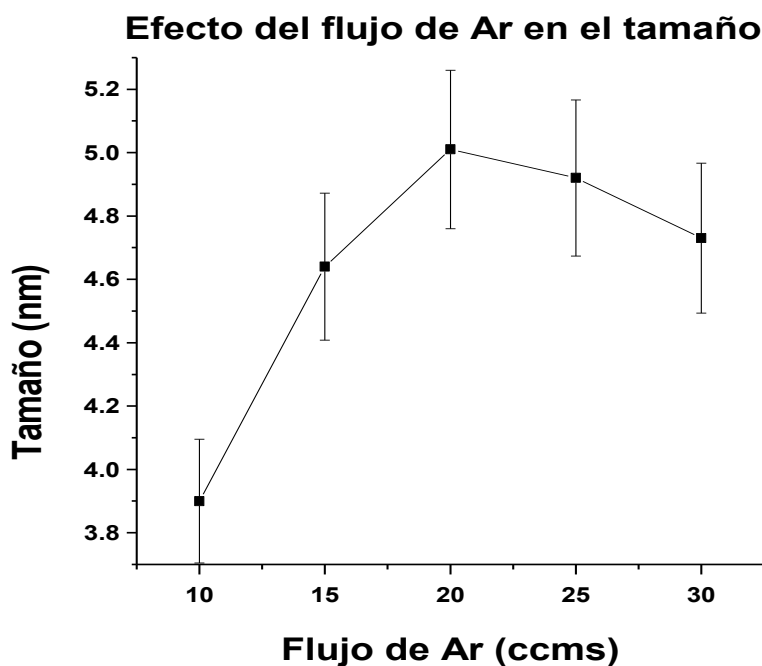


Figura 5.21. Espectro de masas, para nanopartículas de Au: Pd, efecto del flujo de Ar, obtenido con una zona de condensación de 13.6 cm, con un flujo de He de 0 sccm y una potencia de 90 Watts.



*Figura 5.22. Variación del tamaño de las nanopartículas de AuPd respecto a la variación de flujo de Ar., obtenido con una zona de condensación de 13.6 cm, con un flujo de He de 0 sccm. una potencia de 90 Watts*

En las figuras 5. 23 y 5. 24, Variación del tamaño de las nanopartículas de AuPd respecto a la variación de potencia de magnetrón, obtenido con una zona de condensación de 13.6 cm,

con un flujo de He de 0 sccm y un flujo de Ar de 30 sccm. Como era de esperarse, dado el comportamiento de la variación del tamaño de nanopartícula entre 31 y 66 watts, no se presenta una relación lineal, tal como sucedió en el caso de las nanopartículas de Ag. Una de las respuestas a este comportamiento puede ser el hecho de que el sistema nunca encontró las condiciones adecuadas termodinámicas (mínimos energéticos totales), si no por contrario, con cualquier pequeña variación este cambiaba a un nuevo estado y el aumento del tamaño de nanopartícula no dependía exclusivamente al cambio de la variable de síntesis, pues también aportaban los cambios termodinámicos que se generaban con los pequeños cambios en la variables de síntesis..



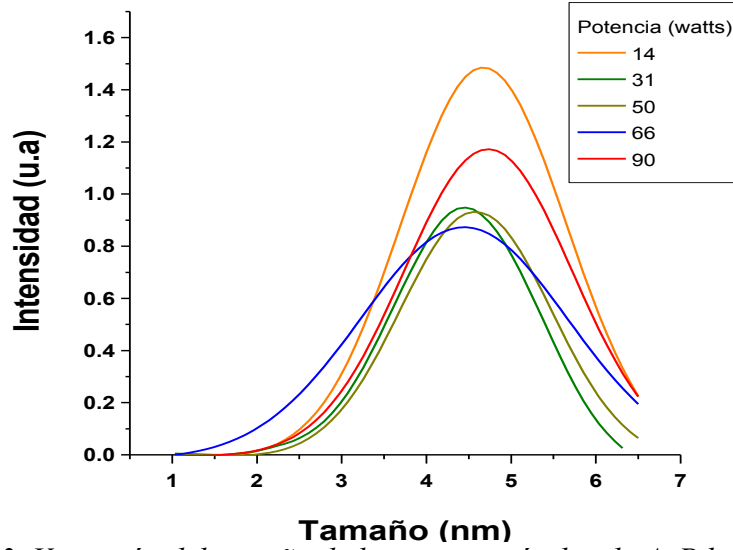


Figura 5.23. Variación del tamaño de las nanopartículas de AuPd respecto a la variación de potencia de magnetrón, obtenido con una zona de condensación de 13.6 cm, con un flujo de He de 0 sccm y un flujo de Ar de 30 sccm.

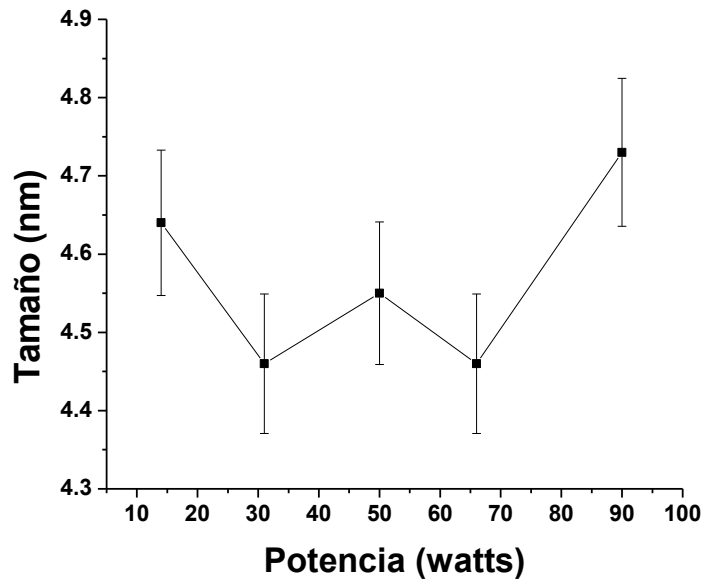
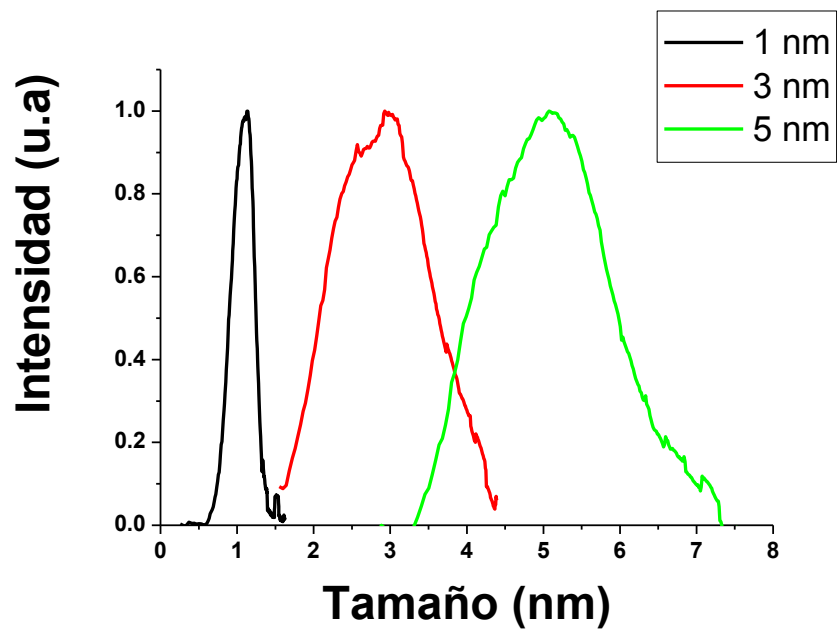


Figura 5.24. Variación del tamaño de las nanopartículas de AuPd respecto a la variación de potencia de magnetrón, obtenido con una zona de condensación de 13.6 cm, con un flujo de He de 0 sccm y un flujo de Ar de 30 sccm.



*Figura 5.25. Perfiles de espectros de masas para seis diferentes tamaños de nanopartículas de Ag, entre 1 y 7nm*

En la figura 5.25, se muestra diferentes espectros de masas para tres tamaños de nanopartículas de AuPd (1, 3, y 5nm).

## 5.2 Microscopía de Fuerza Atómica

En el caso de la caracterización por microscopía de fuerza atómica, esta se realizó principalmente con dos objetivos, (i) caracterizar morfológicamente las nanopartículas soportadas, midiendo su altura y determinar si nos encontrábamos en el régimen de aterrizado suave (soft landing) (ii) evaluar el grado de dispersión de las nanopartículas para posteriores análisis como MET y METB. Vale la pena recalcar el primer punto de ubicarnos en el régimen de aterrizado suave (soft landing) [64-66, 71, 83], pues mi tesis se enfoca al estudio de las nanopartículas soportadas, y buscamos que éstas mantengan las propiedades morfológicas y estructurales que presentan en el haz de nanopartículas.

Dado el tamaño de las nanopartículas a evaluar (entre 1 y 7 nm), este análisis tuvo una gran dificultad, por lo que esta técnica, se usó como auxiliar en la caracterización de las nanopartículas. En particular se presentó un problema a solucionar llamado, problema de convolución entre la punta y la muestra [63, 124, 125], como lo podemos observar en la figura 5.26, por lo que solo podemos confiar de la medición de la altura de nanopartículas, dado que en el diámetro es donde se presenta este problema, que sin embargo, y bajo ciertas consideraciones que mencionare a continuación puede llegarse a corregir bajo una fórmula matemática, asumiendo que tanto, la punta como la nanopartícula a medir son esféricas [63, 125], basado en un análisis que se observa en la figura 5.27.

$$D_m = 4\sqrt{(R_n R_p)}, \quad (5.1)$$

Donde,  $D_m$ , corresponde al diámetro medido de la nanopartícula analizada en MFA,  $R_p$ , corresponde al radio de la punta del MFA, y  $R_n$  corresponde al radio real de la nanopartícula. En nuestro caso tomaremos como radio de punta 8.5 nm, que corresponde al promedio de los valores que nos reporta el proveedor (entre 7 y 10 nm) [125]. Para el análisis morfológico de las imágenes de MFA se usó el programa WSxM 4.0 [126].

En las imágenes que mostrare a continuación, la cantidad de nanopartículas depositadas en el sustrato no supera al de una monocapa, sin embargo, se observan nanopartículas con tamaños muy superiores a los filtrados (posibles procesos de coalescencia o ensamble de nanopartículas soportadas), por lo que no basta trabajar con la imagen topográfica, ya que no logramos distinguir claramente nanopartículas auto-ensambladas y nanopartículas en el sustrato, Por esta razón se adquirieron las mediciones en modo contacto intermitente (en inglés tapping), imágenes con el modo topográfico, y modo de fase. En este último caso, las imágenes de fase son aquellas en donde se mide la señal de las oscilaciones del cantilever con respecto a la señal enviada, dando como resultado una señal que tiene una dependencia con la superficie analizada, podríamos decir que es un complemento a las imágenes topográficas, pues en muchas ocasiones, cambios imperceptibles en las imágenes topográficas, son claramente visibles por variaciones de contraste en las imágenes de fase. En donde la diferencia de contraste de las imágenes de fase, es dado por las diferencias en las propiedades del material analizado. En nuestro caso, las imágenes de fase nos permitieron observar de una manera más fácil las nanopartículas que correspondían a auto-ensambles en el sustrato y así

distinguir las de las no auto-ensambladas, esto para cuestiones de la medición de altura y de diámetro en las nanopartículas soportadas.

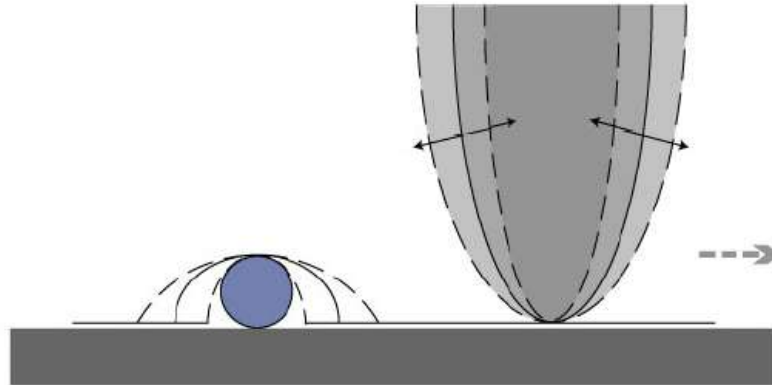


Figura 5.26. Efecto de la forma y radio de la punta de MFA, en la medición de una nanopartícula [124,125].

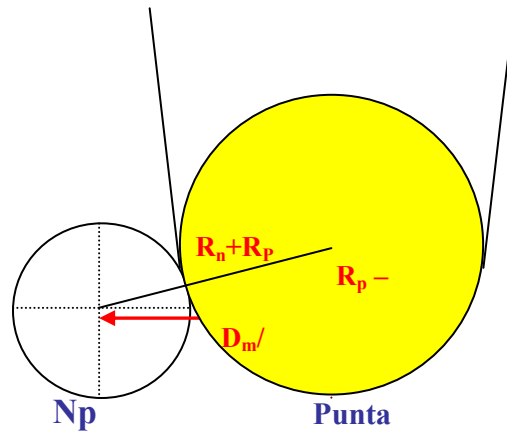
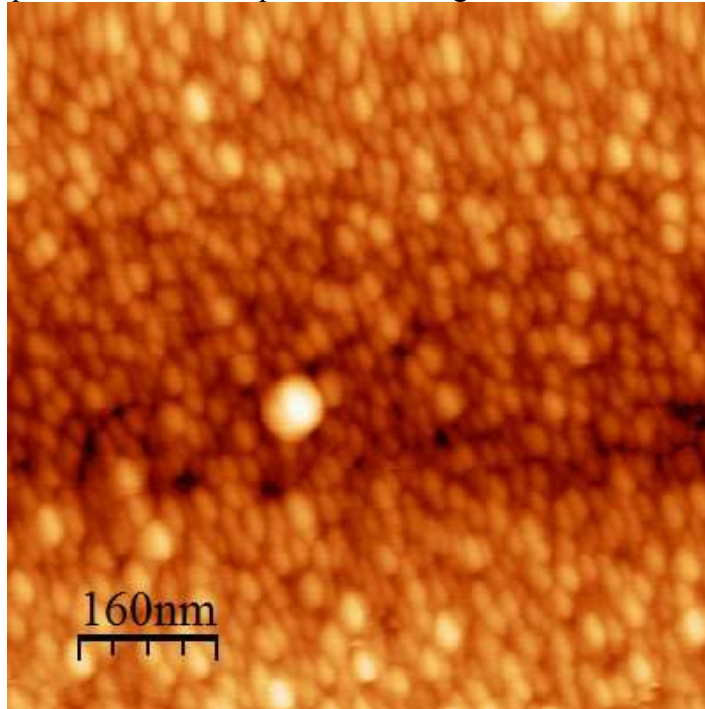


Figura 5.27. Esquema de la interacción entre la punta del MFA y una nanopartícula [125].

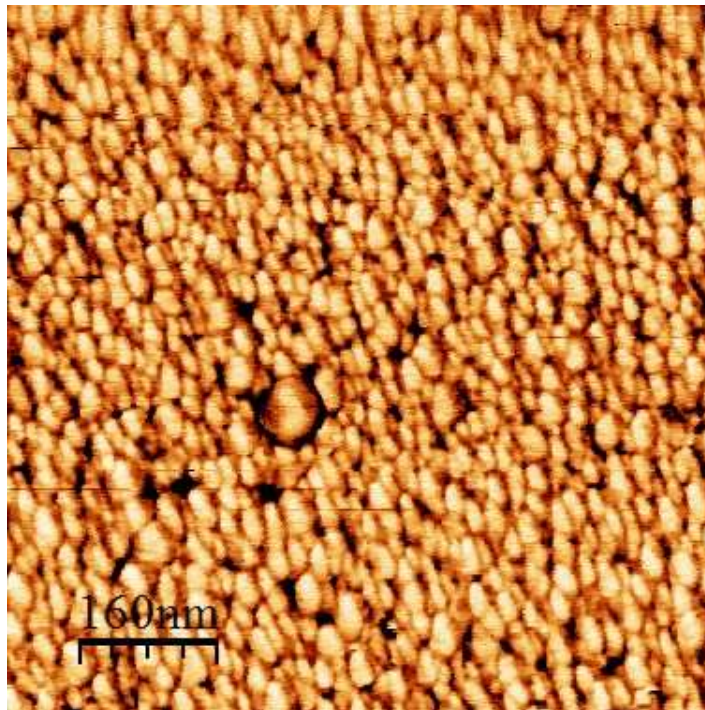
### 5.2.1 Caso de nanopartículas de Ag.

Se ha mostrado en trabajos previos, que particularmente las nanopartículas de Ag presentan una alta energía superficial, por lo que una vez soportadas en un sustrato, éstas tienden a auto-ensamblarse [45], por lo tanto en mi estudio, esta característica se hace más importante, si retomamos que éstas están depositadas a una baja energía cinética (régimen de soft landing), lo que implica que las nanopartículas de Ag, tienen una alta movilidad, adicionalmente, debemos sumar el hecho de que si superamos la densidad de nanopartículas necesarias para generar una monocapa, estaríamos permitiendo que durante el depósito exista un crecimiento de islas en 3D. Este tipo de crecimiento se puede prevenir modificando los tiempos de depósito. Para realizar un análisis más preciso y confiable solo se presentan los análisis de MFA, para las nanopartículas de Ag, filtradas en 5,5nm, en la figura 5.28, se muestra las imágenes de fuerza atómica de nanopartículas de Ag, en la figura 5.29. Se muestra en detalle los casos específicos de auto-ensamble de

nanopartículas de Ag. Finalmente en la figura 5.30, se muestran una imagen de MFA y los perfiles correspondientes de nanopartículas de Ag.

