



IPICYT

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

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**LA RELACIÓN MORFOLOGÍA-ESTRUCTURA EN NANOPARTÍCULAS DE AU
UN ESTUDIO EXPERIMENTAL EMPLEANDO DIFRACCIÓN DE ELECTRONES**

Tesis que presenta

MIRIAM CAROLINA MENDOZA RAMÍREZ

Para obtener el grado de

DOCTORA EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

Director

DR. MIGUEL ÁVALOS BORJA

Co. Director

DR. ÓSCAR EDEL CONTRERAS LÓPEZ

San Luis Potosí, S.L.P.; 29 de junio de 2021



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “La relación morfología-estructura en nanopartículas de Au. Un estudio experimental empleando difracción de electrones” presentada para obtener el grado de Doctora en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Miriam Carolina Mendoza Ramírez** y aprobada el 29 de junio del año 2021 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 Ávalos Borja.

Director

Dr. Óscar Edel Contreras López.

Co-Director

Dr. Héctor Gabriel Silva

Pereyra.

Sinodal

Dr. Horacio Flores Zúñiga.

Sinodal

Dr. José Luis Sánchez García.

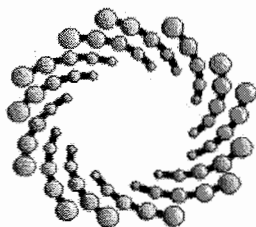
Sinodal



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), asociado a la División de Materiales Avanzados (DMA) en el Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del doctor Miguel Avalos Borja (IPICYT) y la codirección del doctor Oscar Edel Contreras Lopez (CNyN-UNAM).

Durante la realización del trabajo la autora recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. 560368) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



IPICYT

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 020 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Doctorado en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 14 días del mes de julio del año 2021, se reunió a las 09:00 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 Zúñiga	Secretario	IPICYT
Dr. Héctor Gabriel Silva Pereyra	Sinodal	IPICYT

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

DOCTORA EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó la C.

Miriam Carolina Mendoza Ramírez

sobre la Tesis intitulada:

La relación morfología-estructura en nanopartículas de Au: Un estudio experimental empleando difracción de electrones.

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Miguel Avalos Borja
Dr. Oscar Edel Contreras López (UNAM)

El Jurado, después de deliberar, determinó

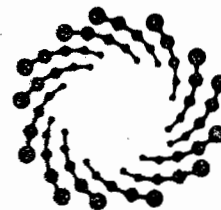
APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 11:00 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 14 días del mes de julio de 2021.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico



IPICYT

SECRETARÍA ACADÉMICA
INSTITUTO POTOSINO DE
INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA
Y TECNOLÓGICA, A.C.

Para mi amada Melisa:

Por levantarte tan temprano todos esos días.
Y por dormirte en el microscopio todas esas tardes.

Incluso, cuando a veces no deseabas hacerlo. . .

Agradecimientos

Al consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por otorgarme la beca con registro 560368 así como al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), por proveer generosamente los recursos necesarios para el desarrollo de esta tesis. A Nanomegas, en particular a los doctores Stavros Nicopolus, Joaquím Portillo y Partha Das, quienes gentilmente han apoyado a nuestro equipo a incursionar en la técnica PED en México. A los doctores José Luis Rodríguez López y José Manuel Romo Herrera, quienes me han asesorado y brindado las herramientas necesarias para la síntesis de nanomateriales.

A todos los miembros de mi comité evaluador. Pero de manera particular al Dr. Óscar Edel Contreras López, mi co-asesor, por apoyarme durante mi estancia en el CNYN. Al Dr. Horacio Flores Zúñiga, por sus consejos y simpatía, los cuales no sólo brindaron importantes aportes al trabajo, sino que también me motivaron a lo largo de este proyecto. Al Dr. Héctor Gabriel Silva Pereyra, por creer en mis ideas y hacerlas realidad con mucha paciencia y perseverancia. Al Dr. José Luis Sánchez García, cuyos consejos me ayudaron a sobrellevar el demandante trabajo en laboratorio. También, mi más profundo agradecimiento a mi director de tesis, el Dr. Miguel Ávalos Borja, por su confianza, apoyo, experiencia y dedicación a lo largo de seis años de trabajo y amistad.

