

**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**“Caracterización estructural, química y morfológica de
nanopirámides truncadas de Au por Microscopía Electrónica de
Transmisión”**

Tesis que presenta:

Miriam Carolina Mendoza Ramírez

Para obtener el grado de:

Maestra en Nanociencias y Materiales

Director de la Tesis:

Dr. Miguel Ávalos Borja

San Luis Potosí, S.L.P., 23 de octubre del 2015.



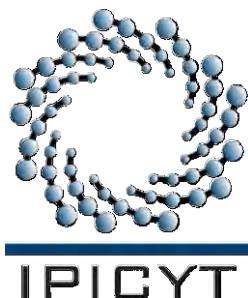
Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "**Caracterización estructural, química y morfológica de nanopirámides truncadas de Au por Microscopía Electrónica de Transmisión**" presentada para obtener el Grado de Maestra en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Miriam Carolina Mendoza Ramírez** y aprobada el **veintiséis de octubre de dos mil quince** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Miguel Avalos Borja
Director de la tesis

Dr. Horacio Flores Zúñiga
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Héctor Gabriel Silva Pereyra
Miembro del Comité Tutorial



Créditos institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio Nacional de Investigación en Nanociencias y Nanotecnología de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Miguel Ávalos Borja.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No.300145) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 014 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 26 días del mes de octubre del año 2015, se reunió a las 12:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Miguel Avalos Borja	Presidente	IPICYT
Dr. Horacio Flores Zuñiga	Secretario	IPICYT
Dr. Héctor Gabriel Silva Pereyra	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRA EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó la C.

Miriam Carolina Mendoza Ramírez

sobre la Tesis intitulada:

Caracterización estructural, química y morfológica de nanopirámides truncadas de Au por Microscopía Electrónica de Transmisión

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Miguel Avalos Borja

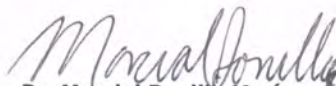
El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 13:13 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 26 días del mes de octubre de 2015.


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado


Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico



La felicidad en mi vida late en un corazón que no es mío.

Dedicada con profundo amor a mi futuro bebé.

Agradecimientos

Al consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el otorgamiento de la beca de manutención No.300145 y al proyecto Conacyt CB151551, por el imprescindible apoyo económico que permitió el desarrollo de la tesis.

Al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología, por haber sido pieza clave y fundamental para el desarrollo de la tesis.

A la empresa NanoMegas, al Dr. Stavros Nicopolus y al Dr. Joaquín Portillo. Quienes me capacitaron el uso de la técnica de difracción en precesión. También

Al Dr. José Luis Rodríguez López y al Dr. José Luis Sánchez García, que me otorgaron asesoría y las herramientas necesarias para sintetizar los cristales empleados en el presente proyecto.

A los miembros de mi comité tutorial, el Dr. Horacio Flores Zúñiga, por los interesantes aportes que brindó al trabajo y al Dr. Héctor Gabriel Silva Pereyra por toda la paciencia y los consejos.

Mi más profundo agradecimiento a mi director de tesis, el Dr. Miguel Ávalos Borja, por su experiencia y dedicación.

A Claudia quien desde mi primer día en el instituto me apoyó, con su cariño, consejo y amistad.

A mis queridos amigos, por ayudarme a sobrellevar las dificultades en este proceso de aprendizaje.

Pero sin duda mi más grande agradecimiento a mi familia, mis padres, mis hermanos, quienes nunca perdieron la fe en mí y siempre tendieron su mano para ayudarme y aconsejarme.

Por último me gustaría agradecer a Dios, por infundirme el valor para lograr mis objetivos, porque mi fe en él me ha dado seguridad, tranquilidad y fuerza. Porque gracias a él, sé que los objetivos propuestos llegarán a un feliz término sin importar que tan cambiante o retadora sea la vida que nos depara.

Contenido

Introducción	XVII
Conceptos básicos y antecedentes	1
1.1 Cristalografía	1
Cristales	1
La celda unitaria	1
Redes de Bravais.	2
Grupo puntual, grupo espacial y clasificación de cristales.	4
Defectos en cristales	7
Red real, red recíproca y transformada de Fourier	8
Índices de Miller y espaciado interplanar	8
Eje zonal	10
El factor de estructura y problema de fase	11
1.2 Microscopía de transmisión	12
El microscopio de transmisión	13
Interacciones de la materia con electrones	14
Los patrones de difracción en TEM	15
SAED y sus limitaciones.	16
Patrones de difracción en precesión	19
1.3 La imagen en TEM	23
Contraste por amplitud	23
Efectos de doblado y espesor	26
Contraste por fase.	28
Patrones de Moiré	30
Espectroscopia de dispersión de rayos-X (EDS)	30
Espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS)	31
1.4 Introducción a las Nanopartículas, síntesis, propiedades y estructura.	33
Nanopartículas bidimensionales, síntesis, propiedades y estructura.	35
1.5 Delimitación del problema	40
1.6 Justificación de la tesis.	41
1.7 Hipótesis	42
1.8 Objetivos	43
1.9 Experimentación y Métodos	44
Síntesis de las nanopartículas	44
Análisis elemental	44
Análisis morfológico	45
Patrones de difracción	49
1.10 Discusión de resultados	54
Síntesis de nanopartículas	54
Análisis elemental	55
Análisis morfológico	57
Análisis Estructural	66
Patrones de difracción	71
1.11 Conclusiones	82
1.12 Referencias	84

Lista de tablas

Tabla 1 Los siete sistemas cristalinos.	4
Tabla 2. Grupos puntuales.	5
Tabla 3. Información analítica que puede ser obtenida usando EELS en TEM. ^[4]	32
Tabla 4. Comparación de distintos “Nanoprismas”.	39
Tabla 5. Relaciones vectoriales, ángulos interplanares y ejes zonales obtenidos, de acuerdo a un cristal fcc.	72
Tabla 6. Relaciones vectoriales, ángulos interplanares y ejes zonales obtenidos para un cristal hcp.	74
Tabla 7 . Discriminación de los grupos espaciales hexagonales, por observación de ausencias sistemáticas en la dirección [111].	75
Tabla 8 . Código de colores para evaluar la calidad de las reflexiones por ELD.	77
Tabla 9 . Residuo de simetrización para los grupos espaciales (P6) y (P6mm).	79
Tabla 10. Parámetros de red calculados con ADT 3D.	81

Lista de figuras

Figura 1. Representaciones bidimensionales de dos sólidos, el primero con estructura cristalina (cuarzo); el segundo un sólido amorfo (vidrio). ^[3]	1
Figura 2. Representación de un cristal fcc, la celda unitaria es la unidad mínima que permite describir el cristal. ^[3]	2
Figura 3. Ejemplos de arreglos de red. Los vectores a, b y c indican la distancia y el sentido más corto en el que el ave debe moverse para coincidir en posición con su vecino.	2
Figura 4. Elementos que componen un arreglo tridimensional.	3
Figura 5. Sistema de coordenadas cristalográficas (x, y, z), parámetros de red (a, b, c) y ángulos característicos (α, β, γ). ^[3]	3
Figura 6. En esta imagen se ilustra esquemáticamente algunas de las operaciones de simetría involucradas en la nomenclatura de grupos puntuales.	5
Figura 7. Ejemplo de la nomenclatura Hermann-Mauguin para el grupo espacial No.225.	6
Figura 8. Ejemplo de las simetrías características de un cristal FCC grupo espacial 225 y su relación con la orientación cristalográfica.	6
Figura 9. En la imagen se muestran las secuencias de apilamiento para materiales hcp y fcc. ^[3]	7
Figura 10. El diagrama ilustra como la traslación de un plano genera un defecto en la secuencia de apilamiento.	8
Figura 11. (a) Micrografía TEM con resolución atómica (espacio real); (b) Se observa el espacio recíproco que corresponde a la imagen mostrada en (a). Los ejes del espacio recíproco son perpendiculares a los ejes en el espacio real.	8
Figura 12. (a) Celda unitaria con las direcciones [001], [011] y [111] indicadas. (b) Proyección de la celda unitaria en las direcciones. (c) Patrón de difracción en eje de zona correspondiente.	10
Figura 13. Principales interacciones de los electrones con la materia en un TEM.	14
Figura 14. Ilustración que ejemplifica la red recíproca y su relación con el haz incidente y el DP proyectado en el TEM.	15
Figura 15. Las condiciones de operación en las lentes intermedias cambian para generar (a) DPs y (b) Imágenes en BF.	17
Figura 16. En difracción de electrones, un haz difractado cumple con las condiciones para ser redifractado.	18
Figura 17. DP de Si orientado, las reflexiones {200} no corresponden al grupo espacial, sin embargo aparecen fuertemente excitadas.	18
Figura 18. Comparación entre la formación de un patrón de difracción de (a) puntos (sin precesión) y (b) anillos (con precesión).	19
Figura 19. En el diagrama se muestra el arreglo óptico, que incluye dos pares de bobinas sincronizadas que permiten obtener patrones de puntos en precesión.	20
Figura 20. Reducción de la intensidad de las "Reflexiones prohibidas".	20
Figura 21. Mediante PED es posible obtener más información del espacio recíproco.	21
Figura 22. Patrones de difracción de Si orientados en la [011]. En PED los efectos dinámicos se reducen drásticamente.	22
Figura 23. Patrones de difracción que ilustran como la técnica PED permite compensar las desorientaciones ligeras en los DPs.	22
Figura 24. En la imagen se muestra esquemáticamente como se produce en contraste sensible a cambios en masa-espesor ^[4] .	23

- Figura 25. En el diagrama se dibuja esquemáticamente los ángulos característicos a los cuales se obtienen cada tipo de imagen, BF, DF Y HAADF. ^[4] 24
- Figura 26. En (a) diagrama de haces que ilustra la obtención de una imagen en BF, en la cual solo se selecciona el haz transmitido, señalado con un círculo blanco en (c). En (b) diagrama de haces que ilustra la obtención de una imagen en DF, en la cual solo se selecciona un haz difractado, señalado con un círculo blanco en (d). (e) Micrografía en BF. (f) Micrografía en DF. 25
- Figura 27. En condición de Bragg ($s = 0$), la intensidad del haz transmitido y difractado oscilan de forma complementaria. Para un espécimen en forma de cuña, la separación entre franjas depende de la inclinación del objeto y de ξg . 27
- Figura 28. (a) Diagrama que ilustra la formación de contornos de doblado ^[4]. (b) Cristal hexagonal de Au muy delgado, sobre este se observan partículas de Au más gruesas (se observa un contraste más intenso) Las pequeñas partículas ocasionan que el cristal delgado se doble, generando contornos de doblado. Estos pueden ser observados en el detalle en (c), a su vez se muestran la relación que existe entre la presencia de BC en imágenes y la presencia de reflexiones excitadas en el DP. 28
- Figura 29. Las líneas se propagan en la dirección de g con periodicidad interplanar $1/g$. 29
- Figura 30. Cuando se tienen varias reflexiones excitadas (un cristal orientado en eje zonal) las líneas se ven como puntos. 29
- Figura 31. Explicación esquemática de la formación de patrones de Moiré, los Moirés traslacionales son producidos por el desplazamiento de dos conjuntos de líneas paralelas Los Moirés rotacionales se forman cuando existe una desorientación angular (β). 30
- Figura 32. El proceso de ionización ^[4]. Un electrón de capa interna (K) es emitido por el átomo a causa de un electrón de alta energía. El hueco producido se llena por un electrón de la capa L y se observa la emisión ($k\alpha$) característica. 31
- Figura 33. Espectro EELS mostrado en escala logarítmica ^[4]. Se observa claramente el decaimiento de la intensidad en la señal a medida que la pérdida de energía aumenta. 32
- Figura 34. En el diagrama se resumen los métodos de fabricación de nanomateriales más utilizados ^[9]. 34
- Figura 35. En la imagen de la izquierda se observa una nanopartícula triangular, en la imagen de la derecha una nanopartícula hexagonal, ambas imágenes presentan contornos de doblado, característicos de la orientación 111. 35
- Figura 36. Esquema de las dimensiones de un nanoprisma ^[2]. 36
- Figura 37. Patrón SAED en la dirección [111] este tipo de patrón es característico de este tipo de partículas. 37
- Figura 38. Modelo sugerido para haluros de Ag. Las caras A y B se alternan en los bordes del cristal. La forma de la cara B causa crecimiento acelerado del cristal, produciendo cristales triangulares. ^[2] 38
- Figura 39. Esquema que ilustra α y β . 47
- Figura 40. Para indexar los puntos de una estructura desconocida es preciso considerar los ángulos entre reflexiones así como la relación ($r_1 r_2$) entre reflexiones. 50
- Figura 41. (a) Patrón de difracción de Au policristalino. (b) Ajuste de la constante de calibración. (c) En la ventana inferior izquierda se observa la constante de calibración promedio. 51
- Figura 42. En la imagen se ilustra el procedimiento para ajustar la respuesta de la cámara CCD, idealmente la respuesta se grafica como una línea recta. 52
- Figura 43. Cambios de color característicos de la reacción. 54
- Figura 44. En (a) se observa una partícula con contornos de doblado bien definidos. Los contornos de doblado de la partícula mostrada en (b) no se alcanzan a definir por completo. 54

Figura 45. Imágenes representativas de la síntesis de nanopartículas.	55
Figura 46. El contrastaste uniforme confirma la ausencia de impurezas.	55
Figura 47. Espectro EDS representativo de la muestra, en el cual puede identificarse, C y Cu (provenientes de la rejilla) y Au (proveniente de la muestra).	56
Figura 48. El perfil mostrado en (a) fue adquirido siguiendo la línea marcada en azul en (b). El perfil muestra que la composición es homogénea a lo largo de la traza, no se encontraron impurezas.	56
Figura 49 (a) Nanotubo de carbono, proporcionado por el Dr. Emilio Muñoz Sandoval, (b) Acercamiento a la pared del nanotubo, éste permite observar “líneas de red” paralelas a la pared del nanotubo. (c) Patrón de difracción correspondiente a la imagen (a) la flecha blanca indica la posición correcta de la reflexión r , que da origen a las líneas de red, la flecha amarilla indica la posición real de r .	57
Figura 50. En a) Partícula hexagonal orientada en la [111], las direcciones de los bordes típicamente son $\langle 110 \rangle$. En b) se muestra el detalle del contorno de doblado con simetría de orden 6, característico de la dirección [111] de un cristal FCC, los planos causantes del contraste observado en b) se indexan en la micrografía. c), d) y f) muestran como varía la perspectiva de la partícula al ser inclinada provocando a su vez que los contornos de doblado muestren diferentes contrastes.	58
Figura 51 Micrografía y patrón de difracción con la correcta orientación.	59
Figura 52. Partículas triangulares orientadas en eje zonal.	59
Figura 53. Partículas triangulares orientadas en eje zonal.	60
Figura 54. (a) Micrografía DF, la imagen fue formada con la reflexión mostrada g_{111} en (c). El contraste complejo de la micrografía se atribuye a contornos de doblado y líneas de extinción. El detalle marcado en un recuadro blanco en (a) se muestra en (b).	61
Figura 55. Perfiles que podrían explicar el contraste observado en DF.	61
Figura 56. Las reflexiones fuertemente excitadas fueron filtradas produciendo el contraste oscuro ocasionado por BC. En la parte iluminada corresponde a la reflexión g cuyo contraste es uniforme en la mayor parte del cristal.	62
Figura 57. Espectro característico de las muestras de Au. Exhibiendo el plasmón característico del Au y la pérdida de energía de la capa cerrada $O_{\alpha, \beta}$.	63
Figura 58. (a) Ángulo de convergencia del haz transmitido. (b) Ángulo de recolección limitado por el diámetro de la apertura objetiva STWIN = 10 μm .	64
Figura 59. En la micrografía se observan dos nanopartículas de Au, el contraste de la partícula más pequeña indica un mayor espesor.	65
Figura 60. Cálculo del espesor del cristal, EELS es capaz de medir pequeñas variaciones de espesor en el borde y es sensible a sutiles variaciones del espesor.	66
Figura 61. En (a) se observa una imagen de alta resolución, obtenida de la imagen (b), en (c) se observa la transformada de Fourier de la imagen (a). En (d) se observa la imagen filtrada de (a), el fondo de carbono fue sustraído para reducir el ruido en la imagen. En el detalle marcado con un recuadro blanco en (d) se observa en (e). El contraste apreciado en (e) brinda evidencia de la presencia de dos fases cristalinas.	67
Figura 62. (a) Transformada de Fourier filtrada que da origen a la imagen (c) se indexan las reflexiones de acuerdo a una estructura hexagonal. En (d) se muestra la transformada de Fourier filtrada que da origen a la imagen (f)	68
Figura 63. (a) Micrografía en alta resolución que muestra líneas de Moiré. (b) La transformada de Fourier de la imagen (a). El patrón de líneas de Moiré es perpendicular a la reflexión gx_1 .	68
Figura 64. Se comprobó que los patrones de Moiré solo son visibles en dirección de la reflexión gx_1 .	69
Figura 65. (a) Imagen de alta resolución que muestra líneas de red y patrones Moiré. La transformada de Fourier de la imagen se muestra en (b), en tanto que en (c) se muestra	

una imagen filtrada que solo considera la reflexión paralela a las líneas Moiré, haciendo el contraste más evidente. Las líneas de red mostradas en el detalle (e) no corresponden a los espaciados interplanares esperados para Au.	69
Figura 66. Perfil de intensidad que muestra la periodicidad los patrones de Moiré.	70
Figura 67. Serie de imágenes de HRTEM, esta serie se obtuvo variando las condiciones de desenfoque.	70
Figura 68 . Patrones de difracción en precesión en las direcciones [111] y [010]. Los puntos amarillos indican las posiciones permitidas para un cristal cúbico.	71
Figura 69. Patrones de difracción en precesión en las direcciones [653] y [125]. Los puntos amarillos indican las posiciones permitidas para un cristal cúbico.	71
Figura 70. Patrones de difracción en precesión en las direcciones [112] y [332]. Los puntos amarillos indican las posiciones permitidas para un cristal cúbico.	72
Figura 71. Patrón de difracción indexado en la dirección [111] de un cristal hexagonal.	73
Figura 72. Las reflexiones adicionales en los patrones fueron exitosamente relacionadas con una fase cristalina hexagonal.	74
Figura 73. (a) Corrección de brillo, (b) Corrección del contraste y (c) corrección del gamma.	76
Imagen 74. Respuesta lineal de la cámara CCD (ajustada manualmente).	76
Figura 75. Estimación de la intensidad medida en el patrón [001].	77
Figura 76. Estimación de la intensidad en el patrón [211].	78
Figura 77. . Estimación de la intensidad en el patrón [111].	78
Figura 78. Serie de patrones de difracción adquiridos de -20° a 20° de inclinación.	80
Figura 79. Proyección del espacio real reconstruido que muestra los vectores de red ab.	81
Figura 80. (a) Proyección del espacio real reconstruido que muestra los vectores de red cb. (b) Proyección del espacio real reconstruido que muestra los vectores de red ca.	81

Siglas

BF	Campo Claro.
BFP	Plano Focal Posterior.
CCD	Detección de Carga Acoplada.
CETAB	Bromuro de Cetiltrimetilamonio.
CVD	Deposición Química de Vapor.
ED	Difracción de Electrones.
DF	Campo Oscuro.
DP	Patrón de Difracción.
EDS	Espectroscopia de Dispersión de Rayos X.
EELS	Espectroscopia de pérdida de energía de electrones.
EG	Etileneglycol.
FEG	Cañón de Emisión de Campo.
FR	Reflexiones prohibidas.
HAADF	Campo oscuro de Ángulo Grande.
PED	Difracción de Electrones en Precesión.
PVD	Deposición Física de Vapor.
PVP	Polivinilpirrolidona.
SAED	Difracción de Electrones de Área Selecta.
SERS	Espectroscopia Aumentada Raman de Superficie.
STEM	Microscopía de transmisión con barrido de haz.
TEM	Microscopio Electrónico de Trasmisión.
ZLP	Pico de Cero Pérdidas.

Abreviaturas

fcc	Cúbica centrada en las caras.
hcp	Hexagonal compacta.
SpGroup	Grupo Espacial.

Lista de símbolos

λ	Camino libre medio inelástico.
β	Angulo de colección.
μm	Micrómetro
λ	Longitud de onda.
r	Vector que indica traslación.
uvw	Dirección
t	Espesor
s	Excitación de error/parámetro de desviación.
p	Momento lineal.
$mrads$	Miliradianes
eV	Volteje de aceleración.
I	Intensidad.
F	Factor de estructura.
α	Ángulo de convergencia del haz.
h, k, l	Reflexión.
h	Constante de Plank.
G	Reflexión de Bragg
g	Vector de difracción
$C2$	Lente condensadora 2, intensidad, convergencia del haz.
$C1$	Lente condensadora 1, tamaño de punto.
a, b, c	Magnitud de los parámetros de red
2α	Angulo de precesión
α, β, γ	Ángulos de red.
$\langle * \rangle$	Familia de direcciones.
$\{ * \}$	Familia de Planos.
$[*]$	Dirección.
$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$	Vectores de la red unitaria.
m_0	Masa del electrón.
f_i	Factor de dispersión atómico.
d_{hkl}	Distancia interplanar de la reflexión h,k,l.
a^*, b^*, c^*	Vectores de red recíproca.
(ϕ)	Función de trabajo del emisor.
(hkl)	Plano.

Resumen

La elucidación de estructuras cristalinas por difracción de rayos-X se ha limitado a cristales de aproximadamente 50 μm . Para conocer la estructura detallada de “nanocristales”, se requieren técnicas que permitan: Alcanzar resolución atómica y obtener datos confiables (intensidades cinemáticas).

El uso de la novedosa técnica “Difracción de Precesión” (PED) en TEM permite superar las limitaciones de las técnicas convencionales de análisis estructural, siendo una herramienta invaluable para la completa caracterización de nanocristales, obteniendo simultáneamente: información estructural, espectros e imágenes.

El correcto uso de la técnica PED, podría contribuir a explicar la morfología de las pirámides (triangulares o hexagonales), que presentan “Reflexiones Prohibidas” (FR) en los “Patrones de Difracción de Área Selecta” (SAED) dichas reflexiones han sido atribuidas a defectos (fallas de apilamiento) que provocan cambios en la estructura interna del cristal (estos cambios pueden ser vistos como una segunda fase cristalina), los cuales podrían ser los responsables de la morfología tipo prisma.

En el presente trabajo se incluye la síntesis de “nanopirámides truncadas de Au”. Las partículas crecieron en solución de etilenglicol usando como precursores HAuCl_4 , CTAB y PVP.

Se analizó la composición química, la morfología y la estructura usando distintos modos de operación en el microscopio de transmisión.

La composición química se determinó usando “Espectroscopia de Dispersión de Rayos X”, complementando este análisis con imágenes en “Contraste Z”.

La morfología se analizó adquiriendo imágenes en “Campo Claro” (BF) y “Campo Oscuro” (DF). Adicionalmente se calculó el espesor de cristal usando “Espectroscopia de Pérdida de Energía de Electrones” (EELS).

La estructura y los defectos cristalinos en las partículas se analizaron con imágenes en “Alta Resolución” (HRTEM) y “Patrones de Difracción de Electrones” (ED), con comportamiento cinemático.

No se encontraron impurezas en los cristales. Los resultados confirman la forma de “pirámide truncada”. Las imágenes de alta resolución revelan contraste complejo y patrones de Moiré.

El estudio de las intensidades medidas en los patrones de difracción, indica que el modelo de fallas de apilamiento es adecuado para describir el defecto observado (no así el modelo de macla). Esto gracias a que se encontró que el defecto cristalino puede ser descrito como un cristal hexagonal, grupo espacial $P6$ con parámetros de red de $a=3.088 \text{ \AA}$, $b=3.10 \text{ \AA}$, $c=7.67 \text{ \AA}$ y $\alpha=90.16^\circ$, $\beta=90.43^\circ$, $\gamma=120.07^\circ$.

Palabras clave: Microscopia electrónica de transmisión, difracción, precesión, monocristal, falla de apilamiento.

Abstract

Structural elucidation of materials, using X-Rays is restricted to crystals around 50 μm . For a detailed analysis of "nanocrystals", a technique who allows atomic resolution and reliable intensity data (cinematic diffraction) is required.

By using the novel "Precession Electron Diffraction"(PED) technique, we could be able to overcome the limitations of conventional techniques for structural analysis, with the advantage of TEM allow us to obtain simultaneously: structural information, spectra and images.

This advantage was exploited for describing with detail Au nanopyramids. This crystals with two morphologies (triangular and hexagonal), have "Forbidden Reflections" (FR) in they "Selected Area Diffraction Patterns" (SAED).

These reflections have been attributed to stacking faults, which might be responsible for the pyramid type morphology.

In this work we include the synthesis and detailed characterization of nanopyramids. The pyramids grew from an ethylene glycol seed solution, using as precursors HAuCl_4 , CTAB and PVP.

The chemical composition was studied using "Energy Dispersive X-ray spectroscopy" (EDS). These studies were supplemented acquiring Z-contrast images.

The morphology was analyzed using the TEM modes: "Bright Field" (BF), "Dark Field" (DF). The thickness of the sample was calculated using the "Energy Loss Spectroscopy" (EELS).

The structure and defects in crystals were analyzed by "High Resolution TEM" (HRTEM) and with "Precession Electron Diffraction Patterns", which have kinematical nature.

No impurities from precursors (using EELS and EDS) were found. The particle shape, which can be described as "truncated triangular pyramids", was confirmed. HRTEM images show complex contrast and "Moiré Patterns".

By studying the intensities in diffraction patterns, was concluded that the defect present in the particle could be described as a "staging fault". No twin symmetry was found in diffraction patterns. The defect could be described as aun hexagonal structure, with $P6$ space group and with the next cell parameters $a= 3.088 \text{ \AA}$, $b=3.10 \text{ \AA}$, $c=7.67 \text{ \AA}$ $\gamma \alpha=90.16^\circ$, $\beta=90.43^\circ$, $\gamma=120.07^\circ$.

Keywords: Electron Transmission Microscopy, diffraction, precession, nanocrystal, stacking fault.

Introducción

Los materiales actuales, sea macroscópicos o microscópicos, orgánicos, inorgánicos o biológicos presentan propiedades únicas. Las propiedades de los materiales en muchos de los casos dependen de la forma en que la materia se estructura.

Por tal motivo y desde hace 100 años ha sido tema de interés científico, descubrir la forma en la que la materia esta ordenada. Para lograr este objetivo diversas técnicas han sido desarrolladas, siendo, la cristalografía de rayos-X la técnica más importante para caracterizar estructuras de orden periódico, también llamadas estructuras cristalinas.

Caracterizar una estructura cristalina implica describir el material en términos de su celda unitaria, es decir, describir los parámetros de red (a , b , c , α , β , γ), determinar las posiciones atómicas, así como esclarecer el grupo espacial al cual la estructura pertenece. Sin embargo un análisis estructural no se limita a estos parámetros, si no que implica también, elucidar la composición de fases, la existencia de defectos y de ser el caso la presencia de impurezas o contaminantes.

Los retos cristalográficos de frontera, no se centran en el estudio de materiales macroscópicos, si no en el análisis de materiales a escala nanométrica. A esta escala, la técnica de difracción de rayos-X se limita al estudio de cristales de aproximadamente $50 \mu\text{m}^3$.^[1]

Otra técnica disponible para el análisis de estructuras cristalinas es la “Difracción de Electrones” (ED, por sus siglas en inglés “Electron Diffraction”). Ésta es capaz de resolver escalas atómicas, sin embargo se ha visto limitada por la propia naturaleza de los electrones, los cuales interactúan de forma más fuerte con la materia (si se les compara con los rayos- X), en conjunto estas interacciones generan efectos indeseables en los patrones de “Difracción de Electrones de Área Selecta” (SAED por sus siglas en inglés “Selected Area Electron Diffraction”).

Estos efectos tienen dos consecuencias, ocasiona que las intensidades medidas en el “Patrón de Difracción” (DP por sus siglas en inglés “Diffraction Pattern”) no guarden relación con la estructura que se desea elucidar, además de que provoca que sea posible observar reflexiones adicionales que se conocen como “Reflexiones prohibidas” (FR, por sus siglas en inglés “Forbidden Reflections”). Las FRs aportan información errónea de las simetrías presentes en el DP, por tanto no es posible identificar el grupo espacial en un patrón SAED convencional. Este tipo de difracción recibe el nombre de “Difracción Dinámica”.

Actualmente existe una novedosa técnica que permite minimizar los efectos de la “Difracción Dinámica” y se conoce como “Difracción de Electrones en Precesión” (PED, por sus siglas en inglés “Precession Electron Diffraction”). La técnica consiste en inclinar y rotar el haz de electrones de forma tal que no incide de forma perpendicular a la muestra, si no que produce un ángulo sólido (2α) que se conoce como ángulo de precesión. Las intensidades difractadas en función del ángulo de precesión son integradas posteriormente con un sistema de deflexión sincronizado al giro del haz y la información estructural adquirida en una variedad

de inclinaciones es reintegrada en un punto. Gracias a este procedimiento, es posible, adquirir DPs con comportamiento más “cinemático”.

La implementación de esta novedosa técnica en el “Microscopio Electrónico de Trasmisión” (*TEM*, por sus siglas en inglés “*Transmission Electron Microscope*”) podría permitir no solo analizar la estructura de cristales nanométricos, sino que también permite obtener de forma simultánea: imágenes e información espectroscópica, convirtiéndose en la técnica ideal para analizar defectos, interfaces y mezclas de fases a escala atómica.

Debido a las limitaciones propias de un análisis a nanoescala, actualmente existen muchas interrogantes en cuanto a la estructura interna de nanopartículas se refiere. Una de las cuestiones más importantes es esclarecer ¿Qué es lo que determina la morfología final de la partícula? Y el ¿Cómo diseñar nanopartículas de forma racional? El desconocimiento de estas interrogantes ha provocado que la mayoría de propuestas de síntesis genere gran dispersión en cuanto a tamaño y forma de partícula, lo cual es un problema si se considera que el uso de nanopartículas en aplicaciones tecnológicas casi siempre requiere homogeneidad.

Sería muy ambicioso sugerir que el presente análisis esclarecerá estas respuestas completamente, ciertamente estas cuestiones tan generales se encuentran fuera de su alcance, sin embargo lo que sí es posible comprender es la manera en que los átomos se estructuran en un tipo muy especial de partícula nombrada por diversos autores “nanoplato”, “nanodisco” o “nanoprisma”^[2].

Las partículas que exhiben esta morfología presentan reflexiones adicionales que han sido explicadas como FRs o atribuidas a “defectos”. Sin embargo no existe un estudio que tenga la capacidad de describir a detalle este tipo de defecto. Es sabido que la estructura cristalina guarda relación directa con la morfología final de un cristal e incluso podría ser la causante de esta. Es razonable pensar que la forma final de este tipo de partícula depende de este “defecto” que no es totalmente comprendido.

Generar el conocimiento detallado de la estructura interna de esta partícula nos pone en el camino de un diseño más racional. Favoreciendo de esta forma el desarrollo de aplicaciones tecnológicas.

Conceptos básicos y antecedentes

1.1 Cristalografía

Cristales

Usualmente la materia es clasificada de acuerdo a su estado físico, es decir sólido, líquido gas o plasma. Consideremos un gas. A medida que la energía del sistema se reduce, el gas se convertirá en líquido y posteriormente en sólido.

Los materiales pueden solidificar de forma aleatoria como el vidrio, generando materiales amorfos, o puede solidificar de manera ordenada como el cuarzo, a este estado se le conoce como estado cristalino.

Este ejemplo se muestra en la figura 1, en la cual podemos observar la forma en que dos compuestos formados de los mismos elementos (silicio y oxígeno) solidifican con características muy diferentes.

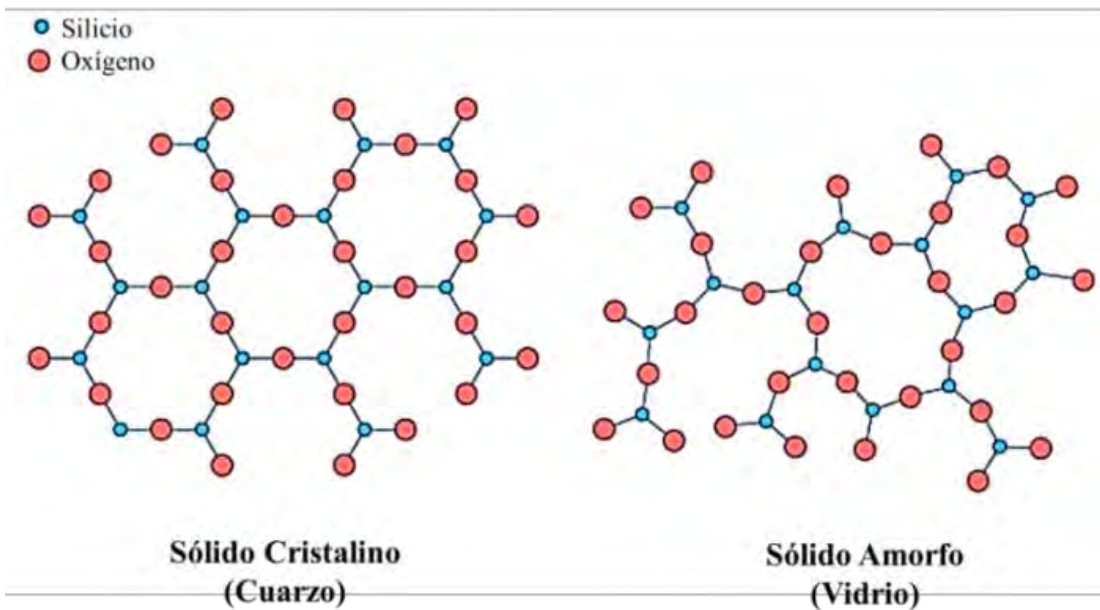


Figura 1. Representaciones bidimensionales de dos sólidos, el primero con estructura cristalina (cuarzo); el segundo un sólido amorfo (vidrio).^[3]

Así pues podemos definir un cristal, como la repetición regular de un objeto en el espacio tridimensional.

La celda unitaria

Los cristales, son estructuras con orden periódico y como tal pueden ser representados por una unidad mínima. La unidad mínima capaz de describir completamente a un cristal al ser trasladada de forma paralela a si misma en cualquier dirección, se conoce como celda unitaria.

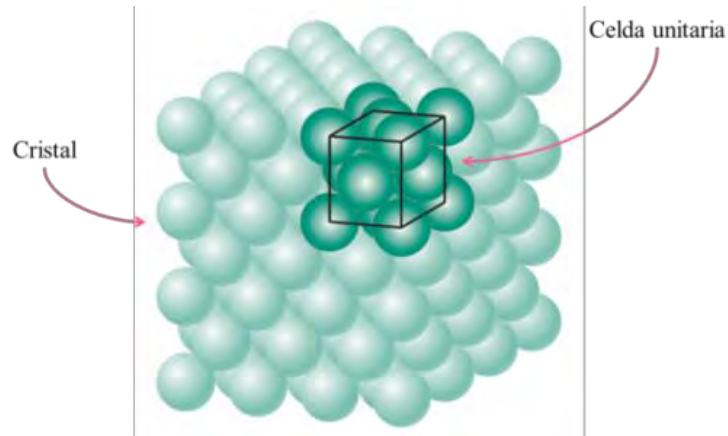


Figura 2. Representación de un cristal fcc, la celda unitaria es la unidad mínima que permite describir el cristal.^[3]

En la figura anterior se muestra un cristal de celda unitaria cúbica con átomos en los vértices y en las caras, conocido como fcc (cúbico centrado en las caras).