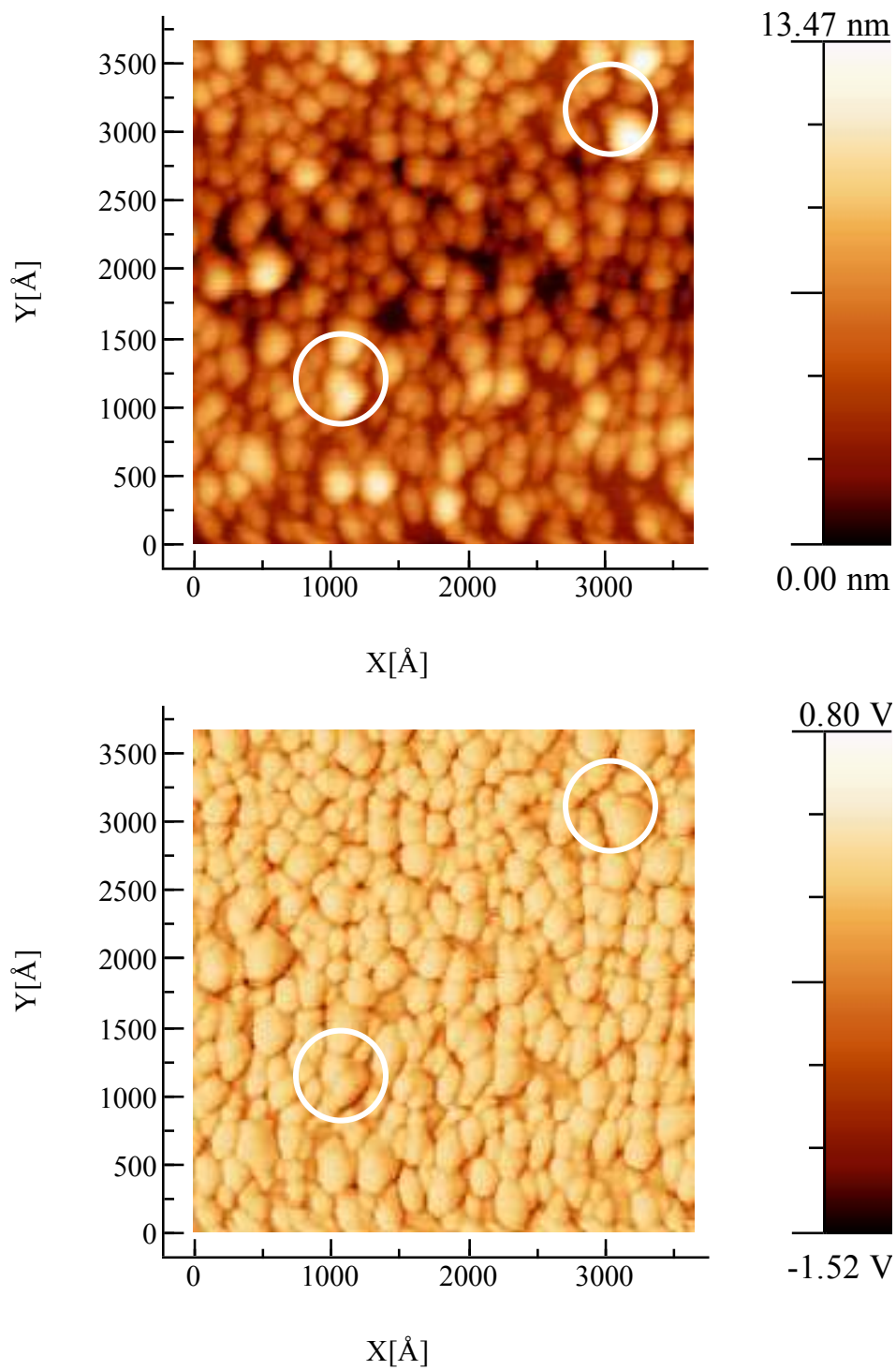


a)

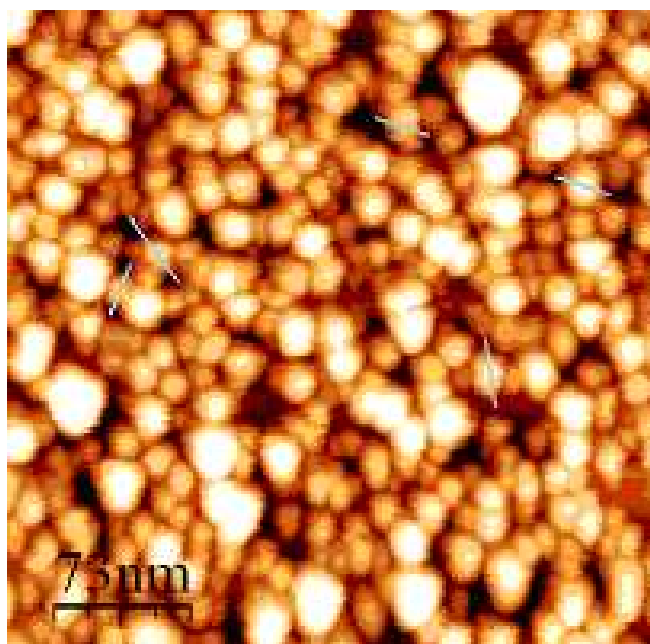


b)

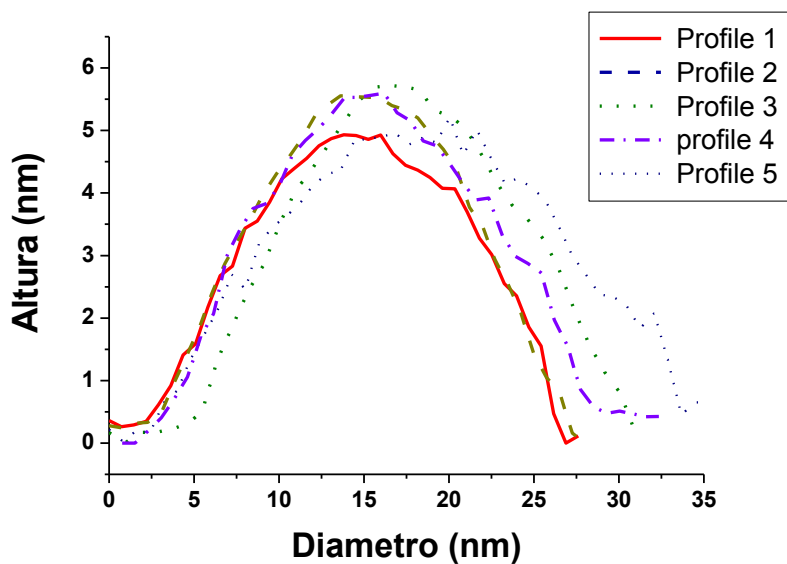
*Figura 5.28. Imágenes de microscopía de fuerza atómica de nanopartículas de Ag filtradas en 5,5nm, a) Imagen topográfica, y b) Imagen de fase. Barrido de 800 x800 nm.*



*Figura 5.29. Imágenes de microscopía de fuerza atómica de nanopartículas de Ag filtradas en 5,5nm, a) Imagen topográfica, y b) Imagen de fase. Barrido de 366 x 366nm. Los círculos muestran casos específicos de auto-ensamble de nanopartículas de Ag.*



a)



b)

Figura 5.30. Imágenes de microscopía de fuerza atómica de nanopartículas de Ag filtradas en 5,5nm a) Imagen topográfica de nanopartículas de plata filtradas en 5,5nm, y b) perfiles de nanopartículas de Ag. Barrido de 366 x 366 nm.

En la figura 5.30 se muestra el resultado de las mediciones de altura, que dieron como resultado una altura promedio de  $5.3 \pm 0.5\text{nm}$ , de igual forma para el diámetro y aplicando la ecuación (5.1), tomando como valores de  $D_p = 27.5$  con una desviación estándar de  $2.3\text{nm}$ . El diámetro promedio es  $5.5 \pm 0.5\text{nm}$ .

Este resultado es muy importante, pues nos indica que las nanopartículas crecidas bajo ciertas condiciones experimentales, optimizadas en su tamaño a  $5,5\text{ nm}$ , y que son posteriormente filtradas, y depositadas en un régimen de soft landing, mantienen su diámetro, este punto es concluyente en cuanto a la remanencia de las propiedades morfológicas y estructurales de las nanopartículas depositadas, así mismo, nos indica que las nanopartículas de Ag depositadas, presentan un perfil geométrico esférico, similar al reportado para icosaedros [71, 127 - 128], en dichos trabajos se presentan los perfiles de MEBT (microscopía electrónica de barrido y transmisión) para diferentes geometrías y es evidente que el perfil que mas se ajusta a uno esférico es el de una geometría tipo icosaedral.

### 5.2.2. Caso de nanopartículas de AuPd.

Opuesto al caso de las nanopartículas de Ag, el sistema nanoparticulado AuPd es muy estable, podría decirse que para un mismo tamaño, su energía superficial es menor a la comparada con la de Ag, es tan altamente estable, que las nanopartículas de AuPd, son usadas para reacciones catalíticas [56 - 58], lo que implica que éstas tengan una baja movilidad en el sustrato. Al igual que en el caso de nanopartículas de Ag, los depósitos de nanopartículas de AuPd se llevaron a cabo en el régimen de soft landing, los tamaños evaluados fueron de  $5$  y  $1.1\text{ nm}$ . De la figura 5.31 a la 5.33, se muestra diferentes imágenes de MFA de las nanopartículas de AuPd de  $5\text{nm}$ .




200nm



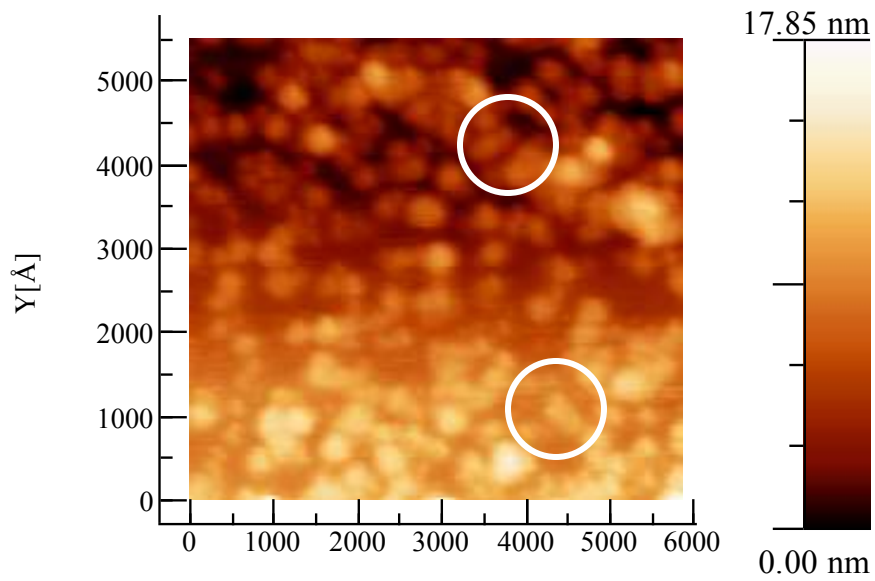
a)

200nm



b)

*Figura 5.31. Imágenes de microscopía de fuerza atómica de nanopartículas de AuPd filtradas en 5nm, a) Imagen topográfica, y b) Imagen de fase. Barrido de 1000 x 1000 nm.*



$X[\text{\AA}]$   
**a)**

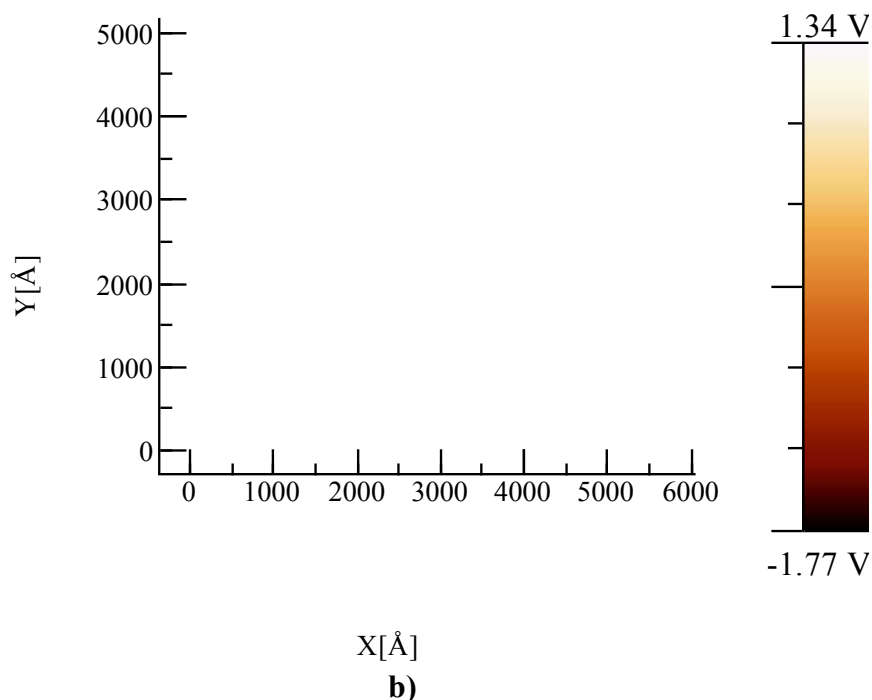


Figura 5.32. Imágenes de microscopía de fuerza atómica de nanopartículas de AuPd filtradas en 5 nm, a) Imagen topográfica, y b) Imagen de fase. Barrido de 590 x 490nm. Los círculos muestran casos específicos de auto-ensamble de nanopartículas de AuPd.

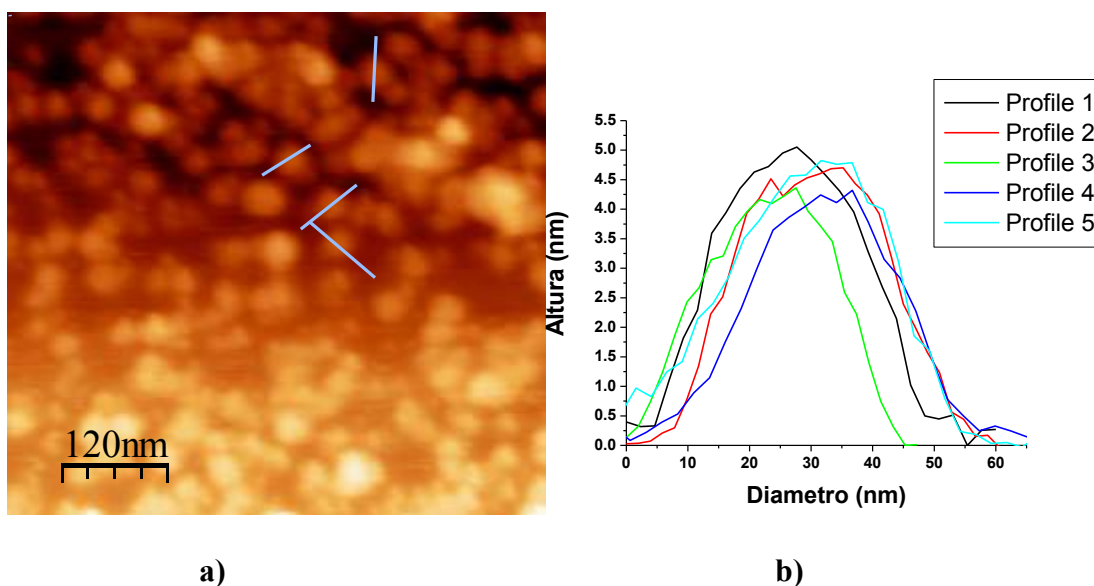
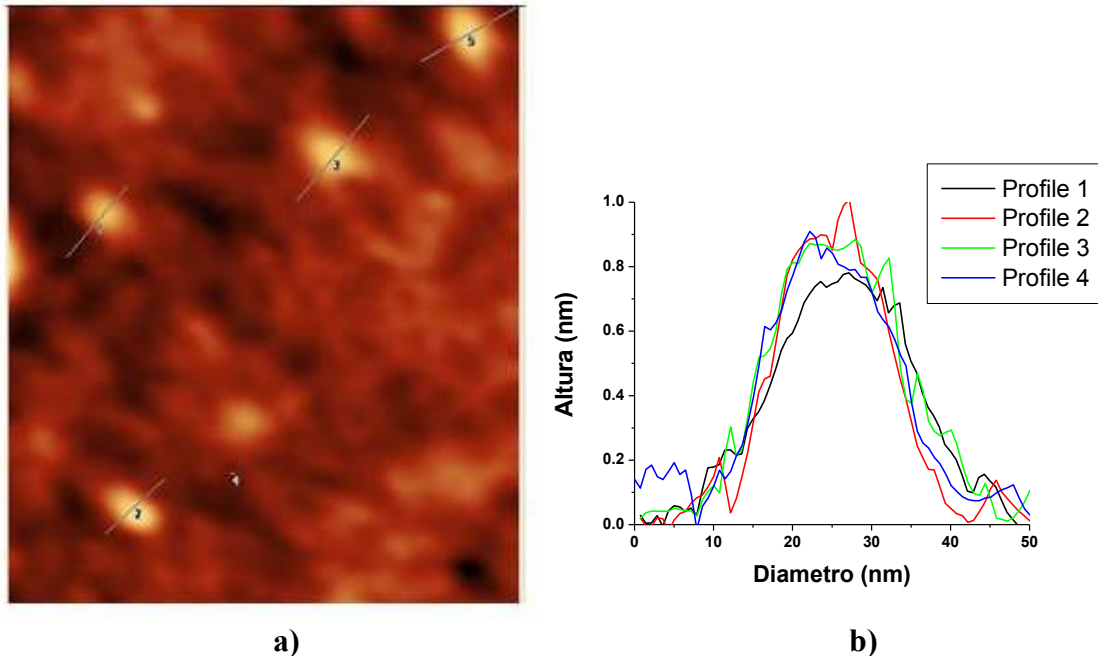


Figura 5.33. Imágenes de microscopía de fuerza atómica de nanopartículas de AuPd filtradas en 5 nm a) Imagen topográfica, y b) perfiles de nanopartículas de AuPd. Barrido de 590 x 550 nm.