También agradezco de manera muy especial a la comunidad femenina del IPICYT, quienes desde la empatía me apoyaron en el rol de crianza y por ende en mi carrera académica, mis amigas Claudia Rigel, Adriana Vázquez, Itzel Covarrubias y Margarita Medina, la Dra. Gladis Labrada y las técnicas Ana Peña y Beatriz Rivera, así como Diana Gómez y Norma Angélica Acosta. De manera personal, agradezco a mis amigos y compañeros de trabajo, Cristina Sojo, Luis Domínguez, Enrique Contreras, Brandon Huerta, Ingmar Orta, Ignacio Becerril, Josué de la Cruz y Lourdes Arreguín por su tiempo, apoyo y amistad. Finalmente agradezco el apoyo incondicional de mis padres y hermanos, Martha, Alfonso, Lizeth, Carlos y Nayeli.

Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos Institucionales	iii
Agradecimientos.....	vi
Lista de figuras	viii
Lista de tablas.....	xxi
Lista de Siglas (A-L)	xxiii
Lista de Siglas (M-Z)	xxiv
Símbolos tipo letra	xxv
Símbolos Griegos	xxvi
Locuciones Latinas.....	xxvii
Abreviaturas.....	xxvii
Resumen.....	1
Abstract.....	2
Introducción	3
Capítulo 1 : Antecedentes	5
1 Planteamiento del problema.....	5
2 Delimitación del problema	7
3 Hipótesis	8
4 Objetivos de la investigación.....	8
4.1 Objetivos Generales	8
4.2 Objetivos Específicos	9
5 Contexto Histórico	10
Capítulo 2 : Marco Teórico.....	16
1 Metales nobles y nanopartículas metálicas	17
1.1 Propiedades ópticas de las NP´s de metales nobles.....	19

1.2	Las nanoestructuras de Au.....	20
1.3	Estructura de los nanomateriales de Au	21
1.4	Nanopartículas de Au con morfología definida	21
1.4.1	Nanobarras	22
1.4.2	Nanodecaedros o MTP	25
1.4.3	Nanoplatos.....	26
1.5	Métodos de síntesis mediados por semillas	28
1.5.1	Tensoactivos.....	29
1.5.2	Temperatura	30
1.5.3	Reductores	30
1.5.4	Semillas	31
1.5.5	Especies químicas en solución	32
2	La estructura cristalina de los metales.....	33
2.1	Hábito y estructura cristalina	33
2.2	Conceptos básicos de cristalografía	34
2.2.1	Celdas unitarias cúbicas y hexagonales.....	34
2.2.2	Redes de Bravais	34
2.2.3	Notación Miller-Bravais.	36
2.2.4	Simetría en sistemas cúbicos y hexagonales	37
2.2.5	Espacio recíproco.....	41
2.2.6	Espaciado y ángulos interplanares	41
2.2.7	La proyección estereográfica	43
2.2.8	Relaciones de orientación	46
2.3	Defectos cristalinos.....	47
2.3.1	Maclas.....	48
2.3.2	Fallas de apilamiento.....	49
3	Caracterización de nanopartículas.....	51