Redes de Bravais.

La simetría traslacional de los materiales cristalinos, puede entenderse si pensamos en un conjunto de objetos idénticos, orientados en la misma dirección y que se separan de forma regular formando un “arreglo”. Estos tipos de arreglos pueden ser: unidimensionales, bidimensionales o tridimensionales. Tal como se muestra en la figura 3.

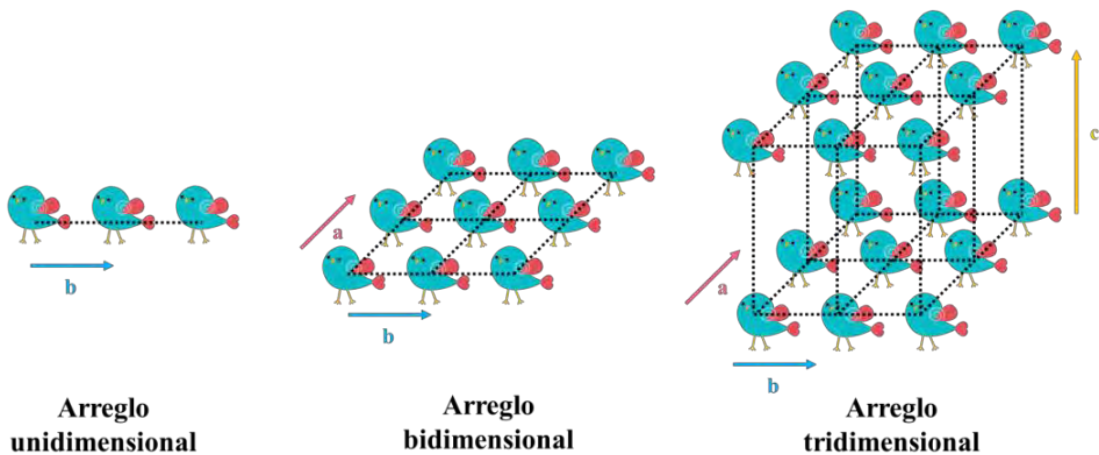


Figura 3. Ejemplos de arreglos de red. Los vectores a, b y c indican la distancia y el sentido más corto en el que el ave debe moverse para coincidir en posición con su vecino.

Los arreglos pueden ser descritos especificando la naturaleza del objeto que es repetido (motivo) y el orden con el que los objetos se repiten (arreglo de puntos de red), estos son una disposición infinita de puntos discretos cuya estructura es invariante bajo cierto grupo de traslaciones. Los puntos de red indican la posición

en donde los motivos deben ser colocados. Estos elementos se ilustran en la figura 4.

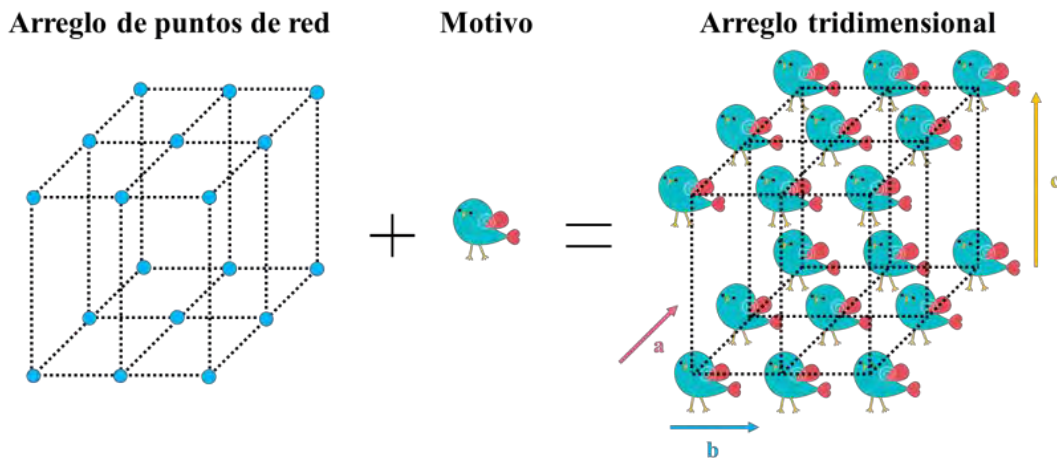


Figura 4. Elementos que componen un arreglo tridimensional.

Mediante teoría de grupos se ha demostrado existen 14 modelos distintos de redes tridimensionales. A este conjunto de arreglos se le conocen como “Redes de Bravais”. Las cuales se dividen en siete “Sistemas Cristalinos” en función de los parámetros de la celda unitaria, o parámetros de red (vectores $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$) y los ángulos (α, β, γ) formados entre estos vectores.

Los elementos que describen el tipo de red de Bravais se representan de forma general en la figura 5.

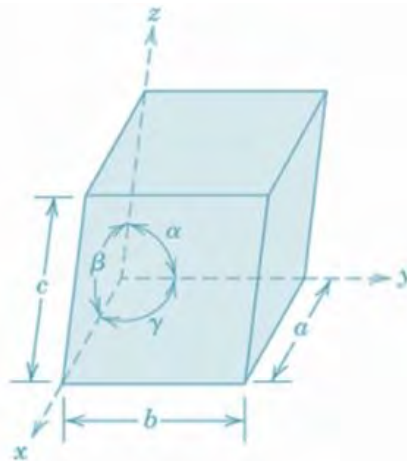


Figura 5. Sistema de coordenadas cristalográficas (x, y, z), parámetros de red (a, b, c) y ángulos característicos (α, β, γ).^[3]

Los siete sistemas cristalinos son: Triclínico, monoclínico, tetragonal, trigonal, ortorrómbico, hexagonal y cúbico. Las características de estos sistemas se resumen en la tabla 1.

Tabla 1 Los siete sistemas cristalinos.

Sistema Cristalino	Parámetros de red	Ángulos	Tipos de red
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	P
Monoclínico	$a = b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90$	P, C
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma$ $= 90^\circ$	P, I
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma$ $= 90^\circ$	P, I, F, C
Trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma$ $\neq 90^\circ$	P
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	P
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma$ $= 90^\circ$	P, I, F

Los vértices de las celdas no son la única posición en la que un motivo puede colocarse. Esto está indicado por el tipo de red, la cual puede ser:

- Primitiva (P): En este tipo de red los motivos se colocan únicamente en los vértices.
- Centrada en las caras (F): Este tipo de red tiene puntos en los vértices y en las caras. Cuando se tienen puntos en caras específicas se designan las letras A, B o C en dependencia de la cara que contiene puntos de red.
- Centrada en el cuerpo (I): Este tipo de red contiene puntos en los vértices y en el centro.

Grupo puntual, grupo espacial y clasificación de cristales.

Los objetos que se distribuyen de forma uniforme en el espacio poseen simetrías características estas pueden ser agrupadas en varias categorías. A cada uno de estos grupos se les conoce como “Grupo Puntual”, existen 32 grupos puntuales. Estos resultan de aplicar las distintas operaciones de simetría a un motivo particular.

Los grupos puntuales son capaces de describir todas las distribuciones regulares de objetos en el espacio tridimensional. La nomenclatura de los grupos puntuales se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Grupos puntuales.

Sistema Cristalino	Grupo Puntual
Triclínico	$1, \bar{1}$
Monoclínico	$2, m, \frac{2}{m}$
Tetragonal	$4, \bar{4}, \frac{4}{m}, 422, 4mm, \bar{4}2m, \frac{4}{m}mm$
Ortorrómbico	$222, mm2, mmm$
Trigonal	$3, \bar{3}, 32, 3m, \bar{3}m$
Hexagonal	$6, \bar{6}, \frac{6}{m}, 622, 6mm, \bar{6}2m, \frac{6}{m}mm$
Cúbico o isométrico	$23, m\bar{3}, 432, \bar{4}3m, m\bar{3}m$

Los símbolos indican las operaciones de simetría; en donde (1, 2, 3, 4, 6) indican ejes de rotación, ($\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{5}$) indican rotoinversiones, el símbolo m indica un plano de reflexión o “plano espejo”, etc. Algunas de estas operaciones de simetría se ilustran en la figura 6.

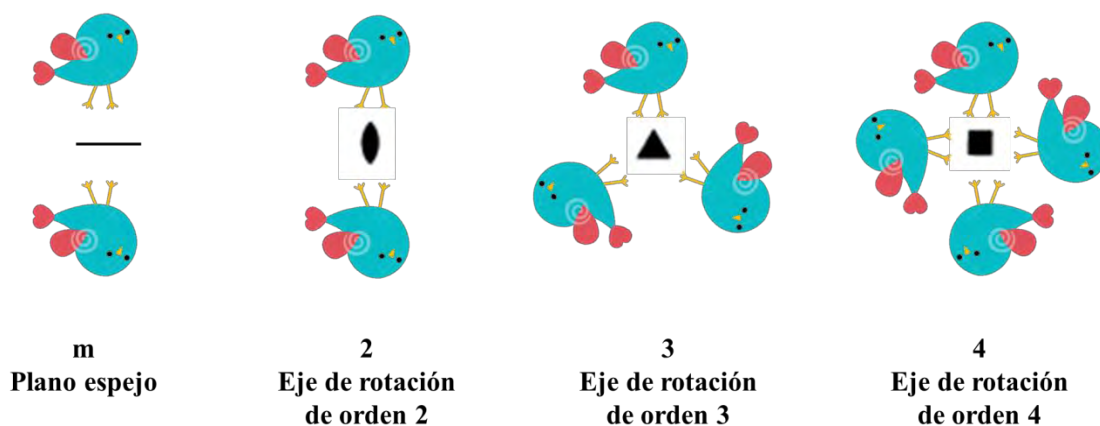


Figura 6. En esta imagen se ilustra esquemáticamente algunas de las operaciones de simetría involucradas en la nomenclatura de grupos puntuales.

Si consideramos los sistemas de ejes coordenados (redes de Bravais) y las operaciones de simetría (grupos puntuales) obtenemos una agrupación, que consta de 230 elementos, a este conjunto se le conoce como “grupos espaciales”, y son muy útiles al describir las propiedades de un cristal.

Esta agrupación considera todas las formas posibles en las que un motivo (átomos moléculas o grupos de moléculas) pueden distribirse de forma homogénea y periódica en el espacio tridimensional.

La nomenclatura de los grupos espaciales en notación Hermann-Mauguin (Nomenclatura usada en las tablas internacionales de cristalografía) se ejemplifica en la figura 7.

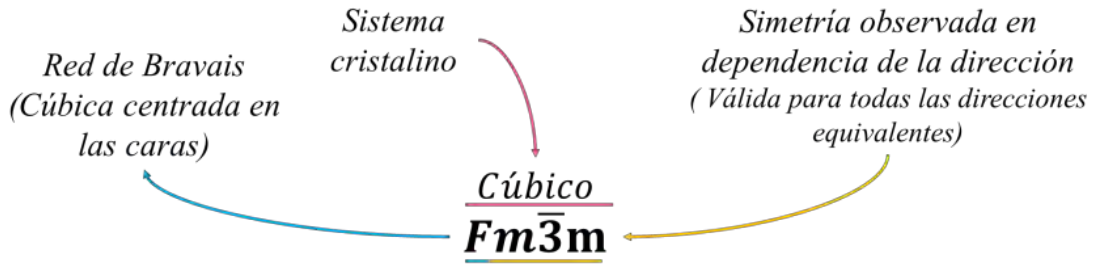


Figura 7. Ejemplo de la nomenclatura Hermann-Mauguin para el grupo espacial No.225.

En las tablas internacionales de cristalografía se indica el sistema cristalino y el grupo espacial. La nomenclatura del grupo espacial se indica por combinaciones de letras y números. La primera letra se escribe siempre en mayúscula para redes tridimensionales y en minúscula para redes bidimensionales. Ésta indica el tipo de red de Bravais (P,I,F,etc).

Los tres caracteres restantes indican la simetría observada en las direcciones no equivalentes para cada sistema cristalino. Las direcciones equivalentes, son de la misma familia y se representan con llaves, las tres familias de direcciones no equivalentes para un sistema cúbico son:

$$\left\{ \begin{matrix} [100] \\ [010] \\ [001] \end{matrix} \right\} \quad \left\{ \begin{matrix} [111] \\ [\bar{1}\bar{1}\bar{1}] \\ [1\bar{1}\bar{1}] \\ [\bar{1}11] \end{matrix} \right\} \quad \left\{ \begin{matrix} [1\bar{1}0][110] \\ [01\bar{1}][011] \\ [\bar{1}01][101] \end{matrix} \right\}$$

En el ejemplo mostrado en la figura 7, el grupo espacial indica que: existe un plano espejo perpendicular a la familia de direcciones $\{100\}$ y se representa con la letra m, indica también que en la familia de direcciones $\{111\}$ puede observarse un eje de rotoinversión de orden 3, así como hay planos espejos perpendiculares a las direcciones de la familia $\{110\}$. Estas simetrías pueden ser apreciadas en la imagen 8.

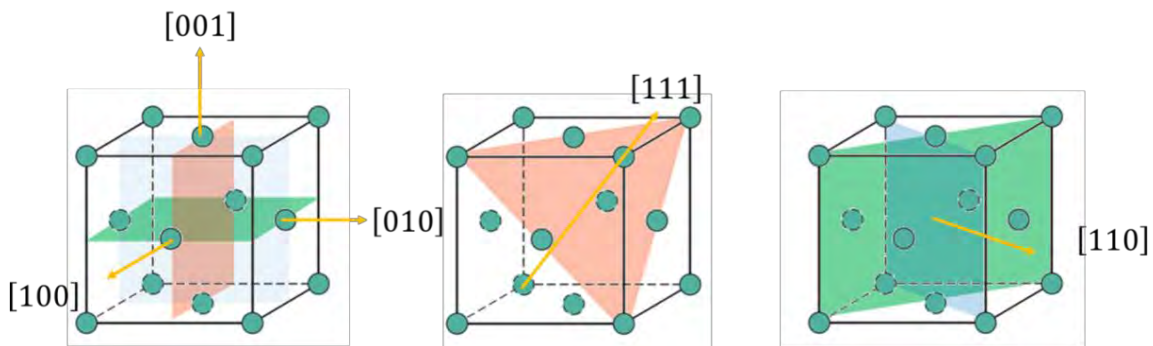


Figura 8. Ejemplo de las simetrías características de un cristal FCC grupo espacial 225 y su relación con la orientación cristalográfica.

Defectos en cristales

Los cristales reales no tienen una estructura perfecta, muchas de las propiedades de interés como luminiscencia o resistencia mecánica, son atribuidas a defectos en la estructura cristalina del material. Por “defecto” puede referirse a una irregularidad en la red cristalina, la cual puede tener una o más dimensiones y su tamaño está en el orden del radio atómico.

Comúnmente los defectos cristalinos se clasifican de acuerdo a sus dimensiones, incluyendo defectos de punto (los cuales se asocian con una o dos posiciones atómicas, como las vacancias y sustituciones), defectos de línea (unidimensionales) o defectos de plano (que son bidimensionales).

Los defectos de línea o dislocaciones son muy importantes en ciencia de materiales y en experimentos de esfuerzo y deformación. Existen de tres tipos de estos: dislocaciones de borde, de tornillo y mixtas.

Los defectos cristalinos de interés para el presente trabajo y que se explican con más detalle se conocen como defectos de plano o fallas de largo alcance. Existen dos tipos: maclas y fallas de apilamiento. En ocasiones una macla puede ser creada por fallas en el apilamiento. Las maclas son el crecimiento de cristales del mismo tipo que guarda una relación simétrica uno con respecto al otro.

Un cristal maclado, a diferencia de uno sin defecto, presenta simetrías adicionales (planos espejos y ejes rotacionales de orden 2). Las maclas pueden formarse durante el crecimiento del cristal, por una transformación de fase o por estrés.

Las fallas de apilamiento se presentan comúnmente en estructuras que poseen planos con empaquetamiento compacto. Como estructuras hexagonales compactas (hcp por sus siglas en inglés “hexagonal close packing”) y fcc.

Las estructuras con empaquetamientos compactos siguen secuencias de apilamiento bien definidas, como se muestra en la figura 9.

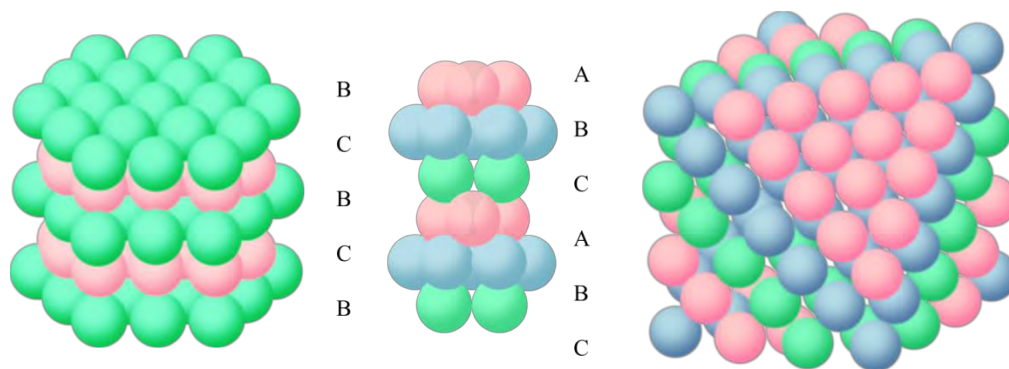


Figura 9. En la imagen se muestran las secuencias de apilamiento para materiales hcp y fcc.^[3]

Las estructuras hcp tienen una secuencia de apilamiento del tipo BCBCBC en tanto que las estructuras fcc tienen una secuencia ABCABC. Los defectos de apilamiento se producen por traslaciones (r) en algunas direcciones específicas

$\frac{1}{3}\langle 111 \rangle$ o $\frac{1}{2}\langle 112 \rangle$. En la figura 10, se muestra esquemáticamente como se produce una falla de apilamiento.

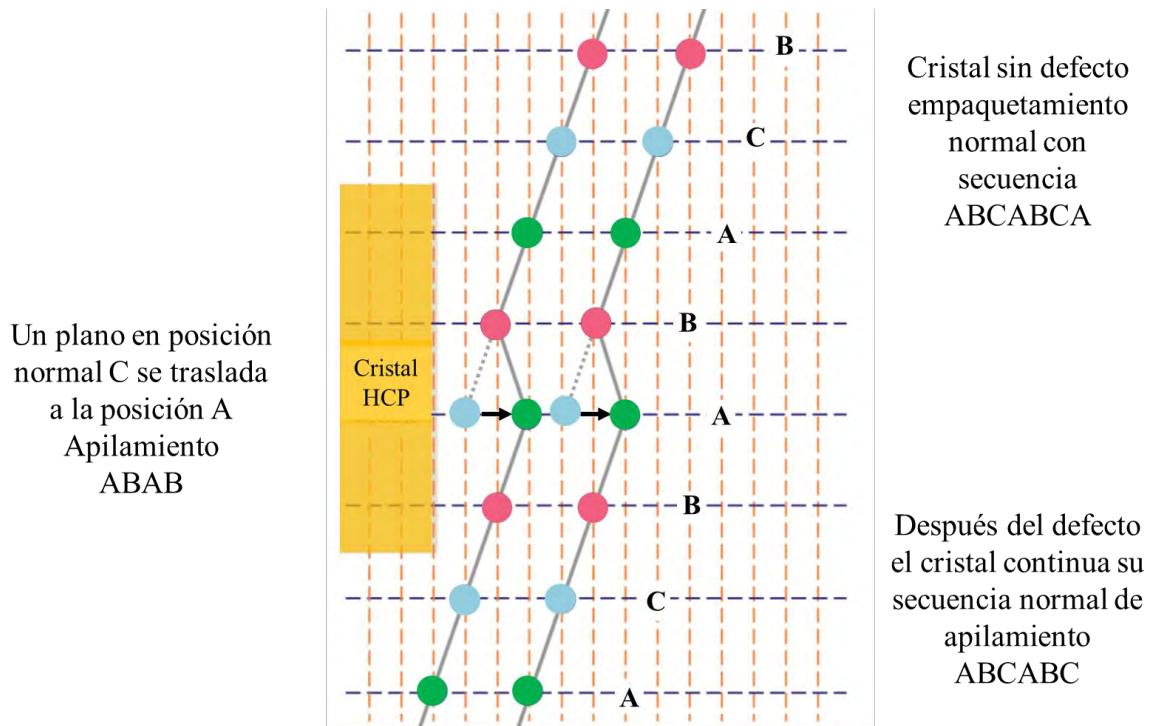


Figura 10. El diagrama ilustra como la traslación de un plano genera un defecto en la secuencia de apilamiento.

Red real, red recíproca y transformada de Fourier

El espacio real puede ser descrito por tres ejes cartesianos y un origen. Sin embargo en cristalografía es muy conveniente pensar en otro tipo de espacio, conocido como espacio recíproco. De forma similar a la celda unitaria definida por los vectores $(\bar{a}, \bar{b}$ y $\bar{c})$ y los ángulos $(\alpha, \beta$ y $\gamma)$, el espacio recíproco puede definirse por tres vectores básicos $(\bar{a}^*, \bar{b}^*$ y $\bar{c}^*)$. La relación entre los vectores de la red real y la red recíproca se representa por las siguientes ecuaciones.^[1]

$$\bar{a}^* = \frac{\bar{b} \times \bar{c}}{\Omega} \quad \bar{b}^* = \frac{\bar{c} \times \bar{a}}{\Omega} \quad \bar{c}^* = \frac{\bar{a} \times \bar{b}}{\Omega} \quad (1)$$

En donde \times es el producto cruz de dos vectores y $\Omega = a \cdot (b \times c)$ es el volumen de la celda.

$$\bar{a}^* \cdot \bar{a} = 1 \quad \bar{b}^* \cdot \bar{b} = 1 \quad \bar{c}^* \cdot \bar{c} = 1 \quad (2)$$

Los ángulos de la red recíproca son:

$$\cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma} \quad \cos \beta^* = \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{\sin \alpha \sin \gamma} \quad \cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta} \quad (3)$$

De acuerdo a la definición de producto cruz, el vector en espacio recíproco \bar{a}^* , es perpendicular a los ejes \bar{b} y \bar{a} , del espacio real. Para sistemas cristalinos cúbicos, la magnitud de \bar{a}^* , \bar{b}^* , \bar{c}^* son inversamente proporcionales a \bar{a} , \bar{b} , \bar{c} . En la figura 11 se ejemplifica una imagen del espacio "real" y el espacio recíproco correspondiente.

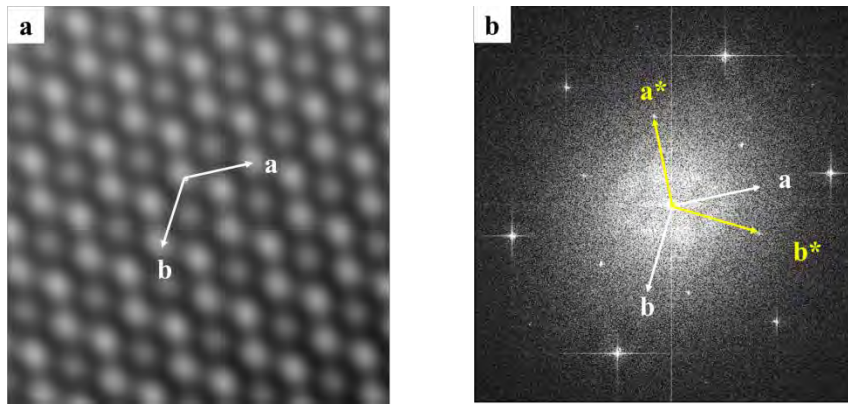


Figura 11. (a) Micrografía TEM con resolución atómica (espacio real); (b) Se observa el espacio recíproco que corresponde a la imagen mostrada en (a). Los ejes del espacio recíproco son perpendiculares a los ejes en el espacio real.

Índices de Miller y espaciado interplanar

Un punto en espacio recíproco puede ser descrito como: ^[1]

$$g_{hkl} = ha^* + kb^* + lc^* \quad (4)$$

Donde las letras h, k, l se conocen como los índices de Miller. Cada punto en espacio recíproco (también llamado reflexión o haz difractado) representa a un conjunto de planos paralelos del espacio real. Donde cada conjunto de planos tiene diferentes índices, en dependencia de la orientación y la distancia entre planos. La distancia interplanar es inversamente proporcional a la longitud del vector de red del espacio recíproco.

$$d_{hkl} = 1/|g_{hkl}| \quad (5)$$

Como puede notarse, mientras más grande es la red en espacio real, más corto es el vector de red en espacio recíproco.

Eje zonal

Para muchos estudios relacionados con TEM y particularmente con difracción es muy importante conocer la dirección por la cual se está adquiriendo la imagen o patrón, esta dirección se conoce como “eje de zona” y se expresa por un conjunto de tres números entre corchetes $[uvw]$. La figura 12 ejemplifica una celda fcc con tres direcciones $[001]$, $[011]$ y la $[111]$. Se muestran también las proyecciones de la celda real y el patrón de difracción observado en la dirección correspondiente.

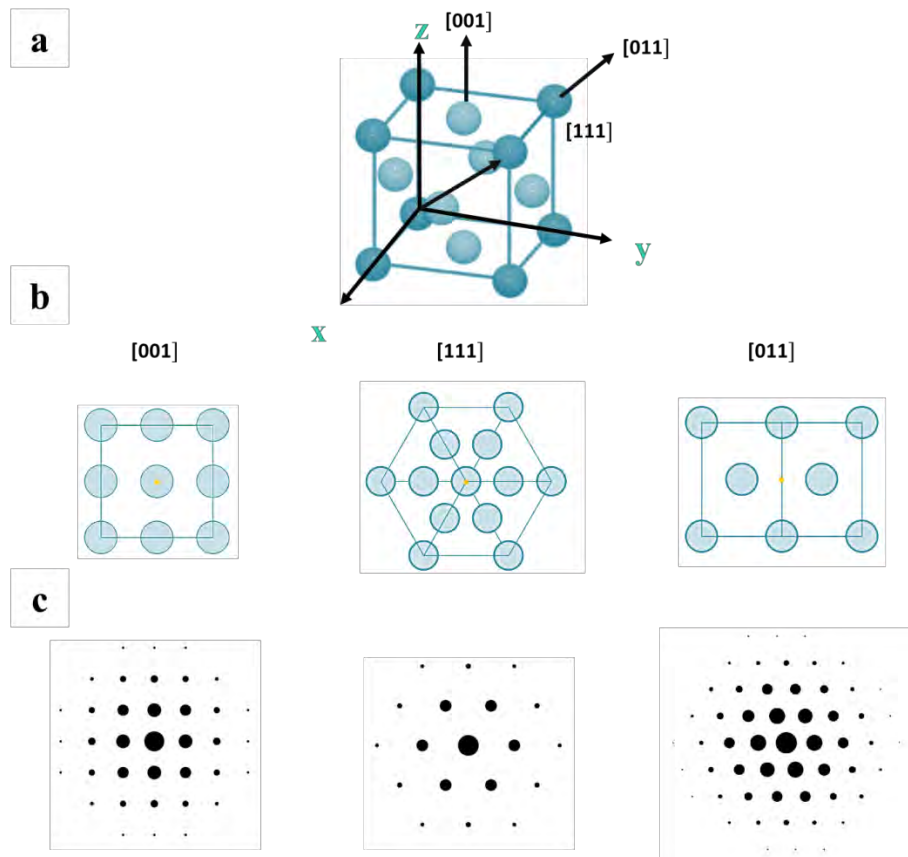


Figura 12. (a) Celda unitaria con las direcciones $[001]$, $[011]$ y $[111]$ indicadas. (b) Proyección de la celda unitaria en las direcciones. (c) Patrón de difracción en eje de zona correspondiente.

El factor de estructura y problema de fase

Los cristales son periódicos y todas las funciones periódicas pueden ser descritas a través de series de Fourier. Las series de Fourier son sumas de funciones exponenciales complejas. En cristalografía, a cada una de estas funciones se conoce como “Factor de estructura”.

Los factores de estructura dependen del tipo de átomo que se encuentra en la celda unitaria, de donde está ubicado y de la forma en la que éste vibra. El factor de estructura puede definirse como:^[1]

$$F(hkl) = \sum f_i(hkl) \cdot e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (6)$$

Sí:

$$\vec{u} \cdot \vec{r} = (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \cdot (x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}) = (hx + ky + lz) \quad (7)$$

El factor de estructura puede escribirse como:

$$F(u) = \sum f_i(hkl) \cdot e^{2\pi i(\vec{u} \cdot \vec{r}_j)} \quad (8)$$

En la ecuación anterior el término $(f_i(hkl))$ es el factor de dispersión del i ésimo átomo. La función $F(u)$ es compleja y como tal posee términos de amplitud y fase. En condiciones cinemáticas (considerando que el haz incidente interactúa una sola vez con los planos difractantes) la intensidad medida en un patrón de difracción se relaciona con el factor de estructura como:

$$I_{hkl} \propto |F(hkl)|^2 \quad (9)$$

El componente imaginario de la fase, no puede ser medido a partir de un patrón de difracción. La información relacionada a éste componente de la fase se pierde (al realizar la operación módulo al cuadrado) y con ella la información de las posiciones atómicas en la celda unitaria. Esta situación es conocida como “Problema de fase en cristalografía” y atañe a todos los experimentos de difracción independientemente de la fuente (siendo el caso de electrones, neutrones o rayos-X).

En un experimento de difracción es posible conocer con exactitud la posición de los máximos provocados por un proceso de superposición de ondas, pero no es posible conocer los máximos de cada uno de los factores de estructura que contribuyen a la onda resultante, ni el desfase que existe entre estos así como tampoco se conoce el desfase que existe entre los factores de estructura y el origen.

Debido a esta problemática se desarrollaron un conjunto de algoritmos conocidos como “Métodos directos”, estos permiten solucionar el “Problema de fase” y conocer las posiciones atómicas en la celda unitaria.

1.2 Microscopía de transmisión

El campo de la ciencia de materiales se estudian principalmente metales, aleaciones, cerámicos, vidrios, polímeros, semiconductores y materiales compuestos. Sin embargo cuando el objetivo es entender las propiedades de estos materiales en dimensiones de menores a 100 nanómetros, el TEM es una herramienta invaluable.

No solo porque es capaz de superar la principal limitación de los microscopios ópticos, la resolución (propiedad limitada por la longitud de onda (λ) del haz de luz incidente), sino que además es posible explotar una gran cantidad de propiedades útiles.

La naturaleza dual de los electrones (con comportamiento corpuscular o de onda) permite generar una gran cantidad de señales que aportan información morfológica, estructural y química, generando distintos tipos de imágenes, DPs y varias técnicas espectroscópicas de una pequeñísima porción de la muestra.

Existen unas cuantas ecuaciones que son fundamentales para entender de forma básica las interacciones con electrones. ^[4]

La primera y muy importante es la ecuación de De Broglie, la cual expresa la naturaleza dual de los electrones:

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

En donde $h = 6.6260 \times 10^{-34} \text{ JS}$ es la constante de Planck, λ la longitud de onda y p el momento de la partícula. La relación entre la longitud de onda y el voltaje de aceleración está dada por:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eV}} \quad (11)$$

Esta ecuación hace notar la importancia de V , ya que un aumento en el voltaje de aceleración, implica que la longitud de onda sea menor. La ecuación anterior es válida solo para energías $< 100 \text{ keV}$. Si los electrones se aceleran a mayor energía es necesario considerar efectos relativistas, por tal λ estaría dada por:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eV \left(1 + \frac{eV}{2m_0c^2}\right)}} \quad (12)$$

Por ejemplo un electrón acelerado a 300 kV, tiene una longitud de onda relativista de $\lambda = 0.00197 \text{ nm}$.

El microscopio de trasmisión

Las partes principales de un microscopio electrónico de transmisión son: El cañón de electrones, el arreglo óptico de las lentes electromagnéticas, la pantalla fluorescente, el sistema de adquisición de imágenes y los detectores.

El cañón de electrones, es la fuente de electrones en el TEM. En el caso de Tecnai F-30 consiste en un cañón de emisión de campo FEG (Por sus siglas en inglés Field Emission Gun) de tipo Schottky. El emisor consiste en un monocristal de tungsteno (W) orientado en la dirección [100], protegido por una capa delgada de óxido de zirconio. La cual tiene la función de disminuir la función de trabajo del emisor (ϕ) (la función de trabajo determina el nivel de energía requerido para que los electrones realicen el salto de la punta del emisor al vacío).

El FEG está montado en un horquilla de W que permite que este se caliente a aproximadamente 1800 K. La unidad del cañón no solo consta del FEG, sino que también contiene una cubierta, que bloquea los electrones que son emitidos al ánodo el cual, tiene la función de proveer el voltaje de extracción (1.8-7.0 kV, ~200 μ A).

El arreglo óptico de las lentes permite dirigir y enfocar el haz de electrones. En el Tecnai F-30 todas las lentes son electromagnéticas (exceptuando la lente del cañón que es electroestática). El TEM contiene dos lentes condensadoras. La primera se conoce como C1 y determina la desmagnificación (la reducción en tamaño) de la fuente de electrones es decir el tamaño de punto o "spot size", (este tiene 11 pasos en escala ascendiente que van de mayor a menor tamaño).

La segunda lente C2 determina que tan intensamente se enfoca el haz en la muestra. Variaciones en la C2 provocan variaciones en la intensidad observada en la pantalla. La lente C2 es controlada directamente por el usuario con la perilla de "Iluminación". El sistema de magnificación consiste en cinco lentes: La lente objetiva, la de difracción, la lente intermedia, y un par de lentes proyectoras.

El sistema de vacío contiene cuatro fases de bombeo diferencial, conectadas entre ellas a través de orificios. La cámara de proyección es bombeada por una bomba difusora de aceite. La columna, se vacía usando bombeo combinado con dos bombas iónicas (IGP1 e IGP4), estas bombas permiten alcanzar un vacío ~10⁻⁷ Torr. Existe una bomba turbomolecular que es usada cuando el vacío de la columna disminuye a condiciones atmosféricas o para liberar a las bombas iónicas. Una tercera bomba iónica mantiene el vacío en los orificios de entrada al emisor (IGP2). El cañón se mantiene en condiciones de vacío usando una cuarta bomba iónica, esta alcanza condiciones de 10⁻⁸ to 10⁻⁹ Torr.