En la imagen 5.33, se muestra el resultado de las mediciones de altura, para las nanopartículas de AuPd filtradas en 5nm, la medición nos indica una altura promedio de  $4.8 \pm 0.4\text{nm}$ , de igual forma para el diámetro y aplicando la ecuación (5.1), tomando como valores de  $D_p = 26.5$  con una desviación estándar de 2.1nm. El diámetro promedio es  $5.1 \pm 0.4\text{nm}$ .

De nuevo este resultado es muy importante, pues nos indica que las nanopartículas crecidas bajo ciertas condiciones experimentales, optimizadas en su tamaño a 5 nm, y que son posteriormente filtradas, y depositadas en un régimen de soft landing, mantienen su diámetro, este punto es concluyente en cuanto a la remanencia de las propiedades morfológicas y estructurales de las nanopartículas depositadas, así mismo, nos indica que las nanopartículas de Ag depositadas, presentan un perfil geométrico esférico, similar al reportado para icosaedros [71, 127 - 128], en dichos trabajos se presentan los perfiles de MEBT (microscopía electrónica de barrido y transmisión) para diferentes geometrías y es evidente que el perfil que mas se ajusta a uno esférico es el de una geometría tipo icosaedral.



**a)** *Figura 5.34. Imágenes de microscopía de fuerza atómica de nanopartículas de AuPd filtradas en 1,1nm a)Imagen topográfica, y b) perfiles de nanopartículas de AuPd. Barrido de 300 x 350 nm.*

En la figura 5.34, se analiza el caso de las nanopartículas de 1,1nm, en éstas nanopartículas en especial solo se realizaron las mediciones de altura, dando como resultado una altura promedio de  $0.85\text{nm} \pm 0.1\text{nm}$ , no se realizaron las medidas de diámetro.

### 5.3 Espectroscopia de absorción de UV-Visible.

Una de las principales propiedades de las nanopartículas es su comportamiento con la luz (los fotones) entre el rango del ultravioleta al visible, pues la interacción de estos con los electrones en la superficie, genera una resonancia (oscilación colectiva) en dichos electrones superficiales, esta resonancia es denominada el plasmón de superficie, y hoy en día es una de las maneras de explicar el color. Recordemos que Faraday, en 1857 fue de los primeros en reportar tan peculiar comportamiento entre los metales[3].

En la literatura existen diversos grupos que han explorado con mayor profundidad la interacción de la luz con las nanopartículas, la respuesta de dicha interacción depende del tamaño de la nanopartícula, la geometría y el sustrato en el que estén depositadas., tanto metálicas como semiconductoras, experimentalmente existen una gran cantidad de trabajos, en donde se estudia a fondo dicho comportamiento. [129-133]. De igual manera, se han desarrollado exhaustivos trabajos teóricos en el mismo tema, incluso se ha estudiado tan detalladamente, que se puede conocer el efecto de la geometría de la nanopartícula [134-135], el efecto del medio en el que se encuentre la nanopartícula [136], incluso se conoce el efecto de la quiralidad en las nanopartículas [137].

En nuestro caso se caracterizaron óptimamente las nanopartículas de Ag, filtradas en 5nm, se uso como sustrato cuarzo.

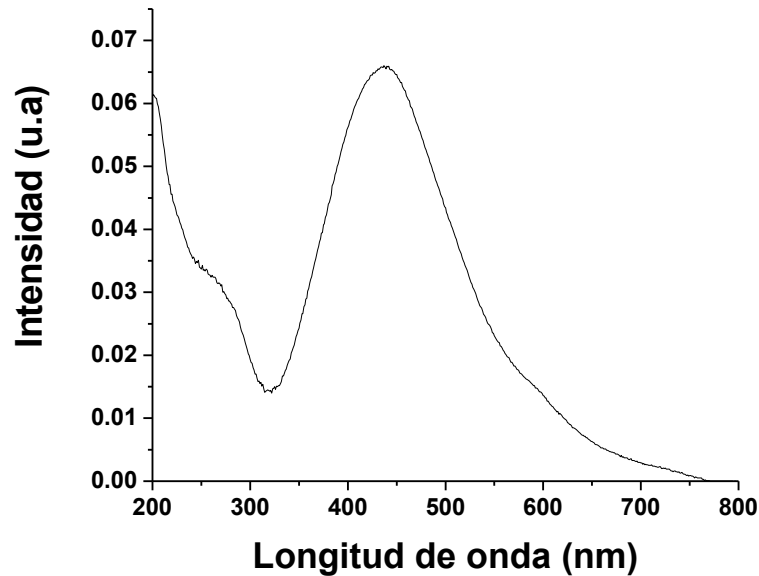


Figura 5.35. Espectro típico de UV/Vis para nanopartículas de Ag, filtradas en 5nm, soportadas en sustrato de cuarzo.

Del espectro de UV-Vis, mostrado en la figura 5.35, de las nanopartículas de Ag, podemos mencionar, la alta simetría del pico de absorción, lo que nos puede indicar la simplicidad del espectro esta relacionado con alta simetría de la nanopartícula [134], tomando en cuenta el trabajo antes mencionado, el espectro experimental es similar al correspondiente a una geometría esférica, similar al perfil que presenta la geometría tipo

icosahedral, sin embargo, esta comparación no es concluyente, pues el trabajo con el cual estoy comparando es teórico y estudian el comportamiento de los coeficientes ópticos y a diferencia del resultado experimental, en el cual se muestra la absorción de las nanopartículas de Ag.

#### **5.4 Análisis de composición elemental y estado electrónico mediante espectroscopia de fotoelectrones y espectroscopia de barrido Auger.**

##### **5.4.1. Nanopartículas de Ag**

Las mediciones de XPS, muestran que las nanopartículas de Ag, se encuentran en estado metálico, la figura 5.36, muestra las energías de enlace para C 1s y Ag 3d, la muestra fue depositada durante 60 minutos, sobre sustratos de cuarzo, y filtradas con un tamaño de 5nm. La energía de enlace electrónica observada para Ag es  $\sim 368$  eV y para C  $\sim 284$  eV, indicando que las nanopartículas no están oxidadas, ni han reaccionado con el sustrato o medio ambiente, por el contrario mantienen su naturaleza metálica [138]. En la figura 5.37, se muestran el espectro Auger, de las nanopartículas de Ag, filtradas en 5nm, se observa un doblete en 345 – 351eV, corresponden a la pequeña diferencia de energía de enlace de  $M_4$ - $M_5$ , de 6.1eV [139]., al igual q en el caso de XPS, las posiciones de los picos, nos indican la naturaleza metálica de las nanopartículas Ag.

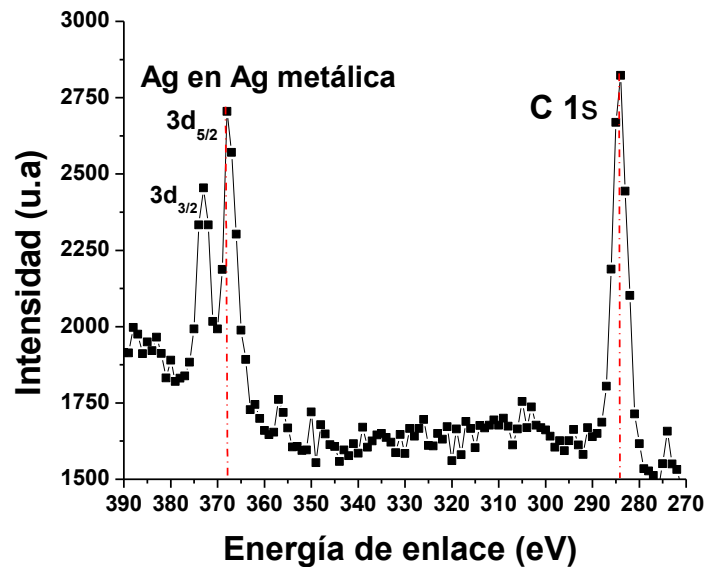


Figura 5.36. Espectro de XPS para Ag 3d y C 1s, muestra que las nanopartículas de Ag, mantienen su naturaleza metálica.

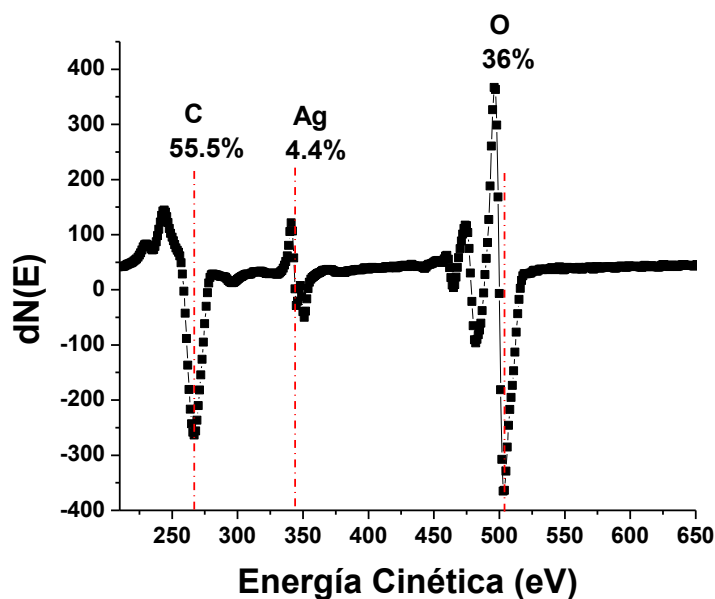


Figura 5.37. Espectro de XPS para Ag 3d y C 1s, muestra que las nanopartículas de Ag, mantienen su naturaleza metálica.

#### 5.4.2. Nanopartículas de AuPd.

Recordemos que las nanopartículas de AuPd, parten de una aleación que es (50:50 atómico), Las mediciones de XPS, muestran que las nanopartículas de AuPd, se encuentran en estado metálico, la figura 5.38, muestra las energías de enlace para Pd 3d5 y Au 4f7, la muestra fue depositada durante 60 minutos, sobre sustratos de cuarzo, y filtradas con un tamaño de 5nm. La energía de enlace electrónica observada para Pd es ~ 333 y 341 eV y para Au ~ 84.8 eV, correspondientes a las energías de enlace para los estados metálicos de Pd y Au. indicando que las nanopartículas no están oxidadas, ni reaccionan con el sustrato o medio ambiente, por el contrario mantienen su naturaleza metálica [138], en cuanto a la composición, se obtuvo que había un 74% de Pd y 26% de Au, la discrepancia con respecto a la composición del target, no la podemos explicar, talvez tenga que ver con la pequeña cantidad de material a analizar.

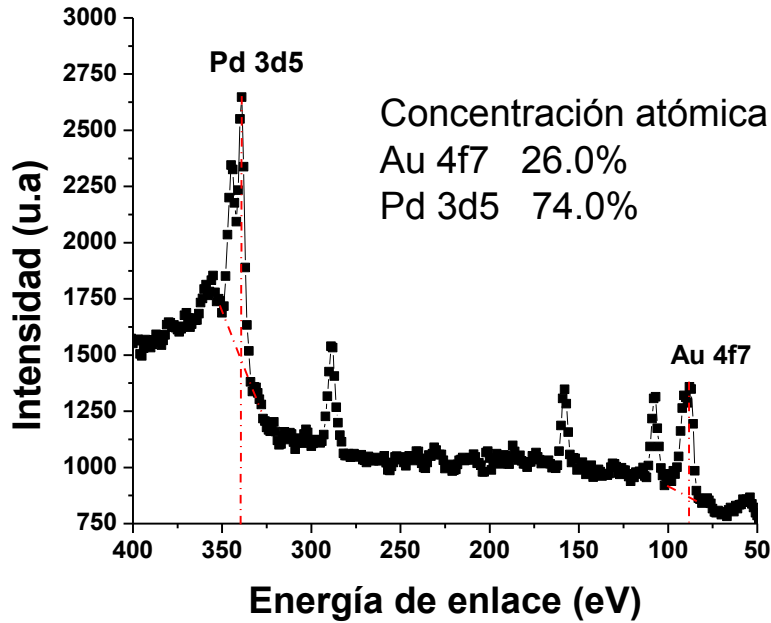


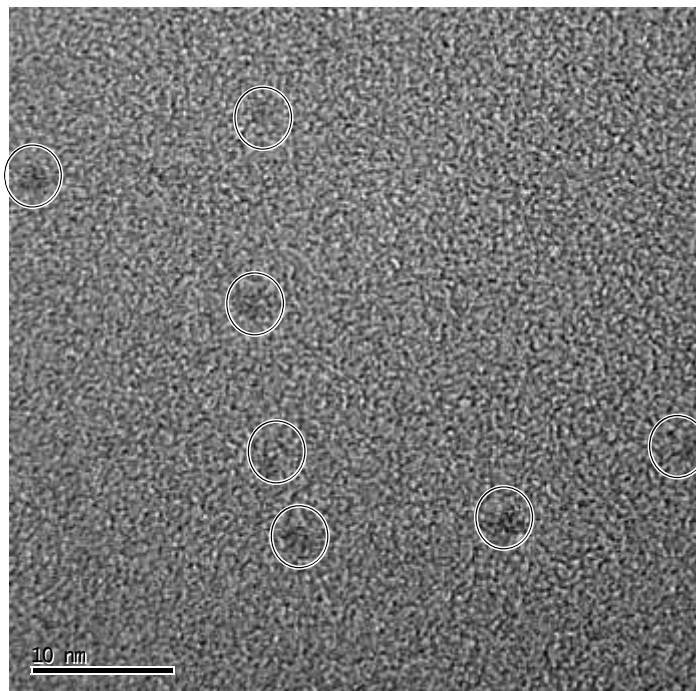
Figura 5.38. Espectro de XPS para Pd 3d5 y Au 4f7, muestra que las nanopartículas de Ag, mantienen su naturaleza metálica.

### 5.5 Análisis estructural mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.

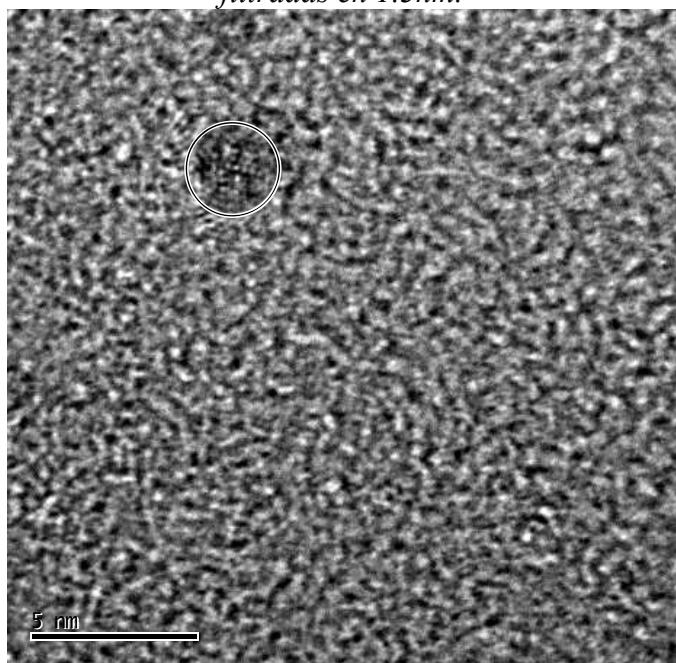
#### 5.5.1. Caso de nanopartículas de Ag

Una de las principales técnicas para caracterizar nanopartículas es la microscopía electrónica de transmisión, sin embargo para el análisis de nanopartículas con tamaños menores a 3 nm, es muy difícil elucidar su estructura, en estos casos, se utiliza la técnica de microscopía electrónica de barrido y transmisión que veremos en el sub-índice 5.6. Sin embargo presentare algunos ejemplos con nanopartículas de Ag con tamaños menores a 3nm. La figura 5.39, corresponde a nanopartículas de Ag, filtradas en 1.3nm, la figura 5.40, corresponde a nanopartículas de Ag filtradas de 1.7nm, y la figura 5.41, corresponde a nanopartículas de Ag filtradas de 2,5nm.





*Figura 5.39, Imagen de microscopía electrónica de transmisión de nanopartículas de Ag, filtradas en 1.3nm.*



*Figura 5.40, Imagen de microscopía electrónica de transmisión de nanopartículas de Ag, filtradas en 1.7nm.*

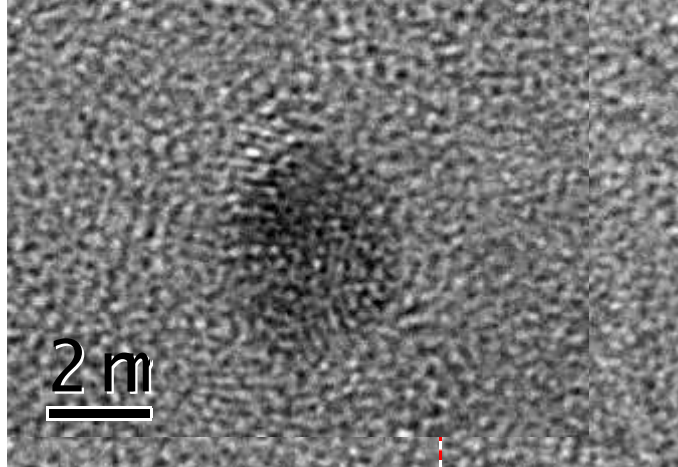
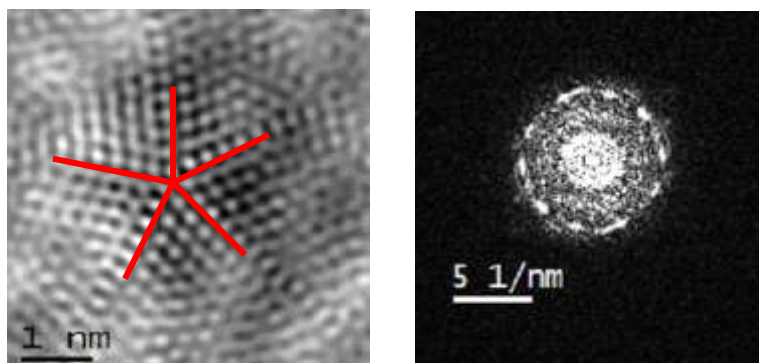


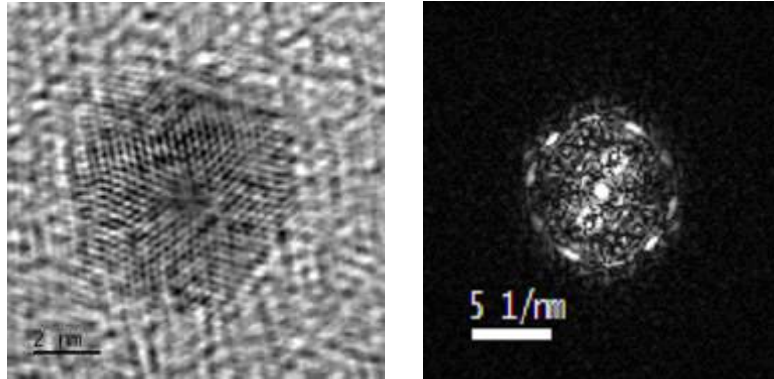
Figura 5.41, micrografías de microscopía electrónica de transmisión de nanopartículas de Ag, filtradas en 2.5nm.