3.1	Espectroscopia UV-VIS	51
3.2	El microscopio electrónico de transmisión (TEM)	52
3.2.1	El Instrumento.....	53
3.3	El contraste de la imagen en TEM	55
3.3.1	Contraste de amplitud	55
3.3.2	Contraste de Difracción	56
3.4	La difracción en cristales	59
3.4.1	El Factor de Estructura.....	60
3.4.2	Puntos en el patrón de difracción.....	61
3.4.3	La construcción de la Esfera de Ewald	64
3.4.4	Limitaciones de la Difracción de Electrones de Área Selecta (SAED).....	68
3.5	Difracción de electrones en precesión (PED)	70
3.6	Difracción de Kikuchi y líneas de Bragg.....	74
3.7	Difracción de electrones con haz convergente	76
Capítulo 3 : Marco metodológico		83
1	Preparación de muestras	83
1.1	Deposición de soluciones coloidales en rejillas	83
1.2	Nanofabricación	84
1.2.1	Nanofabricación por desbaste iónico (IM)	84
1.2.2	Preparación de lamélas en un FIB.....	85
2	Síntesis de nanopartículas	85
2.1	Nanobarras	86
2.2	Nanoplatos	87
2.3	Nanodecaedros:.....	87
3	Caracterizaciones	89
3.1	Espectroscopia UV-VIS NIR	89
3.2	TEM.....	89

3.2.1	Morfología y dispersión	89
3.2.2	Experimentos de inclinación.....	90
3.2.3	Difracción de electrones en precesión.....	90
3.2.4	Difracción de electrones con haz convergente (CBED y LACBED).....	91
4	Uso de software especializado	93
4.1.1	Pretratamiento de imágenes	93
4.1.2	Cálculos de difracción cinemática y simulación multifase	93
4.1.3	Proyecciones estereográficas	94
4.1.4	Simulación de líneas de Kikuchi	95
4.1.5	Construcción de mapas de Kikuchi.....	96
	Capítulo 4 : Discusión de Resultados	97
1	Síntesis de Nanopartículas.....	97
1.1	Síntesis de nanoplatos	97
1.2	Síntesis de nanobarras.....	98
1.3	Síntesis de Nanodecaedros	100
2	Rendimiento en los procesos de síntesis.....	101
3	LACBED en el Tecnai F-30	103
3.1	Fabricación de muestras	103
3.1.1	Usando desbaste iónico.	103
3.1.2	Usando nanofabricación.....	104
3.2	LACBED logros y limitaciones.....	106
4	Caracterización estructural usando TEM.....	110
4.1	Nanoplatos y su completa descripción cristalográfica	110
4.1.1	Experimentos de orientación usando campo claro y campo oscuro.....	110
4.1.2	Análisis de Patrones de Difracción en Precesión	112
4.1.3	Un modelo de dos fases para explicar las reflexiones adicionales	116
4.1.4	Grupo espacial más probable	126

4.1.5	Relaciones de orientación entre fases cristalinas.....	127
4.1.6	Simulaciones tipo matriz-precipitado	131
4.1.7	ORS y su representación en proyecciones estereográficas	135
4.1.8	Representación de polos en un mapa de Kikuchi	136
4.1.9	Crecimiento de cristales anisotrópicos a través de semillas hexagonales .	139
Capítulo 5 : Conclusiones		144
Referencias bibliográficas		147