La señal que se desea registrar puede ser seleccionada en dependencia del tipo de detector usado. Las imágenes en "Campo Claro" (BF por sus siglas en inglés "Bright Field"), "Campo Oscuro" (DF por sus siglas in inglés "Dark Field") y los DPs, pueden ser observados directamente en la pantalla fluorescente y se adquieren a ángulos pequeños ($\theta < 5 \text{ mrad}$ s) usando una cámara de "Detección de Carga Acoplada" (CCD por sus siglas en inglés "Charge-Coupled Device (CCD)").^[5]

En el TEM también es posible adquirir imágenes barriendo el haz sobre la muestra, este tipo de imágenes se conoce como STEM por sus siglas en inglés

(Scanning Transmission Electron Microscopy) y son adquiridas con un detector anular, que descarta la información dispersada a ángulos bajos y tomando en cuenta únicamente, la información difracta a ángulos “grandes” ($\theta > 50$ mrad).

Los “Espectros de pérdida de energía de electrones” (EELS por sus siglas en inglés Scanning Transmission Electron Microscopy) son sensibles a los electrones que se dispersan inelásticamente (el término inelástico indica que existe pérdida de energía) después de atravesar la muestra. Los electrones transmitidos son deflectados usando un prisma magnético, este dispersa el haz electrónico a diferentes ángulos y los electrones son graficados en un espectro de acuerdo a su ángulo de deflexión.

En un espectro de dispersión de rayos X (EDS por sus siglas en inglés “Electron Dispersion Spectroscopy) se detectan la energía emitida producto de un evento de relajación atómica, este tipo de emisiones se conocen como rayos X característicos y solo ocurren cuando se hace incidir algún tipo de radiación ionizante en una muestra.

Interacciones de la materia con electrones

Los electrones son un tipo de radiación ionizante. Este término es usado para describir a ondas electromagnéticas o partículas aceleradas, capaces de remover los electrones unidos al núcleo atómico, al transferir su energía a estos electrones.

Cuando se hace incidir un haz de electrones sobre un material se producen una gran cantidad de señales secundarias las cuales son usadas para muchas técnicas analíticas. Las interacciones que ocurren en un TEM se muestran esquemáticamente en la figura 13.

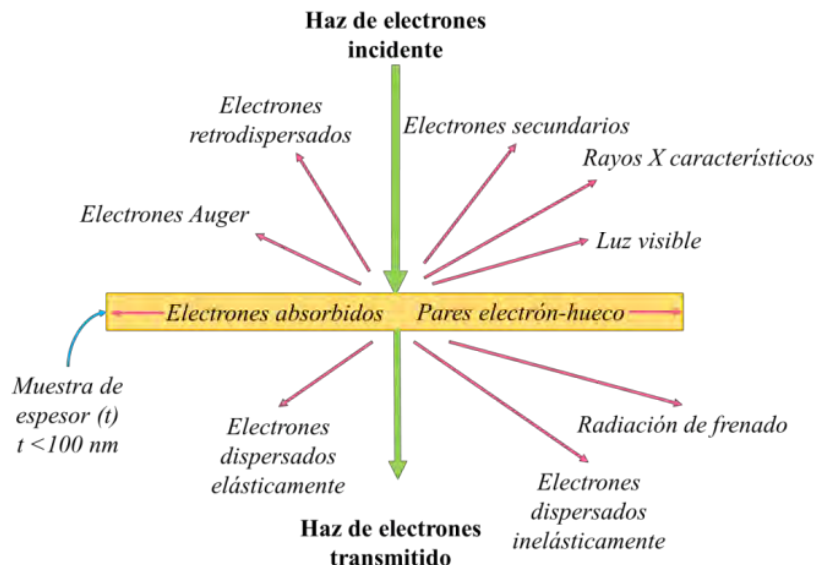


Figura 13. Principales interacciones de los electrones con la materia en un TEM.

En el TEM se seleccionan las señales de interés para producir, imágenes, patrones de difracción y espectros de distintas características.

Los patrones de difracción en TEM

La difracción de ondas (los electrones también poseen comportamiento ondulatorio) es un proceso de interferencia que se da cuando se cumplen dos condiciones, que exista un emisor monocromático y que las ondas estén en fase.

Estas condiciones se cumplen en el TEM cuando un haz de electrones (con monocromaticidad del orden de 1eV) es dirigido a un sólido cristalino (el cual actúa como una rejilla de difracción), generando absorción y emisión de ondas que se aniquilan o refuerzan, generando un patrón de intensidades.

El entender la forma en que los materiales difractan nos permite entender el contraste en las imágenes que observamos en TEM. El contraste que vemos en una micrografía proviene de la información presente en el DP y del hecho de que la distribución de intensidad del haz, después de atravesar la muestra, es no uniforme.

La posición de los máximos se relacionan con las simetrías y las distancias interplanares de un cristal. La forma más simple de entender un experimento de difracción es mediante la ley de Bragg:

$$2d = n\lambda \sin \theta \quad (13)$$

Esta ley describe la condición para que exista un evento de difracción. De forma análoga a la ley de Bragg, la condición para que exista difracción puede ser descrita en espacio recíproco, a través de la construcción de la esfera de Ewald.

Esta construcción es muy útil a la hora de calibrar las proyecciones de los DPs que observamos en la pantalla del TEM, en la figura 14 podemos observar esta construcción.

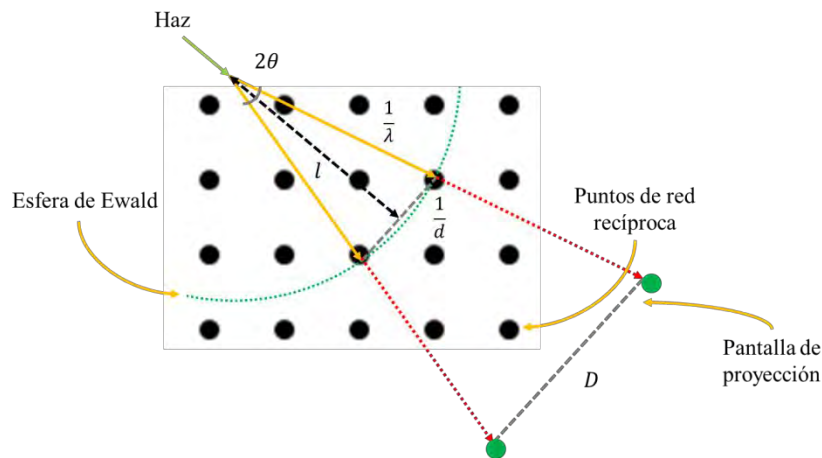


Figura 14. Ilustración que ejemplifica la red recíproca y su relación con el haz incidente y el DP proyectado en el TEM.

El factor de escalamiento que sufre un DP a su paso por camino óptico se conoce como constante de cámara, y puede ser deducido por geometría de la figura 14, si $\sin 2\theta \approx \tan 2\theta$, para ángulos pequeños:

$$\sin 2\theta \approx \frac{1/d}{1/\lambda} = \frac{\lambda}{d} = \frac{D}{l} \quad (14)$$

Por tanto, se obtiene la siguiente igualdad, en la cual, la constante de cámara λl puede escribirse como:

$$\lambda l = dD \quad (15)$$

SAED y sus limitaciones.

Los patrones SAED reciben este nombre porque para su adquisición se crea un haz paralelo, colocando una apertura que limita la porción de la muestra que es considerada para el análisis.

La figura 15 muestra un diagrama de rayos, éste ilustra de forma simplificada la forma en que se adquiere un patrón de difracción en el TEM y se compara con la forma de adquisición de imágenes en campo claro.

Para adquirir un DP es necesario ajustar el sistema de iluminación, cambiando las condiciones de la lente intermedia y colocando el "Plano Focal Posterior" (BFP por sus siglas en inglés Back Focal Plane), como el plano objeto.

De esta forma el DP se proyecta a la pantalla fluorescente y la cámara CCD. Como se observa en la figura 15 (a).

En cambio para obtener una imagen en BF la lente intermedia se reajusta para que la imagen que se proyecte sea el plano objeto.

De esta manera es la imagen la que se proyecta en la pantalla y es adquirida en formato digital mediante la cámara CCD^[4]. Como se observa en la imagen 15(b).

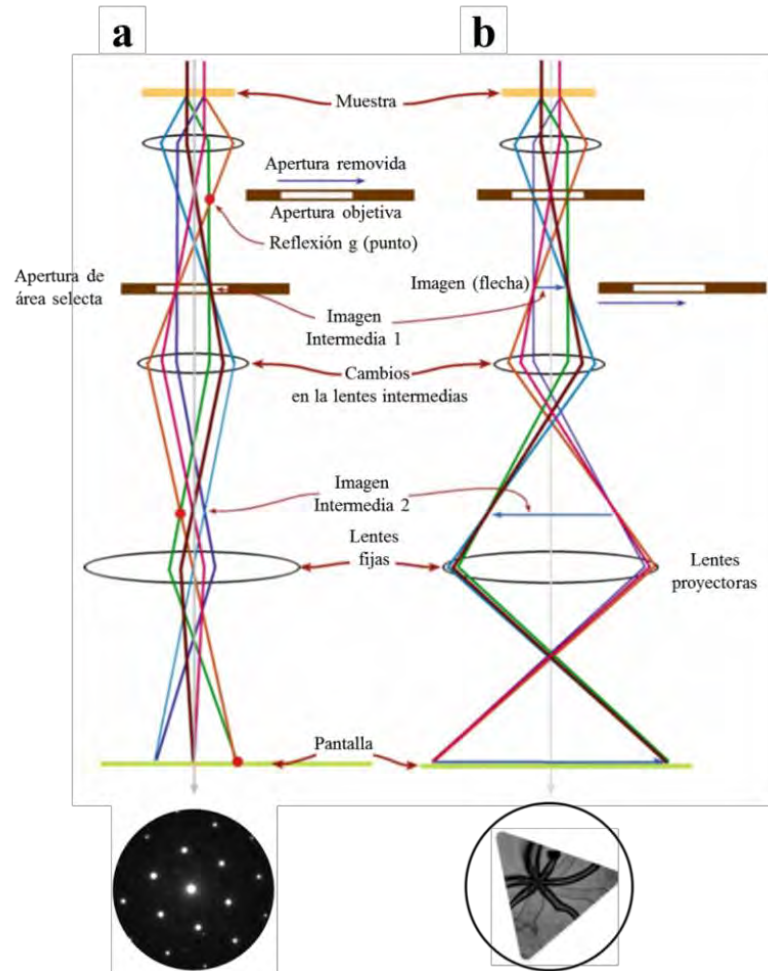


Figura 15. Las condiciones de operación en las lentes intermedias cambian para generar (a) DPs y (b) Imágenes en BF.

Interacciones dinámicas y cinemáticas

Los efectos indeseables en los SAED, pueden entenderse de mejor manera si se comparan con los experimentos de difracción de rayos-X. La probabilidad de que exista un evento de difracción con rayos-X es en extremo pequeña, ya que los rayos-X solo interactúan con la distribución de la densidad electrónica^[1], por tal se puede asumir que cada rayo-X incidente interactúa una sola vez con los planos difractantes.

La información de las posiciones atómicas en un patrón de difracción de rayos-X puede ser recuperada mediante métodos directos, solucionando el problema de fase. El caso de difracción de electrones es muy distinto, ya que las interacciones son mucho más complejas, ya que en ED los factores de estructura son sensibles a la distribución de potencial electrostático.

Esta situación se ejemplifica en la figura, en la cual puede apreciarse que para ED, un haz difractado está en condiciones para ser redifractado.

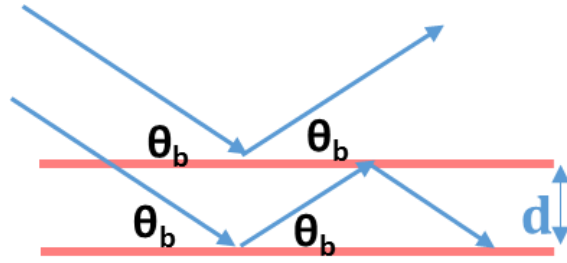


Figura 16. En difracción de electrones, un haz difractado cumple con las condiciones para ser redifractado.

Lo que provoca que las intensidades medidas en el patrón de difracción no correspondan a la estructura que se desea elucidar, además de que existen otros efectos dinámicos como “Doble difracción”, fenómeno que provoca la presencia de FRs las cuales son puntos que de acuerdo a las reglas de selección del grupo espacial, no deberían aparecer en el patrón de difracción.

El último de estos efectos se ilustra en la figura 17. En la cual se observa un DP de Si orientado en la dirección [011], el Si, tiene una estructura tipo diamante, grupo espacial (227) con nomenclatura Herman-Mauguin $Fd\bar{3}m$ y reglas de selección en la dirección [011] son $h00: h = 4n$, en donde n es un número entero. Lo anterior significa que en esta dirección la primera reflexión que debe aparecer en el patrón de difracción es aquella de índices (400). Sin embargo la reflexión (200) aparece fuertemente excitada.

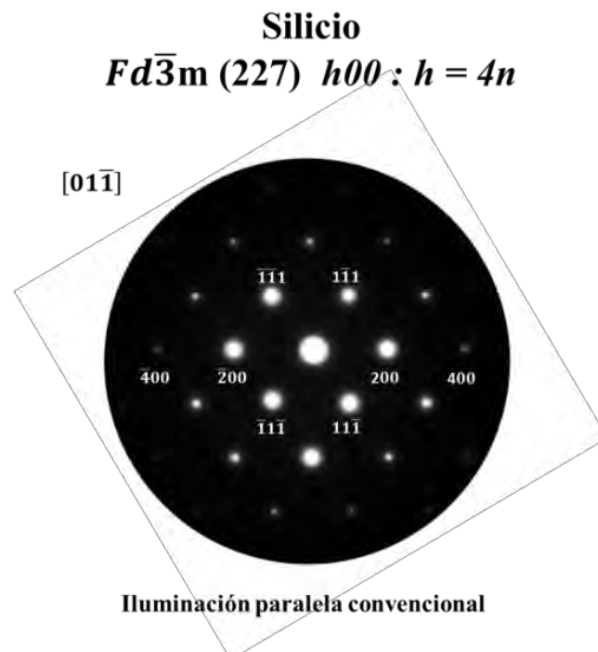


Figura 17. DP de Si orientado, las reflexiones {200} no corresponden al grupo espacial, sin embargo aparecen fuertemente excitadas.

Patrones de difracción en precesión

La difracción PED es un método desarrollado por Roger Vincent y Paul Midgley.

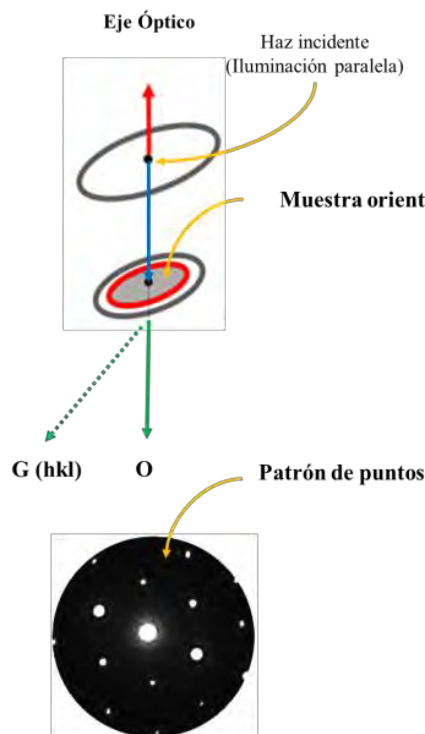
En esta técnica el haz incidente (paralelo o convergente) es inclinado, fuera del eje óptico cierto ángulo (α) y posteriormente es rotado en un movimiento de precesión alrededor del eje óptico.

El haz forma un ángulo sólido, que se conoce como ángulo de precesión (2α). La diferencia entre un patrón SAED y un patrón PED puede entenderse mejor mediante el siguiente diagrama mostrado en la figura 18.

El movimiento de precesión evita que varias reflexiones sean excitadas simultáneamente (como ocurre en los patrones SAED), reduciendo los efectos dinámicos propios de la ED.

El método se complementa con una rutina conocida como “Descan” que permite reintegrar las intensidades medidas en función de la inclinación y la orientación en un punto. Como puede ser notado este método combina dos movimientos simultáneos, los cuales se llevan a cabo por medio de un sistema de bobinas deflectoras sincronizadas, esta situación se ilustra en la figura 19.

Obtención de un patrón SAED



Obtención de un patrón PED

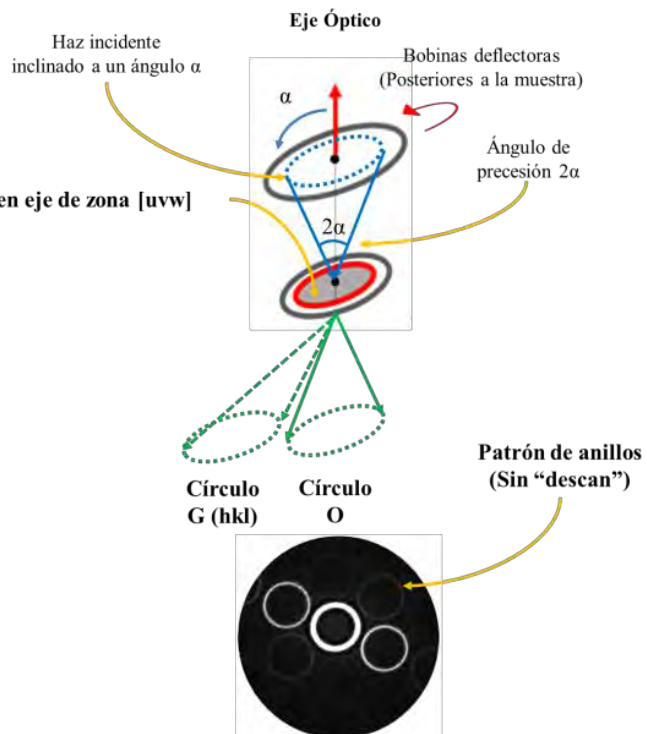


Figura 18. Comparación entre la formación de un patrón de difracción de (a) puntos (sin precesión) y (b) anillos (con precesión).

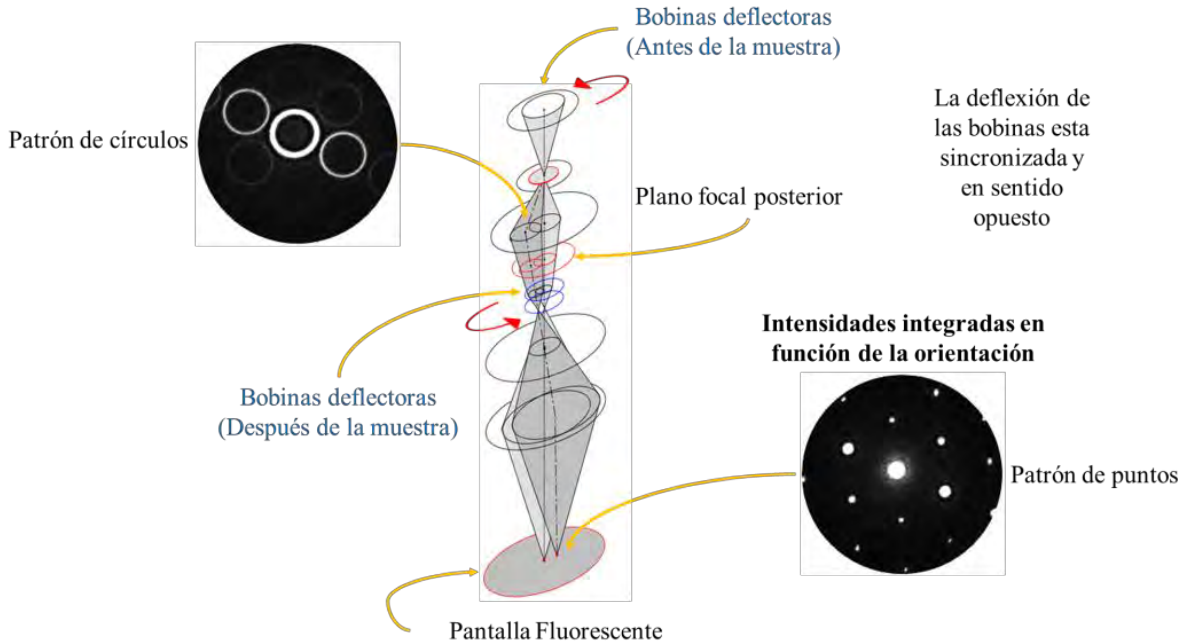


Figura 19. En el diagrama se muestra el arreglo óptico, que incluye dos pares de bobinas sincronizadas que permiten obtener patrones de puntos en precesión.

Efecto de la precesión de haz en el DP

En un DP de SAED todas las reflexiones que aparecen en el patrón de difracción son excitadas de forma simultánea. En general si se cumple que existen 2 reflexiones $h_1k_1l_1$ y $h_2k_2l_2$, existirá una tercera reflexión $h_3k_3l_3$ ^[6]. Como se muestra en la figura 20.

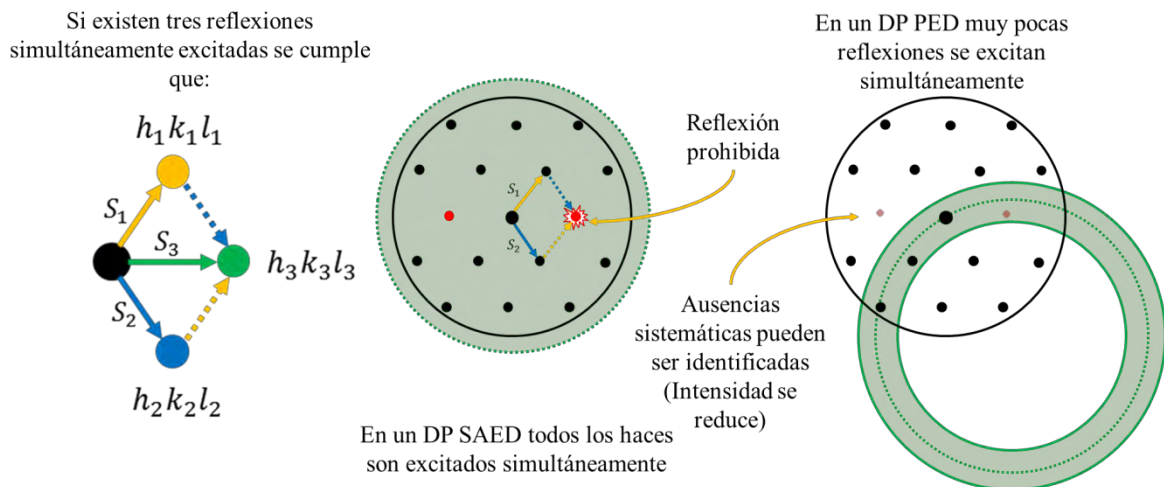


Figura 20. Reducción de la intensidad de las “Reflexiones prohibidas”.

El movimiento de precesión del haz no permite que todas las reflexiones sean excitadas simultáneamente, reduciendo la probabilidad de que existan eventos de “doble difracción”. Por consiguiente las reflexiones que no son consistentes con el

grupo espacial, reducen dramáticamente su intensidad, lo cual permite identificar correctamente las simetrías del cristal.

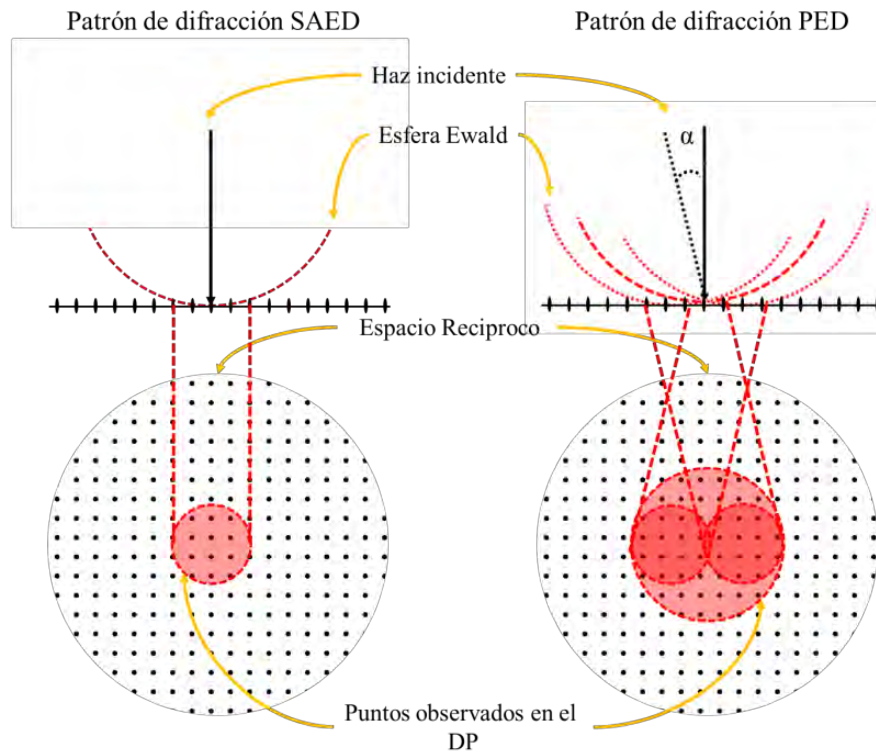


Figura 21. Mediante PED es posible obtener más información del espacio recíproco.

Además el movimiento permite que el haz de electrones sea inclinado, fuera del eje óptico, lo que provoca que la esfera de Ewald se incline y corte desde distintas posiciones la red recíproca, esto tiene un efecto favorable en el patrón de difracción ya que permite observar más reflexiones; situación ilustrada en la figura 21, además de que los patrones en precesión lucen mejor orientados, ya que el movimiento permite integrar la intensidad de los puntos de red recíproca en función de la orientación.

En la figura 22 se observa en un patrón de un monocristal de Si, en este se puede observar como las reflexiones prohibidas correspondientes a la familia $\{200\}$, reducen dramáticamente su intensidad a ángulos de precesión grandes ($2\alpha = 3^\circ$).

En la imagen puede observarse también como en patrones PED, pueden observarse más reflexiones. Así como la intensidad de los puntos no presenta variaciones causadas por la orientación del cristal.

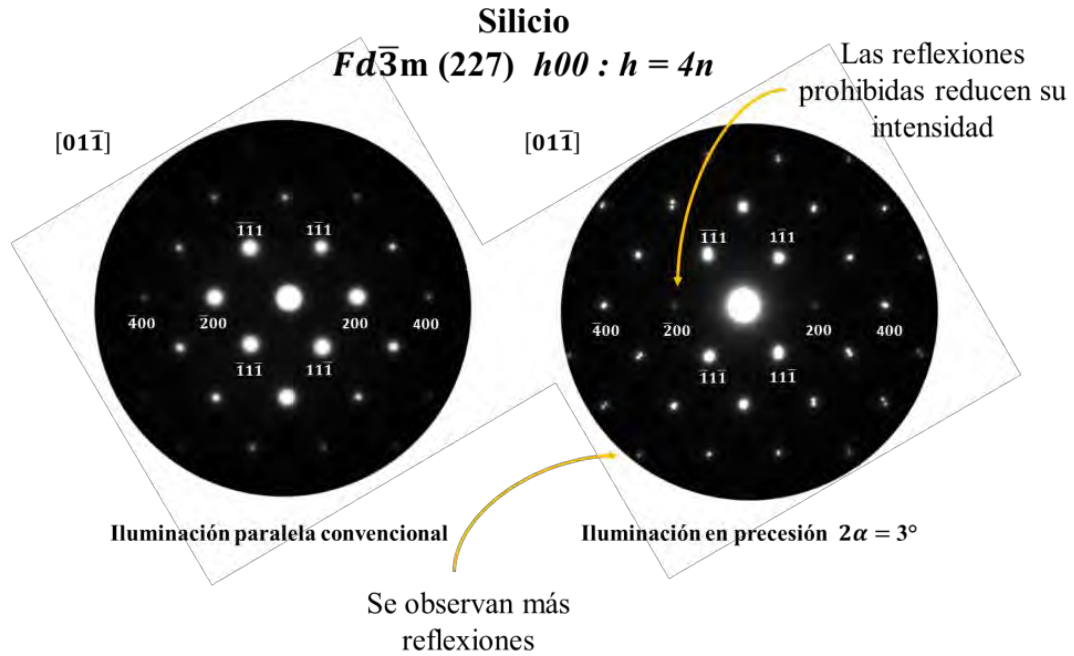


Figura 22. Patrones de difracción de Si orientados en la $[01\bar{1}]$. En PED los efectos dinámicos se reducen drásticamente.

El efecto de la precesión del haz en la orientación puede ser observado de forma más dramática en la figura 23, en la cual se observa el patrón de difracción obtenido de una nanopartícula de Au. El primer patrón luce desalineado, este efecto es compensado por el movimiento de precesión, lo que permite adquirir DPs que lucen perfectamente alineados.

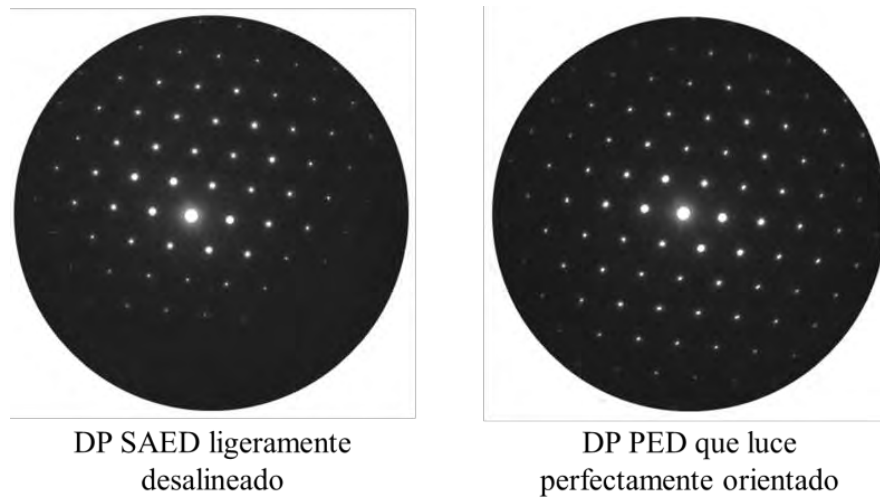


Figura 23. Patrones de difracción que ilustran como la técnica PED permite compensar las desorientaciones ligeras en los DPs.

1.3 La imagen en TEM

El contraste puede definirse como como la diferencia de intensidad entre dos áreas adyacentes ^[4].

$$C = \frac{(I_1 - I_2)}{I_1} = \frac{\Delta I}{I_1} \quad (16)$$

En el microscopio podemos ver este contraste como distintas intensidades de luz verde proveniente de la pantalla fluorescente o como distintos niveles de grises en una micrografía.

La importancia de la microscopía es ser capaces de explicar que es lo que causa el contraste que vemos en la imagen. En el TEM podemos distinguir entre dos tipos de contraste, el de amplitud y el de fase.

Contraste por amplitud

El contraste por amplitud es sensible a cambios pequeños en la masa o el espesor de la muestra. Este se forma gracias a la dispersión elástica incoherente de los electrones. Y puede ser entendido de forma simple mediante el la figura 24.

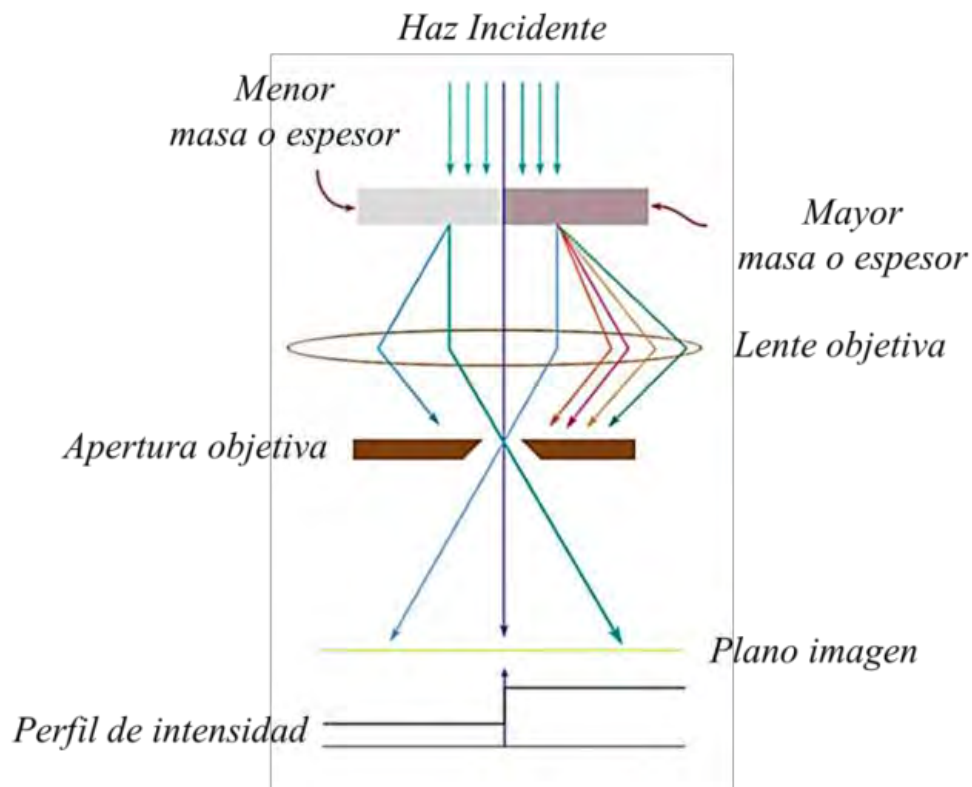


Figura 24. En la imagen se muestra esquemáticamente como se produce en contraste sensible a cambios en masa-espesor ^[4].

El haz que incide sobre la muestra tiene intensidad uniforme, esta intensidad cambia después de atravesar la muestra, la distribución no uniforme de intensidad, puede ser visto como contraste.

La información transmitida, puede ser detectada de forma selectiva, el contraste observado en la imagen dependerá de la forma en que se seleccionó la información que se recolectó cuando el haz atravesó la muestra.

A continuación en la figura 25, se muestra un diagrama esquemático en el cual se ilustran tres tipos de adquisición de imágenes.

Este tipo de imágenes no son sensibles al contraste por difracción (otro tipo de contraste que se explicará posteriormente) y únicamente muestran contraste debido a masa-espesor. Para adquirir imágenes en BF o DF, es posible utilizar usar haz paralelo o convergente.