De las figuras 5.39 a la 5.41, se muestran las imágenes de MET, de nanopartículas de 1,3, 1,7 y 2,5nm, no se logró distinguir claramente su estructura o geometría, a través de esta técnica de análisis.

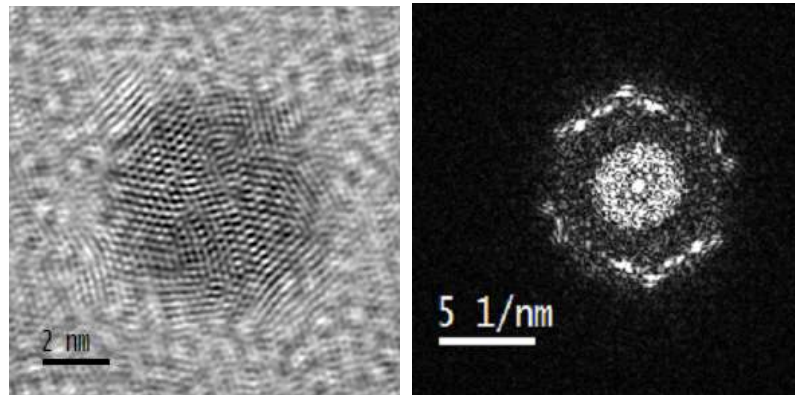
En el caso de nanopartículas con tamaños superiores a 3nm, la MET, es la técnica ideal para la caracterización morfológica y estructural de nanopartículas, en la imagen 5.42, se muestran las imágenes de MET y su respectiva transformada rápida de fourier, para tres tamaños de nanopartículas de Ag, los cuales son: 3.7, 4.5, y 5.5nm. los característico de éstas micrografías, son las alta cristalinidad de las nanopartículas de Ag, se logran distinguir diferentes orientaciones que van desde ejes de orden 5 (fivefold) para tamaños intermedios (3,7nm), hasta muestra una orientación tipo eje de orden dos (twofold) éstas son las proyecciones de la nanopartícula a lo largo de la dirección  $\langle 110 \rangle$ , éstas última para nanopartículas con 5,5nm de tamaño.



a)



b)



c)

Figura 5.42, Micrografías de alta resolución de MET y su correspondiente transformada rápida de Fourier, para nanopartículas de Ag: a) 3,7 nm, b) 4,5 nm and c) 5,5 nm. En el caso de a) se muestra una orientación tipo eje de orden cinco (Fivefold), en b) muestra una orientación tipo eje de orden seis (six fold. - threefold) y c) muestra una orientación tipo eje de orden dos (twofold) éstas son las proyecciones de la nanopartícula a lo largo de la dirección  $\langle 110 \rangle$ .

Detalle de deslocalización de nanopartículas de Ag, en imágenes de alta resolución de microscopía electrónica de transmisión .

Uno de los fenómenos que ocurren durante la adquisición de imágenes de micrografía electrónica de transmisión , se llama, deslocalización, este esta relacionado con el enfoque del microscopio electrónico de transmisión.

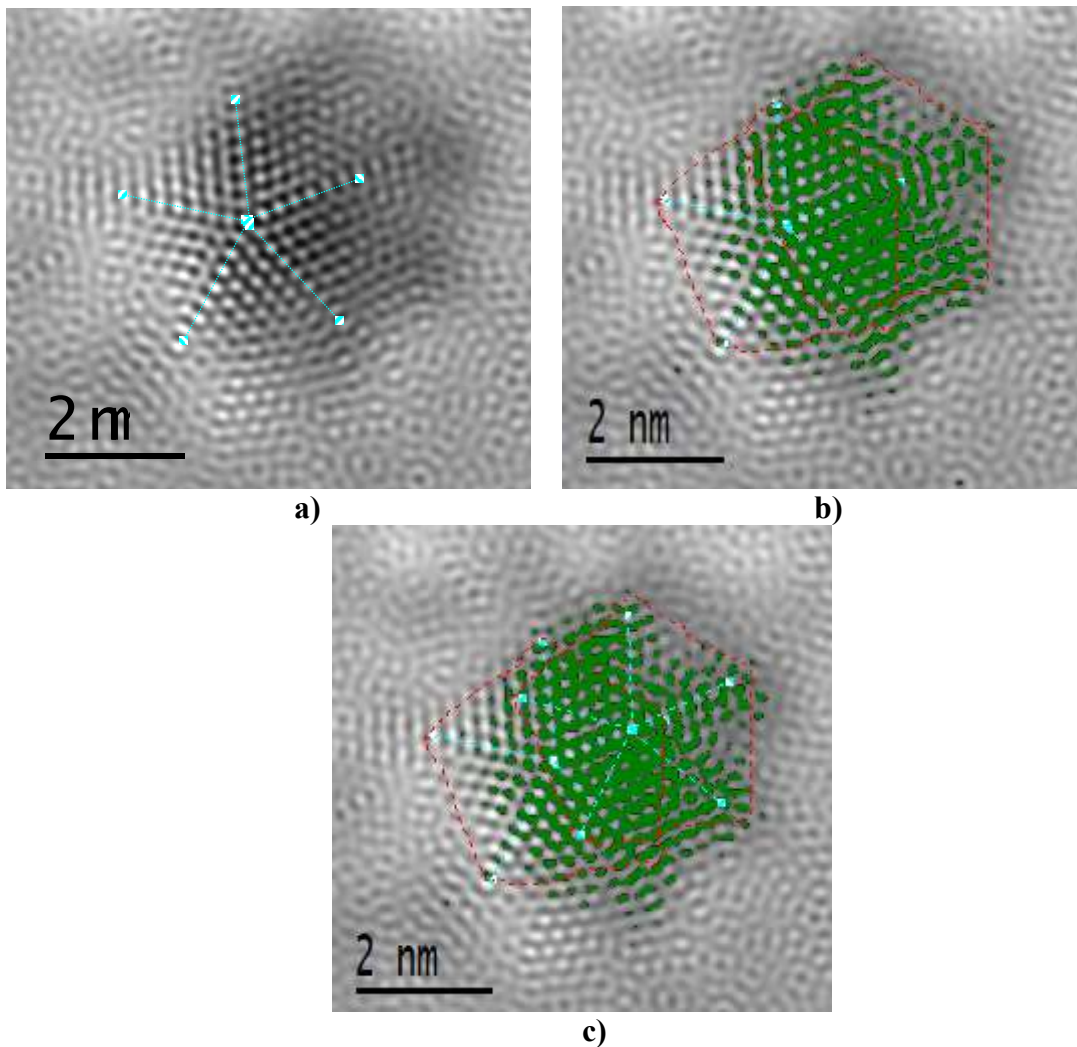
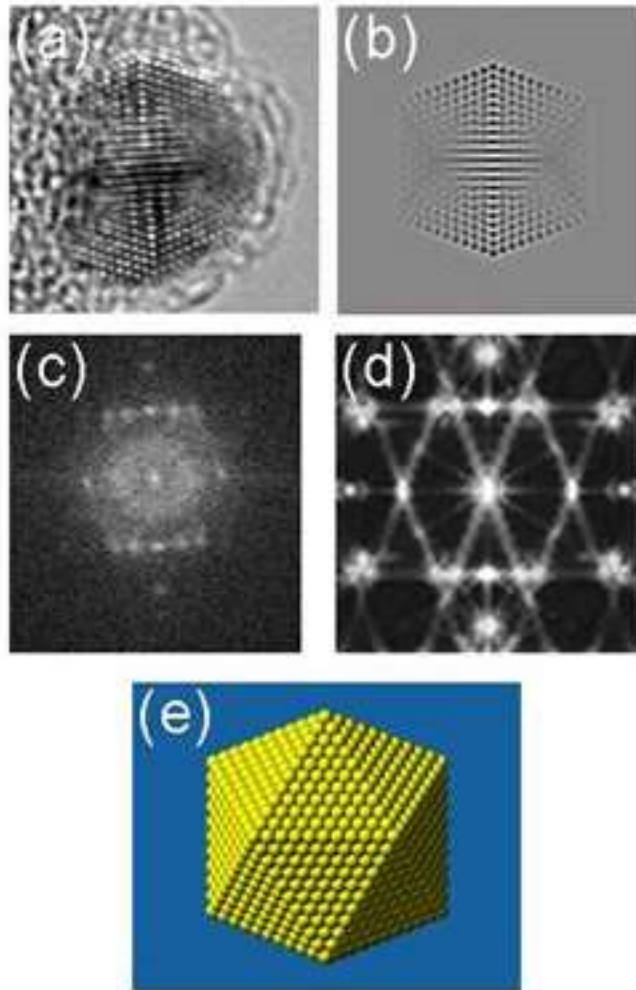


Figure 5.43, Micrografía de alta resolución de MET, de una nanopartícula de Ag, filtrada en 3,7 nm, la imagen m muestra una orientación tipo eje de orden dos (twofold) éstas son las proyecciones de la nanopartícula a lo largo de la dirección  $\langle 110 \rangle$ .

### 5.5.2. *Caso de nanopartículas de AuPd.*

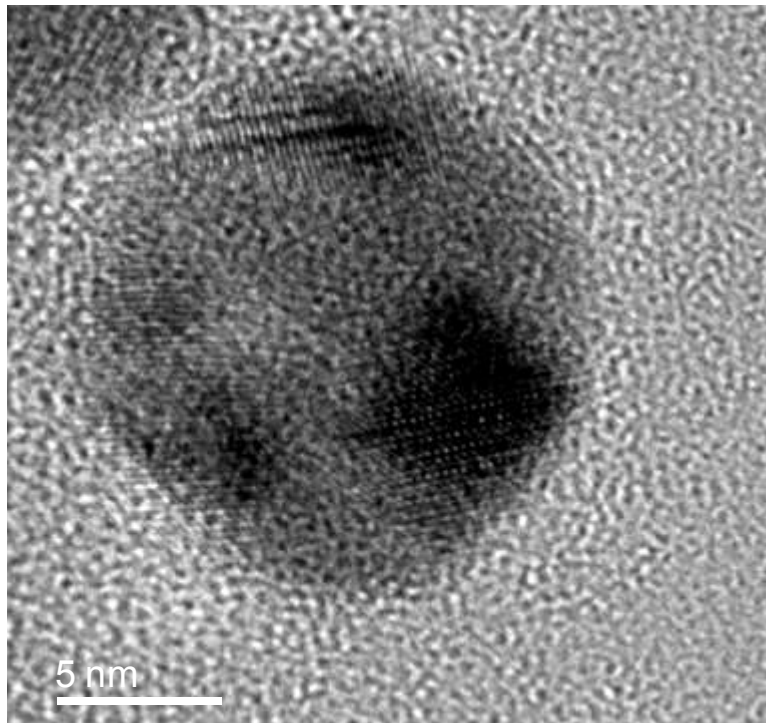
En el caso de nanopartículas de AuPd, se presentó una especial atención a las nanopartículas de 5nm, ya que con regularidad se observó que éstas partículas con ese tamaño, tendían a tener estructura tipo icosaedral, por lo tanto nos enfocamos a este tamaño y a continuación mostrare algunos de los resultados.



*Figura 5.44, a) Micrografía de alta resolución de MET, de una nanopartícula de AuPd, filtrada en 5 nm, b) Simulación de la micrografía de alta resolución de MET, de la nanopartícula modelo, c) transformada rápida de Fourier de la micrografía experimental, d) transformada rápida de Fourier de la micrografía del modelo simulada, y e) modelo atomístico de la nanopartícula con geometría icosaedral en la dirección  $\langle 110 \rangle$  [64].*

Posteriormente hemos realizados experimentos de coalescencia de nanopartículas, in situ en el microscopio electrónico de transmisión, que no incluiré en el presente trabajo, sin

embargo, adjunto la figura 5.45, que muestra un dodecahedro de aproximadamente 15 nm de diámetro.



*Figura 5.45. Micrografía de un dodecahedro obtenido a partir de la coalescencia de nanopartículas de 5nm de AuPd, a una temperatura de 500°C.*

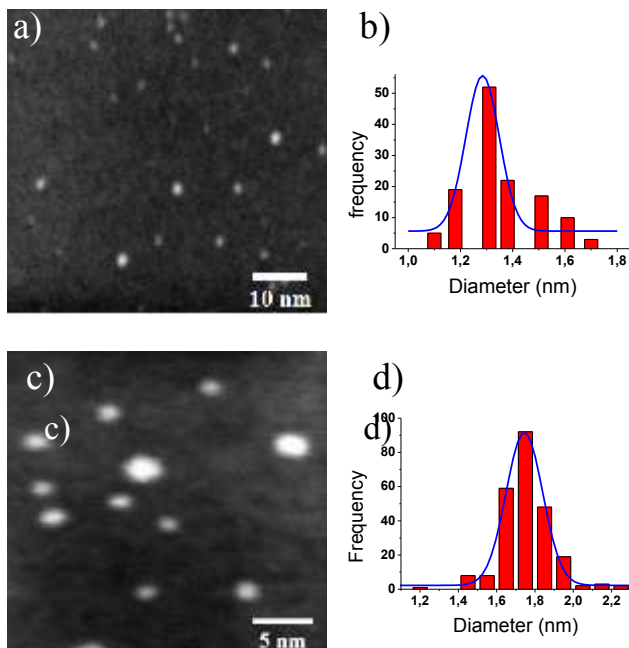
## 5.6 Análisis estructural mediante microscopía electrónica de barrido transmisión (STEM).

Por último presentó el análisis de microscopía electrónica de barrido y transmisión, con este análisis se pueden obtener información precisa acerca de: i) tamaño de las nanopartículas (Histogramas), ii) geometría (perfil) y iii) cuando se trabaja con un microscopio con aberración corregida, puede hacer un mapeo químico de la superficie átomo por átomo, pues la intensidad de la señal depende aproximadamente al cuadrado del número atómico, por lo que esta técnica se hace indispensable para realizar una óptima caracterización de nanopartículas.

Se debe aclarar que para la construcción de dichos histogramas no se toman en cuenta las nanopartículas que se han ensamblado, especialmente para las nanopartículas de Ag, que presentan una alta energía superficial, y su manera de disminuir energía en ensamblándose con otras [45].

### 5.6.1 Nanopartículas de Ag.

Se usó esta técnica para realizar un conteo del diámetro de las nanopartículas, a continuación en la figura 5.46, se muestran las respectivas imágenes tomadas en el modo de STEM, y las correspondientes curvas de distribución de tamaños, para la construcción de dichas curvas, se tomó una base de población de 100 a 350 nanopartículas, dependiendo del tamaño a evaluar.



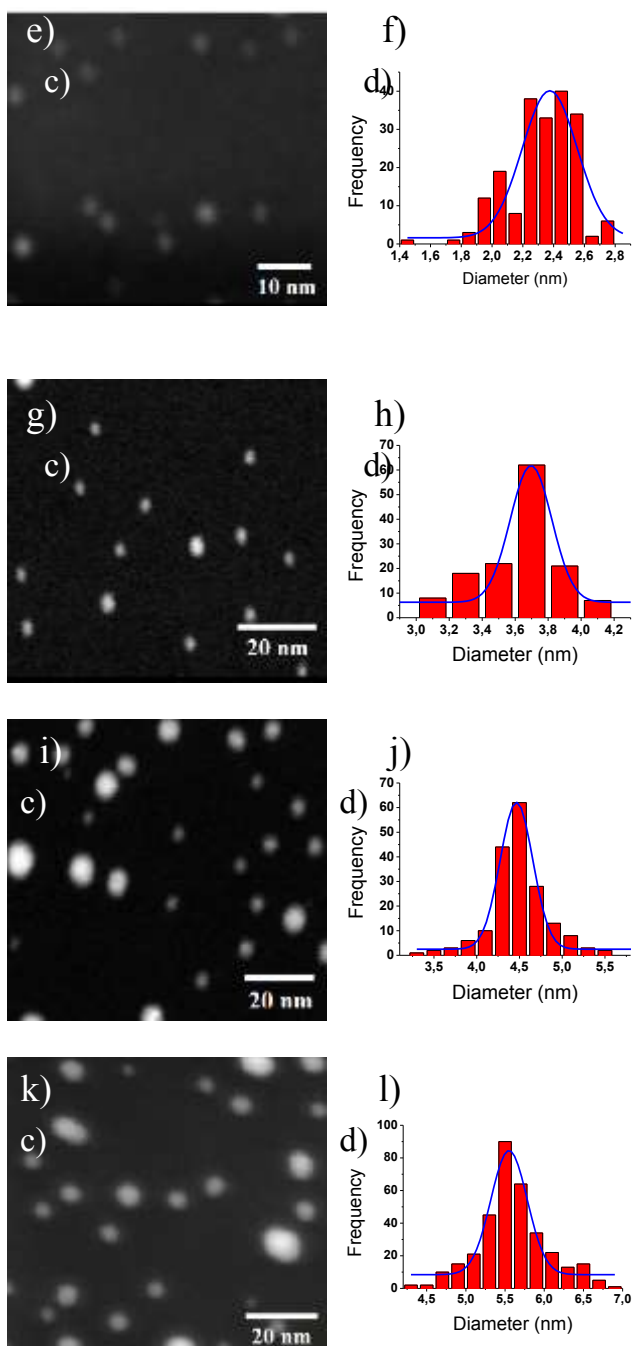


Figura 5.46, Micrografías de modo STEM y correspondientes histogramas para nanopartículas de Ag con tamaños de: a) and b)  $1,3 \pm 0.24$  nm; c) and d)  $1,7 \pm 0.35$  nm; e) and f)  $2,5 \pm 0.44$  nm; g) and h)  $3,7 \pm 0.41$  nm; i) and j)  $4,5 \pm 0.88$  nm; and k) and l)  $5,5 \pm 0.24$  nm.