ANEXOS

Lista de figuras

Figura 1. En esta figura se muestran los metales “nobles” (sombreados en azul) en su respectiva posición en la tabla periódica. Así como las redes de Bravais adoptadas típicamente por estos materiales.	17
Figura 2. (a) El fenómeno conocido como SPR, es propio de las nanopartículas metálicas y ocurre debido a la oscilación colectiva de los electrones en presencia de un campo eléctrico. Este fenómeno es el responsable de los vistosos colores observados en las soluciones coloidales de NP’s y define sus propiedades ópticas (b). A su vez este fenómeno es responsable de los vistosos colores observados en los vitrales (c).	19
Figura 3. En esta figura se observa una clasificación morfológica general, en donde las nanopartículas se dividen en cuatro grupos principales: NP’s con morfología no definida, con maclas paralelas, con maclas cíclicas y sin maclas.	22
Figura 4. En (a) se comparan los dos modelos cristalográficos más aceptados, los cuales describen el hábito de los nanorods, resaltando sus dimensiones características (modificado de la referencia [63]). En (b) se ilustra la forma típica de un espectro de absorción obtenido al caracterizar ópticamente una solución coloidal que contiene NR. En (c) se aprecia un recubrimiento uniforme de Ag sobre el Au-NR (modificado de la referencia [64] . En (d) y (e) se muestran los resultados típicos de la síntesis de nanorods y sus subproductos, antes de filtrarse (d) y después de un proceso de purificación.	23
Figura 5. En (a) Se ilustran las propiedades ópticas (espectros UV-VIS) típicas de las MTP (modificado de la referencia [68]). Las micrografías corresponden a MTP vistas usando un TEM en baja y alta resolución respectivamente también adaptadas de la referencia [68] . Las inconsistencias en los modelos estructurales que describen estas partículas se ilustran en (b).....	25
Figura 6. En (a) se ilustra esquemáticamente la respuesta óptica esperada para una solución coloidal de nanoplatos monodispersa. Como la mostrada en (b) esta imagen fue modificada de la referencia [13]). En (c) se muestra un ejemplo de las caracterizaciones que típicamente se realizan a estas partículas usando SAED [81]. Mientras que en (d) se muestra evidencia del contraste por falla de apilamiento en un plato visto transversalmente [74]. El modelo del “haluro de Ag” se ejemplifica en (e) [74].	27
Figura 7. Descripción gráfica de una celda unitaria.....	34

Figura 8. Diferencias entre las distintas celdas de Bravais para sistemas cristalinos cúbicos y hexagonales.....	35
Figura 9. En (a) se muestran tres puntos (a, b y c) representados en un sistema cartesiano convencional usando coordenadas. En (b) se observa que las direcciones de Miller [uvw] que atraviesan los puntos (a, b y c) son las direcciones de Miller [100], [010] y [001] respectivamente. Los planos de Miller (hkl), perpendiculares a las direcciones [100], [010] y [001] son (001), (010) y (001) se ilustran para un sistema cristalino cúbico.....	36
Figura 10. Diagrama de rayos que ilustra la adquisición de un patrón de difracción SAED, observado en el BFP y proyectado en la pantalla fluorescente.	36
Figura 11. Representación esquemática de un cristal cúbico f.c.c. con grupo espacial 225 (Fm3m). Se pueden observar los elementos de simetría propios del cristal, con celda unitaria centrada en las caras, planos espejo perpendiculares a las direcciones de la familia <100>, ejes de rotoinversión de orden 3 en las direcciones <111> y planos espejos perpendiculares a las direcciones <110>.	39
Figura 12. En esta figura se muestra la nomenclatura Hermann-Mauguin de dos estructuras de interés para el estudio cristalográfico de metales nobles, los grupos espaciales 225 y 194.....	40
Figura 13. En esta figura se ilustra la construcción de la proyección estereográfica mostrada en (b) la cual representa las caras de un cubo, cuyo centro (O) es el mismo centro de la esfera de proyección mostrada en (a). En (c) y (d) se muestran las proyecciones estereográficas de dos sistemas cristalinos, cubico y hexagonal, en ambas la simetría rotacional de orden 3 es evidente desde la dirección perpendicular al plano.	44
Figura 14. (a) Representación esquemática de una macla mediante un plano espejo. La simetría adicional característica de una macla se reconoce fácilmente usando SAED como se observa en el patrón de difracción de fluorita mostrado en (b). Esta figura fue modificada de la referencia [28]......	48
Figura 15. Una muestra delgada con un defecto planar en su interior. El grano inferior está trasladado por un vector $\mathbf{R}(\mathbf{r})$, y posiblemente rotado cierto ángulo θ , con respecto al vector \mathbf{v} , relativo al grano superior, el vector perpendicular al defecto es \mathbf{n} , mientras que el vector perpendicular a la lámina delgada es \mathbf{m} . En (b) se ejemplifica el origen de fallas de apilamiento debido a desplazamientos $\mathbf{R}(\mathbf{r})$ en un cristal f.c.c. Mientras que en c, se ilustran dos ejemplos de contraste por SF, de tipo extrínseco e intrínseco en BF y DF respectivamente. Esta figura fue modificada de la referencia [28].	49