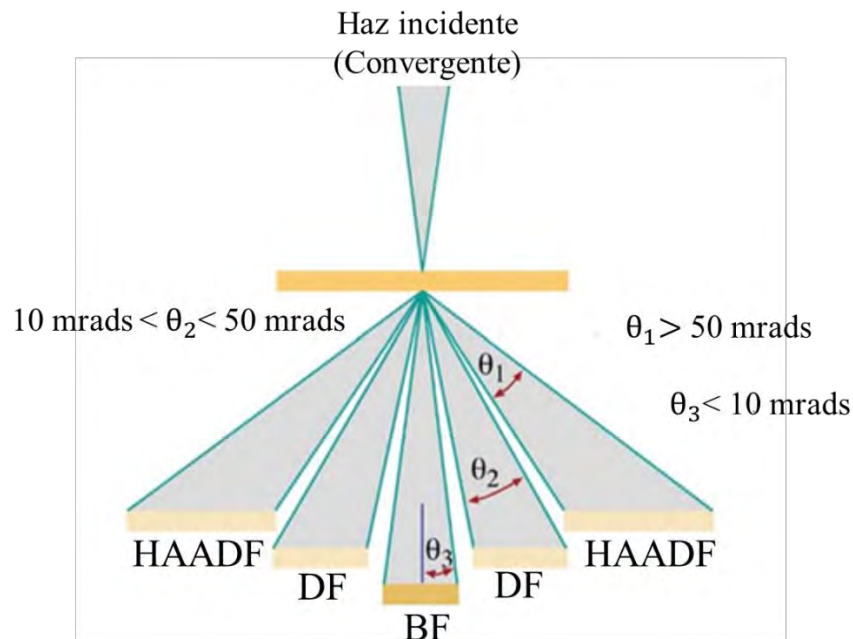


Figura 25. En el diagrama se dibuja esquemáticamente los ángulos característicos a los cuales se obtienen cada tipo de imagen, BF, DF Y HAADF. ^[4]

Para obtener una imagen en BF es necesario hacer pasar el haz transmitido a través de una apertura objetiva. La apertura bloquea los otros haces difractados generando una imagen de alto contraste como la que se muestra en el inciso (e) de la figura 26.

En los diagramas (a) y (b) pueden compararse las distintas posiciones de la apertura objetiva y la posición de esta en el patrón de difracción se muestra en (c) y (d). En el inciso (f) se observa una imagen característica en campo oscuro, el contraste observado en los pares de imágenes en BF y DF son complementarias.

En la imagen (e) podemos observar la imagen que se obtiene en BF. A diferencia de las imágenes en BF, las imágenes en DF se forman con los haces difractados. Dejando pasar solo este haz por la apertura objetiva.

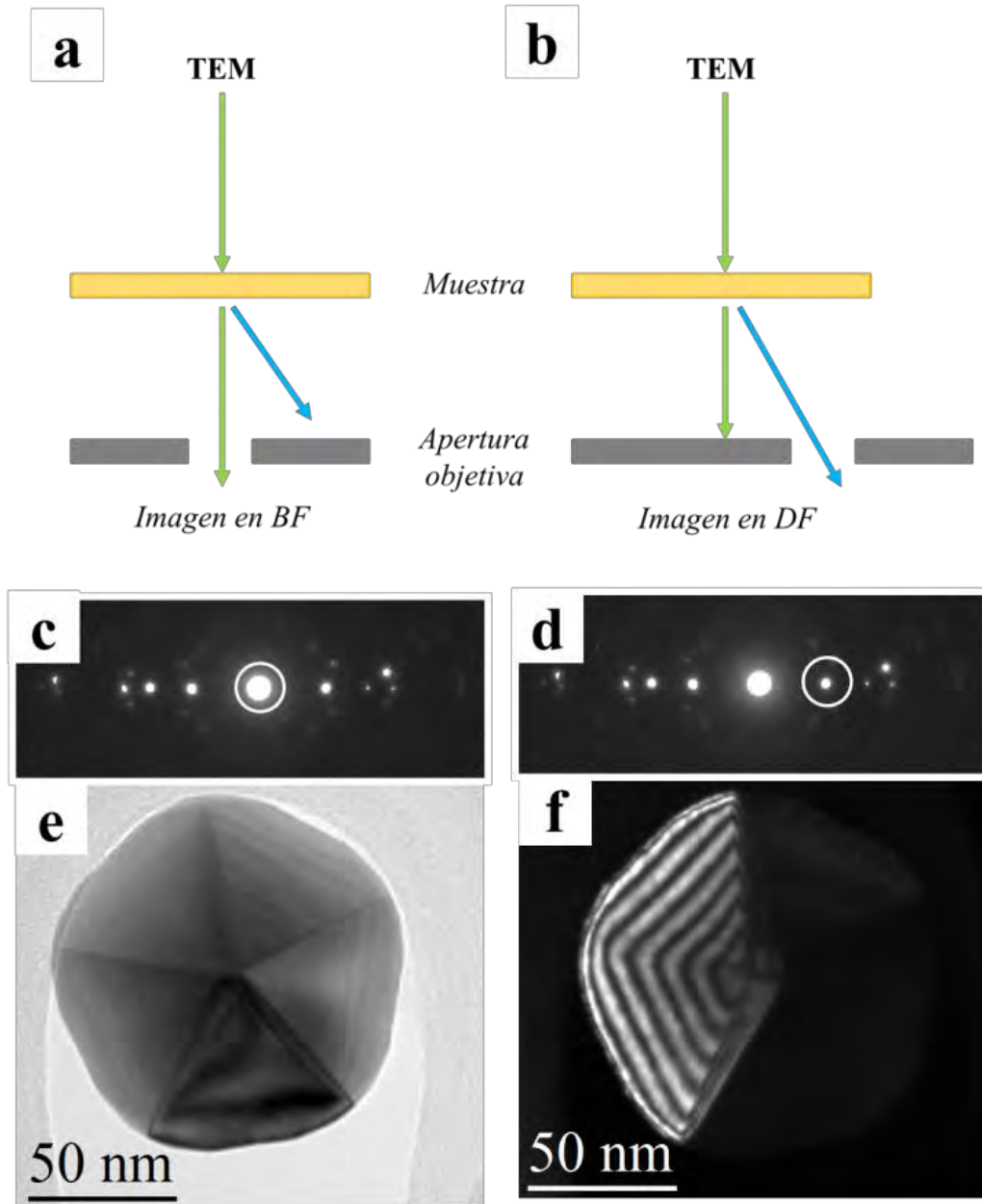


Figura 26. En (a) diagrama de haces que ilustra la obtención de una imagen en BF, en la cual solo se selecciona el haz transmitido, señalado con un círculo blanco en (c). En (b) diagrama de haces que ilustra la obtención de una imagen en DF, en la cual solo se selecciona un haz difractado, señalado con un círculo blanco en (d). (e) Micrografía en BF. (f) Micrografía en DF.

En la figura 26 se observa una partícula que exhibe líneas claras y oscuras, estas líneas se conocen como “líneas de extinción”, este tipo de contraste no se debe ni a diferencias en la composición o el espesor. El contraste mostrado en esta partícula se conoce como contraste de difracción y se presenta solo en estructuras cristalinas.

El contraste estará en dependencia de la estructura y orientación de la muestra y se genera con la dispersión elástica coherente de los electrones. Algunos efectos interesantes que pueden ser observados en el contraste por difracción se muestran a continuación.

Efectos de doblado y espesor

Para entender estos dos conceptos comenzaremos introduciendo en concepto de “condición de dos haces”. Esta es una condición especial de orientación y en la cual podemos observar solo dos haces intensamente iluminados. Comúnmente en el TEM se trabaja en condiciones de muchos haces. Pero tomar en cuenta solo dos permite simplificar el análisis matemático.

La intensidad de los haces difractados, en condición de dos haces y en BF está dada por la ecuación de Howie y Whelan ^[4]:

$$I_g = |\Phi_g^2| = \left(\frac{\pi t}{\xi_g}\right)^2 \cdot \frac{\sin^2(\pi t s_{eff})}{(\pi t s_{eff})^2} = 1 - I_0 \quad (17)$$

Donde, s_{eff} es la excitación de error efectiva, t es el espesor, ξ_g es la distancia de extinción. s_{eff} puede expresarse mediante la siguiente ecuación.

$$s_{eff} = \sqrt{s^2 + \frac{1}{\xi_g^2}} \quad (18)$$

Si imaginamos la condición de Bragg, para la cual $s = 0$, las intensidades difractadas oscilarían de forma periódica, tan solo en dependencia de la distancia de extinción.

$$s_{eff} = \sqrt{\frac{1}{\xi_g^2}} = \frac{1}{\xi_g} \quad (19)$$

Sustituyendo (19) en (17); obtenemos:

$$I_g = |\Phi_g^2| = \sin^2\left(\pi t \frac{1}{\xi_g}\right) \quad (20)$$

Ahora imaginemos un perfil en forma de cuña, con un espesor (t) que no es constante como el mostrado en la figura 27 (a). Si graficamos I_g contra t , obtendríamos una gráfica como la que se muestra en la figura (b):

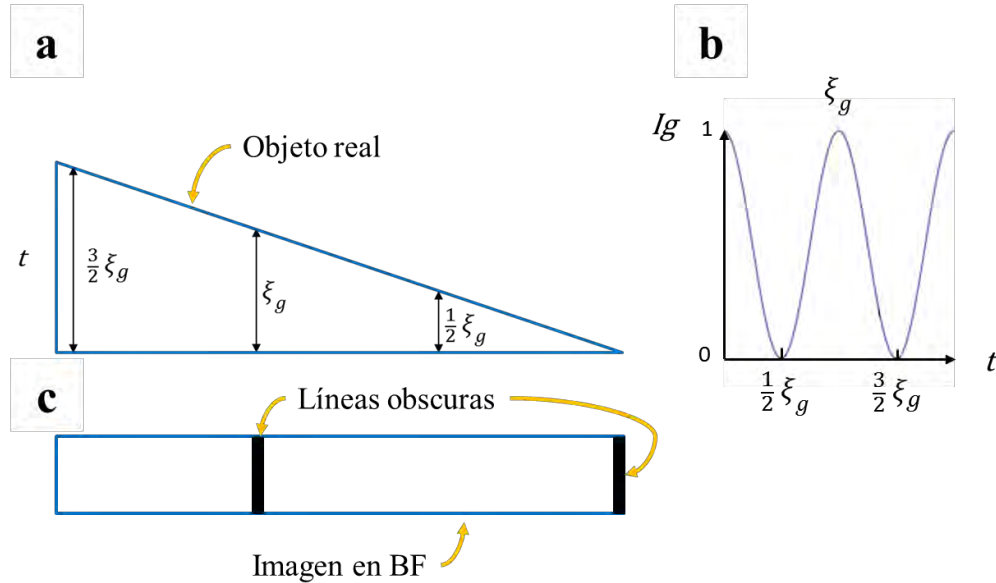


Figura 27. En condición de Bragg ($s = 0$), la intensidad del haz transmitido y difractado oscilan de forma complementaria. Para un espécimen en forma de cuña, la separación entre franjas depende de la inclinación del objeto y de ξ_g .

Como puede observarse cuando $t = 0, \xi_g$ la intensidad alcanza un máximo, que en la imagen en BF sería visto como una línea oscura, ilustrado en la figura 27 (c). Situación similar ocurre en campo oscuro, con la diferencia que observaríamos líneas brillantes cuando $t = \frac{1}{2}\xi_g, \frac{3}{2}\xi_g$. Si comparamos un par de imágenes en BF y DF veríamos conjuntos de líneas complementarias como las que se muestran en la figura 26 incisos (e) y (f).

Por otro lado consideremos que t es constante, y variamos la orientación haciendo $s \neq 0$, en estas condiciones observaríamos "Contornos de Doblado" (BC por sus siglas en inglés "Bending Contours"). Este tipo de contraste se produce cuando los planos difractantes en una muestra no son uniformemente paralelos al haz.

Las zonas que se alinean perfectamente en posición de Bragg presentan un máximo en la intensidad, que puede ser observado como dos conjuntos de líneas oscuras en BF, cuya intensidad disminuye conforme s_g aumenta.

Este tipo de contraste puede ser muy útil ya que nos permite conocer la orientación de los patrones de difracción, permitiendo orientar la muestra en modo imagen. La formación del contraste por BC puede entenderse mediante la figura 28.

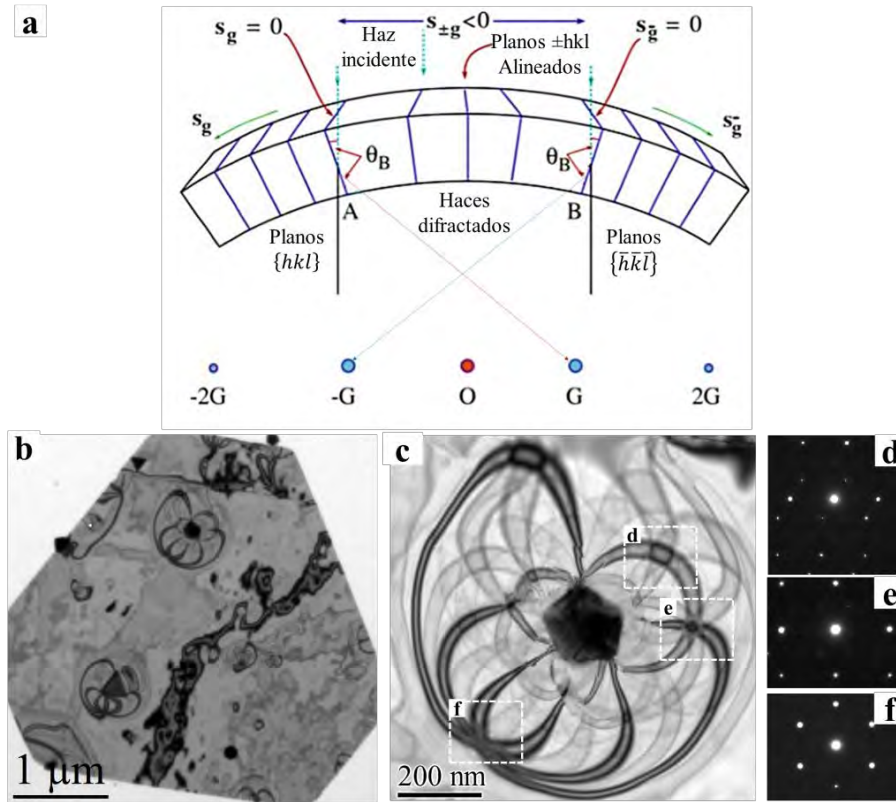


Figura 28. (a) Diagrama que ilustra la formación de contornos de dobladon ^[4]. (b) Cristal hexagonal de Au muy delgado, sobre este se observan partículas de Au más gruesas (se observa un contraste más intenso) Las pequeñas partículas ocasionan que el cristal delgado se doble, generando contornos de doblado. Estos pueden ser observados en el detalle en (c), a su vez se muestran la relación que existe entre la presencia de BC en imágenes y la presencia de reflexiones excitadas en el DP.

Contraste por fase.

Observamos contraste de fase siempre que existe más de un haz contribuyendo a la imagen. Y se genera por las diferencias de fase en las ondas de electrones que son difractadas a través de una muestra muy delgada. Una desventaja de este tipo de contraste es que las imágenes adquiridas son difíciles de interpretar, debido a que son muy sensibles a parámetros particulares de la muestra: como el espesor, la orientación, la composición, así como variaciones del astigmatismo y enfoque de las lentes objetivas.

La principal diferencia de este tipo de imágenes a las que tienen contraste de amplitud es que existe un gran número de haces contribuyendo a la formación de la imagen. La intensidad en una imagen que presenta contraste de fase puede comprenderse mediante la siguiente expresión ^[4]:

$$I = A^2 + B^2 + 2AB \cos(2\pi gx - \pi st) \quad (21)$$

Como puede observarse la intensidad es una onda sinusoidal perpendicular a la reflexión g con una periodicidad que depende de s y t . Si $s = 0$, observaríamos un conjunto de líneas que se propagan en dirección x con periodicidad $1/g$ como se ilustra en la figura 29.

Es importante notar que estas líneas solo aportan información de la orientación y la periodicidad. No deben ser confundirlas con planos atómicos, ya que no lo son propiamente, la localización de una línea no corresponde precisamente a la localización de un plano atómico. Si $s \neq 0$ las líneas se verán desplazadas, por una cantidad de distancia proporcional a los cambios en s y t .

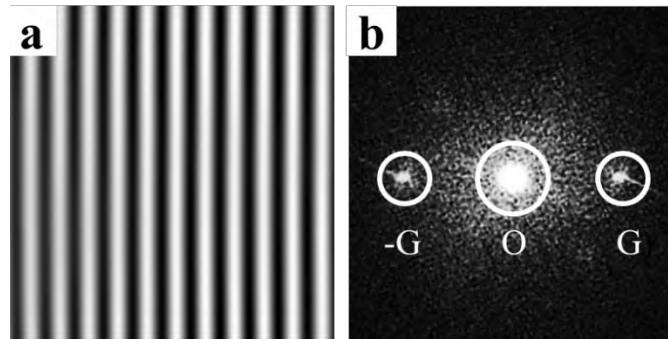


Figura 29. Las líneas se propagan en la dirección de \vec{g} con periodicidad interplanar $1/g$.

Una vez entendido el caso para dos haces podemos trasladar el análisis al caso de muchos haces. Es decir si nosotros conseguimos alinear la muestra a un eje zonal de bajo índice estaremos excitando simultáneamente varias reflexiones, con lo cual observaremos distintos conjuntos de líneas corriendo en direcciones correspondientes a al arreglo de puntos observados en el DP. Estos conjuntos de líneas pueden dar la apariencia de “puntos”, como se ilustra en la figura 30 (a).

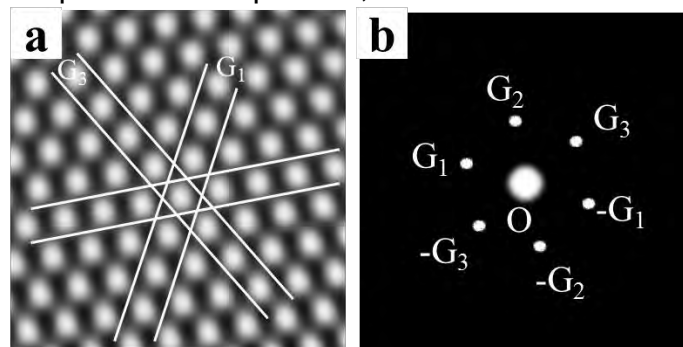


Figura 30. Cuando se tienen varias reflexiones excitadas (un cristal orientado en eje zonal) las líneas se ven como puntos.

Recapitulando estas líneas “conocidas como líneas de red” no son propiamente planos atómicos, es importante recalcar que no estamos observando directamente la estructura del material, pero el contraste nos da información acerca de los espaciados interplanares y la orientación ^[4].

Patrones de Moiré

Los patrones de Moiré se producen cuando existe interferencia entre dos conjuntos de líneas con periodicidades similares. Existen dos tipos. Rotacionales y trasnacionales. En la figura 31 se muestran dos ejemplos de patrones de Moiré y la relación que guardan con el patrón de difracción.

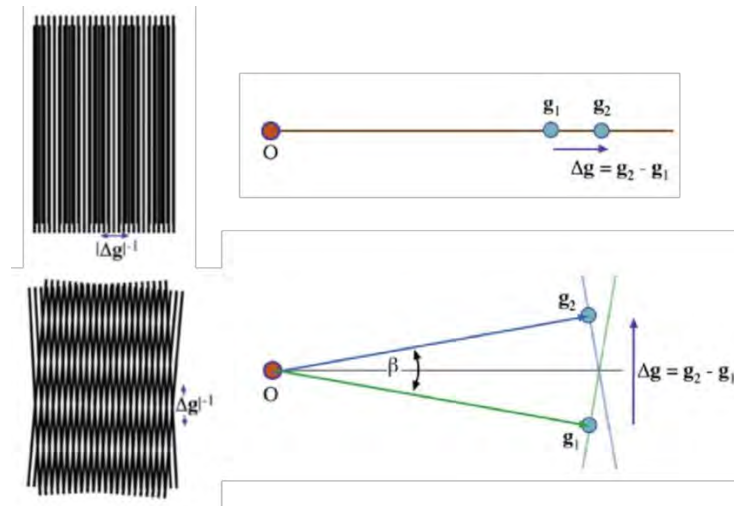


Figura 31. Explicación esquemática de la formación de patrones de Moiré, los Moirés trasnacionales son producidos por el desplazamiento de dos conjuntos de líneas paralelas. Los Moirés rotacionales se forman cuando existe una desorientación angular (β).

En ocasiones los patrones de Moiré son difíciles de interpretar, debido a que no guardan una relación directa con los conjuntos de líneas que lo forman, dificultando la obtención de información cuantitativa. En general, los patrones de Moiré que presentan líneas muy separadas, son formados por redes que difieren muy poco en el periodo de líneas de red.

Espectroscopia de dispersión de rayos-X (EDS)

La emisión de “Rayos X característicos” se produce cuando un haz de electrones de alta energía penetra las capas superficiales atómicas (estados continuos), introduciéndose a las capas más internas (capas “cerradas”) e interactuando con los electrones ahí presentes.

Los electrones incidentes con suficiente energía (energía crítica), tienen la capacidad de ceder esta energía a los electrones atómicos de capas profundas, lo cual permite que estos, al absorber energía, sean capaces de escapar de la fuerza atractiva del núcleo atómico y sean emitidos.

La emisión provoca que se creen “agujeros” en las capas internas, a este estado se le conoce como “estado excitado” (de mayor energía) o “estado ionizado”.

El átomo ionizado puede y tiende a volver a su estado base (de menor energía) llenando el agujero con un electrón de una capa más externa.

Esta transición se acompaña de emisión de radiación (que puede ser una emisión de rayos X o una emisión Auger) ^[4]. La emisión de rayos X se ilustra en la figura 32.

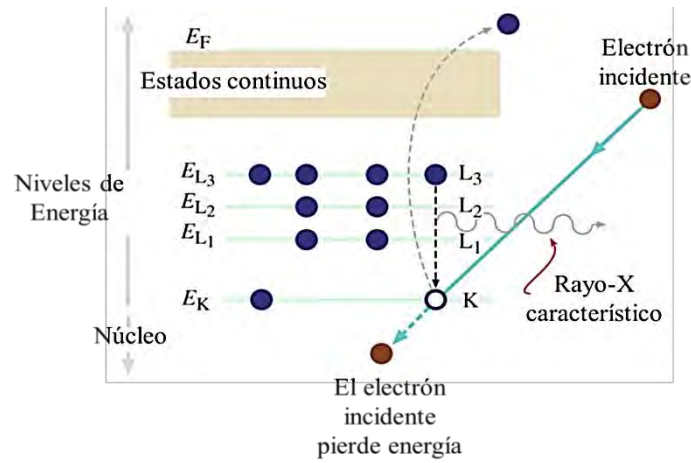


Figura 32. El proceso de ionización ^[4]. Un electrón de capa interna (K) es emitido por el átomo a causa de un electrón de alta energía. El hueco producido se llena por un electrón de la capa L y se observa la emisión (k_{α}) característica.

Los rayos X tienen una energía característica dependiendo del tipo de átomo y del tipo de capa de la que fueron emitidos.

La nomenclatura sigue el orden siguiente: Las emisiones se nombran de acuerdo a la capa y subcapa. La capa más interna se conoce como capa K, la siguiente es L, M, N y así sucesivamente.

Todas las capas exceptuando la capa K tienen subcapas, que se nombran con números (1, 2, 3). Sin embargo para nombrar las emisiones de la subcapa se emplean letras griegas. Así la nomenclatura es K_{α} , L_{α} , L_{β} , M_{α} , M_{β} y así sucesivamente.

Mediante el uso de un espectrómetro es posible procesar y visualizar este tipo de interacciones. El espectrómetro cuenta esencialmente de un detector, una interfaz electrónica y un medio para desplegar los resultados.

Los datos son adquiridos por un detector (generalmente de Si (Li)) ^[4], el cual genera pulsos (señales de voltaje) proporcionales a la energía de emisión del rayo X, esta señal es convertida y mostrada mediante equipo de cómputo como un espectro, un perfil de composición semicuantitativo o incluso como una imagen o mapa químico.

Espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS)

La espectroscopia EELS se basa en el análisis de la distribución de energía de un haz (inicialmente monoenergético) después de atravesar la muestra.

Este tipo de interacciones se conocen como inelásticas e implica la interacción coulombica entre un electrón acelerado y los electrones que se encuentran rodeando al núcleo atómico.

En EELS, el haz transmitido se dirige a un espectrómetro de alta resolución, cuya función, es separar a los electrones de acuerdo a su energía cinética. Produciendo un espectro de pérdida de energía. El espectro muestra, el número de electrones como escala de intensidad de acuerdo a su energía cinética.

Los espectros EELS se caracterizan por poseer un pico muy intenso, que se conoce como “Pico de cero pérdidas” (ZLP por sus siglas en inglés “Zero Loss Peak”), en este pico se incluyen los electrones que interactúan elásticamente con la muestra (es decir sin perder energía), después existe una zona que se conoce como de “Bajas Pérdidas” y abarca de los (10-180 eV aproximadamente), en esta zona pueden apreciarse las emisiones características de algunos elementos así como el plasmón característico de los materiales que componen la muestra.

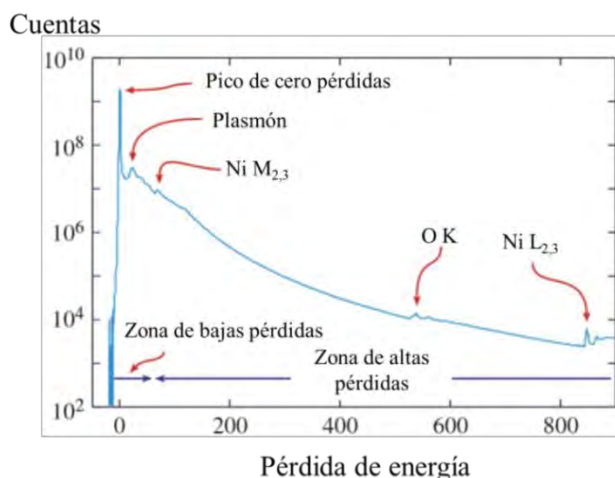


Figura 33. Espectro EELS mostrado en escala logarítmica [4]. Se observa claramente el decaimiento de la intensidad en la señal a medida que la pérdida de energía aumenta.

Un aspecto que debe de considerarse, es que la señal (intensidad) decae rápidamente a medida que la pérdida de energía aumenta, por tal motivo es muy importante conocer exactamente la ventana energética de interés.

En la figura 33, se muestra un espectro EELS, en escala logarítmica (esta escala permite apreciar el espectro completo en una sola ventana).

Esta técnica además de que permite identificar elementos, brinda información de los estados vibracionales y plasmones, así como de la composición y el ambiente químico, además de que es altamente sensible a elementos ligeros.

Tabla 3. Información analítica que puede ser obtenida usando EELS en TEM. [4]

Medición EELS	Información obtenida
Intensidad medida en bajas pérdidas	Espesor local
Energía de plasmón	Densidad Valencia-electrón
Desplazamiento en el pico de plasmón	Composición de aleaciones
Pérdida de energía de capas cerradas	Análisis elemental

1.4 Introducción a las Nanopartículas, síntesis, propiedades y estructura.

Los materiales nanoestructurados, son aquellos que se caracterizan por tener al menos una de sus dimensiones en escala nanométrica ($\approx 1 \times 10^{-9} \text{m}$). La investigación en materiales nanoestructurados, es una disciplina que se ha desarrollado en últimas décadas con rigor científico, sin embargo, la historia de la fabricación y el uso de nanopartículas remonta de muchos años atrás.

Estas partículas nanométricas (Nanopartículas Nps) existen en la naturaleza y pueden ser sintetizadas por proteínas, polisacáridos, virus y microbios ^[7,8]. El ser humano ha empleado materiales nanoestructurados desde hace cientos de años para la fabricación de aceros y vidrios, existen muchos ejemplos de maravillosas obras de arte creadas con vidrio pintado, las cuales debe su color a pequeñas impurezas de metales preciosos como oro y plata.

Sin embargo, el desarrollo de esta disciplina como una ciencia formal, se debe a que actualmente se cuentan con técnicas y disciplinas adecuadas para explorar y caracterizar el mundo a escala nanométrica (microscopía electrónica, microscopía de fuerza atómica, cristalografía y las diversas técnicas espectroscópicas).

En recientes décadas se ha investigado en diversas ramas de la disciplina; se han reportado trabajos que incluyen: la síntesis de nanopartículas de distintos materiales (conductores, aislantes y semiconductores), el control de su morfología, el estudio de sus propiedades ópticas, catalíticas, fotocatalíticas, magnéticas, mecánicas, térmicas y eléctricas.

Propiedades que presentan efectos interesantes, muy diferenciados si se les compara con sus análogos macroscópicos (por ejemplo, puntos de fusión más bajos, áreas específicas o superficiales mayores, resonancia de plasmón de superficie, magnetización, resistencia mecánica, etcétera). ^[9]

Distintos métodos de síntesis han sido propuestos y pueden clasificarse en dos grandes categorías ^[10]. El primero conocido en inglés como “top-down”, consiste en dividir sólidos macroscópicos hasta obtener partículas nanoscópicas, mediante el uso de una fuerza externa. Estos métodos generalmente incrementan la energía superficial de las partículas, lo que provoca aglomeración. Los métodos más comunes dentro de estos procedimientos son, el tamizado, la síntesis mecanoquímica y la fabricación de aleaciones mecánicas.

El segundo método conocido como “bottom-up” consiste en construir partículas a partir de átomos, los métodos “bottom-up” pueden subdividirse en métodos de estado gaseoso o de estado líquido.

El primer grupo, se basa en la deposición de vapor sobre un substrato, pudiendo tratarse de deposición química de vapor (CVD por sus siglas en inglés “Chemical Vapor Deposition”), la cual incluye una reacción química o deposición física de vapor (PVD por sus siglas en inglés “Physical Vapor Deposition”) método que únicamente condensa el material evaporado mediante enfriamiento. Estos métodos son capaces de producir materiales con cantidades mínimas de impurezas, sin embargo requieren condiciones de vacío, por tal estos métodos presentan costos mayores y menor productividad si son comparados con los métodos para líquidos.

Los métodos que se realizan en solución subdividirse en métodos de sedimentación y métodos líquido/líquido los primeros tratan generalmente de reacciones tipo sol-gel, aplicada ampliamente a la fabricación de nanopartículas de óxidos metálicos. En tanto los segundos se basan generalmente en la reducción química de iones en solución, los cuales son relativamente fáciles de realizar y requieren equipamiento poco complejo, pudiendo producir partículas de formas variadas como bastones, alambres, partículas con facetas bien definidas y discos.

En ocasiones el proceso de reducción en este tipo de reacciones puede asistirse usando microondas, radiación gamma, ultrasonido o plasma líquido, generando partículas de gran calidad en poco tiempo, además que al no usar un agente reductor, reducen la posibilidad de generar impurezas en las nanopartículas.

Una desventaja de los métodos que usan una fase líquida es que casi siempre presenta dispersión en el tipo, tamaño y morfología de las partículas generadas, lo cual en la mayoría de los casos es indeseable en aplicaciones específicas.

Algunos autores han logrado uniformidad en los procesos de síntesis de nanopartículas en solución controlando aspectos como el tipo de agente reductor, el agente dispersante, el tiempo de reacción, las condiciones de pH o la temperatura, sin embargo estos experimentos no son reproducibles en todos los casos. Otros métodos que también se han investigado incluyen pirolisis o reacciones solvotérmicas. Los principales métodos de síntesis de nanopartículas se muestran en la figura 34.

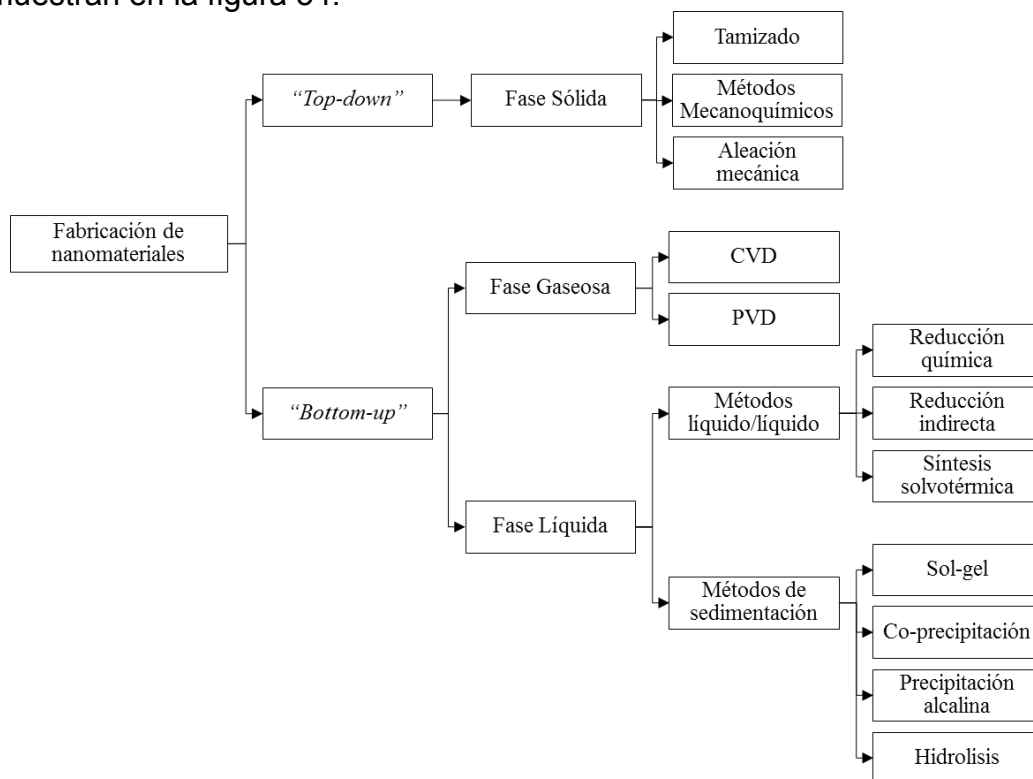


Figura 34. En el diagrama se resumen los métodos de fabricación de nanomateriales más utilizados^[9].

Nanopartículas bidimensionales, síntesis, propiedades y estructura.

En la sección anterior se introdujo al tema de las Nps, sus principales aplicaciones y los métodos de síntesis más comunes, de forma general. En contraste la presente sección, se refiere a estructuras nanométricas de dos dimensiones, conocidas también como nanoplatos, nanoprismas, nanotriángulos o nanodiscos ^[2]. En particular se enfoca en prismas de formas bien definidas, que tienen morfologías triangulares, o en su defecto, si tienen facetas truncadas se conocen como nanoprismas hexagonales. Ejemplos de estas partículas se muestran en la figura 35.

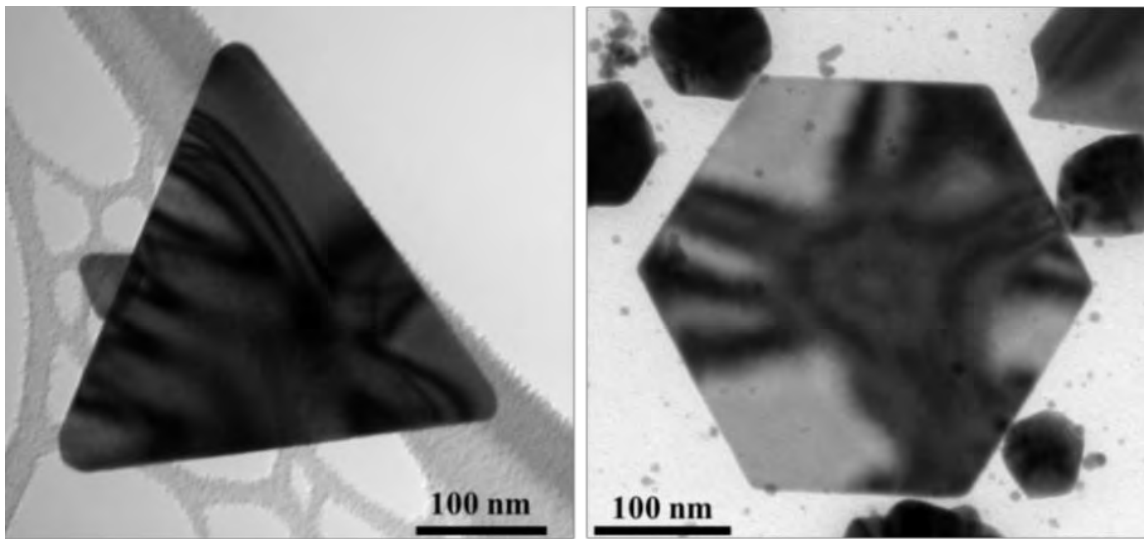


Figura 35. En la imagen de la izquierda se observa una nanopartícula triangular, en la imagen de la derecha una nanopartícula hexagonal, ambas imágenes presentan contornos de doblado, característicos de la orientación 111.