Posteriormente, se evaluaron los perfiles para las nanopartículas más grandes, con el fin de elucidar que tipo de geometría o estructura presentan, este análisis se puede observar en la figura 5.47.



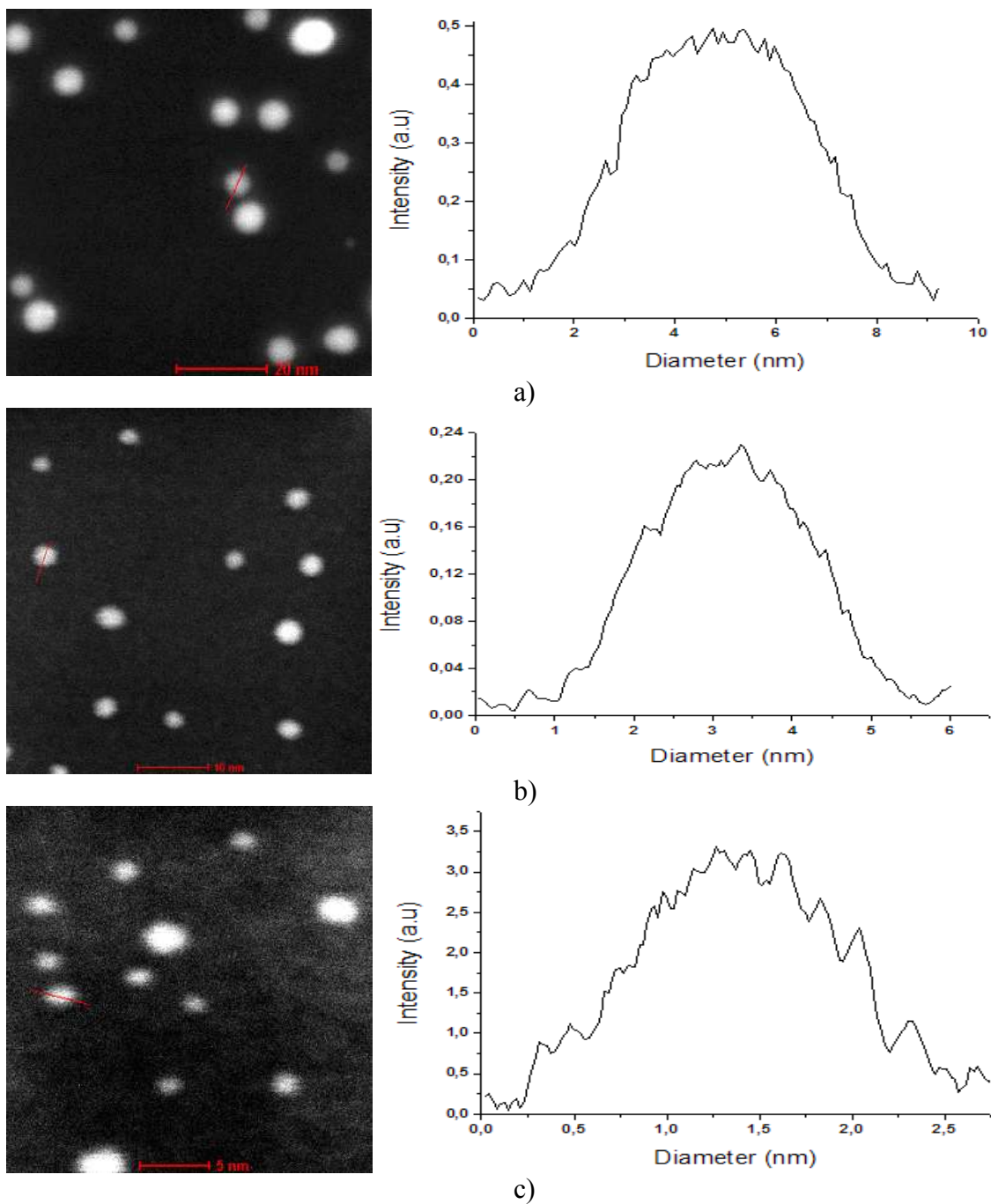


Figura 5.47. Perfiles de nanopartículas de Ag, para a) 6,0 nm, b) 3,7 nm and c) 1,7 nm, notese que en todos los casos el perfil muestra una forma gaussiana, consistente con una forma cuasi-esferica 3-D, consistente con una estructura tipo icosaedral.

Lo principal que podemos indicar de los perfiles que se muestran en la figura 5.47, es que para tamaños entre 6,0 y 1,7nm se observa un perfil cuasi-esferico 3-D, consistente con una estructura tipo icosaedral.

### 5.5.2 Nanopartículas de AuPd

Al igual q en el caso de las nanopartículas de Ag, se utilizo esta técnica, para realizar un conteo del diámetro de las nanopartículas, a continuación en la figura 5.48, se muestran las respectivas imágenes tomadas en el modo de STEM, y las correspondientes curvas de distribución de tamaños, para la construcción de dichas curvas, se tomo una base de población de 100 a 350 nanopartículas, dependiendo del tamaño a evaluar.

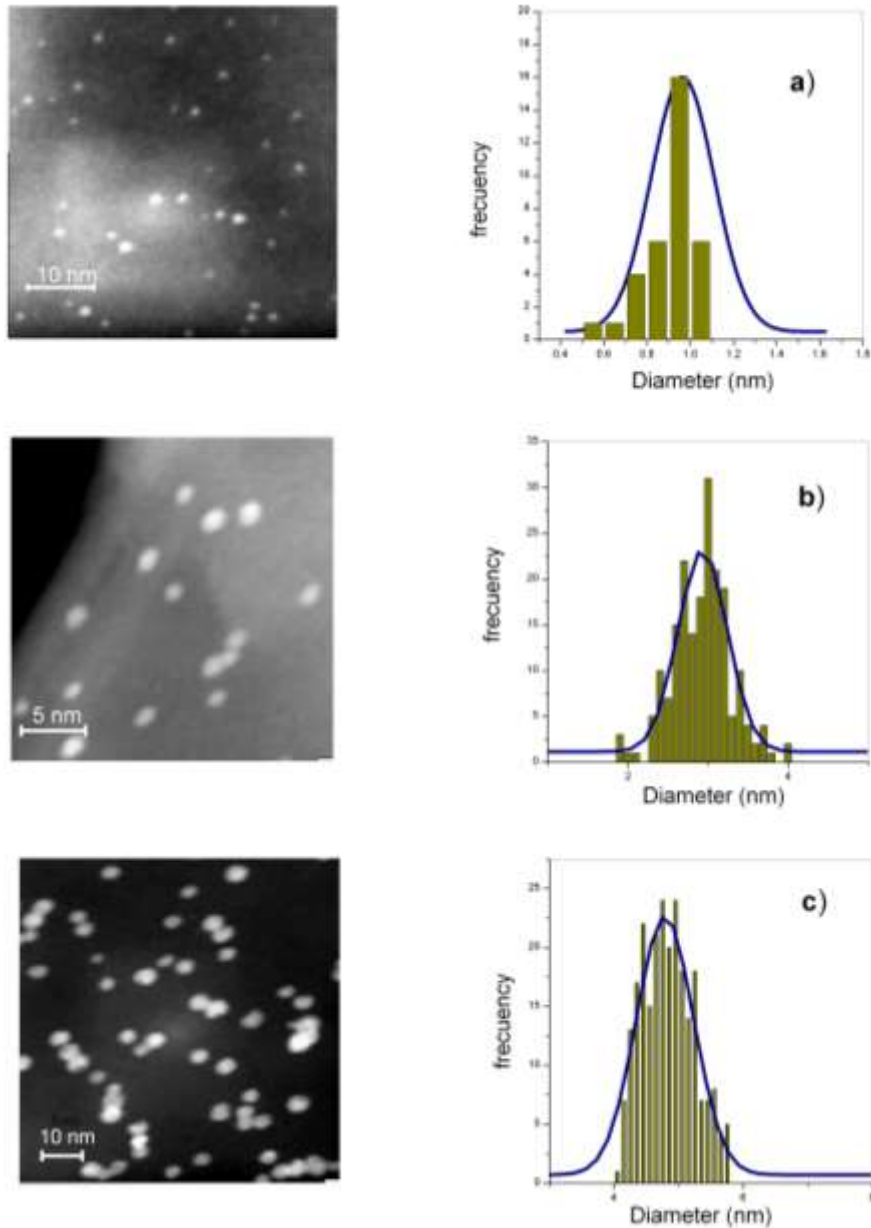


Figura 5.48, Micrografías de modo STEM y correspondientes histogramas para nanopartículas de AuPd con tamaños de: a)  $1,1 \pm 0.4$  nm; b)  $3,0 \pm 0.3$  nm y c)  $5 \pm 0.07$  nm.

En el caso de nanopartículas de AuPd, estos dos metales se pueden distribuir de diversas maneras en una nanopartícula, en la figura 5.49, se muestran las tres posibles

configuraciones que puede adquirir el Au y Pd, para distribuirse en una nanopartícula[64].

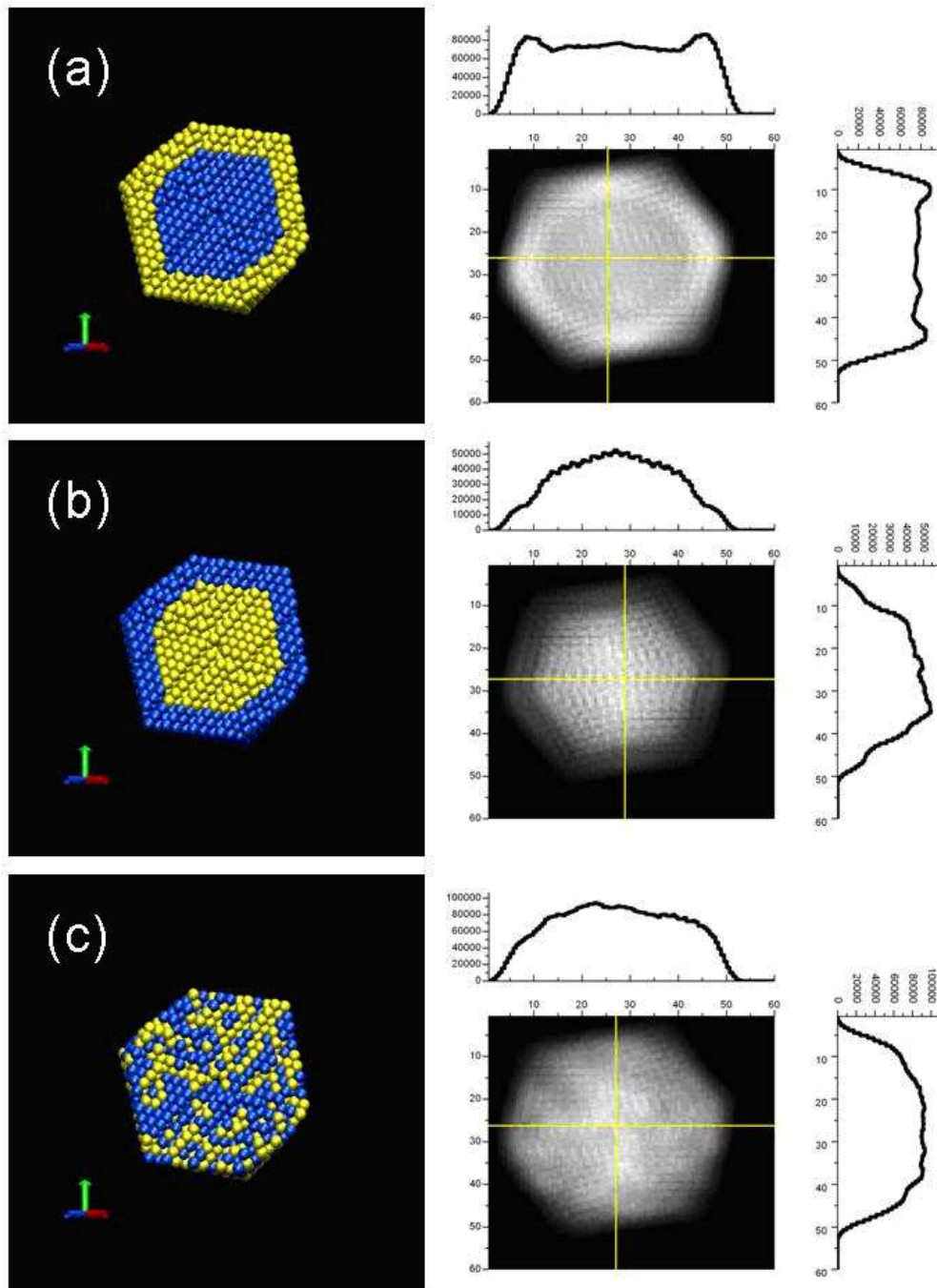
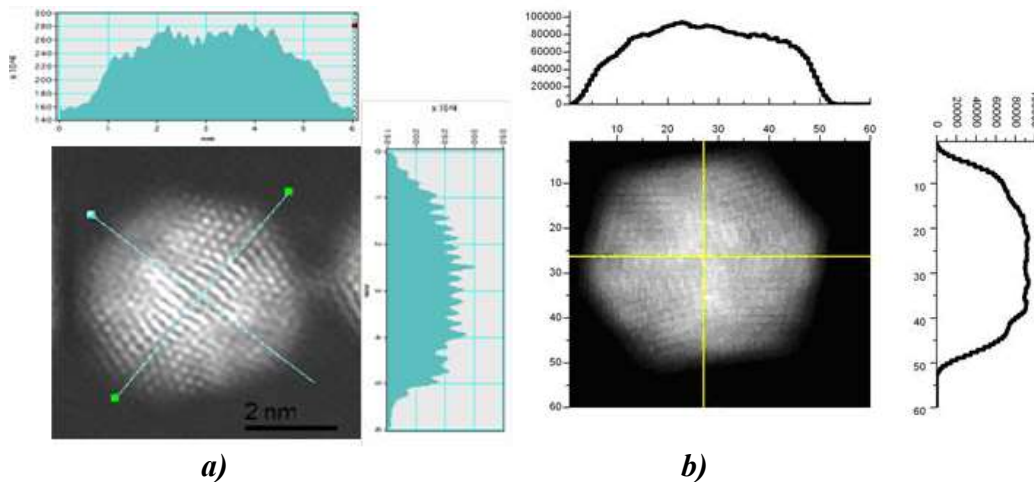


Figura 5.49. Imagen simulada de STEM de una nanopartícula de AuPd, junto con los perfiles de intensidad. (a) Pd en el núcleo, (b) Au en el núcleo, (c) distribución aleatoria de Au y Pd (Aleación), las imágenes de la izquierda corresponden a secciones transversales del modelo de nanopartículas, donde los átomos de Au, están representados de color amarillo y los átomos de Pd de color azul [64].

Posteriormente se evaluó el perfil de una nanopartícula de AuPd, de 5nm de tamaño con geometría icosaedral, y se comparo con los perfiles simulados, de la figura 5.49. Se encontró que tanto el Au, como el Pd, se encuentran en manera de aleación en toda la nanopartícula. Resultado muy importante pues la distribución aleatoria en la superficie de este sistema de nanopartícula, permite que el sistema presente unas propiedades electrónicas superficiales únicas, debido a la diferencia en la configuración electrónica entre los átomos de Pd y los átomos de Au, en la superficie.

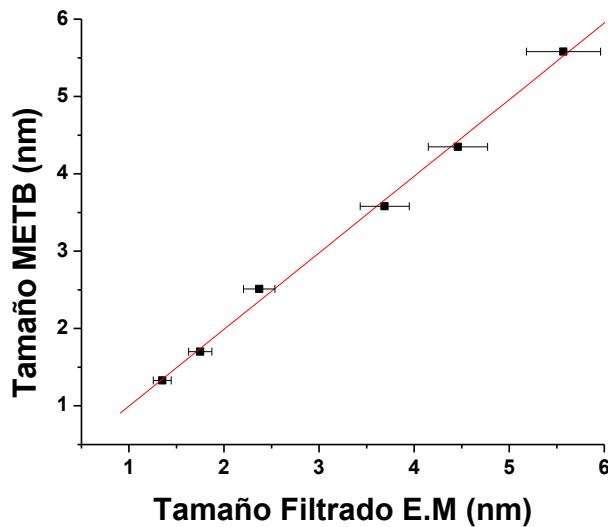


*Figura 5.50. Imágenes de STEM para una nanopartícula icosaedral de AuPd de 5nm, a) micrografía experimental con sus respectivos perfiles de intensidad y b) micrografía simulada de STEM con sus respectivos perfiles de intensidad.*

### **5.7 Evaluación de la respuesta del espectrómetro de masas y comparación entre mediciones de METB Y EM.**

Una de las principales características del espectrómetro de masas es su doble función, como espectrómetro y filtro, una vez filtramos las nanopartículas, realizamos diversas caracterizaciones como lo hemos mostrado a lo largo de este capítulo, sin embargo un parámetro que no debemos dejar de estudiar es el tamaño de las nanopartículas filtradas respecto al tamaño de las nanopartículas medidas luego de ser filtradas, éstas medidas por microscopía electrónica de transmisión y barrido (METB). La respuesta que esperamos por parte del espectrómetro de masas (E.M) es una respuesta lineal, de igual forma esperamos que las curvas de distribución de tamaños de las nanopartículas filtradas no se solapen entre si, en otras palabras, lo se esperamos es que el filtro funcione correctamente. En la figura 5.51, se muestra la respuesta lineal del filtro de masas para diferentes tamaños filtrados para nanopartículas de Ag. Algo que también vale la pena

mencionar es que la respuesta del espectrómetro no depende del tipo de material a estudiar, recordemos que la medición es de corriente en pico'amperios vs una (Unidades de masa atómica). Por lo tanto con que lo evaluemos con un material es suficiente. La desviación estándar de los tamaños para nanopartículas filtradas tanto de Ag y AuPd, esta entre un 5 y 20%, esta variación se debe a varios factores: i) múltiples geometrías, si bien es cierto que los análisis nos indican que tenemos preferencialmente geometrías icosaedrales para las nanopartículas en ambos sistemas, tanto para Ag, como para AuPd, también es cierto que presentamos una mezcla de diversas geometrías, y como el análisis de medición de diámetro por METB se realiza a todas las nanopartículas en el sustrato, el resultado muestra una variación en el tamaño, ii) en el caso ideal de tener una sola geometría por cada tamaño seleccionado, no indica que tengas una solo diámetro de nanopartícula, una nanopartícula de Ag de 3871 átomos, correspondería a una icosaedro de orden 10 (10 capas a partir del icosaedro de 13 átomos), que dependiendo de la orientación de la nanopartícula el diámetro de esta podría medir entre 4.92 a 5.50nm.