Figura 16. En (a) se observa un ejemplo de contraste de amplitud, en esta micrografía se observan dos triángulos de Au con espesores muy distintos. El espesor mostrado en los perfiles (b y c) se estimó usando espectroscopia EELS. La diferencia de espesor se traduce en diferencia de contraste. Como se ilustra en el perfil de intensidad mostrado en (d) de acuerdo al diagrama de rayos mostrado en (e).....	55
Figura 17. Micrografías de una MTP, en BF (a) y DF (b), el contraste en este par de imágenes no es complementario, ya que fueron adquiridas fuera de la condición de dos haces como puede observarse en los patrones (d y e). El diagrama de rayos (c) ilustra la alineación empleada para adquirir las micrografías (a y b).....	57
Figura 18. En (a-b) se ejemplifica el contraste obtenido cuando existen contornos de doblado en una muestra de espesor uniforme. En (c-d) se muestran DPs adquiridos en condiciones de haces múltiples, obtenidos en las zonas marcadas como C y D, respectivamente en la micrografía (b) En (e) el origen de los BC, se ilustra usando una película de espesor constante simétricamente doblada por el centro, en esta geometría, cuando un par de planos hkl, se encuentra en condición de Bragg se excitan reflexiones G particulares. El diagrama (e) fue modificado de la referencia [28].....	59
Figura 19. Diagrama de rayos que ilustra la adquisición de un patrón de difracción SAED, observado en el BFP y proyectado en la pantalla fluorescente.	62
Figura 20. La construcción de la esfera de Ewald, para un conjunto de planos (hkl) en condición de Bragg, con respecto al haz transmitido y el eje óptico del microscopio.	65
Figura 21. (a) Representación de la esfera de Ewald y la red recíproca. (b) Patrón de difracción obtenido cuando un eje zonal [uvw] se encuentra paralelo al haz incidente. Los nodos de la red recíproca se localizan en capas paralelas y equidistantes, conocidas como zonas de Laue.	67
Figura 22. (a) Una muestra delgada típica presenta variaciones de grosor y orientación, las cuales en su mayoría son indetectables usando SAED.....	68
Figura 23. En (a) se observa un patrón SAED de Si orientado en donde la reflexión prohibida (200). (b) La iluminación SAED convencional excita todas las reflexiones de la red recíproca simultáneamente, ocasionando que se cumpla la condición de “doble difracción” (c) reforzando la intensidad observada en las reflexiones cinemáticamente prohibidas (200).	69
Figura 24. Alineación del haz incidente en (a) Iluminación convencional con haz paralelo y en iluminación en precesión (b), en esta última, el haz incidente se desvía un ángulo α fuera	

del eje óptico y gira por acción de un grupo de bobina deflectoras en un ángulo sólido (2α), llamado "ángulo de precesión. 71

Figura 25. Diagrama de rayos que ilustra el procedimiento de obtención de un patrón de difracción de electrones usando precesor de haz. En este tipo de adquisición el haz se encuentra desviado fuera del eje óptico y las intensidades medidas se encuentran integradas. 72

Figura 26. Esta figura muestra los efectos favorables del uso de la difracción PED. (a) Ilustra la reducción de la intensidad de la reflexión prohibida (200) debido a que no se cumple la condición de doble difracción. Como se muestra en (b). Las figuras (c, d) muestran que usar iluminación fuera de eje óptico aumenta el área observable. 73

Figura 27. En esta figura se ilustra la formación de dos conos de Kossel en un punto P. Así como se muestra su proyección parabólica en el plano de intersección de la esfera de Ewald. Típicamente, estas parábolas, se perciben más como líneas rectas debido a que los ángulos de Bragg son muy pequeños. 74