Estas Nps son de interés gracias a su gran anisotropía, característica que contribuye significativamente a sus propiedades ópticas, convirtiéndolas en buenas candidatas para aplicaciones en técnicas espectroscópicas como (SERS del inglés “Surface Enhanced Raman Spectroscopy”) ^[2].

Además estos prismas podrían tener interesantes propiedades reactivas, si se considera la energía superficial de facetas específicas. Como ejemplo se tiene el caso de Au en el cual la facetas (111) tienen una energía superficial menor a la (110) y estas a su vez presentan menor energía superficial que las (100) ^[10,11].

Los prismas puede ser descritos de forma geométrica de acuerdo a sus dimensiones: altura, longitud del borde y espesor ^[2]. Como se muestra esquemáticamente en la Figura 36.

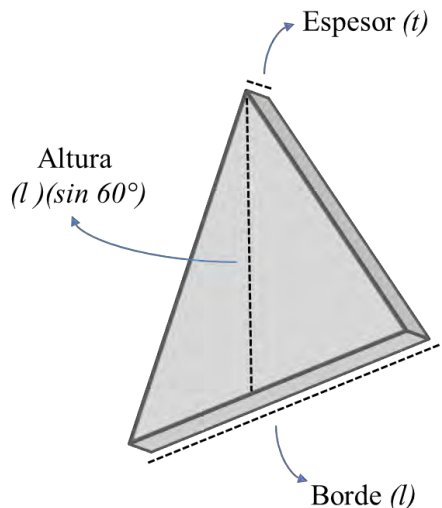


Figura 36. Esquema de las dimensiones de un nanoprisma ^[2].

Típicamente este tipo de estructuras exhiben bordes de entre 40 nm y 1 μm y un espesor en el rango de 5 a 50 nm ^[2]. A pesar de que también se han logrado sintetizar nanoprismas con dimensiones mucho más grandes (en el rango de micrómetros), pero estos no exhiben las propiedades interesantes de sus análogas más pequeñas ^[12, 13, 14].

Se han propuesto diversos métodos de síntesis (los cuales incluyen reducción de H_{AuCl}₄ en polietilenglicol o ácido ascórbico (entre otros reductores); en presencia de surfactantes ^[17] como PVP (polivinilpiridona) o CTAB (bromuro de cetiltrimetilamonio); con o sin radiación incidente; con y sin el uso de semillas previamente formadas ^[15, 16]; se ha observado que independientemente del método de síntesis ha sido particularmente difícil obtener una dispersión uniforme de partículas de la misma morfología, la mayoría de propuestas de síntesis, poseen una dispersión de formas, bastones, partículas polimacladas, partículas poliedrales, hexágonos y discos con vértices curvados en distintos grados.

En general las propuestas de síntesis en solución producen una mezcla heterogénea con dispersión de tamaños y formas en mayor o menor grado.

En algunos casos se ha conseguido cierto control en las dimensiones de los nanoprismas ajustando parámetros experimentales como: concentración de los iones metálicos y los agentes reductores en la solución ^[18], concentración de los surfactantes ^[17], pH ^[19], la longitud de onda de la radiación incidente ^[20], así como la concentración y el tipo de semillas añadidas a la solución ^[21].

El análisis SAED realizado a nanoprismas de Au y Ag ^[2] ha revelado que en estos existe la presencia de “Puntos prohibidos” o “Difracciones prohibidas”. Este fenómeno puede ser apreciado con claridad en la figura 37, en esta se observa el patrón de difracción de Au característico de la dirección [111], de acuerdo a esta geometría los primeros planos difractantes {220} son indexados y corresponden a una distancia interplanar $d_{\{220\}} = 1.442 \text{ \AA}$.

En la micrografía se muestra el SpGroup (Grupo espacial) del Au, $Fm\bar{3}m$ y las condiciones de reflexión para la dirección [111]. En este eje zonal característico, el

primer conjunto de planos difractantes de acuerdo a: $0kl$; $k, l = 2n$ para $n=1$ deberá ser la correspondiente a la familia $\{022\}$.

Sin embargo en la figura 37 puede observarse una segunda geometría (indicada con una flecha) que no deberían presentarse en esta dirección característica. Estas FR no son congruentes con la geometría esperada para cristales del grupo espacial $Fm\bar{3}m$.

Estos puntos de menor intensidad y de simetría hexagonal, se indexaron como $\frac{1}{3}\{422\}$ y les corresponde a una distancia interplanar $d_{\frac{1}{3}\{422\}} = 3 \times 0.8325 = 2.498 \text{ \AA}$.

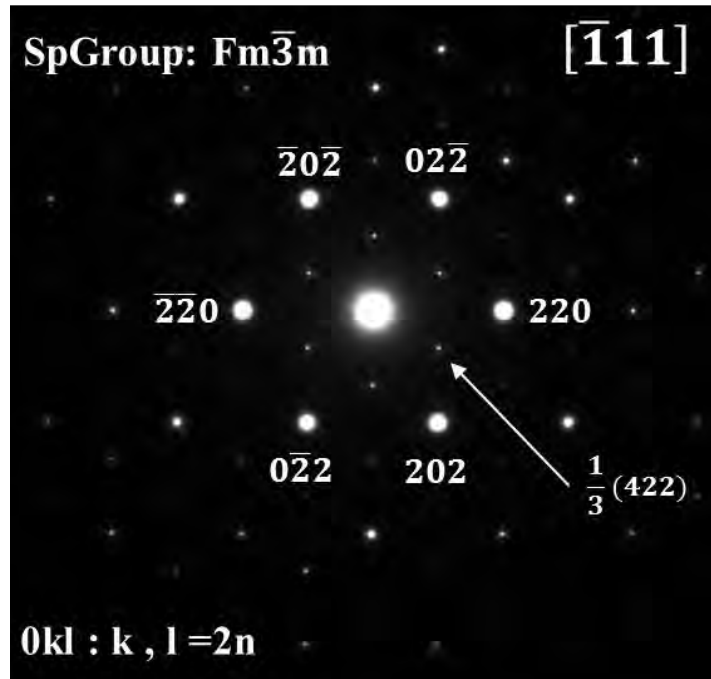


Figura 37. Patrón SAED en la dirección $[1\bar{1}1]$ este tipo de patrón es característico de este tipo de partículas.

Existen análisis previos para Ag que pretenden esclarecer el fenómeno que provoca la presencia de FR en este tipo de cristales ^[22], en estos estudios las partículas son analizadas por medio de SAED y HRTEM. De estos análisis se puede concluir que las FR se deben a la presencia de defectos en los nanoprismas.

Estas conclusiones tienen relevancia porque el mecanismo de formación de los prismas ha sido fuertemente relacionado a la presencia de defectos (maclas) presentes en la estructura de las semillas a partir de las cuales crece la nanopartícula. La forma inicial de la semilla dictamina la forma en la que la partícula crecerá, limitando la cantidad de planos cristalográficos disponibles para el crecimiento de la partícula ^[23,24,25], otros autores sugieren que estas partículas se forman gracias a que existe un bloqueo de algunas caras específicas gracias a la acción de surfactantes, que provocan el crecimiento en una sola dirección a través del bloqueo selectivo de las caras del cristal.

Comprobar estos modelos y relacionarlos con el mecanismo de formación de las partículas es un problema complejo. Sin embargo ya existen modelos propuestos como el mostrado en la figura 38. Estos modelos tienen dos perspectivas distintas; en el primero los defectos atribuibles a los cristales son fallas de apilamiento; en el segundo se considera un modelo que implica maclas en el interior del cristal.

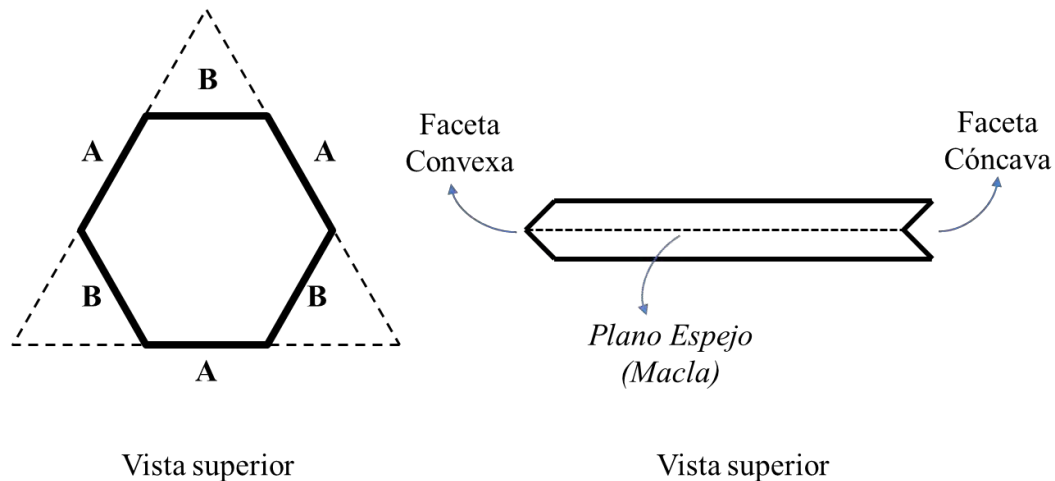


Figura 38. Modelo sugerido para haluros de Ag. Las caras A y B se alternan en los bordes del cristal. La forma de la cara B causa crecimiento acelerado del cristal, produciendo cristales triangulares. ^[2]

Ambos modelos consideran un cristal de estructura FCC, compuesto por planos compactos apilados en la dirección $[111]$ con una secuencia de apilamiento ABCABCABC. Algunos autores han sugerido que estos puntos débiles se derivan de la formación local de una estructura tipo hexagonal ^[32, 33].

En la referencia [22] se comprobó que los modelos que involucran maclas paralelas a la superficie plana de la partícula pueden ser descartados, ya que en los patrones SAED obtenidos en la dirección $[011]$, no es posible identificar geometrías de espejo, como es de esperarse para maclas paralelas a la cara 111.

En este mismo estudio se propone que la causa de las FR se debe a fallas de apilamiento y estas a su vez tienen el rol fundamental en la formación de partículas en forma de prisma.

Este fenómeno no se presenta únicamente en Nps de Au y Ag. También se han identificado en otros prismas de estructura cubica como (Pt, Ni, Cu, como en Nps de sistemas bimetálicos, como Ni-Co y Ni-Cu) y para partículas con sistemas cristalinos hexagonales ^[26]. En la tabla 4 se resumen los trabajos en los que se han sintetizado nanoprismas, los materiales usados y la presencia o ausencia de puntos prohibidos en los experimentos de difracción.

Tabla 4. Comparación de distintos “Nanoprismas”.

Nanoplatos	Estructura	Síntesis	Referencia
Ag	FCC	Solvotérmica	[30]
AgBr	FCC (NaCl)	PVP	[27]
Bi ₂ Se ₃	Romboédrica	Solvotérmica	[32]
Bi ₂ Te ₃	Romboédrica	Microondas	[28]
Bn	Romboédrica	Solvotérmica	[29,33]
Cu	FCC	PVP	[25]
Fe ₃ O ₄	FCC	Hidrotérmica	[31]
LaF ₃ Eu ₃	Hexagonal	Hidrotérmica	[34]
Ni-Co	FCC (NaCl)	Solvotérmica	[26]

1.5 Delimitación del problema

Los nanoprismas han sido sintetizados por diversos métodos y con distintos grados de homogeneidad, sin embargo los experimentos, en la mayoría de los casos no son reproducibles, siempre existe dispersión en cuanto al tipo y tamaño de partícula sintetizada.

El proceso de formación de estas partículas aún no se entiende por completo, lo cual limita la producción de estos y por ende su aplicación.

Existen modelos que pretenden explicar la morfología de los prismas y algunos autores^[22] proponen que existe una gran relación entre los defectos presentes en estas partículas y la morfología tipo prisma.

Los “defectos” que son visibles en los patrones SAED en la dirección [111], son comunes en todas las partículas con morfología tipo prisma, independientemente del material sintetizado, sin embargo estas estructuras no han sido completamente caracterizados.

Este tipo de estudios no ha sido realizado debido a que existen limitaciones relacionadas con las fuentes que se usan típicamente en los experimentos de difracción.

Por un lado las fuentes que usan radiación X no son lo suficientemente intensas para analizar cristales muy delgados. Además tampoco es posible enfocar la radiación de forma sencilla, al orden nanométrico.

El uso de radiación con electrones supera algunas de estas desventajas. Esta puede ser enfocada al punto tal, que es posible realizar micro y nanodifracción.

Sin embargo su principal desventaja, es la naturaleza dinámica y el efecto que provoca en los patrones de difracción. Problemática que provoca que la simetría del cristal no pueda ser deducida y que los datos de intensidad no sean útiles para el análisis estructural.

1.6 Justificación de la tesis.

Para conocer la naturaleza del defecto presente en los nanoprismas, es necesario, realizar un análisis más profundo, que incluya la adquisición de DPs en diferentes orientaciones empleando una técnica que aporte información cristalográfica fiable. Es decir que las intensidades medidas sean adquiridas en condiciones cinemáticas.

El uso de la técnica de precesión permite superar las limitaciones de la difracción de área selecta convencional convirtiéndose en la técnica ideal para analizar la estructura de cristales nanométricos.

La técnica es inmune a aberraciones y permite adquirir patrones en condiciones cinemáticas, obteniendo información confiable de la simetría en orientaciones particulares del cristal.

Además esta técnica al llevarse a cabo en el microscopio de transmisión puede ofrecer simultáneamente, información morfológica en modo imagen (BF, DF, WB) e información química mediante espectroscopia (EELS Y EDS), adicionalmente, la técnica de PED, permite discernir si las FR en nanoprismas se deben a un efecto de doble difracción o a defectos reales en los cristales.

Este estudio permitirá conocer a detalle los defectos presentes en nanoprismas de oro. El uso de oro nos permite analizar un material fcc, estructura común entre muchos materiales de interés científico y tecnológico actual en ciencia de materiales, además es un material que bien caracterizado y existe información previa, el cual tiene difícilmente reacciona con otros elementos, siendo una muestra estable a las condiciones en las que se someten las muestras para su estudio por microscopía de transmisión.

El conocimiento obtenido en este estudio será la base para entender la relación entre los defectos atómicos y la estructura de las nanopartículas, siendo la base para entender la formación de cristales con estructuras más complejas y morfologías comunes.

1.7 Hipótesis

La técnica TEM en sus distintos modos de operación, es capaz de describir y caracterizar a detalle la composición química, morfología tridimensional y estructura de “nanoprismas” de Au.

1.8 Objetivos

Caracterizar a detalle, la morfología, impurezas, estructura cristalina y describir los defectos existentes en cristales de Au, mediante distintos modos de operación en TEM.

1.9 Experimentación y Métodos

Síntesis de las nanopartículas

Los nanoprismas se sintetizaron basándose en la metodología reportada por C. Wang^[35]. Los reactivos se adquirieron de Sigma Aldrich y se listan a continuación: Bromuro de Cetiltrimetilamonio (CTAB, $\geq 99\%$,) y Polivinilpirrolidona (PVP, K-30, Mw = 40000,) Etilene glycol (EG,) y ácido tetracloroaurico trihidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Todos los reactivos fueron usados sin purificación adicional. Todas las soluciones fueron preparadas en EG. Se usó acetona y etanol para lavados.

Para preparar los nanoprismas se añadieron 10 ml EG en un reactor de fondo redondo, este fue calentado a 150 °C en atmósfera de aire, con agitación magnética y recirculación de agua. Las semillas de Au se prepararon en solución, añadiendo 2 ml de HAuCl_4 (0.05 M, en EG), a 4 ml de solución de CTAB (0.05 M, en EG). Esta mezcla se mantuvo a 80 °C en un horno por 10 minutos. Después del precalentamiento, las semillas fueron inyectadas rápidamente en la mezcla en un periodo de 15 segundos. Finalmente 3 ml de una solución de PVP (111 mg/mL, en EG) fueron inyectados gota a gota en un periodo de 2 minutos. La mezcla resultante se mantuvo a 150°C y en agitación por 30 minutos. Las muestras fueron, centrifugadas y lavadas en tres ciclos, con alcohol y acetona.

Las nanopartículas lavadas, fueron montadas en rejillas de cobre con recubrimiento de carbón continuo, tipo “lacey y en rejillas “holey” (en dependencia de los requerimientos particulares de cada muestra). Las nanopartículas en solución fueron disueltas en alcohol isopropílico con una relación aproximada (1:5, solución de Nps: disolvente) y tratadas en baño ultrasónico por 5 minutos, las disoluciones se depositaron sobre el recubrimiento de carbón en la rejilla por goteo (aproximadamente 10 gotas). Las rejillas se montaron en un portamuestras TEM de doble inclinación.

Análisis elemental

Se realizó el análisis químico elemental mediante EDS debido a que la técnica es muy sensible a elementos pesados como el Au. Se empleó un detector marca EDAX, y se realizaron análisis “traza” de 30 puntos en cristales representativos de la muestra. El microscopio FEI Tecnai-F30 a 300 kV, se trabajó en campo oscuro de ángulo grande (HAADF), con una apertura C1 de 2 mm, un SZ (Spot Size) 6.

Para descartar contaminación por elementos ligeros la información elemental fue complementada usando EELS, en el FEI Tecnai-F30, a 300 kV y a 3800 de voltaje de extracción, con un tamaño de spot 6 y la apertura C1 de 2 mm. Los espectros se adquirieron con el GIF 8940US1000.

Para analizar la homogeneidad en la muestra, se adquirieron imágenes en modo STEM con longitud de cámara de 750 mm.

Análisis morfológico

Imágenes BF con contraste de amplitud

Los cristales se inclinaron siguiendo los cambios observados en los contornos de doblado para ser orientados en ejes zonales de bajo índice, usando un portamuestras de doble inclinación. Las imágenes se obtuvieron en posición eucéntrica y en foco, usando una apertura objetiva de ($10 \mu m$), sobre la reflexión g_0 y con $s \approx 0$. Todas las micrografías fueron adquiridas con una cámara Orius Sc200 I y las escalas se calibraron mediante un patrón de oro policristalino.

Imágenes DF con contraste de amplitud

Las imágenes en DF se adquirieron partiendo de partículas orientadas. Se variaron las condiciones de iluminación del iluminador de microscopio seleccionando las reflexiones con $g_x \neq g_0$ e intensamente excitadas y $s > 0$. También se adquirieron imágenes en campo oscuro de haz débil, seleccionando $g_x \neq g_0$ con $s \gg 0$.

Corrección de la desorientación de la imagen con respecto al DP

Idealmente la imagen en BF o DF debería mantener la misma orientación que el patrón de difracción. En la realidad, las lentes proyectoras provocan que los electrones transmitidos giren en trayectorias circulares, por tanto las imágenes no guardan la misma relación de orientación acimutal que los DPs, estas trayectorias cambian en dependencia del arreglo óptico y las condiciones específicas de las lentes proyectoras, por tal es importante que la calibración se realice en las condiciones de operación requeridas por cada usuario (magnificación y longitud de cámara).

La calibración de rotación se realizó usando una muestra de nanotubos de carbono de $d \approx 100 \text{ nm}$, proporcionada por el Dr. Emilio Muñoz Sandoval. Con magnificación de 10500 aumentos y a 120 mm de longitud de cámara.

La calibración realizada es sencilla. Se efectúa adquiriendo una imagen en campo claro a altas magnificaciones (lo suficientemente altas que permitan observar las líneas de red, correspondientes a las capas que forman la pared del nanotubo).

Después es preciso adquirir un patrón de difracción de área selecta (con la apertura más chica ($10 \mu m$)).

Las reflexiones $-G_1 Y G_1$ en red recíproca son perpendiculares a las líneas de red.

Conociendo esta relación se calcula el ángulo de corrección para cada par de condiciones de operación (magnificación y longitud de cámara).

Estimación del espesor por EELS

Para el cálculo del espesor se usó la metodología “log-ratio”, disponible en el software Digital Micrograph de Gatan™; el cual calcula el espesor relativo como un múltiplo del camino libre medio inelástico (MFP por sus siglas en inglés “Mean Free Path”) es la distancia promedio entre dos eventos de dispersión y es inversamente proporcional a la sección transversal) y el espesor absoluto en unidades de distancia.

El método se aplicó en espectros obtenidos en acoplamiento “difracción”, es decir en modo imagen en un espectro en la zona de bajas pérdidas (-20 a 180 eV aproximadamente). Los datos obtenidos son relativos, y se convierten en absolutos mediante información de la composición química proporcionada por el usuario, dado que las muestras estaban montadas en una tela de carbón, se tomó en cuenta este elemento para el cálculo del número atómico efectivo.

Para el cálculo del espesor de una muestra existen condiciones experimentales que deben ser tomadas en cuenta. La metodología requiere especificar: La energía del haz incidente E_0 , el semiángulo de convergencia α , el semiángulo de recolección β así como el número atómico efectivo del material en cuestión.

De la ecuación de Poisson^[24] el espesor (t) de la muestra está dado por:

$$t = \ln\left(\frac{I_t}{I_0}\right) \lambda \quad (22)$$

Donde I_0 es la integral bajo la curva del ZLP y I_t es la integral bajo la curva del espectro de bajas energías, λ es el camino libre medio inelástico.

$$\lambda \approx \frac{106F E_0/E_0}{11\rho^{0.3} \ln\left[\left(\frac{\alpha^2 + \beta^2 + 2\theta_E^2 |\alpha^2 - \beta^2|}{\alpha^2 + \beta^2 + 2\theta_C^2 |\alpha^2 - \beta^2|}\right) \left(\frac{\theta_C^2}{\theta_E^2}\right)\right]} \quad (23)$$

Donde $\theta_E = 5.5\rho^{0.3}/FE_0$, F es un factor de corrección relativista ($F = 0.51$) y $\theta_C = 50$ mrad.

El número atómico efectivo se calcula mediante la siguiente expresión:

$$Z_{eff} \approx \frac{\sum_i f_i Z_i^{1.3}}{\sum_i f_i Z_i^{0.3}} \quad (24)$$

En donde, f_i es la fracción atómica de cada elemento con número atómico Z .

$$f_i \approx \frac{\text{peso del elemento}}{\text{peso del compuesto}} \quad (25)$$

El ángulo α , o ángulo de convergencia del haz está limitado por la lente C2 y fue medido directamente en un patrón de difracción. Este ángulo se muestra esquemáticamente en la figura 39.

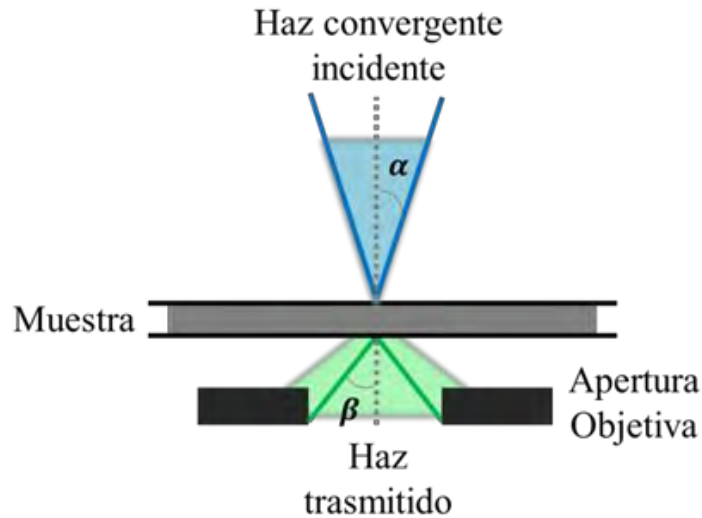


Figura 39. Esquema que ilustra α y β .

Para deducir una expresión que nos permita calcular α partimos de la ley de Bragg ^[5]:

$$2d = \lambda \sin \theta_b \quad (26)$$

Para ángulos pequeños $\sin \theta_b \approx \theta_b$ por lo tanto el ángulo de Bragg ($2\theta_b$) puede expresarse como:

$$2\theta_b = \lambda/d \quad (27)$$

Donde λ es la longitud de onda del haz de electrones y d el espaciado interplanar. Si la constante de cámara:

$$Dd = \lambda l \quad (28)$$

Donde λl es la longitud de cámara y D la distancia entre el haz transmitido y el difractado en el patrón de difracción adquirido. Si para CBED^[4]:

$$\alpha/2\theta_b = A/D \quad (29)$$

La fórmula anterior indica que los ángulos en un DP (ángulo de convergencia y ángulo de Bragg) son proporcionales a la relación entre las distancias medidas en el DP. En donde A es el radio del disco de difracción y D es la distancia entre el haz transmitido y un haz difractado. De tal manera podemos decir:

$$\alpha = \frac{A2\theta_b}{D} \quad (30)$$

Dado que la barra de escala en los patrones de difracción adquiridos en en Tecnai-F30 fueron previamente calibrados con un patrón de anillos de Au. Las distancias medidas en la micrografía corresponden a las unidades correctas en espacio recíproco, sin que exista un factor de escalamiento. Por tanto puede decirse que:

$$Dd = \lambda l = 1 \quad (31)$$

Considerando lo anterior, el ángulo de convergencia del haz (α), puede ser calculado por:

$$\alpha = \frac{A \lambda}{Dd} = A \lambda \quad (32)$$

Cálculo del ángulo de recolección del haz

El ángulo de recolección (β) en un espectro adquirido en modo imagen, está determinado por el ancho de la apertura objetiva. Según el manual de usuario del microscopio Tecnai F-30^[5] y en acople de difracción, se puede obtener una buena estimación de β sustituyendo en la ecuación (32) el diámetro de la apertura objetiva. Por tal la ecuación de β , puede expresarse como:

$$\beta = \frac{A_o \lambda}{Dd} = A_o \lambda \quad (33)$$

Análisis Estructural

Imágenes BF con contraste de fase

Las imágenes de alta resolución se adquirieron con dos metodologías distintas, en distintos ejes zonales, variando la inclinación y en series, variando el

desenfoco. Ambos conjuntos de imágenes se adquirieron en el Tecnai F-30 a 300 kV con SZ 3 y voltaje de extracción del cañón de 4200 V.

Patrones de difracción

Condiciones experimentales

Los patrones de difracción se adquirieron en ejes zonales, con el microscopio FEI Tecnai-F30, a un voltaje de aceleración de 300 kV en posición eucéntrica, con haz paralelo y apertura de área selecta de $10 \mu m$. Se seleccionaron cristales limpios, sin otras partículas sobre o en la periferia del mismo y se adquirieron pares de patrones SAED Y PED para cada experimento de difracción. Los patrones PED se adquirieron con la unidad analógica SpinningStar P-20 de Nanomegas, al 60% de precesión, lo que significa un ángulo $2\alpha = 2.4^\circ$, con la rutina “descan” activada. El ángulo de precesión expresado en rad, puede ser calculado usando la ecuación (34):

$$2\alpha = \frac{r}{\lambda l} \quad (34)$$

En donde r es el radio del anillo observado en la pantalla fluorescente cuando la rutina “Descan” esta desactivada. Para obtener en ángulo de precesión en grados basta con multiplicar el resultado por $\left(\frac{180^\circ}{\pi}\right)$.

Determinación del sistema cristalino usando patrones PED

Se analizaron las simetrías características de los patrones en ejes de zona prominentes (aquellos con bajos índices) ya que son estos los que exhiben las simetrías características del cristal. Se compararon con las simetrías observadas en cristales romboedrales, y hexagonales.

Se planteó como base la propuesta que sigue el modelo de fallas de apilamiento extrínseco. Considerando un defecto en la estructura normal fcc con secuencia de apilamiento ABCABCABC. Debido a la exclusión de un plano en la secuencia normal de apilamiento se obtendría la secuencia ABCBCABC generando un delgada capa de cristal hcp, por tal se planteó como opción más probable un sistema cristalino hexagonal.

Se observó la presencia de ausencias sistemáticas en los patrones de difracción.

Indexación hexagonal PED.

La indexación propuesta para una estructura con parámetros de red desconocida se basó en dos criterios:

Medir ángulos entre reflexiones y las relaciones entre los radios de vectores no colineales (r_1/r_2).

Los criterios se ejemplifican en la figura 40:

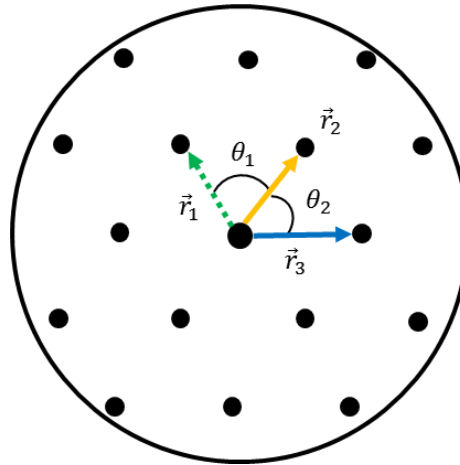



Figura 40. Para indexar los puntos de una estructura desconocida es preciso considerar los ángulos entre reflexiones así como la relación (r_1/r_2) entre reflexiones.

Tratamiento preliminar de la imagen.

Se mejoró la calidad de los patrones obtenidos, modificado el contraste, el brillo, la nitidez, y el gamma. Las imágenes en formato *.dm3 se convirtieron a formato *.jpg, para ser admitidas por CRISP ELD. Todos los patrones se adquirieron a 120 mm de longitud de cámara y se guardaron en imágenes de 608 x 608 píxeles, la uniformidad es importante porque permite usar la misma constante de digitalización en todos los patrones.

Cálculo de la constante de digitalización.

Para estimar correctamente los espaciados interplanares del cristal usando CRISP ELD, fue requerido calibrar la longitud de cámara, mediante una “constante de digitalización”. Ésta constante fue obtenida de forma sencilla utilizando un patrón de anillos de Au. Para calibrar se siguió el siguiente proceso:

- Se cargó el patrón de difracción correspondiente.
- Se seleccionó el icono “Patrón de anillos” .
- En la ventana emergente se seleccionó el tipo de patrón (Au).
- Se seleccionaron uno a uno los anillos y se acodaron las marcas hasta hacerlas coincidir con los anillos en la imagen.

El procedimiento se ejemplifica en la figura 41.

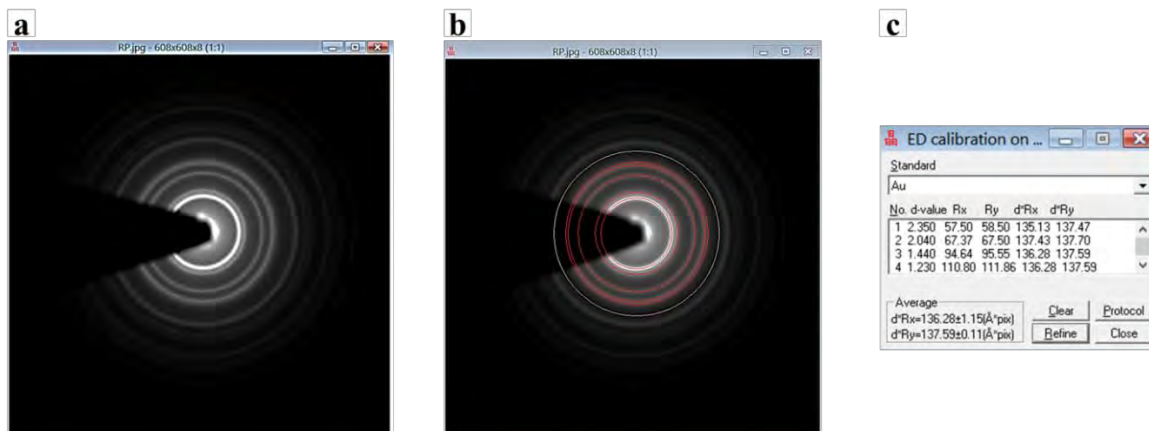


Figura 41. (a) Patrón de difracción de Au policristalino. (b) Ajuste de la constante de calibración. (c) En la ventana inferior izquierda se observa la constante de calibración promedio.

El programa recalculó para cada anillo, el radio en pixeles y la constante de calibración.

El valor promedio de la constante de calibración es mostrada en la ventana emergente.

La constante de calibración se aplicó automáticamente a todos los patrones que se abrieron posteriormente, simplemente se cargaron los patrones, se oprimió el botón F7 y se marcó la casilla "Diffraction Pattern".

Corrección de la respuesta de la cámara CCD

La cámara CCD tiene una respuesta no lineal a distintos niveles de iluminación, por tal motivo se calibró la respuesta de la cámara CCD. Este paso es requerido siempre que se desea estimar apropiadamente las intensidades en un DP.

La corrección de la respuesta de la CCD se realizó con un "Patrón de anillos" (RP por sus siglas en inglés "Ring Pattern") que incluía una tira de calibración en escala de grises, el procedimiento se muestra en la figura 42.



- Al presionar sobre el icono  aparece un recuadro, este se acomodó sobre la tira de calibración, posteriormente se oprime el ícono , la nueva ventana muestra la respuesta de la CCD sin corregir.
- La línea roja se ajustó manualmente a una línea recta.



Figura 42. En la imagen se ilustra el procedimiento para ajustar la respuesta de la cámara CCD, idealmente la respuesta se grafica como una línea recta.

Esta corrección debe realizarse a la longitud de cámara de trabajo (120mm) y puede ser salvada usando el botón "Save". Una vez realizada basta con abrir cada uno de los patrones que se desean tratar, oprimir "Load", seleccionar la calibración previamente realizada y crear una nueva imagen calibrada, la cual puede ser cuantificada usando ELD.

Estimación de las intensidades PED

Para el análisis de los defectos se tomó planteo el modelo de una estructura desconocida en el interior del cristal. Una fase FCC bien caracterizada y una segunda fase desconocida las cuales se han identificado en los DPs como "Puntos prohibidos".

La fase FCC difracta de forma mucho más intensa. Como DM solamente la amplitud del factor de estructura normalizado con $E > 1.5$, es preciso seleccionar únicamente las reflexiones correspondientes a la fase desconocida. Los vectores de red más cortos corresponden a esta fase y fueron los usados para definir el arreglo de red bidimensional.