*Figura 5.51. Respuesta lineal del espectrómetro de masas, para nanopartículas de Ag.*

En la figura 5.52. se muestra la comparación entre las curvas obtenidas a partir de la espectroscopia de masas (línea continua) y las curvas obtenidas a partir de mediciones de METB (curvas llenas), para nanopartículas de Ag, y en la figura 5.53. para nanopartículas de AuPd.

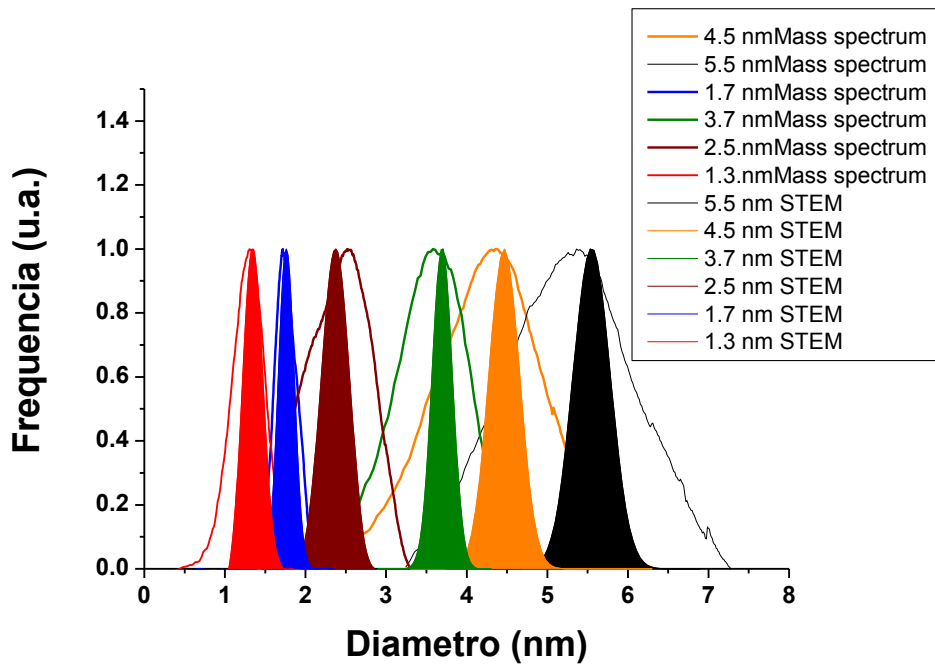
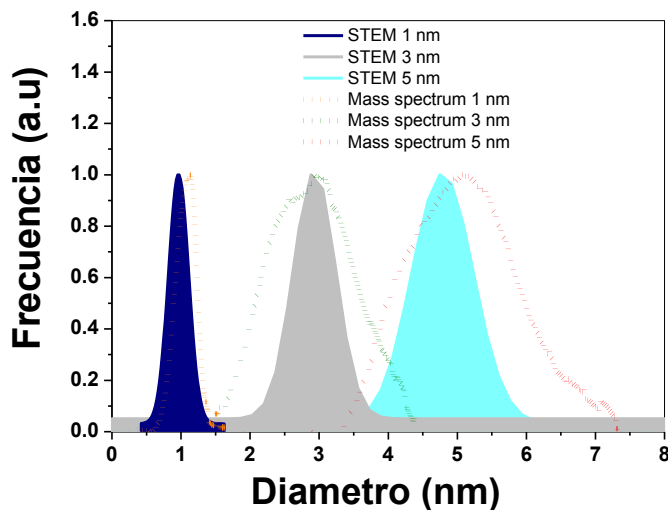


Figura 5.52. Comparación entre las curvas obtenidas a partir de la espectroscopia de masas (línea continua) y las curvas obtenidas a partir de mediciones de METB (Curvas llenas), para nanopartículas de Ag, con tamaños de: a) and b)  $1,3 \pm 0.24$  nm; c) and d)  $1,7 \pm 0.35$  nm; e) and f)  $2,5 \pm 0.44$  nm; g) and h)  $3,7 \pm 0.41$  nm; i) and j)  $4,5 \pm 0.88$  nm; and k) and l)  $5,5 \pm 0.24$  nm.

De la figura 5.52, vale la resaltar, que en las curvas de las nanopartículas filtradas medidas por METB, no se traslapan entre si, lo que nos indica, la alta resolución del filtro de masas,



*Figura 5.53. Comparación entre las curvas obtenidas a partir de la espectroscopia de masas (línea continua) y las curvas obtenidas a partir de mediciones de METB (Curvas llenas), para nanopartículas de AuPd, con tamaños de: a)  $1,1 \pm 0.4$  nm; b)  $3,0 \pm 0.3$  nm y c)  $5 \pm 0.07$  nm.*

En la Figura 5.53, al igual que en el caso de las nanopartículas de Ag, la comparación entre las curvas obtenidas a partir de la espectroscopia de masas y las curvas obtenidas a partir de mediciones de METB, para las nanopartículas filtradas de AuPd, nos muestra que las curvas de las mediciones realizadas por METB, son curvas estrechas, lo que nos indica la alta resolución del filtro de masas.

### 5.8. *Análisis de imágenes de fase reconstruidas de Microscopía Electrónica de Transmisión.*

La reconstrucción de imágenes de fase, a partir de imágenes de alta resolución, se presenta como una nueva herramienta, que nos permite elucidar a mayor detalle la estructura de las nanopartículas. Este desarrollo es reciente y en la actualidad empieza a ser una pieza básica para el estudio de nanopartículas [141 - 144].

A continuación mostrare dos ejemplos, uno correspondiente a una imagen de una nanopartícula de Ag de 5nm, con estructura tipo dodecaedral, figura 5.54, y mi segundo ejemplo que corresponde a una nanopartícula de AuPd con estructura icosaedral, figura 5.59.

#### 5.7.1 *Nanopartícula de Ag de 5nm.*

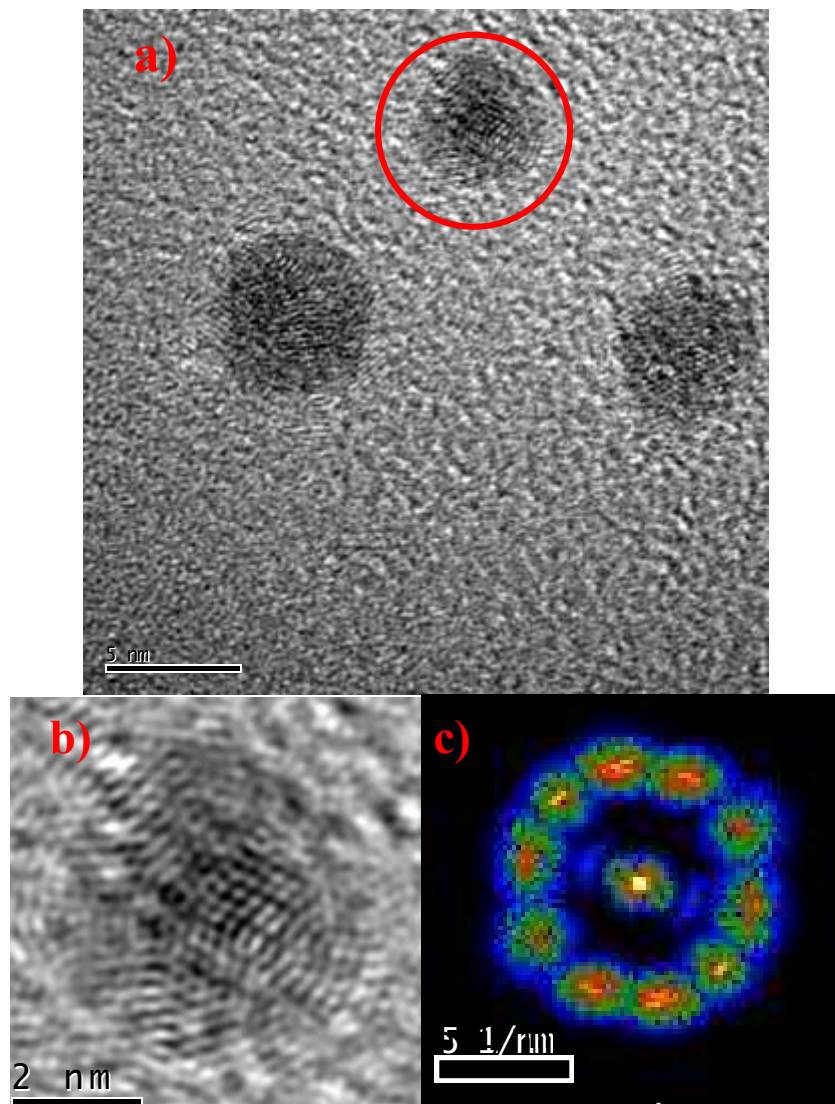


Figura 5,54, imágenes de HRTEM, de nanopartículas de Ag, filtradas en 5nm, a) detalle de tres nanopartículas, b) imagen seleccionada de (a) donde se observa su estructura dodecaedral, c) transformada rápida de Fourier (FFT) de (b).



Sabemos que es una nanopartícula con estructura tipo dodecaedro, como la mostrada en la figura 5.54, dado que su patrón de difracción (su FFT, en este caso) presenta 10 reflexiones, siendo esta una característica de las estructuras tipo bcc, esto, sumado al evidente rombo en el centro de la nanopartícula, nos indica que esta nanopartícula pertenece a una geometría dodecaedro.

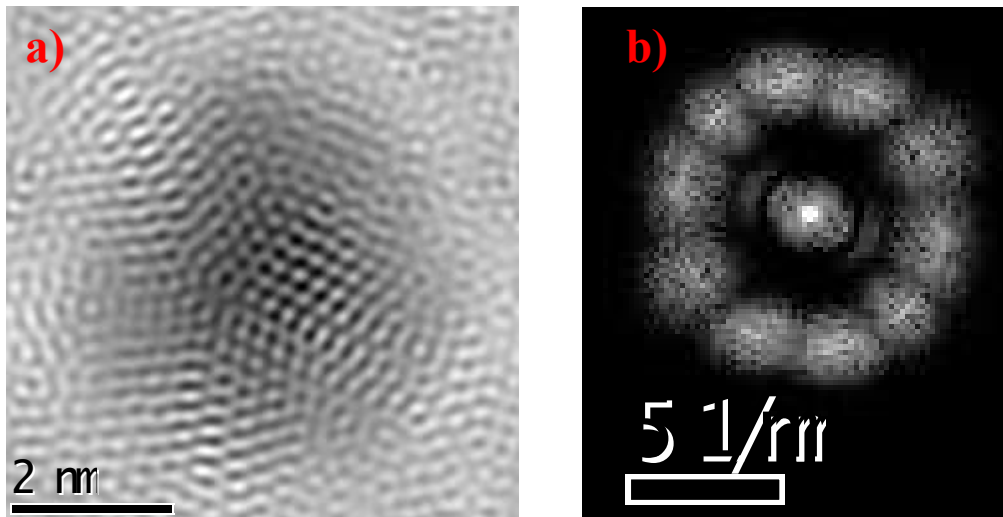


Figura 5.55, a) imagen de fase reconstruida, b) FFT correspondiente a la imagen de fase reconstruida, se eliminó la señal de ruido de fondo y sustrato.

En las imágenes de fase reconstruidas, mostrado en la figura 5.55 a) la intensidad máxima marca las columnas atómicas que pueden ser analizadas en términos de posiciones de columna y alturas (espesor de la muestra), las bajas intensidades indican que las correspondientes columnas atómicas, que están parcialmente llenas.

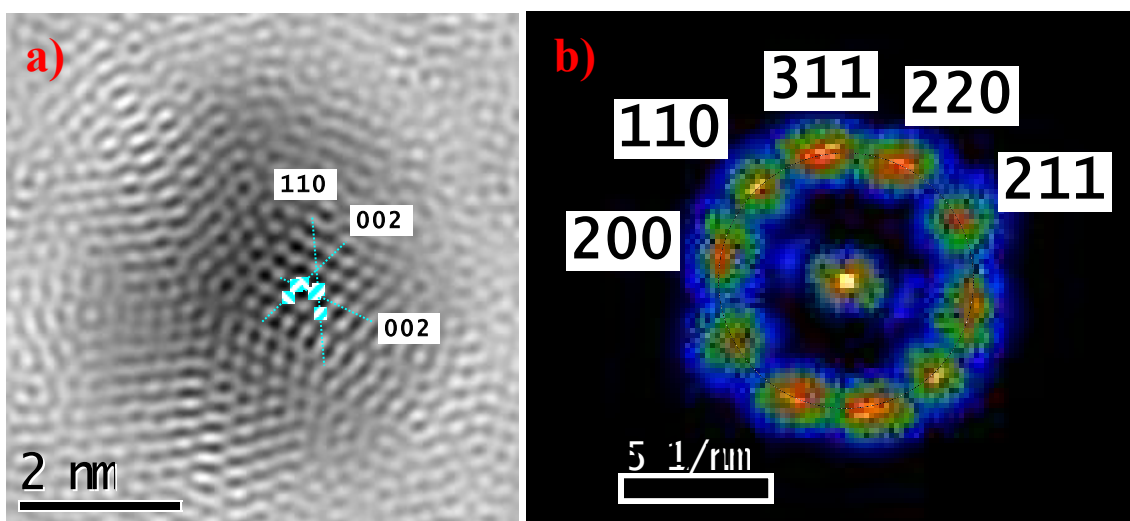


Figura 5.56, a) imagen de fase reconstruida, indicando las diferentes direcciones, b) FFT correspondiente a la imagen de fase reconstruida, indicando las diferentes direcciones.

De la figura 5.56, en la imagen de fase ,reconstruida, se indican dos direcciones características [002] con una distancia de 2,45Å y [110] con una distancia de 2,92Å, siendo los valores reportados 2.39Å y 2.90Å, respectivamente, estos valores, son un poco mayores a los reportados para la Ag en bulto [145]. Se nota que éstas dos direcciones forman una de cara con geometría de rombo, característica de la estructura dodecaedral. En el caso del inciso b) la transformada rápida de Fourier, indican las diferentes direcciones que corresponden al haz dispersado al interaccionar con la nanopartícula, dichas direcciones son: [110] con una distancia de 2,92Å, [200] con una distancia de 1,29Å, [211] con una distancia de 0,96Å, [220] con una distancia de 1,61Å, [311] con una distancia de 1,28Å.

Tomando ciertos puntos es fácil de obtener la parte de la imagen que solo corresponde al plano de geometría de rombo, se realizo esta operación y posteriormente se midieron las distancias interplanares en diferentes direcciones.

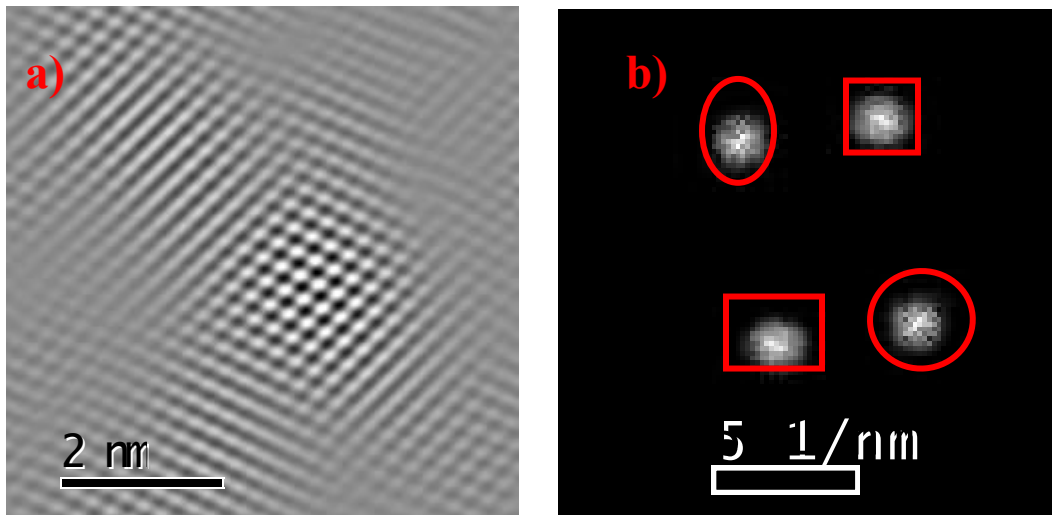


Figura 5.57, Representación digital en campo brillante, seleccionando los puntos correspondientes a las direcciones:  $\langle 200 \rangle$  encerrada con círculos y  $\langle 311 \rangle$ , encerrada con cuadrados, con un eje de zona [022].