Figura 28. Diferencias entre la generación de líneas de Kikuchi al usar haz paralelo convencional y haz convergente. Al usar las condiciones de iluminación mostradas en (a) se obtienen las líneas difusas mostradas en (c). Al usar las condiciones de iluminación mostradas en (b) se obtienen discos y KL más nítidas como las de (d). Modificado de la referencia [28]. 75

Figura 29. El semiángulo de convergencia α en un patrón de haz convergente es proporcional al ancho de cada disco transmitido observado en el patrón. Modificado de la referencia [28]. 77

Figura 30. (a) El aumento del tamaño de la apertura C2, hace que el patrón CBED cambie de uno en el que los discos individuales se resuelven (patrón K-M) a uno en el que todos los discos se superponen (patrón Kossel) Modificado de la referencia [28]. 78

Figura 31. En esta figura se muestran los diagramas de rayos que permiten entender las diferencias entre la adquisición de patrones de Kossel (a) y LACBED en BF. (b) Mover la muestra Δh permite que los haces difractados y transmitidos se separen en los planos objeto e imagen. 79

Figura 32. (a) Montaje de siete patrones de difracción obtenidos usando LACBED (DF y BF). Ilustrando el contraste típico obtenido usando estas técnicas. La imagen fue modificada de la referencia [28]. (b) Patrón SAED no centrosimétrico de un cristal de GaAs [130]. Las diferencias entre las reflexiones 002 y 002 son imperceptibles y el patrón muestra la simetría "ideal" 2mm. Sin embargo el patrón de K-M de (c) muestra que claramente únicamente

existe un plano espejo horizontal m_1 (modificado de la referencia [94]). (d) Las líneas de deficiencia pueden percibirse como líneas paralelas. 81

Figura 33. Esta figura ilustra el proceso de crecimiento de los cristales en solución para la síntesis de nanoplatos. La reacción se monitoreo de acuerdo a los cambios de color observados en la solución, los cuales a su vez se muestran en la fotografía (a). La respuesta óptica correspondiente se muestra en la gráfica (b). En (c-d) se muestran algunas imágenes representativas en BF. En estas micrografías la variedad de productos obtenidos en el proceso de síntesis puede observarse. También se observa que los platos triangulares de (c-d) presentan contornos de doblado. 97

Figura 34. En esta figura se muestran algunos resultados típicos, obtenidos al sintetizar “semillas” de Au, por el método de Turkevich. Las cuales al cabo de 12 h alcanzaron un diámetro de aproximadamente 5 nm, algunas de estas semillas presentan la presencia clara de defectos, como se muestra en b. Las semillas fueron analizadas usando TEM a bajo voltaje (100 kV). 98

Figura 35. Resultados típicos para la síntesis de nanobarras. En (a) se observa la dispersión morfológica típica, en (b) se observa una nanobarra con más detalle, esta se orienta en el eje zonal [100] de acuerdo a su anisotropía característica. Esta orientación se muestra en c) mediante una Transformada Rápida de Fourier, correspondiente a la partícula mostrada en b). En esta orientación se hizo un filtrado de la imagen en alta resolución en el que se pudieron identificar los planos difractantes (022), este detalle se muestra d. Finalmente en (e) se muestra la respuesta óptica típica de esta reacción. 99

Figura 36. En esta figura se muestran los resultados típicos obtenidos al sintetizar nanododecaedros, los cuales fueron sintetizados con cierta dispersión morfológica como se aprecia en el detalle mostrado en (c). Las partículas se encuentran formadas por 5 segmentos tetraedrales, con perfiles acuñados, como se infiere a partir de las figuras (b y d). La reacción fue monitoreada empleando espectroscopía UV-VIS-NIR en distintas etapas de crecimiento cristalino. 100