- El análisis de los patrones de puntos se llevó acabo cargando DP (varios DPs pueden ser cargados simultáneamente) y seleccionando el icono
- Para indexar los patrones manualmente la caja "Auto" se deja sin marcar.
- Para definir la red bidimensional se deben especificar tres vectores (los cuales aparecerán marcados con tres cruces una roja, otra verde y otra azul).
- Para seleccionar los vectores de red se recomienda que sean no colineales, que no se encuentren muy cercanos y que su intensidad no sea ni muy débil ni este saturada.

- Se activó la casilla “Unbend” esto permite que ELD compense las ligeras distorsiones de causadas por la curvatura de la esfera de Ewald.
- El botón “Refine” permite finalmente estimar las amplitudes o intensidades de los puntos de difracción.
- Se usó el método “Shape-fitting”, el cual es más recomendado porque suele dar mejores resultados ^[36].
- Una vez que el refinamiento concluyó, se procedió a extender la indexación bidimensional (hk) a una red tridimensional (hkl).
- Este paso es fundamental para combinar distintos ejes zonales.
- La casilla “Protocol” no se seleccionó ya que esto permite que el programa discrimine la información que es guardada en el fichero. Si esta discriminación no se hubiera realizado los datos de intensidad no hubieran sido admitidos por los programas que se usaron posteriormente.
- La lista generada fue guardada usando la casilla “Save” se removieron las reflexiones marcadas en rojo ya que estas no son relevantes para el análisis estructural.

Simetrización usando TRIPLE

Triple es un software que permite procesar las intensidades estimadas. El programa requiere que se proponga un grupo espacial (el usuario deberá analizar las ismetrias y la presencia de ausencias sistemáticas en los patrones cinemáticos).

- El grupo espacial se selecciona con la herramienta “Space Group Explorer”.
- Se compararon los grupos espaciales propuestos y se compararon los residuos de simetrización.
- Se evaluó la calidad de las intensidades usando el residuo de simetrización “Rmerge” (el cual brinda la diferencia promedio entre los datos de dos ejes zonales, después de que has sido escalados juntos, su valor ideal es 0%, pero valores inferiores a un 25% son considerados buenos resultados).

1.10 Discusión de resultados

Síntesis de nanopartículas

La metodología de síntesis reportada por C.Wang^[16] fue reproducida obteniendo una reacción que presentó los cambios de color mostrados en la figura 43 a los siguientes tiempos: a) $t = 30$ s; b) $t = 8$ min; c) $t = 8.5$ min; d) $t = 9$ min; e) $t = 10$ min; f) $t = 15$ min; g) 20 min; h) $t = 25$; i) $t = 30$ min.

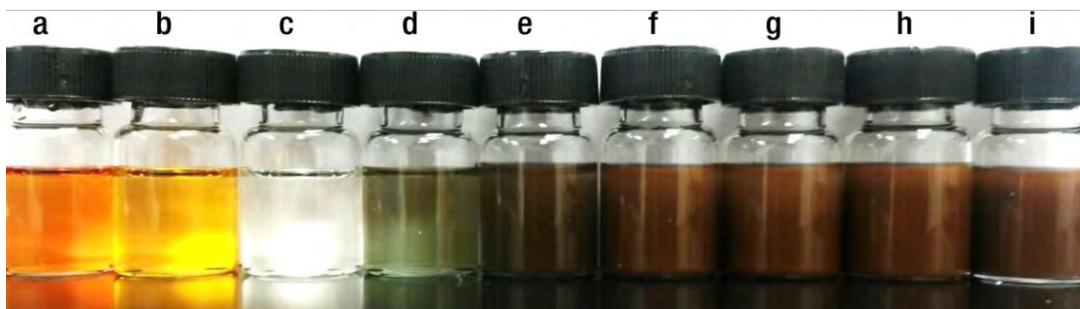


Figura 43. Cambios de color característicos de la reacción.

Las muestras fueron lavadas con baños de acetona y etanol y centrifugadas para eliminar los residuos de la síntesis. Posteriormente se montaron en rejillas de Cu y fueron analizadas en TEM.

Se observaron partículas triangulares y hexagonales delgadas, tanto que el entramado de carbón de la rejilla puede verse a través de estas. Las partículas exhiben contornos de doblado muy bien definidos, lo que indica una muestra con buena cristalinidad figura 44 (a).

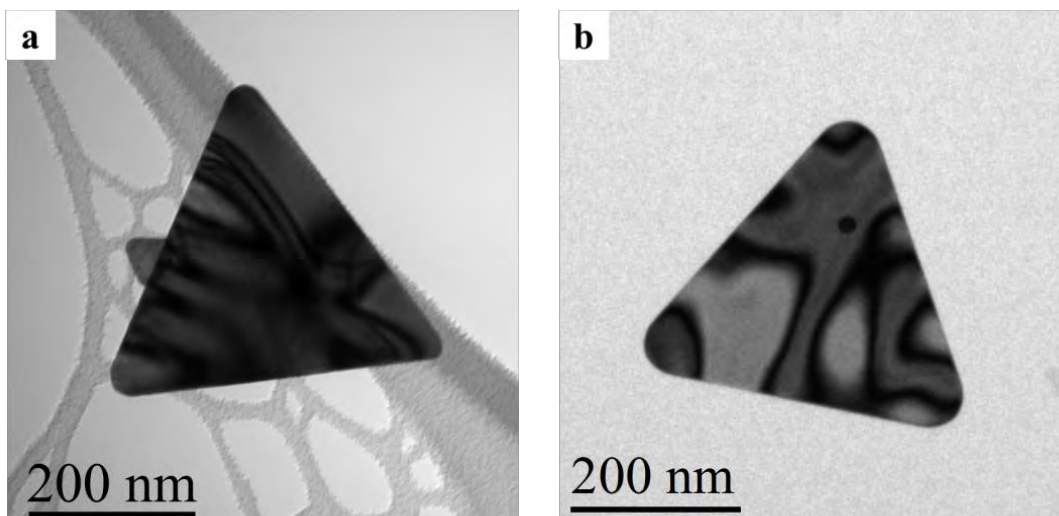


Figura 44. En (a) se observa una partícula con contornos de doblado bien definidos. Los contornos de doblado de la partícula mostrada en (b) no se alcanzan a definir por completo.

Inmediatamente después de ser sintetizadas las muestras exhiben bordes circulares y contornos de doblado no definidos. Indicativo de que la muestra presenta estrés, (figura 44b), que puede ser causado por la temperatura empleada en la reacción. La misma muestra después de algunos días presenta contornos de doblado bien definidos, indicando que la estructura se ha relajado.

Las muestras no presentan partículas triangulares de forma uniforme, sino una dispersión de partículas triangulares, esféricas, hexagonales, poliédricas y partículas polimacladas. Las partículas no solo difieren en forma, sino que también en tamaño, esta situación se ilustra en la figura 45.

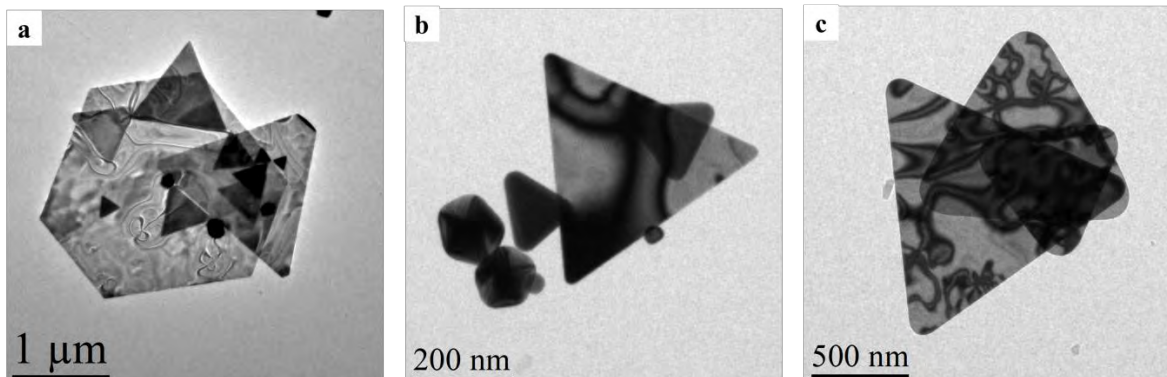


Figura 45. Imágenes representativas de la síntesis de nanopartículas.

Análisis elemental

Las partículas triangulares y hexagonales fueron analizadas a detalle y se determinó que están compuestas por Au de forma homogénea y sin contaminaciones, esta situación puede ser apreciada en la figura 46, adquirida en modo STEM y en contraste Z (en este tipo de imágenes el contraste por difracción se reduce, produciendo imágenes cuyo contraste puede atribuirse casi completamente a variaciones en la composición de la muestra), en la cual se observa un cristal triangular con contraste uniforme.

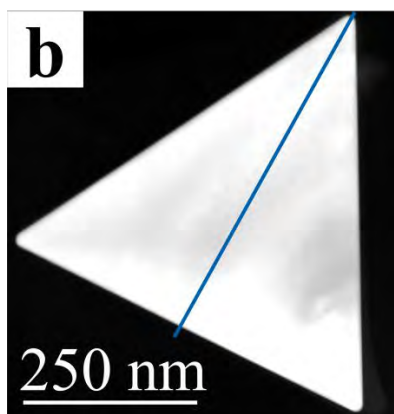


Figura 46. El contrataste uniforme confirma la ausencia de impurezas.

A continuación se presenta el espectro EDS característico de la muestra (figura 47). Como puede apreciarse solo se observan las emisiones características del Au. (El Cu y el C son elementos propios del portamuestras).

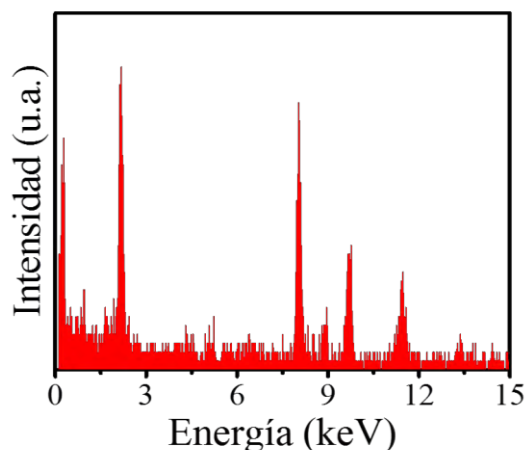


Figura 47. Espectro EDS representativo de la muestra, en el cual puede identificarse, C y Cu (provenientes de la rejilla) y Au (proveniente de la muestra).

Debido a que un punto de análisis no sería representativo. Se realizó análisis EDS en "traza" adquiriendo 30 espectros. Los resultados se muestran en la figura 48 e indican composición uniforme.

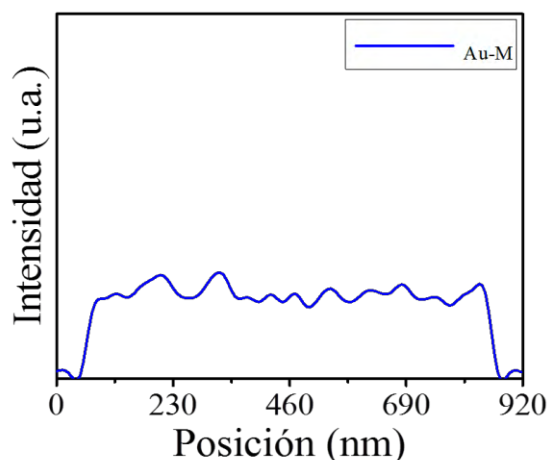


Figura 48. El perfil mostrado en (a) fue adquirido siguiendo la línea marcada en azul en (b). El perfil muestra que la composición es homogénea a lo largo de la traza, no se encontraron impurezas.

El análisis EDS es altamente sensible a contaminación de elementos pesados, sin embargo existe una pequeña ventana (de elementos con número atómico inferior al C) que no pueden ser identificados mediante esta técnica. Por tal motivo se completó el análisis elemental mediante EELS, el espectro EELS representativo de la muestra se presenta en la página 61.

Análisis morfológico

Corrección de la desorientación de la imagen con respecto al DP

La mayoría de las micrografías presentadas en este trabajo han sido indexadas, gracias a este procedimiento la relación entre el patrón de difracción y la imagen puede ser observada directamente.

En general después de obtener un par de micrografías BF-DP en TEM, estas imágenes no pueden ser relacionadas directamente. Esto se debe a que los electrones, siguen trayectorias circulares al viajar por la columna del microscopio, estas cambian de acuerdo a las condiciones de trabajo del arreglo óptico. Provocando que la imagen en BF y el DP estén desorientados la una del otro. Por tal motivo es requerido calibrar la “desorientación”, para cada par de parámetros de trabajo (magnificación y longitud de cámara).

A continuación se muestra la calibración realizada usando nanotubos de carbono a 10500 aumentos y a 120 mm de longitud de cámara.

En la figura 49 (a) se observa un nanotubo de carbono a 10500 aumentos, generalmente los nanotubos se forman por varias capas y la distancia entre estas capas se observa como líneas paralelas a la pared del nanotubo es decir paralelas al vector \vec{m} en el espacio real (estas líneas pueden ser observadas en el detalle marcado en la figura 49 (b)).

Por tanto la reflexión en espacio recíproco que da origen a este conjunto de líneas, debe ser perpendicular a \vec{m} y se encuentra en dirección \vec{r} , sin embargo en la figura 49 (c) la reflexión \vec{r} se encuentra desviada $14,3^\circ$ de su posición adecuada. Este es el ángulo de calibración que deberá aplicarse a todos los pares de imágenes BF-DP adquiridos a 10500 magnificaciones y 120 mm de longitud de cámara.

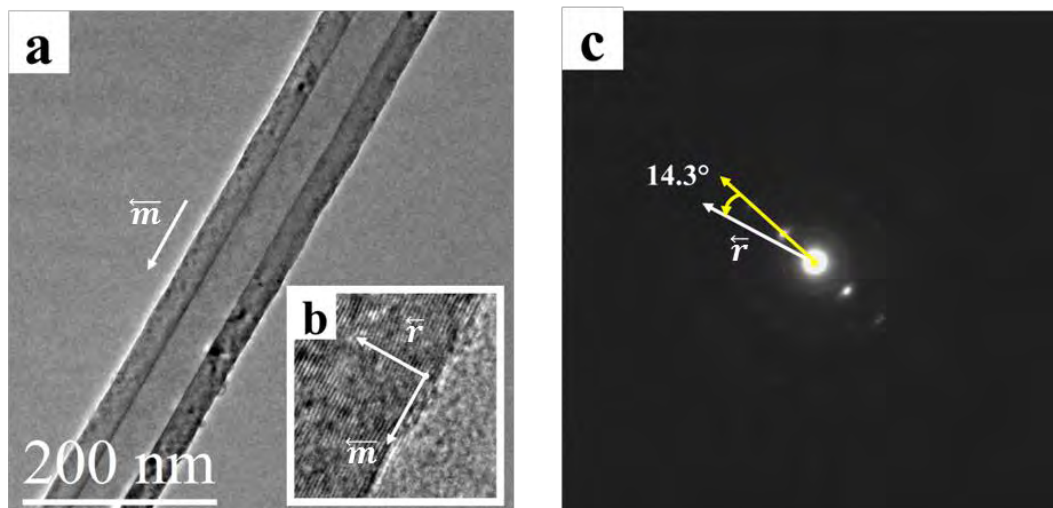


Figura 49 (a) Nanotubo de carbono, proporcionado por el Dr. Emilio Muñoz Sandoval, (b) Acercamiento a la pared del nanotubo, éste permite observar “líneas de red” paralelas a la pared del nanotubo. (c) Patrón de difracción correspondiente a la imagen (a) la flecha blanca indica la posición correcta de la reflexión \vec{r} , que da origen a las líneas de red, la flecha amarilla indica la posición real de \vec{r} .

Imágenes BF con contraste de amplitud

En la figura 50 se observa una serie de micrografías adquiridas en campo claro de una sola partícula hexagonal. La cual fue sometida a distintos experimentos de inclinación, variando así el contraste generado por contornos de doblado en las partículas. Las micrografías han sido indexadas, mostrando el eje zonal correspondiente a cada contorno de doblado (marcado entre corchetes), las direcciones de crecimiento (indicadas con flechas), y los conjuntos de planos difractantes que forman los contornos de doblado.

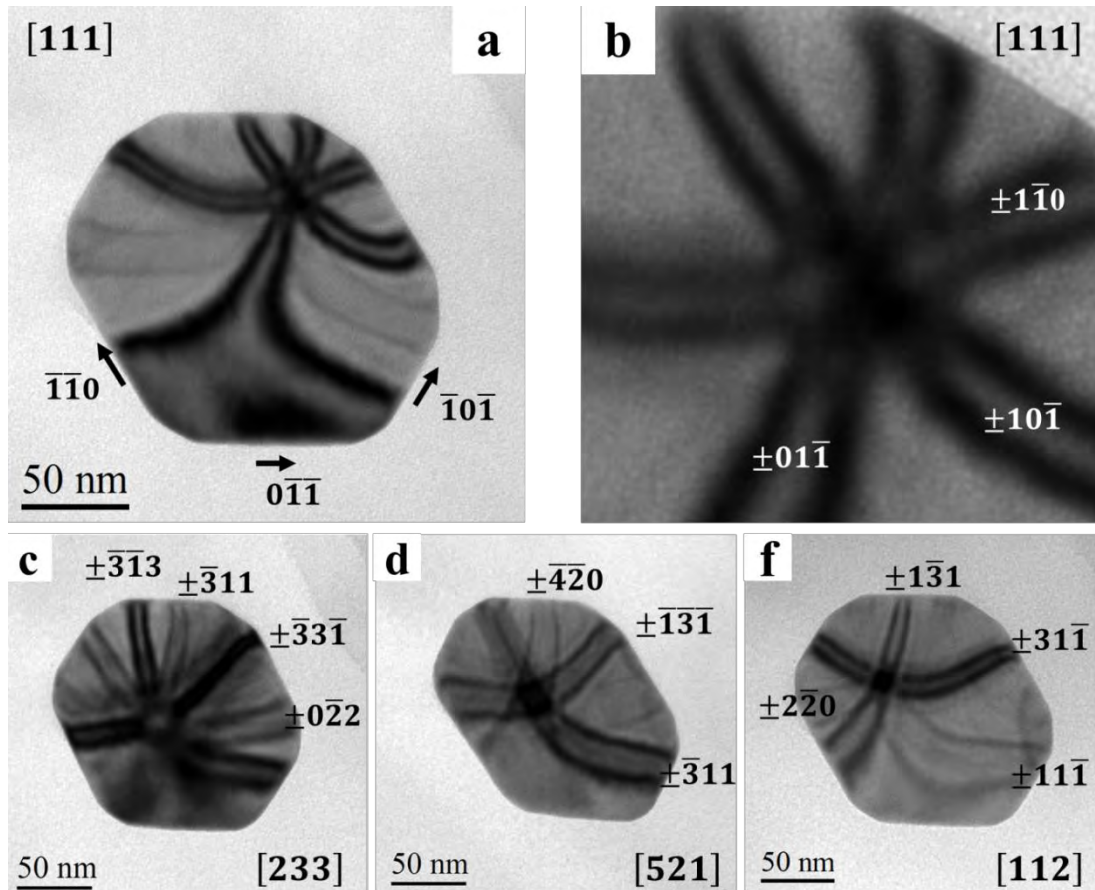


Figura 50. En a) Partícula hexagonal orientada en la $[1\bar{1}1]$, las direcciones de los bordes típicamente son $\langle 110 \rangle$. En b) se muestra el detalle del contorno de doblado con simetría de orden 6, característico de la dirección $[111]$ de un cristal FCC, los planos causantes del contraste observado en b) se indexan en la micrografía. c), d) y f) muestran como varía la perspectiva de la partícula al ser inclinada provocando a su vez que los contornos de doblado muestren diferentes contrastes.

Las micrografías fueron indexadas relacionándolas directamente con los patrones de difracción obtenidos, gracias a que se corrigió la desorientación en los patrones. Esto se ilustra en la figura 51, la reflexión $11\bar{1}$ (marcada en azul en 51b) es la responsable del contraste por contornos de doblado indexado como $\pm 11\bar{1}$ (marcado en blanco en 51a). Las direcciones se indexaron de acuerdo a un

sistema cristalino cúbico, para este sistema cristalino se cumple que la dirección $[11\bar{1}]$ (marcada en amarillo) y el plano $(11\bar{1})$ son colineales. La dirección $[11\bar{1}]$ es perpendicular al borde del cristal, por tal la dirección paralela al borde puede calcularse usando mediante el producto escalar igualado a cero. De esta manera el vector que cumple con la igualdad es:

$$(11\bar{1} \cdot 101) = 1 + 0 + \bar{1} = 0$$

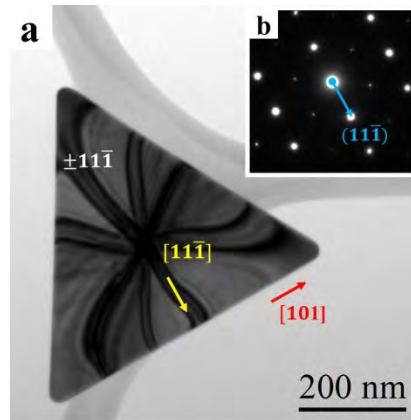


Figura 51 Micrografía y patrón de difracción con la correcta orientación.

El mismo tipo de experimentos se repitió en partículas triangulares, encontrando que estas también exhiben contornos de doblado bien definidos en las direcciones $[112]$, $[111]$ y $[332]$. Estas micrografías se muestran en la figura 52 y 53b (b).

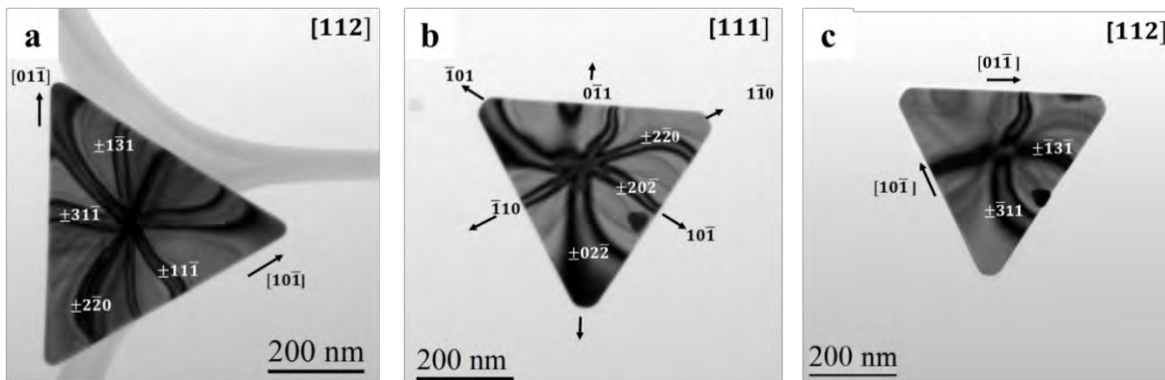


Figura 52. Partículas triangulares orientadas en eje zonal.

En experimentos posteriores se encontraron ejes zonales que no habían sido obtenidos previamente en las partículas hexagonales. Estos ejes zonales se muestran en la figura 53. En esta imagen las micrografías (b), (c) y (d) pueden indexarse de acuerdo a una estructura cúbica.

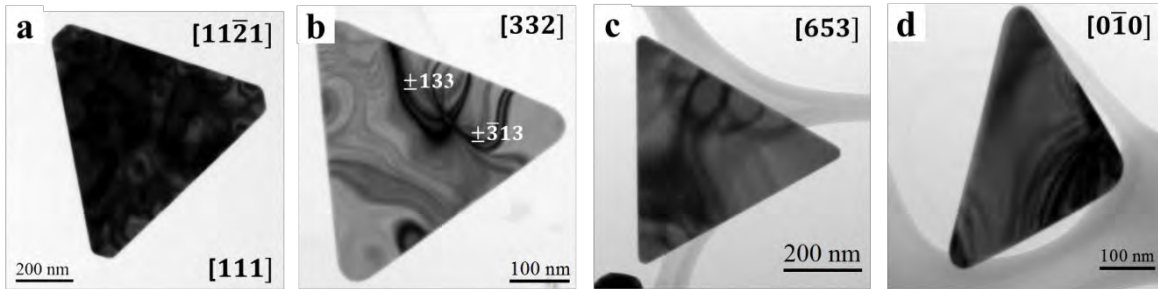


Figura 53. Partículas triangulares orientadas en eje zonal.

Sin embargo la micrografía de la imagen 53(a), no presenta las mismas características que cualquiera de las otras micrografías adquiridas.

Primero es importante hacer notar la diferencia en el contraste (que no se debe ni a cambios de masa ni a variaciones en el espesor).

Los contornos de doblado aparecen intensamente contrastados debido a que existen cierto conjunto de planos difractantes que están perfectamente orientados en el ángulo de Bragg.

Son estos planos particulares los que aparecen como puntos en el patrón de difracción. Tomando en cuenta el contraste observado en a) es fácil apreciar que prácticamente todo el cristal se encuentra en posición de Bragg.

El patrón de difracción que corresponde a la figura 53 (a) se muestra en la figura 70, en el apartado de difracción, la geometría de este patrón, así como las distancias interplanares medidas no pueden ser indexadas como propias de una estructura cúbica, sin embargo las relaciones angulares y vectoriales medidas en red recíproca fueron exitosamente indexadas como propias de una estructura hexagonal.

Este patrón se encuentra perfectamente orientado en la dirección [111] en nomenclatura de tres índices o su equivalente $[11\bar{2}1]$ en nomenclatura de cuatro índices.

La información obtenida en esta imagen implica que existe una fase hexagonal y que esta fase se distribuye uniformemente en todo el cristal.

Imágenes DF con contraste de amplitud

Se buscó esclarecer la naturaleza del defecto, formando imágenes con información seleccionada. Se usó para esto la técnica DF. Primero se adquirió una imagen seleccionando la reflexión $\bar{g}_{11\bar{1}}$. Esta imagen resalto únicamente los planos {111} formando un contraste complejo.

El cual se atribuye a contornos de doblado en el centro de cristal y a líneas de extinción en los bordes, este detalle es muy importante, ya que la presencia de conjuntos de líneas claras y oscuras indica que los bordes del cristal tienen un perfil descendiente, es decir con forma de cuña. Este detalle está marcado en un recuadro blanco y se muestra en la figura 54 (b).

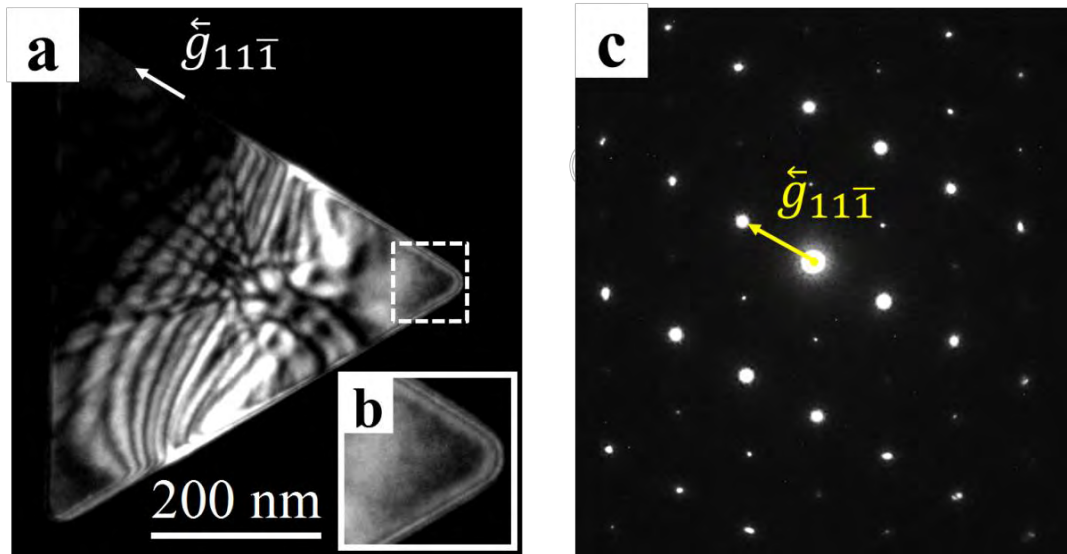


Figura 54. (a) Micrografía DF, la imagen fue formada con la reflexión mostrada \vec{g}_{111} en (c). El contraste complejo de la micrografía se atribuye a contornos de doblado y líneas de extinción. El detalle marcado en un recuadro blanco en (a) se muestra en (b).

Los modelos de perfil que podrían explicar este contraste se muestran a continuación, en la figura 55.

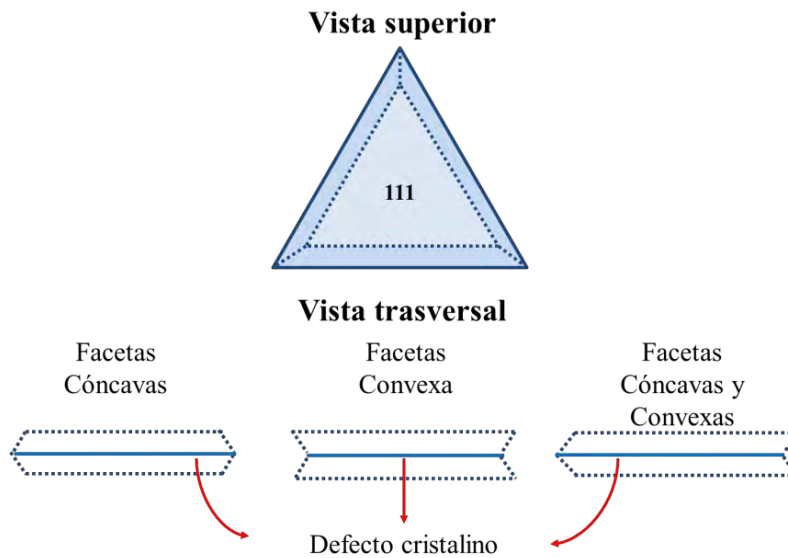


Figura 55. Perfiles que podrían explicar el contraste observado en DF.

La imagen observada en la figura 56(a) fue adquirida con la reflexión \vec{g} (mostrada en 56b). El contraste en la imagen muestra débilmente iluminado todo el cristal, exceptuando la porción que corresponde al contraste por BC (el cual aparece oscuro debido a que la información correspondiente a esa porción del

cristal ha sido filtrada). Este tipo de contraste indica que los planos que contribuyen a la formación de la reflexión \vec{g} se encuentran distribuidos en todo el cristal.

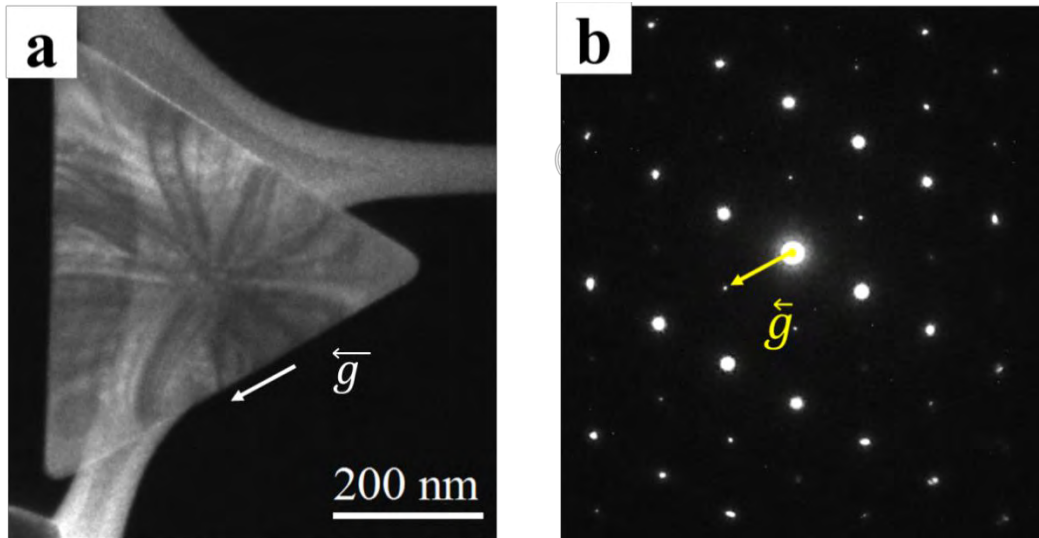


Figura 56. Las reflexiones fuertemente excitadas fueron filtradas produciendo el contraste oscuro ocasionado por BC. En la parte iluminada corresponde a la reflexión \vec{g} cuyo contraste es uniforme en la mayor parte del cristal.

Estimación del espesor por EELS

A continuación se muestra un espectro característico de las muestras analizadas. Los espectros se adquirieron en acoplamiento “difracción” en la zona de bajas pérdidas de -20 a 180 eV.

En el espectro que se aprecia en la figura 56, se aprecian claramente los tres picos característicos del plasmón de Au. Además de que es posible apreciar también la pérdida de energía de la capa cerrada $O_{\alpha,\beta}$ a aproximadamente 65 eV.

Los espectros fueron tratados de acuerdo a la metodología “log-ratio”. Esta requiere separar la información de distintas zonas del espectro. Estas zonas se muestran en la figura 57.

La línea azul corresponde a los electores dispersados elásticamente correspondientes al ZLP. La línea negra representa el espectro experimental sin la contribución del ZLP. Mientras que la línea roja muestra el espectro sin múltiples dispersiones.

Como puede notarse estas dos líneas tienen prácticamente el mismo número de cuentas. Esto se debe a que la muestra es tan delgada que casi no ocurren dispersiones múltiples. Situación favorable para los estudios de espesor.

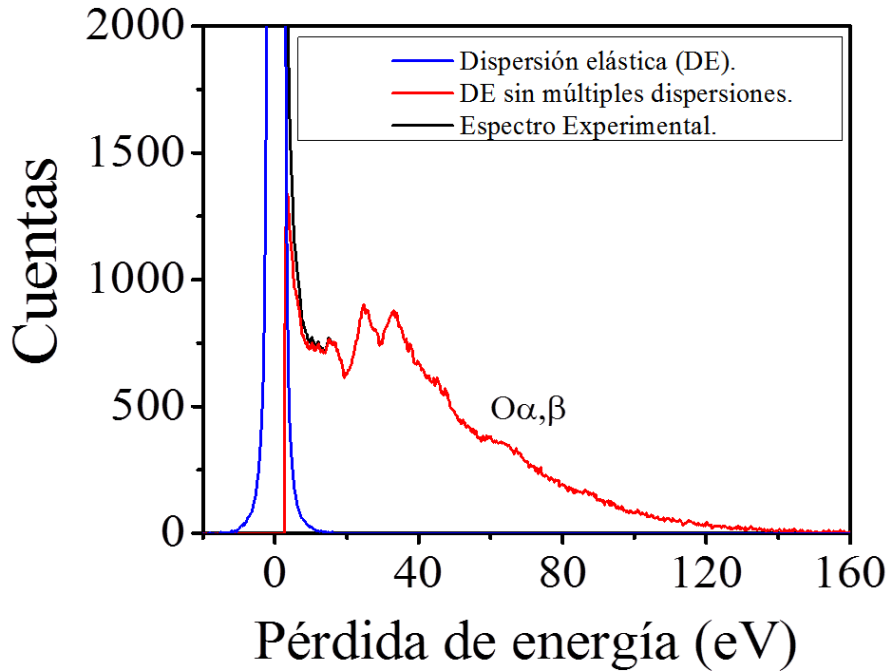


Figura 57. Espectro característico de las muestras de Au. Exhibiendo el plasmón característico del Au y la pérdida de energía de la capa cerrada $O_{\alpha,\beta}$.