De la figura 5.57, inciso a) se puede observar la representación digital, de las direcciones  $\langle 200 \rangle$  encerrada con círculos y  $\langle 311 \rangle$ , de esta manera se logra presentar de una manera mas clara un plano con geometría de rombo, característico de las estructuras dodecaedrales, en la parte b) se muestran las direcciones [200] y [311], con la cual se construyo la imagen a).

A continuación se realizo la medición de distancias inter.-planares para las diferentes direcciones en la imagen obtenida a partir de la selección de dos direcciones preferenciales. En la figura 5.58, se midieron los planos en la dirección (100), obteniendo

una distancia de  $2,47\text{\AA}$ , y en la figura 5.59, se midieron los planos en la dirección  $(110)$ , obteniendo una distancia  $2,94\text{\AA}$ ,

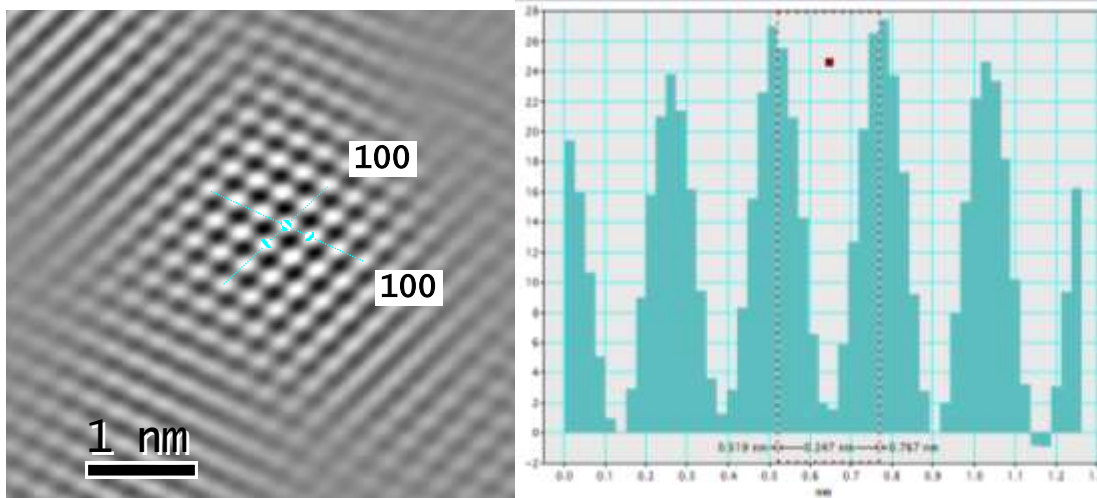


Figura 5.58, Representación digital en campo brillante, seleccionando los puntos correspondientes a las direcciones:  $\langle 100 \rangle$  encerrada con círculos y  $\langle 101 \rangle$ , encerrada con cuadrados, con un eje de zona  $[030]$ .

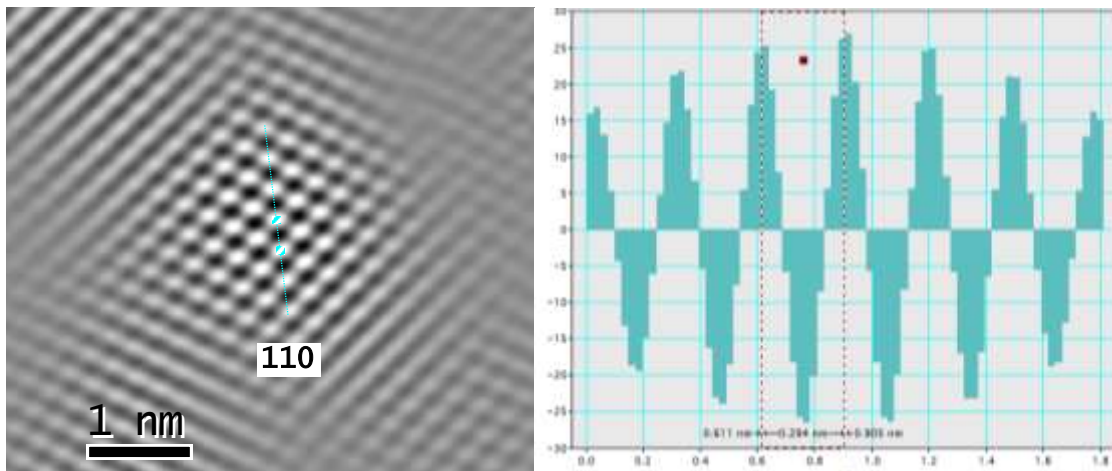
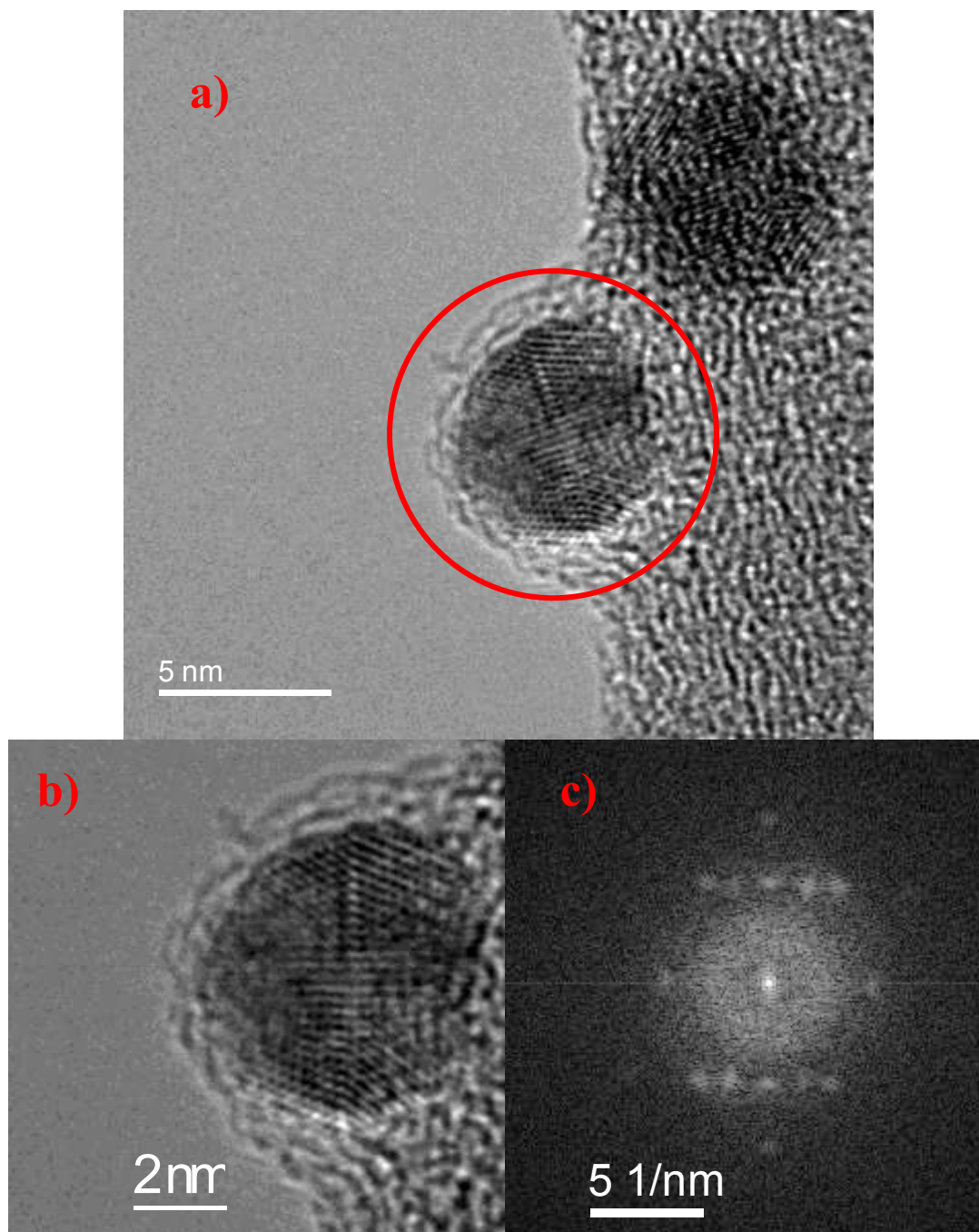


Figura 5.59, Representación digital en campo brillante, seleccionando los puntos correspondientes a las direcciones:  $\langle 110 \rangle$  encerrada con círculos y  $\langle 104 \rangle$ , encerrada con cuadrados, con un eje de zona  $[030]$ .

5.7.2 Nanopartícula de AuPd de 5 nm.



*Figura 5.60, imágenes de HRTEM, de nanopartículas de AuPd, filtradas en 5 nm, a) detalle de tres nanopartículas, b) imagen seleccionada de (a) donde se observa su estructura icosaedral, c) transformada rápida de Fourier (FFT) de (b).*

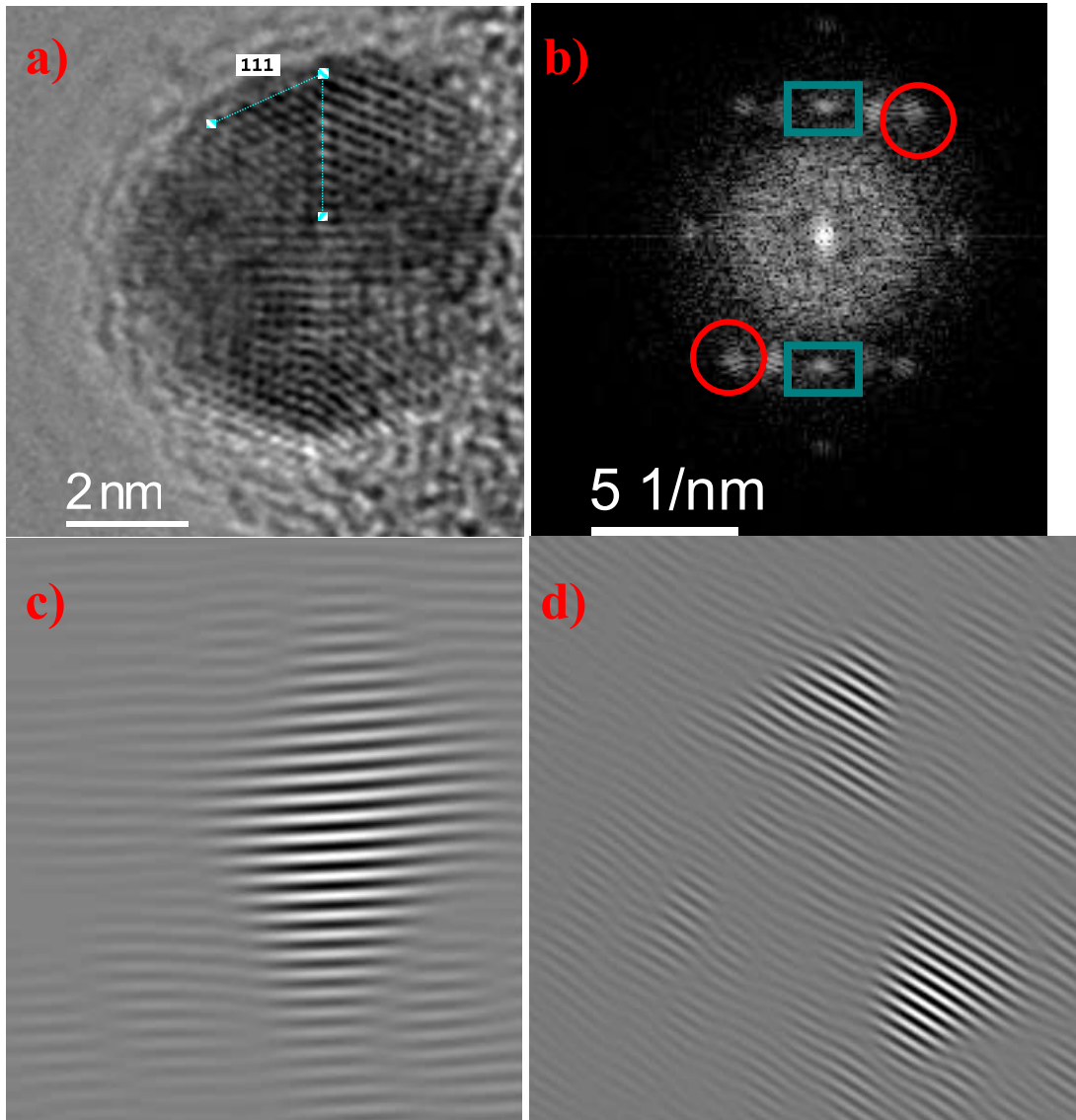


Figura 5.61, a) Imagen de fase reconstruida, b) FFT correspondiente a la imagen de fase reconstruida, los círculos y rectángulos marcados en la imagen de FFT, son los necesarios para formar la imagen c) y d), que representan un contraste triangular como mariposa, mostrando la naturaleza de la multiplicidad tipo twinning de las partículas con geometría icosaedral.

De las imágenes 5.60 y 5.61, nos enseñan en el caso de la imagen 5.60,a) como se resuelven los planos  $\{111\}$ , y algo de los planos  $\{220\}$  que se logran divisar, de la imagen 5.61, donde se muestra la imagen de fase reconstruida, éstas son las proyecciones

de la nanopartícula a lo largo de la dirección  $\langle 110 \rangle$ , a la izquierda y derecha de la misma partícula correspondería a la dirección  $\langle 111 \rangle$ .

En el inciso c) de la misma figura, se observan unas franjas formadas hacia el centro, pertenecen a una proyección a lo largo del plano  $\langle 112 \rangle$ . En el inciso d) se observa la formación de una franjas triangulares tipo alas de mariposa, en este caso en particular, si orientamos la partícula a lo largo de  $[112]$ , las franjas pertenecen a una proyección a lo largo del plano  $[172]$ . Para mayor detalle consultar la referencia [142-144]

## 6. CONCLUSIONES

- Se lograron sintetizar nanopartículas metálicas y bi-metálicas, por medio de la técnica de condensación en gas inerte. Con un estricto control en su tamaño, con desviaciones estándar entre 5 y 20 %.
- Se logró depositar las nanopartículas en el régimen de aterrizado suave (soft landing), dado que se mantuvo el diámetro filtrado de las nanopartículas en el sustrato, por medio de mediciones de diámetro y altura en MFA.
- Se logró caracterizar las propiedades morfológicas y estructurales de las nanopartículas sintetizadas con MET, METB y MFA, dando como resultado que las nanopartículas presentan una alta cristalinidad y presentan una geometría preferencialmente icosaédrica.
- Se logró reproducir la geometría icosaédrica tanto para el sistema de Ag, como el de AuPd, esto basado en los resultados de las caracterizaciones de MET; METB y MFA.
- Se logró sintetizar y reproducir que las nanopartículas de AuPd en configuración de aleación (Alloys).
- XPS

## 7. BIBLIOGRAFIA

- [1] Norman Poire y Merrill Lynch. Research Report, 2004.
- [2] Albin Toffler. El cambio del poder. Barcelona, Plaza and Janes Editores. 616p. ISBN 8401459338
- [3] Michael Faraday *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, Vol. 147, 1857 (1857), pp. 145-181
- [4] R. Feynman, Plenty of Room at the Bottom, APS Annual Meeting, (1959),
- [5] R. W Siegel, E. Hu, and M.C. Roco (ed), 1999. Nanostructure Science and Technology: A Worlwide Study. (Loyola College, Maryland: National Science and Technology Council (NSTC)), <http://www.wtec.org/loyola/nano/final/>
- [6] A. H. Pfund, Review Scientific Instrument. 1, 397 (1930)
- [7] A. H. Pfund, Physical Review. 36, 71 (1930)
- [8] L. Harris and B.M. Siegel, Journal Applied Physics. 19, 739 (1948)
- [9] L. Harris, D. Jeffries and B.M. Siegel, Journal Applied Physics. 19, 791 (1948)
- [10] K. Kimoto, Y. Kamiya, M. Nonoyama and R. Uyeda. Japon Journal Applied Physics 2, 702 (1963)
- [11] C.G. Granqvist and R.A. Buhrman, Journal Applied Physics. 47, 2200 (1976)
- [12] <http://www.teknat.uu.se/forskning/program.php?vetenskapsid=1&forskopr=8&id=187&lang=en&>
- [13] Roy L. Johnston, School of Chemistry, University of Birmingham, Atomic and molecular Clusters, <http://www.tc.bham.ac.uk/roy/Teaching/CHM3T/>
- [14] W.C. Lineberger, Symposium on Size Selected Clusters (S3C), Brand. Austria, 2007.
- [15] (a) U. Kreibig y P. Zacharias, Zeitschrift fur Physik A Hadrons and Nuclei. 321, 128 (1969), (b) U. Kreibig y P. Zacharias, Zeitschrift fur Physik A Hadrons and Nuclei. 234, 307 (1970)
- [16] E. M. Duffy, Master Thesis, National University of Ireland. 2005.
- [17] (a) Rademann, K. and Kaiser, B. and Even, U. and Hensel, F. Physical Review Letters, **1987**, 59, 2319, (b) H. Haberland, H. Kornmeier, H. Langosch, M. Oschwald and G. Tanner, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1990, 86, 2473 - 2481,
- [18] K. Sattker, J. Muhlbach, and E. Recknagel, Physical Review Letters, 45, 821 (1980).
- [19] T.G. Dietz, M.A. Duncan, D.E. Powers, and R.E. Smalley, Journal Chemical Physical, 74, 8511 (1981)
- [20] C. Binns, Surface Science Reports, 44, 1 (2001)
- [21] L. Bewig, U. Buck, Ch, Mehlman, and M. Winter, Rev. Scien. Instrum, 63, 3936 (1992)
- [22] T. Hihara, and K. Sumiyama, Journal Applied Physic, 84, 5270 (1998)
- [23] H. Haberland, M. karrais, M. Mall, and Y. Thurner, J. of Vacuum Sci and Tech A, 10, 3266 (1992)
- [24] R. katoh, T. Hihara, D.L. Peng, and K, Sumiyama, Applied Physisc Letters, 82, 2288(2003)
- [25] R.E Smalley, Laser Chemistry, 2, 167 (1983)
- [26] P. Milani, and W. A. deHeer, Rev. Sci. Instrum, 61, 1835 (1990)
- [27] Bhaskar, N.D. R.P., Frueholx, C.M. Klimcak, and R.R. Cook, PRB 36, 4418, 1987.