Se tomaron en cuenta los siguientes parámetros experimentales: la energía del haz incidente $E_0 = 300 \text{ kv}$, el semiángulo de convergencia α , el semiángulo de recolección β así como el número atómico efectivo.

Los espectros EELS fueron adquiridos con C2 en su mínimo ángulo de convergencia. El ángulo de convergencia fue medido directamente en el patrón de difracción mostrado en la figura 58(a), usando la expresión (32). La longitud de onda relativista del haz de electrones a 300 kV es de (0.00197 nm). Se obtuvo que α :

$$\alpha = \frac{A_o \lambda}{Dd} = A_o \lambda$$

$$= (1.55 \text{ nm}^{-1})(0.00197 \text{ nm})$$

$$= 3.053 \text{ mrad} \approx 3 \text{ mrad}$$

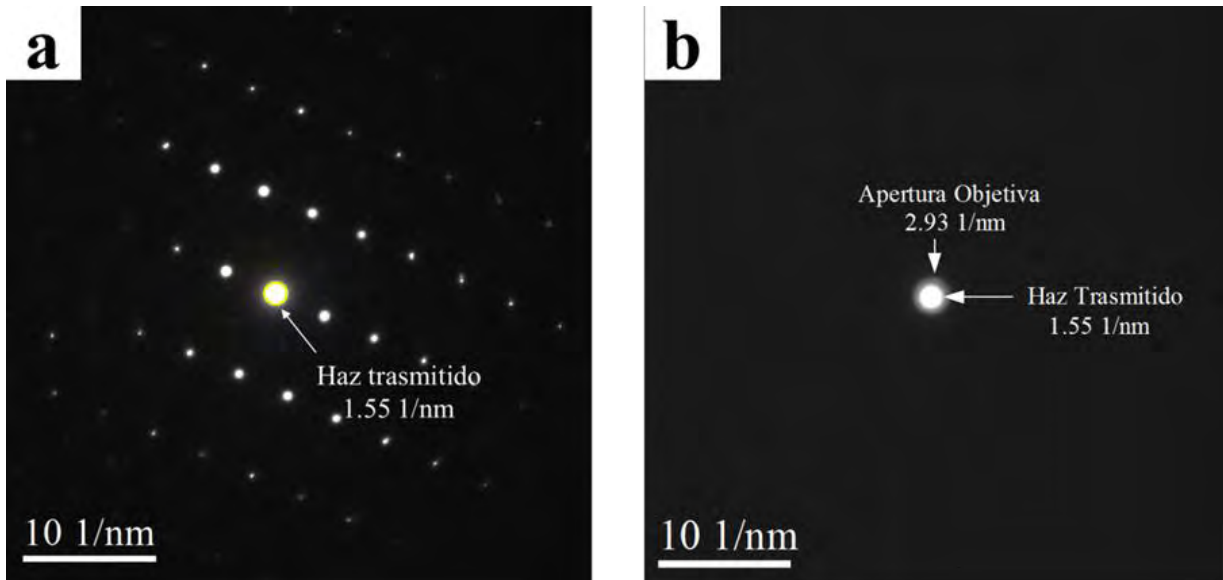


Figura 58. (a) Ángulo de convergencia del haz transmitido. (b) Ángulo de recolección limitado por el diámetro de la apertura objetiva STWIN =10 μm . Longitud de cámara 120 mm.

Para el cálculo del ángulo de recolección β en acoplamiento difracción, en lugar del diámetro del haz transmitido, se debe sustituir el diámetro de la apertura objetiva en (33), obteniendo:

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{A_o \lambda}{Dd} = A_o \lambda \\ &= (2.93 \text{ nm}^{-1})(0.00197 \text{ nm}) \\ &= 5.77 \text{ mrad} \approx 6 \text{ mrad} \end{aligned}$$

Dado que los espectros fueron adquiridos en rejillas de carbón continuo toda la muestra yace de forma uniforme en un recubrimiento de carbón, este elemento debe ser tomado en cuenta, al realizar el cálculo del espesor.

El número atómico efectivo se calculó usando la expresión (24):

$$Z_{eff} \approx \frac{\sum_i f_i Z_i^{1.3}}{\sum_i f_i Z_i^{0.3}}$$

En donde las fracciones atómicas se calcularon considerando una composición (1:1) Au-C.

$$f_i \approx \frac{\text{peso del elemento}}{\text{peso del compuesto}} = \frac{197 \text{ g/gmol}}{209 \text{ g/gmol}} = 0.9425$$

$$f_i \approx \frac{\text{peso del elemento}}{\text{peso del compuesto}} = \frac{12 \text{ g/gmol}}{209 \text{ g/gmol}} = 0.0574$$

$$Z_{eff} \approx \frac{(0.9425)(79)^{1.3} + (0.0574)(6)^{1.3}}{(0.9425)(79)^{0.3} + (0.0574)(6)^{0.3}} = 63.10$$

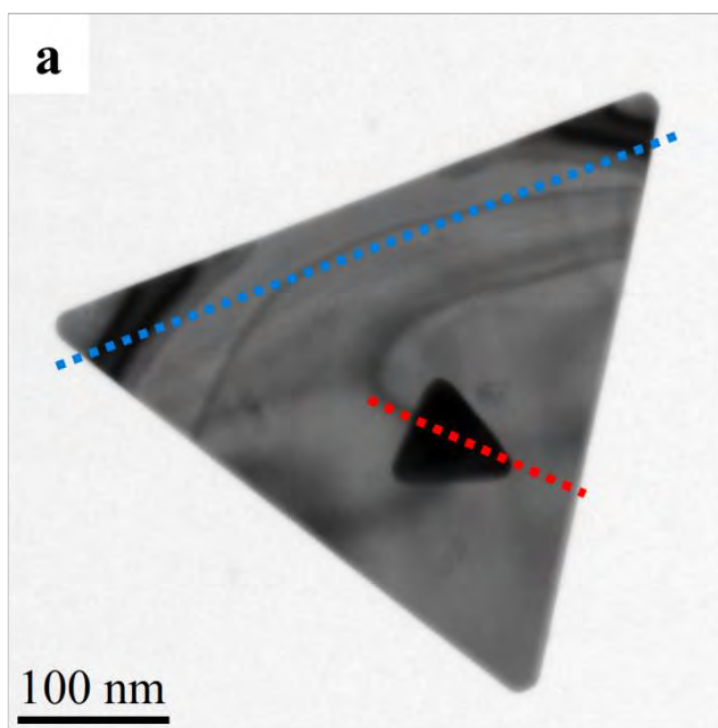


Figura 59. En la micrografía se observan dos nanopartículas de Au, el contraste de la partícula más pequeña indica un mayor espesor.

En la figura 59 se observan dos partículas, los espectros EELS fueron adquiridos en trazas de 30 puntos, tal como se indica en una línea roja y una azul. Los resultados obtenidos mediante el tratamiento de los espectros usando Digital Micrograph se muestran a continuación, en la figura 60.

El primer gráfico corresponde a la traza obtenida de la línea azul marcada en la figura 58. Esta partícula presenta un espesor uniforme a lo largo de todo el cristal y de ≈ 20 nm, el cual tiene forma acunada en los bordes, estos resultados son

consistentes con el contraste observado en la figura 54 (b) y con los modelos propuestos en la figura 55.

El segundo perfil, marcado en una línea roja, confirma la forma acuña del borde y es capaz de medir la variación de espesor entre las dos partículas con diferente contraste. Los resultados obtenidos dan pauta a referirnos a estas partículas como “Nanopirámides truncadas” (NPT).

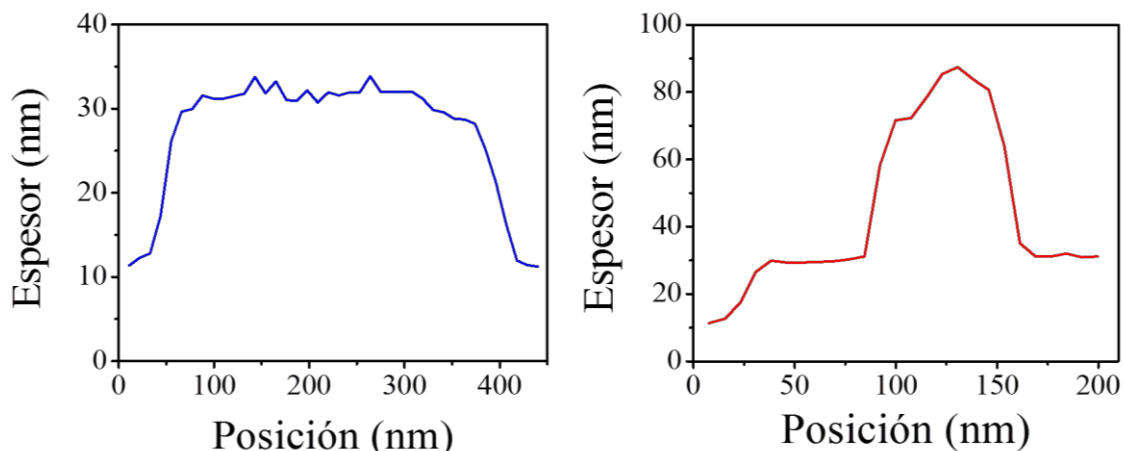


Figura 60. Cálculo del espesor del cristal, EELS es capaz de medir pequeñas variaciones de espesor en el borde y es sensible a sutiles variaciones del espesor.

Análisis Estructural

Imágenes BF con contraste de fase

En la figura 61(b) se muestra una NPT hexagonal, esta se encuentra orientada en el eje zonal [111] y exhibe el contraste característico por BC.

En la figura 61(a) se observa la imagen de HRTEM adquirida de la partícula 61 (b). En la figura 61(c) se observa la trasforma de Fourier de la imagen, esta muestra “Reflexiones Adicionales” al igual que los patrones SAED.

En la figura 61 (d) se observa la imagen 61(a) filtrada, obtenida mediante digital Micrograph. En la figura 61(e) se observa el detalle marcado en el rectángulo blanco de la figura 61(d).

Se puede observar claramente que existen dos distintos conjuntos de reflexiones contribuyendo a crear el contraste de la imagen.

Este contraste no puede ser atribuido a composición (se ha comprobado que la composición es oro homogénea), ni a espesor (el espesor es uniforme a lo largo del cristal). Por tal el contraste en esta imagen se atribuye directamente a la presencia de dos fases cristalinas distintas.

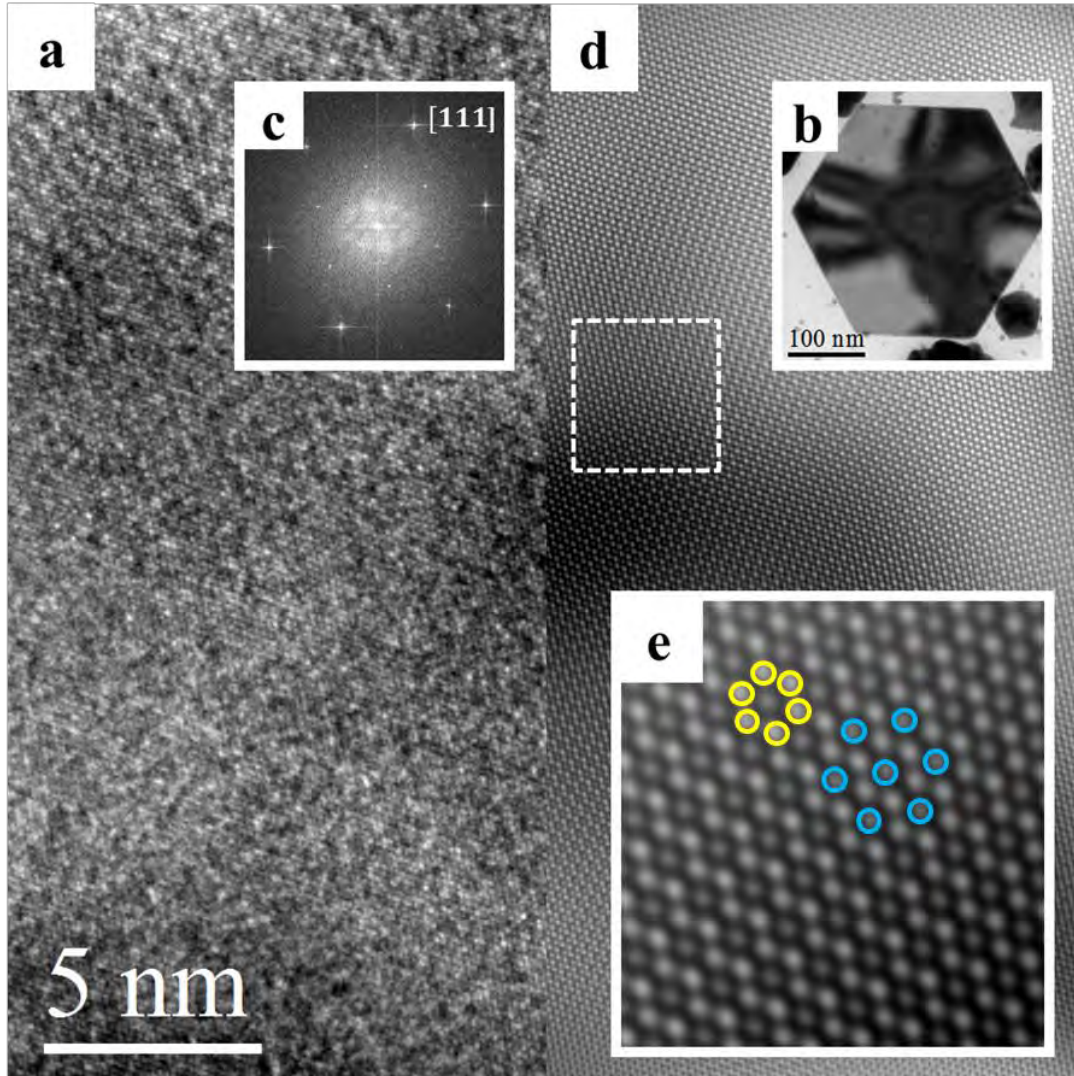


Figura 61. En (a) se observa una imagen de alta resolución, obtenida de la imagen (b), en (c) se observa la transformada de Fourier de la imagen (a). En (d) se observa la imagen filtrada de (a), el fondo de carbono fue sustraído para reducir el ruido en la imagen. En el detalle marcado con un recuadro blanco en (d) se observa en (e). El contraste apreciado en (e) brinda evidencia de la presencia de dos fases cristalinas.

En la figura 62, se observa la micrografía 61 (a), filtrada selectivamente. En la imagen se indexan las reflexiones responsables del contraste en la imagen.

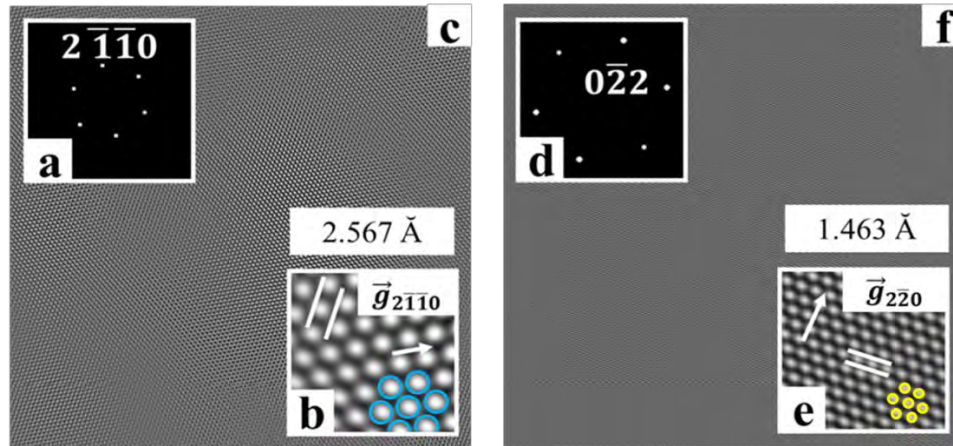


Figura 62. (a) Trasformada de Fourier filtrada que da origen a la imagen (c) se indexan las reflexiones de acuerdo a una estructura hexagonal. En (d) se muestra la trasformada de Fourier filtrada que da origen a la imagen (f)

El espaciado interplanar de los planos difractantes $2\bar{1}\bar{1}0$ es de 2.56 Å. La imagen (f) muestra la estructura típica de una estructura fcc, el espacio interplanar medido en la imagen corresponde a la distancia característica de los planos $\{220\}$. En experimentos posteriores se encontraron imágenes como las que se muestran a continuación en la figura 63.

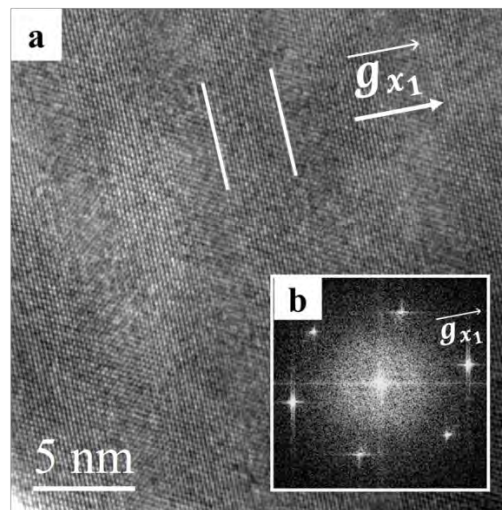


Figura 63. (a) Micrografía en alta resolución que muestra líneas de Moiré. (b) La trasformada de Fourier de la imagen (a). El patrón de líneas de Moiré es perpendicular a la reflexión g_{x1} .

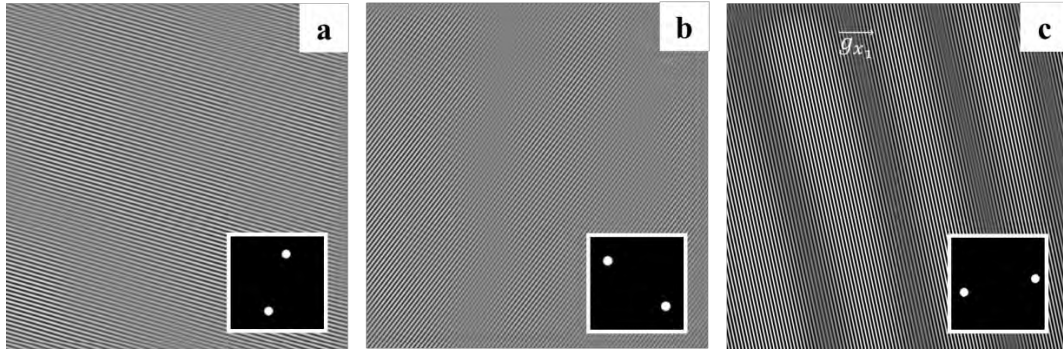


Figura 64. Se comprobó que los patrones de Moiré solo son visibles en dirección de la reflexión g_{x1} .

Se filtró la imagen 63(a) tomando solo las parejas de reflexiones que se encuentran en la misma dirección. Creando una nueva imagen para cada una de las tres parejas de reflexiones, las cuales se muestran en la figura 64. Se confirmó que el patrón de Moiré es solo visible en dirección g_{x1} . Este tipo de patrones se conoce como Moiré traslacional y puede verse como un subconjunto de líneas paralelas a las líneas de red. Los puntos que lograron visualizarse en la imagen tienen contraste uniforme como se muestra en la figura 65 (e). Sin embargo estos conjuntos de líneas encontrados, no corresponden a los planos característicos del Au.

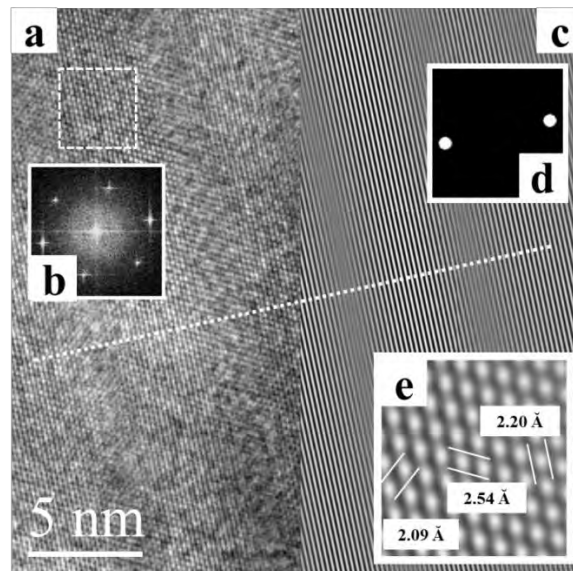


Figura 65. (a) Imagen de alta resolución que muestra líneas de red y patrones Moiré. La transformada de Fourier de la imagen se muestra en (b), en tanto que en (c) se muestra una imagen filtrada que solo considera la reflexión paralela a las líneas Moiré, haciendo el contraste más evidente. Las líneas de red mostradas en el detalle (e) no corresponden a los espaciados interplanares esperados para Au.

El perfil de intensidades mostrado en la figura 66, fue obtenido de la imagen 65(a) sin filtrar, a lo largo de la línea blanca mostrada en la figura 65. Las líneas paralelas al patrón tienen un espaciado interplanar de 2.20 Å (como se muestra en

la figura 64(e)) y el patrón de Moiré un periodo de 5.5 ± 0.4 nm (mostrado en la figura 65). Los dos conjuntos de líneas que crean el Moiré son colineales, sin embargo no es posible diferenciar las dos reflexiones en la Transformada Rápida de Fourier.

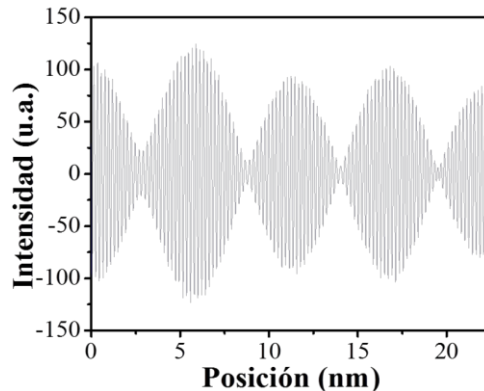


Figura 66. Perfil de intensidad que muestra la periodicidad los patrones de Moiré.

Para finalizar el análisis de alta resolución se tomaron series de imágenes variando el “desenfoco”. Lo cual permite variar el plano focal, lo que significa que podemos obtener imágenes a distintos espesores. Esta serie se muestra en la figura 67.

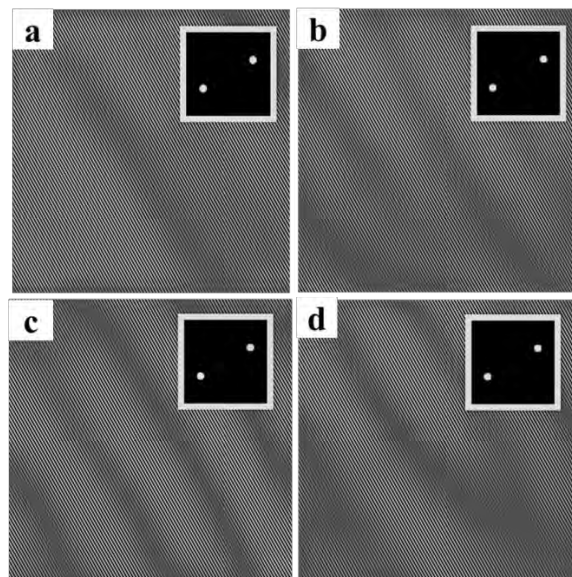


Figura 67. Serie de imágenes de HRTEM, esta serie se obtuvo variando las condiciones de desenfoco.

Para mejorar el contraste de las imágenes se filtraron únicamente las reflexiones paralelas al contraste por patrones de Moiré. En la figura 67(a) el patrón es casi inidentificable, el contraste aumenta ligeramente en 67(b), maximizándose en 67(c), a partir de esta imagen el contraste comienza a disminuir, como se aprecia en 67(d). Esta información brinda evidencia de que el defecto se encuentra en la parte central del cristal.

Patrones de difracción

Para complementar el análisis de estructura se adquirieron patrones PED, los cuales gracias a que tienen un comportamiento cinemático pueden emplearse para el refinamiento estructural.

Producto de los experimentos de orientación de las partículas, fue posible obtener siete ejes zonales distintos.

Seis de estos fueron indexados correctamente de acuerdo a la fase cúbica característica del oro. En la figura 68, 69 y 70 se muestran los patrones de difracción indexados.

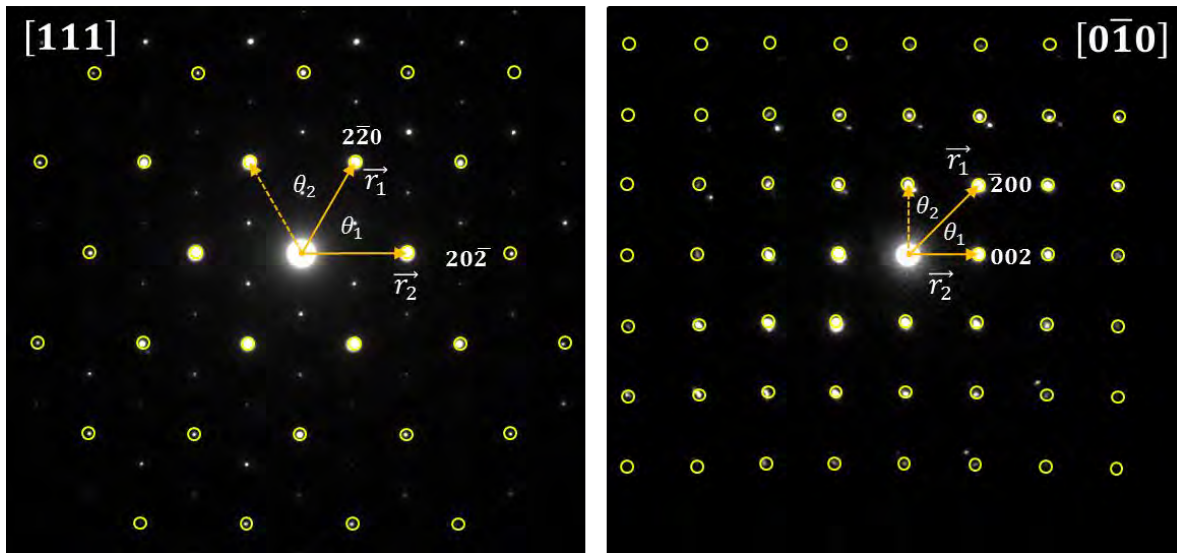


Figura 68 . Patrones de difracción en precesión en las direcciones $[111]$ y $[0\bar{1}0]$. Los puntos amarillos indican las posiciones permitidas para un cristal cúbico.

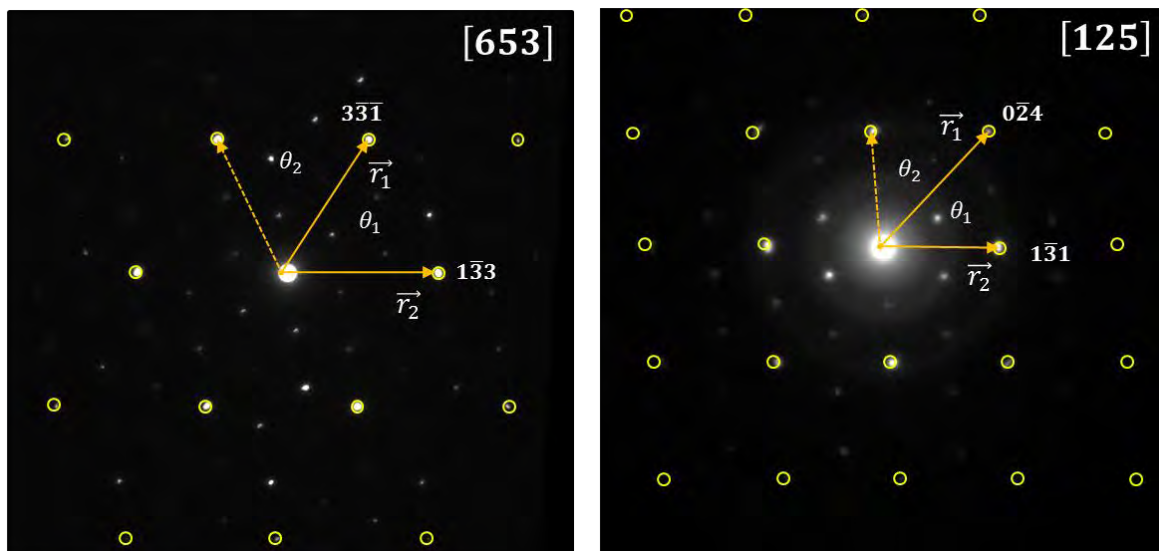


Figura 69. Patrones de difracción en precesión en las direcciones $[653]$ y $[125]$. Los puntos amarillos indican las posiciones permitidas para un cristal cúbico.

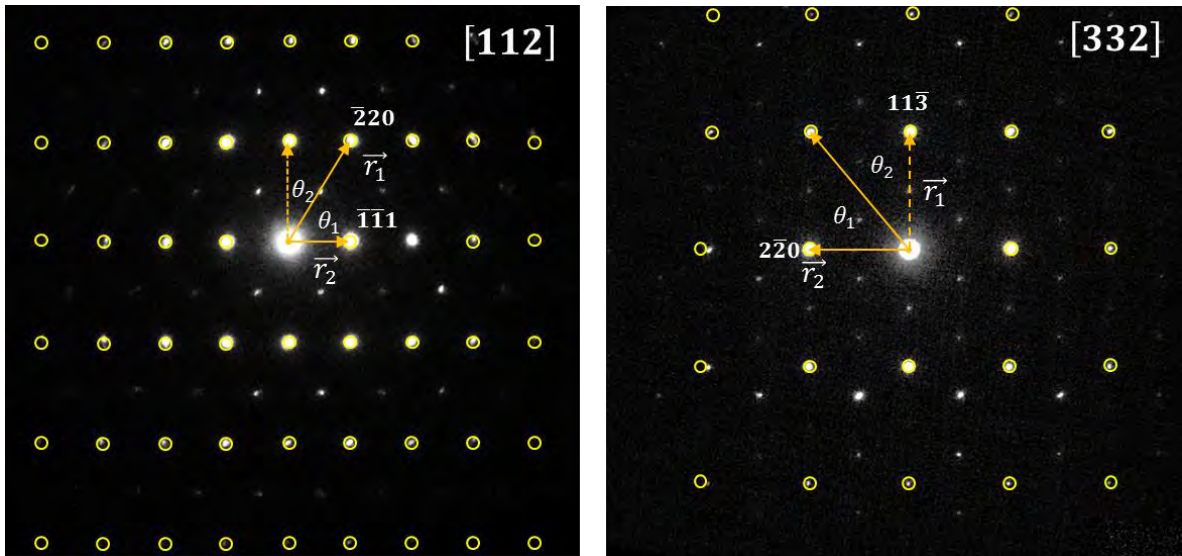


Figura 70. Patrones de difracción en precesión en las direcciones [112] y [332]. Los puntos amarillos indican las posiciones permitidas para un cristal cúbico.

Las reflexiones permitidas para un cristal cúbico fueron marcadas con puntos amarillos, como puede apreciarse en los seis patrones existen puntos adicionales, que no pueden ser atribuidos a difracción dinámica, si no que corresponden a una segunda fase, que puede apreciarse en diversas orientaciones del cristal.

En la imagen se muestran patrones que son representativos de los experimentos realizados a distintas partículas triangulares y hexagonales. Se observó las fases cristalinas siempre mantienen la misma relación de orientación, ya que los puntos (tanto cúbicos como los “adicionales”) aparecen siempre en la misma posición.

Tabla 5. Relaciones vectoriales, ángulos interplanares y ejes zonales obtenidos, de acuerdo a un cristal fcc.

Índices fcc	\vec{r}_1/\vec{r}_2 Ideal	\vec{r}_1/\vec{r}_2 Experimental	θ_1, θ_2 Ideales	θ_1, θ_2 Experimentales
111	1	1	60°, 60°	60°, 60°
010	1	1	90°, 90°	90°, 90°
635	1	1	61°, 59°	61°, 59°
332	1.17	1.17	49.54°, 40.46°	50, 40
211	1.63	1.63	58.52°, 31.48	58°, 32°
521	1.34	1.34	47.61°, 47.61°	47.5°, 47.5°

Indexación hexagonal PED.

Las distancias interplanares que corresponden a los puntos hexagonales claramente corresponden a una estructura con parámetros de red más grandes y distancias interplanares mucho más separadas. Además de que presentan menor intensidad, la cual no varía considerablemente al usar precesión. La variación de intensidad entre ambas bases es indicativo de que una fase (cúbica) se encuentra en proporción mucho mayor que la otra (hexagonal). Los patrones mostrados con anterioridad muestran las mismas características.

Sin embargo durante los experimentos de orientación se logró adquirir un patrón de difracción que parece corresponder a una única fase. Éste patrón es incluso más singular. El patrón logró indexarse como propio de un sistema cristalino hexagonal de acuerdo a su simetría y a las relaciones vectoriales medidas en el patrón. En este se identificó una distancia interplanar de $d = 2.55 \text{ \AA}$, este parámetro no corresponde de ninguna forma al cristal fcc de Au cuyo parámetro de red más separado es el $d_{111} = 2.355 \text{ \AA}$. Este patrón se muestra en la figura 71.

Los puntos rojos indican las posiciones permitidas para una estructura hexagonal en la dirección $[111]$

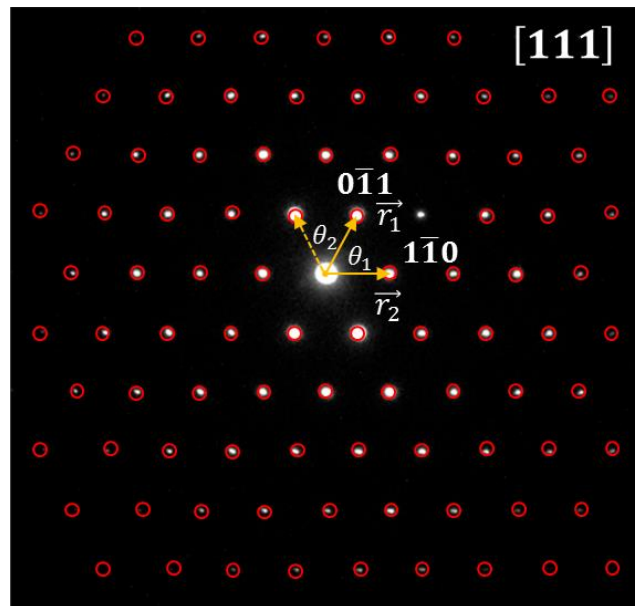


Figura 71. Patrón de difracción indexado en la dirección $[111]$ de un cristal hexagonal.