- [28] Gantefor, G., H.R. Siekmann, H.Ol. Lutz, and K.H. Meiwesbroer, *Chem. Phys. Lett.* **165**, 293, 1990,
- [29] Quadrupole mass filter – MesoQ. Mantis Deposition Ltd. Version 3.0.
- [30] (a), A. Tlahuice, comunicación personal. (b) C. Nützenadel, A. Züttel, D. Chartouni, G. Schmid, and L. Schlapbach, *Eur. Phys. J.* **2000**, D8, 245.
- [31] Cheng, H. P. *J. Phys. Chem.* **98**, 3527, (1994)
- [32] Morones, J.R.; Elechinguerra, J.L.; Camacho, A; Holt, K.; Koutri, J.B.; Ramirez, J.T.; Yacaman, M.J. *Nanotechnology*, **2005**, *16*, (10), 2346-2653..
- [33] Rodriguez-Gattorno, G.; Diaz, D.; Rendon, L.; Hernandez-Segura, G. O. *Journal of Physical Chemistry B*, **2002**, *106*, 2482.
- [34] Zhou, W. P.; Lewera, A.; Larsen, R.; Masel, R. I.; Bagus, P. S.; Wieckowski, A. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 13393.
- [35] Nehl, C. L.; Liao, H. W.; Hafner, J. H. *Nano Letters*, **2006**, *6*, 683.
- [36] Elechinguerra, J.L.; Burt, J.L.; Morones, J.R.; Camacho, A.; Gao, X.; Lara, H.; Yacaman, M.J. *J. Nanobiotech.* **2005**, *3*, (6).
- [37] Pileni, M.P. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 9019-9038.
- [38] Maillard, M.; Giorgio, S.; Pileni, M. P. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 2466.
- [39] Wang, T.C.; Rubner, M.F.; Cohen, R.E. *Langmuir* **2002**, *18*, 3370-3375.
- [40] Reinhard, D.; Hall, B.D.; Ugarte, D.; Monot. R. *Phys Rev B* **1997**, *55*, 7868-7881.
- [41] Baletto, F.; Mottet, C.; Ferrando, R. *Phys Rev B* **2001**, *63*, 155408-1 155408-10.
- [42] Doye, J.P.K.; Calvo, F. *Phys Rev Lett* **2001**, *86*, 3570-3573
- [43] Xing, X.; Danell, R.M.; Garzón, I.L.; Michaelian, K.; Blom, M.N.; Burns, M.M.; Parks, J.H. *Phys Rev B* **2005**, *72*, 081405-1 081405-4.
- [44] Blom, M.N.; Schooss, D.; Stairs, J.; Kappes, M. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 244308-1 – 244308-10
- [45] Couillard, M.; Pratontep, S.; Palmer, R.E. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 2595-2597.
- [46] M. Harada, K. Asakura and N. Toshima, *J. Phys. Chem.*, 1993, *97*, 5103–5114.
- [47] L. M. Liz-Marzan and A. P. Philipse, *J. Phys. Chem.*, 1995, *99*(41), 15120–15128.
- [48] *J. Phys. Chem.*, 1994, *98*(24), 6212–6215
- [49] PAPER JCM....2008 back cover.
- [50] T. Itakura, K. Torigoe and K. Esumi, *Langmuir*, 1995, *11*(10), 4129–4134.
- [51] M. J. Hostetler, C. J. Zhong, B. K. H. Yen, J. Anderegg, S. M. Gross, N. D. Evans, M. Porter and R. W. Murria, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, *120*(36), 9396–9397.
- [52] S. Link, Z. L. Wang and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, 1999, *103*(18), 3529–3533.
- [53] R. G. Freeman, M. B. Hommer, K. C. Grabar, M. A. Jackson and M. J. Natan, *J. Phys. Chem.*, 1996, *100*(2), 718–724.
- [54] I. Srnova-Sloufova, F. Lednický, A. Gemperle and J. Gemperlove, *Langmuir*, 2000, *16*(25), 9928–9935.
- [55] S. J. Mejia-Rosales, C. Fernández-Navarro, E. Pérez-Tijerina, J. M. Montejano-Carrizales and M. Jose -Yacamán, *J. Phys. Chem. B*, 2006, *110*(26), 12884–12889.
- [56] Glaspell, G., Fuoco, L., and El-Shall, M.S. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 37, 17350 – 17355.
- [57] B. J. Wood and H. Wise, *Surf. Sci.*, 1975, *52*(1), 151–160.
- [58] C. W. Yi K Luo, T. Wei and D. W. Goodman, *J. Phys. Chem. B*, 2005, *109*(39), 18535– 18540.

- [59] Mantis deposition Ltd. Oxford, England. [www.mantisdeposition.com](http://www.mantisdeposition.com)
- [60] Barker, S.H.; Thorton, S.C.; Keen, A.M.; Preston, T.I.; Norris, C.; Edmonds, K.W.; Binns, C. *Rev. Sci. Instrum* **1997**, 68, 1853-1857.
- [61] Goldby, I.M.; Von Issendorff, B.; Kuipers, L.; Palmer, R.E. *Rev. Sci. Instrum* **1997**, 68, 3327-3334.
- [62] Smirnov, B.M Generation of Cluster Beams, Review of Topical Problems (Physics Uspekhi) 46 (6) 589-628 (2003).
- [63] Shyjumon I. PhD Thesis, University of Greifswald. 2005 Germany.
- [64] Pérez-Tijerina, E.; Gracia-Pinilla, M.A.; Mejía-Rosales, S.; Ortiz-Méndez, U.; Torres, A.; José-Yacamán, M. *Faraday Discuss*, **2008**, 138, xxx
- [65] Gracia-Pinilla M.A., Antunez García J., Fernández Navarro C, Tlahuice A, Pérez-Tijerina E, Sergio J. Mejía-Rosales, Montejano Carrizales .J.M, and Yacaman, J.M. To be submitted.
- [66] Xing, Xiaopeng; Danell, Ryan M.; Garzón, Ignacio L.; Michaelian, Karo; Blom, Martine N.; Burns, Michael M.; Parks, Joel H. *Phys. Rev. B* **72**, 081405(R) (2005)
- [67] Martine N. Blom, Detlef Schooss,\* and Jason Stairs Manfred M. Kappes, J. Chem. Phys. 124, 244308 (2006)
- [68] T. Vystavel, S. A. Koch, G. Palasantzas, and J. Th. M. De Hosson, APPLIED PHYSICS LETTERS 86, 113113 s2005
- [69] Haberland, H.; Insepov, Z.; Moseler, M. *Phys Rev B*. **1995**, 51, (16), 11061-11067.
- [70] Rattunde, O.; Moseler, M.; Häfeler, A.; Kraft, J.; Rieser, D.; Haberland, H. *J. Appl. Phys* **2001**, 90, (7), 3226-3231.
- [71] Z. Y. Li, N. P. Young, M. Di Vece, S. Palomba, R. E. Palmer, A. L. Bleloch, B. C. Curley, R. L. Johnston, J. Jiang and J. Yuan, *Nature* **451**, 46-48 2008.
- [72] Raul A. Baragiola, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* (2004) 362, 29–53.
- [73] Jhon S. Colligon, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* (2004) **362**, 103–116.
- [74] Mario M. Jakas. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* (2004) **362**, 139–156
- [75] K. Wegner, P. Piseri, H. Vahedi Tafreshi and P. Milani. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 (2006) 439–459
- [76] (a). Grove. W.R. *Philosophical Transactions*, **1852**. 142, 87  
(b). B M Smirnov. *Physics Uspekhi* 46 (6) 589 - 628 (2003)
- [77] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 178 (1982)
- [78] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982)
- [79] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 120 (1983)
- [80] G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* 56, 930 - 933 (1986)
- [81] (a) Guia de usuario. Proscan Version 1.1,  
(b) [http://www.tecnicaenlaboratorios.com/Agilent/modos\\_de\\_imagen.htm](http://www.tecnicaenlaboratorios.com/Agilent/modos_de_imagen.htm)
- [82] K.M.G. Siegbahn. The X-ray Spectra an the Structure of the Atoms. Nobel Lecture, December 11, 1925.
- [83] [http://www.uwo.ca/ssw/services//xps/xpsgradcourse/resources/xps\\_grad\\_course.pdf](http://www.uwo.ca/ssw/services//xps/xpsgradcourse/resources/xps_grad_course.pdf).
- [84] A. Einstein. Fundamental Ideas and Problems of the Theory of Relativity. Nobel Lecture, July 11, 1923.
- [85] Carol. L. Hedberg, Handbook of Auger Electron Spectroscopy. Physical Electronics,
- [86] Microscopía Electrónica. Una Visión del microcosmos. Miguel José Yacamán/José Reyes. Fondo de Cultura Económica. 1995. México. D.F.

Inc. Eden Prairie, Mn. USA. 1995

[87] K.-H. Meiswes-Broer. Metal Cluster at Surface (structure, quantum properties, physical chemistry), Springer-Verlag Berlin, Germany. 310p

[88] De Heer. E.A. Reviews of Modern Physics. 65. 611p 1993.

[89] T. P. Martin, T. Bergmann, H. Göhlich, and T. Lange. *Chem Phys Lett*, 172. 209 1990

[90] Haberland. H. Hippler, T, Donges, J. Kostko, O. Schmidt, M. And Issendorff. B.V. Physics Review Letters. 94. 035701p 2005.

[91] Bachelors. T, Güntherodt. H-J, Schäfer R. Physical Review Letters, 85,1250p 2000.

[92] Baletto. F, and Ferrando. R. Review of Modern Physics, 77, 371, 2005.

[93] Nam. H.S., Hwang. N.M., Yu. B.D., and Yoon. J.K. Physical Review Letters, 89, 275502. 2002.

[94] Nanda. .k., Sahu. S. N., and Behera. S.N. Physical Review A. 66, 013208. 2002

[95] Paul. J., Hueglin. Ch. Burtscher. H., Siegmann. K., and Siegmann. H.C. J.Aerosol. Sci. 27 . 5162. 1996

[96] Hendy. S.C., and Hall. B.D. Physical Review B. 64. 085425. 2001

[97] Schebarchov. D., and Hendy. S.C. Physical Review B. 73. 121402. 2006.

[98] Schebarchov. D., and Hendy. S.C. The Journal of Chemical Physics. 123. 104701. 2005.

[99] Schebarchov. D., and Hendy. S.C. Physical Review Letters, 96. 256101. 2006.

[100] Ronald J. Gibas. Environ. Sci. Technol.; 1983; 17(4); 237-240.

[101] J. Buffle, G. G. Leppard Environ. Sci. Technol.; 1995; 29(9); 2169-2175.

[102] L. B. Sebrell, C. R. Park, S. M. martin, , Jr. Ind. Eng. Chem.; 1925; 17(11); 1173-1176.

[103] Jnanendranath Mukhopadhyaya J. Am. Chem. Soc.; 1915; 37(9); 2024-2031.

[104] Canizares, P.; Martinez, F.; Jimenez, C.; Lobato, J.; Rodrigo, M. A. Environ. Sci. Technol.; (Article); 2006; 40(20); 6418-6424.

[105] Takayuki Hirai, Hiroshi Sato, Isao Komasaawa. Ind. Eng. Chem. Res.; 1994; 33(12); 3262-3266

[106] James D. Landgrebe, Sotiris E. Pratsinis . Ind. Eng. Chem. Res.; 1989; 28(10); 1474-1481.

[107] Oliver. b.Jorensen. C.M., and Taylor. T.W. Phys. Rev. A 45, 5614 - 5623 (1992)

[108] H. Brune in Metal Clusters at Surface Structure, Quantum Properties, Physical Chemistry, edited by K.-H. Meiswes-Broer. Springer, Berlin-Germany. 2000. Cap 3.

[109] Guozhong Cao. Nanostructures and Nanomaterials Synthesis, Properties and Applications. Imperial College Press. London U.K. 2004. Cap4.

[110] G. Vandoni, C. Felix, andC. Massobrio, Phys Rev. B. 54. 1553. 1996

[111] H. Hsieh, R.S. Averback, H. Sellers, C.P. Flynn, Phys. Rev B 45, 4417 (1992)

[112] W. Harbich, in Metal Clusters at Surface Structure, Quantum Properties, Physical Chemistry, edited by K.-H. Meiswes-Broer . Springer, Berlin-Germany. 2000. Cap 4.

[113] David Blázquez Sánchez. Ph.D. Thesis. Universität Kassel von. 2007.

[114] M. Jose-Yacaman, C. Gutierrez-Wing, M. Miki, D.Q. Wang, K.N. Piyakis, and E. Sacher. J.Phys. Chem. B. 2005. 109. 9703-9711.

[115] Rodriguez-lopez. J.L. Monteano-Carrizales, J.M. Pal. U. Sanchez-Ramirez. J.F. Troiani. H.E. Garcia. D. Miki-Yoshida. M. Jose-Yacaman. M. Phys. Rev.Let 2004. 92.196102.

- [116] Joe l'miguell
- [117]Joel 2
- [118] K. E. J. Lehtinen, M. R. Zachariah: Effect of Coalescence Energy Release on the Temporal Shape Evolution of Nanoparticles, *Phys. Rev. B* 63, 205402 (2001).
- [119] J. R. Blachere, A. Sedehi, Z. H. Meiksin: Sintering of Submicron Metallic Particles, *J. Mat. Sci.* 19, 1202 (1984).
- [120] S. Arcidiacono, N. Bieri, D. Poulikakos, C. Grigoropoulos: On the Coalescence of Gold Nanoparticles, *International Journal of Multiphase Flow* 30, 979 (2004).
- [121] F. A. Nichols: Coalescence of Two Spheres by Surface Diffusion, *J. Appl. Phys.* 37 (7), 2805 (1966).
- [122] L. J. Lewis, P. Jensen, J.-L. Barrat: Melting, Freezing, and Coalescence of Gold Nanoclusters, *Phys. Rev. B* 56, 2248 (1997).
- [123] H. B. Liu, M. Jose-Yacamán, R. Perez, J. A. Ascencio: Studies of Nanocluster Coalescence at High Temperature, *Appl. Phys. A* 77, 63 (2003).
- [124] www.nanosensors.com
- [125] J. Vesenska, S. Manne, R. Giberson, T. Marsh, and E. Henderson., *Biophys. J.* **1993** 65, 992-997.
- [126] WSxM version 4.0, Software de Nanotec Electronica S.L. www.nanotec.es
- [127]. B.C. Curley, R.L. Johnston, N.P. Young, Z.Y. Li, M. Di Vece, R.E. Palmer, A.L. Bleloch. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, No. 48, 17846 – 17851.
- [128] Miguel Á. Gracia-Pinilla, Eduardo Pérez-Tijerina, Sergio J. Mejía-Rosales, Miguel José-Yacamán, To be submitted
- [129] Okada, N.; Hamanaka, Y.; Nakamura, A.; Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzan, L. M. *J. Phys. Chem. B.*; **2004**; 108(26); 8751-8755.
- [130] Salgueirino-Maceira, V.; Caruso, F.; Liz-Marzan, L. M. *J. Phys. Chem. B.*; **2003**; 107(40); 10990-10994.
- [131] Selvan, S. T.; Hayakawa, T.; Nogami, M.; Kobayashi, Y.; Liz-Marzan, L. M.; Hamanaka, Y.; Nakamura, A. *J. Phys. Chem. B.*; **2002**; 106(39); 10157-10162.
- [132] Wang, Y.; Tang, Z.; Correa-Duarte, M. A.; Pastoriza-Santos, I.; Giersig, M.; Kotov, N. A.; Liz-Marzan, L. M. *J. Phys. Chem. B.*; **2004**; 108(40); 15461-15469
- [133] Liz-Marzan, L. M. *Langmuir*; **2006**; 22(1); 32-41.
- [134] Sosa, I. O.; Noguez, C.; Barrera, R. G. *J. Phys. Chem. B.*; **2003**; 107(26); 6269-6275
- [135]. Gonzalez, A. L.; Reyes-Esqueda, J. A.; Noguez, C. *J. Phys. Chem. C.*; **2008**, DOI: 10.1021/jp800432q
- [136] Noguez, C. *J. Phys. Chem. C.*; **2007**; 111(10); 3806-3819
- [137] Roman-Velazquez, C. E.; Noguez, C.; Garzon, I. L. *J. Phys. Chem. B.*; **2003**; 107(44); 12035-12038
- [138] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer corporation (1992).
- [139] C.J. Powel, *Physical Review Letters*, **1973**, 30. 1179-1182.
- [140] L. C. Gontard, R E Dunin-Borkowski, M. J. Hytch, D. Ozkaya, L.Y. Chang, A. I. Kirkland and C. J. D. Hetherington. **2006**, *Microscopy and Analysis* **20**, 5-7.
- [141] R.M. Wang, O. Dmitrieva, M. Farle, G. Dumpich, H.Q. Ye, H. Poppa, R. Kilaas, C. Kisielowski, *Phys.Rev. Lett.* **2008**, 100, 017205.

[142] By R.M. Wang , O. Dmitrieva, M. Farle , G. Dumpich, M. Acet, H.Q. Ye, S. Mejía-Rosales, E. P. Tijerina, M. J. Yacamán , C. Kisielowski. Submitted to *Advanced Fuctionals Materials*.

[143] C. Wim, J. Guido, O. B. Marc, and V. D. Dirk. *Phys.Rev. Lett.* **1992**, 69, 3743-3746..

[144] Nina Friedenber, Diploma Thesis, University Duisburg-Essen. 2007.

[145] ICSD No 01-071-5025.