Algunos de estos patrones pudieron indexarse como una mezcla de dos fases, una cúbica y otra hexagonal. Dado que la fase cúbica del Au, se encuentra bien caracterizada, la única fase de interés es la fase hexagonal. Por tal motivo se consideraron únicamente aquellas reflexiones que pueden ser indexadas por una fase hexagonal. Las direcciones del eje zonal se asignaron considerando, la forma

del eje zonal, las relaciones entre vectores en espacio recíproco y los ángulos formados entre estos vectores. Estos criterios se resumen en la tabla 6.

Tabla 6. Relaciones vectoriales, ángulos interplanares y ejes zonales obtenidos para un cristal hcp.

Índices hcp	\vec{r}_1/\vec{r}_2 Ideal	\vec{r}_1/\vec{r}_2 Experimental	θ_1, θ_2 Ideales	θ_1, θ_2 Experimentales
001	1	1	60°, 60°	60°, 60°
12 $\bar{1}$	1	1	80°, 100°	77°, 103°
111	1.15	1.05	116.25°, 63.75°	118°, 62°

Los patrones de difracción que fueron correctamente indexados de acuerdo a una fase hexagonal se muestran en la figura 72.

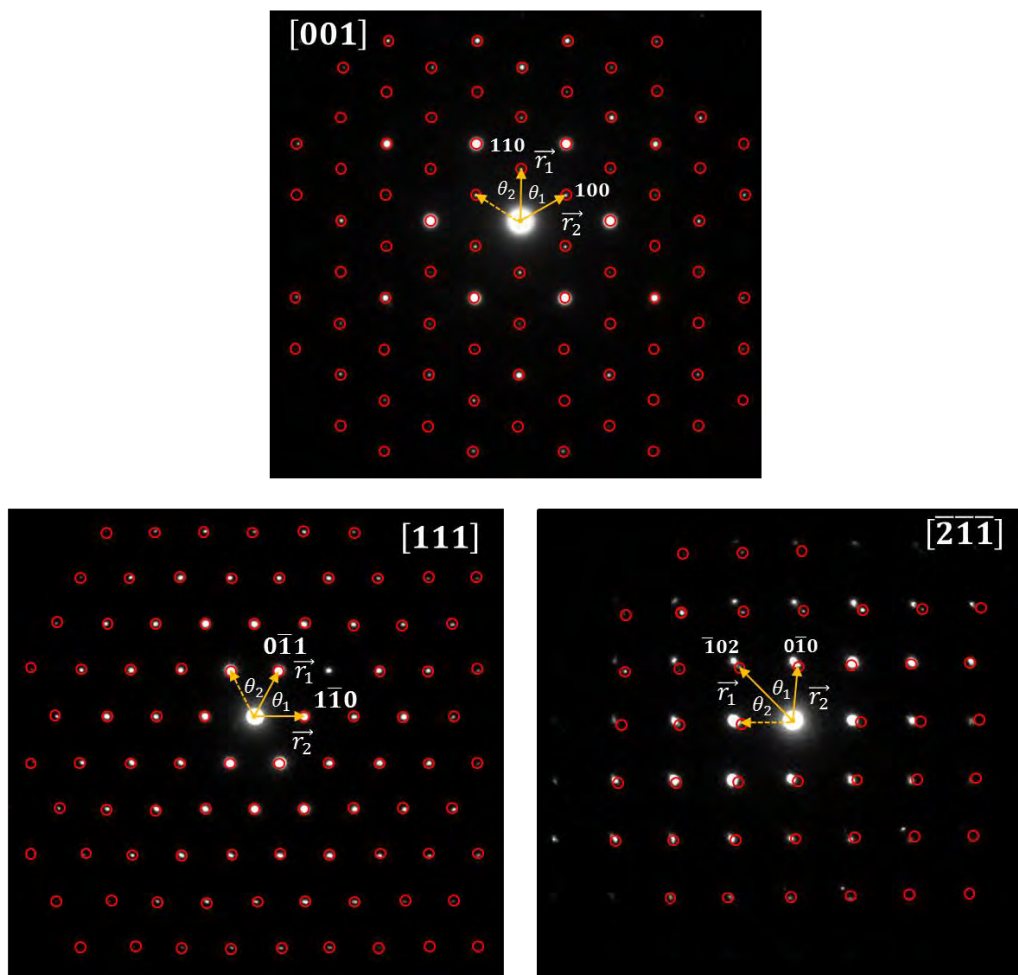


Figura 72. Las reflexiones adicionales en los patrones fueron exitosamente relacionadas con una fase cristalina hexagonal.

Determinación del sistema cristalino PED

Las simetrías presentes en los patrones de difracción encontrados, corresponden a una estructura hexagonal y son consistentes con el modelo de falla de apilamiento. Por tal el sistema cristalino más probable es el hexagonal.

Para determinar el grupo espacial se analizó el patrón $[111]_{\text{hcp}}$. Este se comparó con patrones de monocristal simulados en condiciones cinemáticas. Los resultados de estas comparaciones se muestran en la tabla 7.

Tabla 7 . Discriminación de los grupos espaciales hexagonales, por observación de ausencias sistemáticas en la dirección $[111]$.

N° de "Grupo Espacial"	Ausencias sistemáticas en la dirección $[111]$
168	No
169	Si
170	Si
171	Si
172	Si
173	Si
174	Si
175	Si
176	Si
177	Si
178	Si
179	Si
180	Si
181	Si
182	Si
183	No
184	Si
185	Si
186	Si
187	Si
188	Si
189	Si
190	Si
191	Si
192	Si
193	Si
194	Si
168	Si
169	Si
170	Si
171	Si
172	Si
173	Si
174	Si

La mayoría de los grupos espaciales hexagonales exhiben en sus patrones cinemáticos ausencias sistemáticas, sin embargo el patrón experimental adquirido en condiciones cinemáticas no las presenta. Por tal motivo se determinó que los únicos grupos espaciales capaces de reproducir el patrón experimental $[111]_{\text{hcp}}$ son el $n^\circ=168$ (P6) y el $n^\circ=183$ (P6mm).

Cuantificación de los PED: Tratamiento preliminar de la imagen.

Puesto que los patrones obtenidos en PED pueden ser usados para posterior análisis estructural es necesario ajustar la imagen para mostrar un balance adecuado en el brillo contraste y gamma. Procurando minimizar el brillo del haz transmitido y maximizando el número de reflexiones observadas. Todas las imágenes deben almacenarse en formato *.jpg (sin este formato CRISP no podrá identificar las reflexiones) y es muy importante no modificar la proporción de las imágenes (ancho y largo), ya que sutiles cambios en esta proporción introducirían errores al calcular los parámetros de red.

A continuación en la figura 73, se muestran estas correcciones en un patrón indexado en la dirección 111 en índices hexagonales.

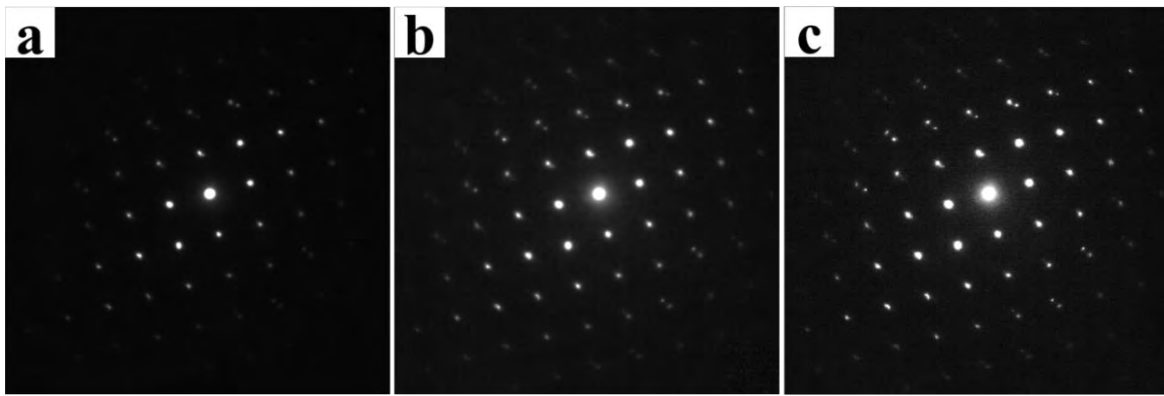


Figura 73. (a) Corrección de brillo, (b) Corrección del contraste y (c) corrección del gamma.

Corrección de la respuesta de la cámara CCD

Para cuantificar intensidades es indispensable que la respuesta de la cámara CCD sea lineal. Esta respuesta se calibró con la imagen de calibración mostrada en la figura 42. En la imagen 74 se puede observar la respuesta de la cámara CCD sin corregir (marcada en cruces verdes) y la respuesta lineal corregida manualmente (puntos rojos).

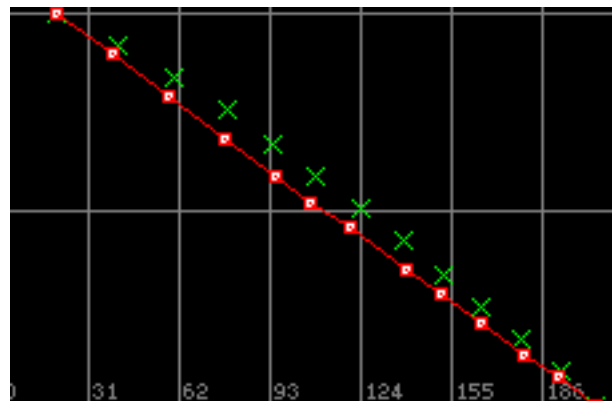


Imagen 74. Respuesta lineal de la cámara CCD (ajustada manualmente).

Los patrones adquiridos a 120mm de longitud de cámara fueron calibrados a:

$$d * R_x = 134.54 \pm 1.24 (\text{\AA} * \text{pix})$$

$$d * R_x = 134.54 \pm 1.24 (\text{\AA} * \text{pix})$$

Estimación de las intensidades PED

Los patrones $[001]_{hcp}$, $[\bar{2}\bar{1}\bar{1}]_{hcp}$, $[111]_{hcp}$ se trataron cuantitativamente usando el software CRISP ELD. Desafortunadamente no fue posible separar las contribuciones de ambas fases por tal la mayoría de puntos de interés no pudieron ser analizados.

CRISP ELD marca las reflexiones e círculos de colores en dependencia de su calidad. El significado de los colores se muestra en la tabla 8.

Tabla 8 . Código de colores para evaluar la calidad de las reflexiones por ELD.

Color	Significado
Amarillo	Buena intensidad y posición.
Morado	Buena intensidad pero posición desplazada.
Azul	Reflexión demasiado débil para ser estimada.
Roja	Imposible realizar ajuste.

Para el caso del patrón $[001]$, las reflexiones de interés que se encontraban cercanas al centro no pudieron ser estimadas, como puede notarse en la figura 75, la mayoría de las reflexiones fueron consideradas como de mala calidad (marcadas en azul, morado y rojo). Y las reflexiones correctamente calculadas contienen contribuciones de las dos fases que no pudieron ser separadas.

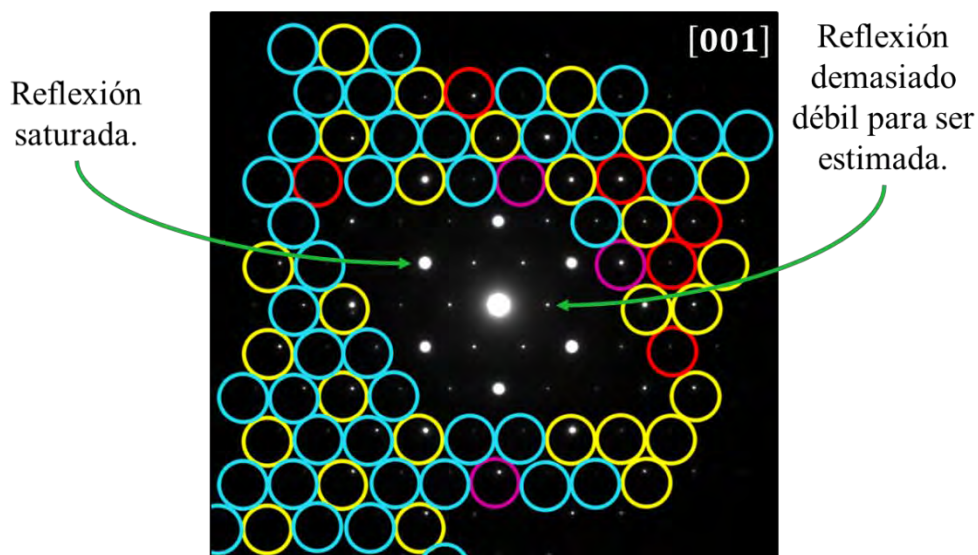


Figura 75. Estimación de la intensidad medida en el patrón $[001]$.

Para el caso del patrón $[\bar{2}\bar{1}\bar{1}]$ mostrado en la figura 73, CRISP no es capaz de diferenciar la contribución de las dos fases, esto se observa en el detalle marcado en 76(b). Las reflexiones se encuentran en distinta posición, sin embargo su posición es tan cercana que el programa calcula la intensidad como solo un punto.

Dado que no se determina de forma correcta ni la intensidad, ni la posición en las reflexiones, los datos de intensidad obtenidos por CRISP ELD no poseen la calidad suficiente para su análisis posterior.

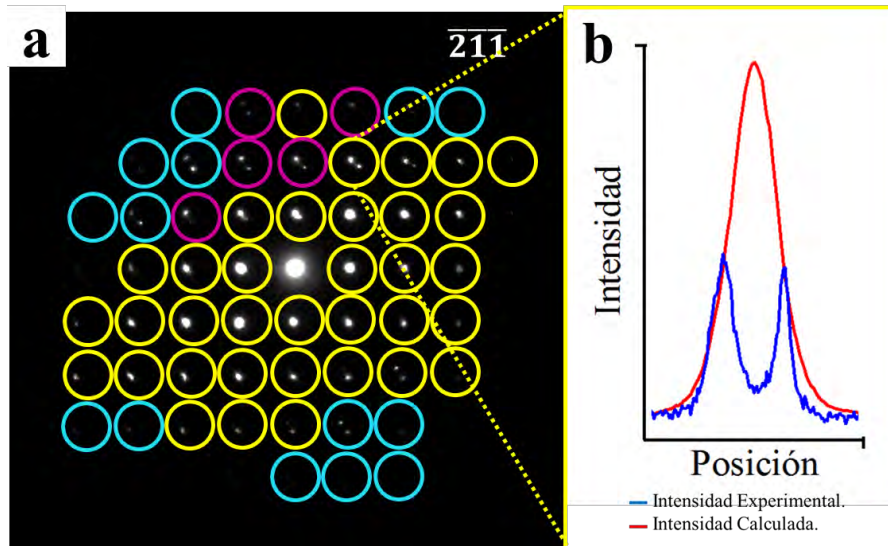


Figura 76. Estimación de la intensidad en el patrón $[211]$.

El caso del patrón de difracción $[111]$ fue muy distinto, como se puede apreciar en la figura 77, en esta se puede observar que prácticamente, todas las reflexiones observadas en el patrón fueron estimadas.

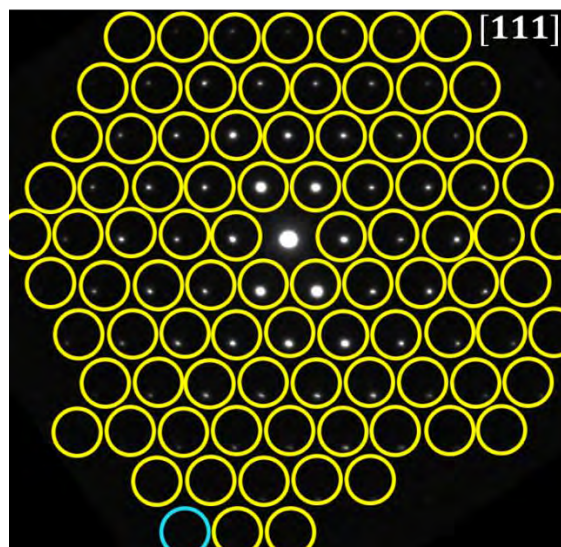


Figura 77. . Estimación de la intensidad en el patrón $[111]$.

Los datos de intensidad obtenidos en el patrón [111] fueron muy útiles para discernir el grupo espacial mediante el software Triple.

Se evaluaron los dos grupos espaciales propuestos. Los resultados se muestran en la tabla 9.

Tabla 9 . Residuo de simetrización para los grupos espaciales (P6) y (P6mm).

Grupo Espacial	Residuo de Simetrización (%)
P6	10.60
P6mm	10.80

Los resultados indican que el grupo espacial más probable es el P6 con un residuo de simetrización de 10.60%.

Tomografía usando PED.

De forma adicional a los patrones obtenidos en ejes zonales. Se adquirieron 41 patrones de difracción de la muestra sin orientarlas en eje zonal. La serie de patrones de difracción se muestra en la figura 78 y se adquirieron variando 1° la inclinación de uno con respecto al otro.

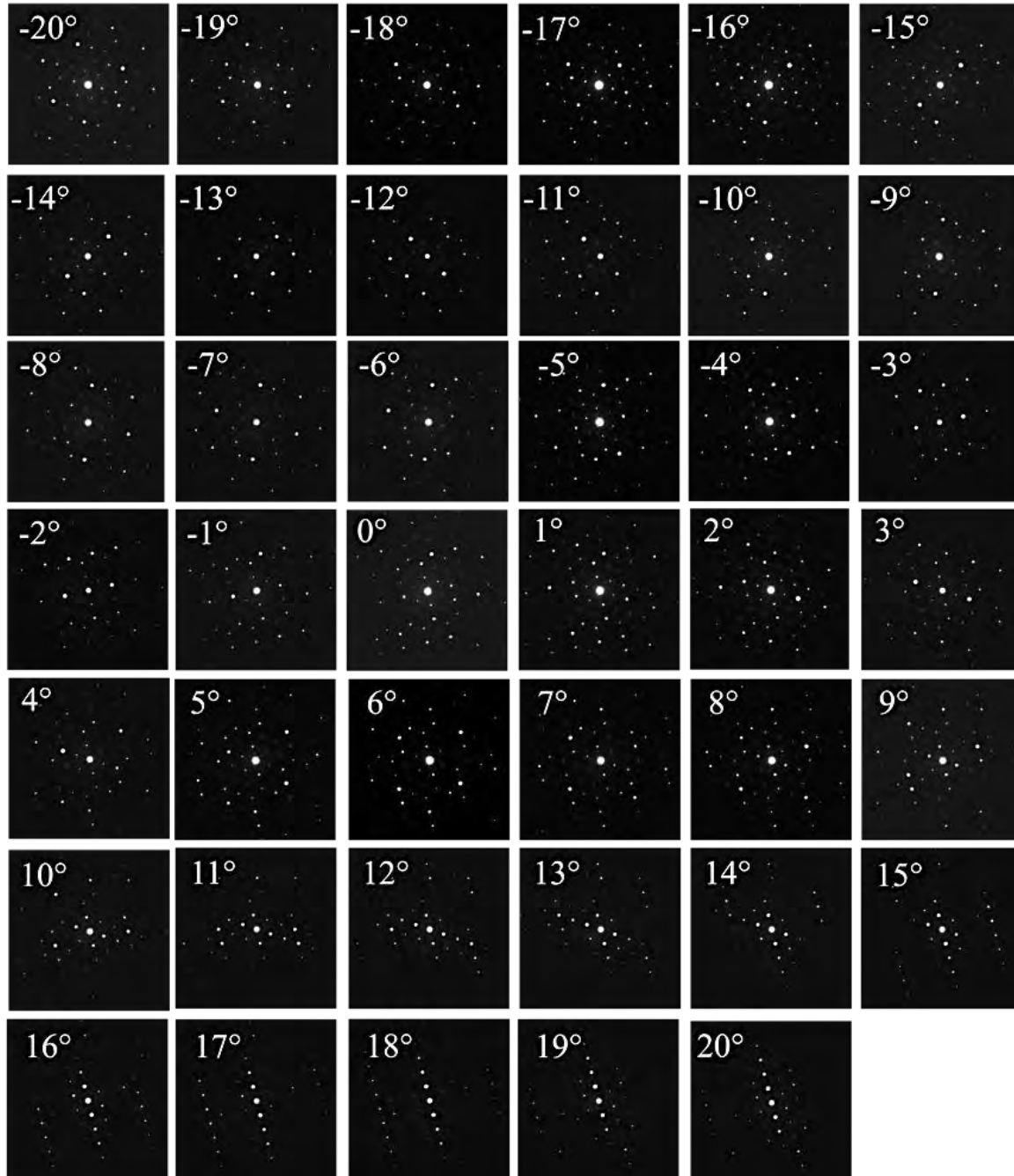


Figura 78. Serie de patrones de difracción adquiridos de -20° a 20° de inclinación.

La serie de patrones de difracción mostrada en la figura 75 permitió reconstruir parte del espacio recíproco usando el software ADT 3D.

En las figuras 79 y 80 se aprecian proyecciones del espacio real reconstruido usando ADT 3D. En la figura 76 se observa la proyección ab.

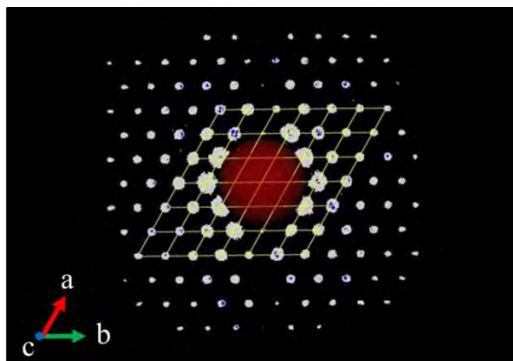


Figura 79.Proyección del espacio real reconstruido que muestra los vectores de red ab.

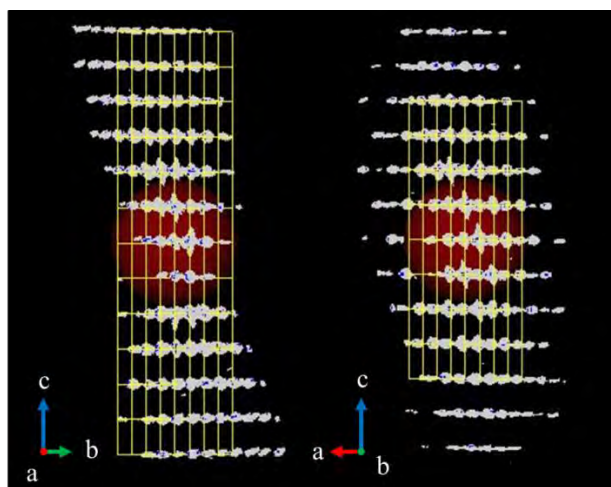


Figura 80. (a)Proyección del espacio real reconstruido que muestra los vectores de red cb. (b) Proyección del espacio real reconstruido que muestra los vectores de red ca.

Los parámetros de red fueron exitosamente determinados usando ADT 3D. Los resultados se muestran en la tabla 10.

Tabla 10. Parámetros de red calculados con ADT 3D.

Parámetro de red	Å
a	3.08 Å
b	3.10 Å
c	7.67 Å
α	90.16°
β	90.43°
γ	120.07°

1.11 Conclusiones

Se sintetizaron partículas de Au, con dispersión de tamaño y forma y con el uso de surfactantes. La síntesis en su mayoría presenta, nanoprismas triangulares y hexagonales de entre 200-800 nm. Las partículas muestran buena cristalinidad, característica evidente en BF y DF, dado que se presentan contornos de doblado.

La temperatura usada en la reacción puede ser la responsable de que las partículas después de ser sintetizadas presenten estrés (pueden verse contornos de doblado que no se alcanzan a definir y bordes redondeados), con el paso del tiempo, los cristales se relajan y los contornos de doblado se definen.

Los cristales tienen composición uniforme, libre de contaminación.

Ambas morfologías hexagonales y triangulares exhiben características similares, en cuanto a composición y estructura.

La forma de borde nos permite concluir que la forma más correcta de referirse a estas partículas es como “nanopirámides truncadas” y no como nanoprismas o nanodiscos.

Los cristales se midieron mediante EELS, los resultados revelan un perfil acuñado en el borde (consistente con las imágenes en campo oscuro) y un espesor constante en el cristal, de aproximadamente 20 nm.

En experimentos de inclinación las nanopirámides, exhiben los ejes zonales [111], [112], [332], [125], [653], en estas orientaciones se observan contornos de doblado bien definidos en BF. Los índices se asignaron de acuerdo a un cristal cúbico fcc.

En estas mismas orientaciones, pero difracción PED, se observan reflexiones “adicionales” de débil intensidad. Las cuales no se originan por efectos dinámicos, si no se deben a defectos reales en el interior de la estructura del cristal.

En ciertas condiciones de orientación el cristal en lugar de exhibir contornos de doblado, muestra contraste uniforme, en esta condición los planos difractantes corresponden a una fase puramente hexagonal, con una distancia interplanar de $d = 2.55 \text{ \AA}$.

Las imágenes de 53(a), 56(a), 61(e) sugieren que el defecto es uniforme en todo el cristal.

El contraste encontrado en las imágenes de HRTEM, se atribuyó a Moirés, los espaciados interplanares encontrados en las imágenes revelan que las reflexiones que contribuyen a la formación de la imagen pertenecen a dos redes cristalinas distintas. Se encontró una distancia interplanar de 2.09 \AA , la cual puede corresponder a los planos {200} del Au cúbico, con un espaciado interplanar de $d_{200} = 2.03 \text{ \AA}$. En estas imágenes se encontraron también espaciados interplanares de 2.20 \AA y 2.54 \AA , estos no corresponden a una estructura cúbica de Au.

Los Moirés son paralelos a las líneas de red con $d = 2.20 \text{ \AA}$. Lo que da evidencia de que se trata de un Moiré traslacional, sin embargo en la transformada rápida de Fourier, no es posible identificar las dos reflexiones que causan este contraste. La frecuencia del patrón de Moiré es muy grande ($5.5 \pm 0.4 \text{ nm}$), en comparación con las distancias interplanares (medidas en el orden de Angstroms), esto es indicativo de que las reflexiones que generan el Moiré, difieren muy poco,

se concluye que son tan cercanas que no pueden identificarse como puntos separados en la transformada de Fourier.

Los experimentos realizados a distintas distancias focales en HRTEM, indican que el defecto cristalino se encuentra en la parte media del cristal.

En ningún DP se observó simetría adicional (2 o m) por tal la presencia de puntos adicionales no puede ser atribuida a maclas.

Los patrones $[111]_{fcc}$ y $[332]_{fcc}$ pueden indexarse como propios de la dirección $[001]_{hcp}$, de forma similar las reflexiones adicionales encontradas en el DP $[0\bar{1}0]_{fcc}$ son consistentes con la dirección $[\bar{2}\bar{1}\bar{1}]_{hcp}$.

Se encontró un DP que no mostró reflexiones débiles o adicionales, por lo cual se concluyó que en esta orientación en particular, se observa solo una de las fases. Éste DP se indexó como $[111]_{hcp}$, ya que muestra las simetrías propias de un patrón hexagonal visto desde esta dirección. Este descubrimiento fue muy afortunado, ya que se logró el grupo espacial por observación de ausencias sistemáticas.

Dado que estas ausencias no se observan en el patrón se concluyó que la estructura creada en el interior de los cristales puede corresponder solo a los grupos espaciales P6 y P6mm.

El DP $[111]_{hcp}$ se cuantificó usando el software ELD, el cual demostró ser una excelente herramienta para el análisis de muestras monocristalinas (no así mezclas de fases).

Los patrones de difracción que presentan dos fases mezcladas no pudieron ser cuantificados de forma concluyente usando el software ELD, ya que en algunos casos no fue posible determinar de forma correcta, la posición de las reflexiones y en otros las intensidades de interés no pudieron ser medidas.

Las 97 reflexiones cuantificadas por ELD se redujeron por simetría tomando en cuenta los grupos espaciales propuestos, con lo que se concluyó que el mejor candidato es el grupo espacial P6 con un residuo de simetrización del 10.60%.

Por reconstrucción del espacio recíproco de -20° a 20° se determinó una celda hexagonal con los siguientes parámetros de red: $a=3.08 \text{ \AA}$, $b=3.10 \text{ \AA}$, $c=7.67 \text{ \AA}$ y $\alpha=90.16^\circ$, $\beta=90.43^\circ$, $\gamma=120.07^\circ$.

1.12 Referencias

- [1] Zou, X., Hovmöller S., Oleynikov P. (2011). "Electron crystallography". United States of America. Oxford University Press Inc.
- [2] Millstone J. E., Hurst S. J, Me´traux G. S, J. I. Cutler y Mirkin C.A. (2009). "Colloidal Gold and Silver Triangular Nanoprisms". *Small*, No. 6, 646–664
- [3] Callister W.D. (2007). *Materials Science and Engineering*. United States of America. John Wiley & Sons, Inc.
- [4] Williams D. B., Carter C. B. (2009). "Trasmision ElectronMicroscopy". United States of America. Springer.
- [5] Tecnai on-line help manual. Tecnai F30.
- [6] Morniroli J. P. (2011). "Precession Electron Diffraction (PED)". Institute of Materials Science, University of Silesia, Katowice.
- [7] Lead J. R. y Wilkinson K. J. (2006). "Aquatic Colloids and Nanoparticles: Current Knowledge and Future Trends". *Environ. Chem.*, 3, 159.
- [8] Hough R. M, Noble R. R. P. y Reich M. (2011). "Natural Gold Nanoparticles" *Ore Geol. Rev.* 42 55.
- [9] http://www.wiley-vch.de/books/sample/3527331972_c01.pdf
- [10] Love J. C., Estroff L. A., Kriebel J. K., Nuzzo R. G. y Whitesides G. M.,(2005) "Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology". *Chem. Rev.* 2005, 105, 1103.
- [11] Magnussen O. M. (2002) "Ordered Anion Adlayers on Metal Electrode Surfaces". *Chem. Rev.* 2002, 102, 679.
- [12] Kelly K. L., Coronado E., Zhao L. L y Schatz G. C. (2003). "The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment". *J. Phys. Chem. B*, 107, 668.
- [13] Luo Y. L., Mater. (2007) "One-pot synthesis of triangular gold nanoplates allowing broad and fine tuning of edge length" *Lett.*, 61, 1346.
- [14] Shuford K.L., Ratner M.A. y Schatz G.C. (2005). "Multipolar excitation in triangular nanoprism". *Chem.Phys.* 123, 114713.
- [15] Wu X., P. L. Redmond, H. Liu, Y. Chen, M. Steigerwald, L. Brus, J. Am.(2008) "Photovoltage mechanism for room light conversion of citrate stabilized silver nanocrystal seeds to large nanoprisms". *Chem. Soc.*, 130, 9500.
- [16] Wiley B., Sun Y., Chen J., Cang H., Li Z.-Y., Li X., Xia Y., "Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Palladium" *MRS Bull.* 2005, 30, 356
- [17] Sau T. K., Murphy C. J., Am J. (2004) "Room temperature, high-yield synthesis of multiple shapes of gold nanoparticles in aqueous solution". *Chem. Soc.*, 126, 8648.
- [18] Me´traux G. S., Mirkin C. A. (2005) "Plasmon-mediated Synthesis of Silver Triangular Bipyramids". *Adv. Mater.*, 17, 412.
- [19] Xue C., Mirkin C. A.(2007) "pH-switchable silver nanoprism growth pathways". *Chem. Int. Ed.*, 46, 2036.
- [20] Jin R., Cao Y. C., Hao E., Me´traux G. S., Schatz G. C., Mirkin C. A. (2003) "Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation". *Nature*, 425, 487.
- [21] Ah C. S., Yun Y. J., Park H. J., Kim W.-J., Ha D. H., Yun W. S. (2005) "Coupling of single quantum emitters to plasmons propagating on mechanically etched wires". *Chem. Mater.*, 17, 5558.

- [22] Germain V., Li J., Inger D., Wang Z. L., y Pileni M. P., (2003). "Stacking Faults in Formation of Silver Nanodisks" *J. Phys. Chem. B*, Vol. 107, No. 34.
- [23] Liu M., Guyot-Sionnest P., (2005). "Mechanism of silver (I)-assisted growth of gold nanorods and bipyramids". *J. Phys. Chem. B*, 109, 22192.
- [24] Egerton R.F. (1996). "Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope". Edmonton, AB, Canada, Springer.
- [25] Pastoriza-Santos I., Sánchez-Iglesias A., Rodríguez-González B. y Liz-Marzán L. M. (2009). "Aerobic Synthesis of Cu Nanoplates with Intense Plasmon Resonances". *Small*, 5, No. 4, 440–443.
- [26] Zhou S., Wen M., Wang N., Wu Q., Wua Q. y Chengc J L. (2012). "Highly active NiCo alloy hexagonal nanoplates with crystal plane selective dehydrogenation and visible-light photocatalysis". *Mater. Chem.*, 22, 16858
- [27] Wang H., Gao J., Guo T., Wang R., Guo L., Liuc Y. y Li J. (2012). "Facile synthesis of AgBr nanoplates with exposed {111} facets and enhanced photocatalytic properties". *Chem. Commun*, 48, 275-277.
- [28] Mehta R. J., Zhang Y., Karthik C., Siege R. W., Borca-Tasciuc T. y Ramanath G. (2012). "A new class of doped nano bulk high-figure-of merit thermos electrics by scalable bottom-up assembly". *Nature Materials*, 11, 233-240.
- [29] Xu L., Zhan J., Hu J., Bando Y., Yuan X., Sekiguchi T., Mitome M. y Golberg D. (2007). "High-Yield Synthesis of Rhombohedral Boron Nitride Triangular Nanoplates". *Adv. Mater.* 19, 2141–2144.
- [30] Zhang Q., Yang Y., Li J., Iurilli R., Xie S., y Qin D. (2013). "Citrate-Free Synthesis of Silver Nanoplates and the Mechanistic Study". *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 6333–6345.
- [31] Ma M., Zhang Y., Guo Z. y Gu N. (2013) "Facile synthesis of ultrathin magnetic iron oxide nanoplates by Schikorr reaction". *Nanoscale Research Letters*, 8:16.
- [32] Kong D., Koski K. J., Cha J. J, Hong S. S., y Y. Cui. (2013). "Ambipolar Field Effect in Sb-Doped Bi₂Se₃ Nanoplates by Solvothermal Synthesis". *Nano Lett.* XXX, A–E
- [33] Li M., Xu L., Sun C., Ju Z. y Qian Y. J. (2009). "Thermal-induced shape evolution from uniform triangular to hexagonal r-BN nanoplatos". *Mater. Chem.* 19, 8086–8091.
- [34] Yang X., Dong X., Wang J., Liu G. (2009). "Glycine-assisted hydrothermal synthesis of single-crystalline LaF₃:Eu₃ hexagonal nanoplates". *Journal of alloys and compounds*, 487, 1-2, 298-303.
- [35] Wang C., Kan C., Zhu J., Zeng X. , Wang X., Li H., y Shi D. (2010). "Synthesis of High-Yield Gold Nanoplates: Fast Growth Assistant with Binary Surfactants". *Nanomaterials Volume 2010*, 1-9.
- [36] CRISP ELD User's Manual.