Figura 37. Rendimiento en la síntesis de una morfología específica (a) NTP, (b) NR, (c) MTP. Los criterios geométricos (D_1 y D_2), empleados para realizar cada gráfico se ejemplifican en (d). 102

Figura 38. En (a) se muestra un detalle de la muestra delgada de Silicio, fabricada usando desbaste iónico. Esta muestra consiste en una cuña de dimensiones micrométricas con un espesor nanométrico en cual disminuye gradualmente. En las figuras (b-d) puede

observarse el efecto del aumento del espesor en difracción SAED (como un aumento de la dispersión difusa, así como por la presencia de KLS)..... 103

Figura 39. En esta figura se ejemplifica el proceso de fabricación de lamelas. (a-c) SEM: Recubrimiento con PT, corte y adelgazamiento con iones, respectivamente. (d) TEM BF. 104

Figura 40. Una lamela preparada en FIB, típicamente muestra impurezas de Ga (círculos punteados) y amorfización del material de estudio cercano al borde (círculo amarillo), por lo que la zona más apropiada para un análisis cristalino es el centro de la lamela. 105

Figura 41. En esta figura se observan tres patrones de difracción obtenidos analizando la muestra mostrada en la Figura 38, la cual se encontraba orientada en el eje de zona [112]. (c)SAED convencional ($2\alpha \approx 2$ mrad). (a)Patrón Kossel ($2\alpha \approx 22$ mrad) o de discos superpuestos. (b)Patrón LACBED BFI ($2\alpha \approx 22$ mrad), este patrón exhibe la simetría propia del cristal, como contraste en forma de líneas de Bragg dinámicas y cinemática. 106

Figura 42. Los patrones LACBED en el Tecnai F-30 pueden adquirirse en cristales con dimensiones cercanas a los 5 μm exitosamente. En este grupo de patrones de difracción se observa un tipo de contraste característico que se conoce como “sombra de la imagen. La cual es una proyección del área iluminada (fuera de foco) que se sobrepone sobre el BFP..... 109

Figura 43. Experimentos de inclinación típicos. En (a) se muestra una NP en vista frontal. La misma partícula se muestra en (b) con una diferencia de inclinación de aproximadamente 80 grados..... 110

Figura 44. El plato mostrado en (b) es el mismo que el mostrado en (a) después de haber sido inclinado 80° con respecto al eje marcado con una línea punteada amarilla. En estas condiciones de inclinación se encontró un patrón f.c.c. PED (sin reflexiones adicionales) y se muestra en (c) que fue indexado como el eje de la zona [1-1-2]. Finalmente, en (d) se muestra una imagen DF de haz fuerte ($g = 13-1$) del nanoplate inclinado. En esta micrografía de espesor, las franjas así como los planos con fallas son visibles en los bordes y cerca de la capa inferior del cristal, respectivamente..... 112

Figura 45. Se realizó una comparación entre un patrón SAED (a) y uno PED (b). Ambos patrones se obtuvieron en la dirección [100]. Las reflexiones adicionales se indican en SAED, con la flecha amarilla A y en PED con flechas rojas. Los perfiles de intensidad mostrados en (c, d) corresponden a la reflexión (020) marcada con un círculo amarillo/ rojo en las imágenes (a, b) respectivamente. La reducción de la difracción dinámica se muestra como una reducción de intensidad en el perfil normalizado (d). La mejora de la resolución

espacial utilizando PED se puede observar en el perfil (d). Los patrones (a, b) se muestran en (e, f) con contraste inverso. Los cruces de la cuadrícula indican las posiciones esperadas para los máximos de difracción para un cristal de Au cúbico, como se observa varias máximos se observan desplazados de sus posiciones esperadas en adquisición convencional SAED. Sin embargo cuando se aplica PED (f), los puntos cúbicos aparecen perfectamente alineados en su posición esperada, mejorando las mediciones del espacio recíproco. 114

Figura 46. En las micrografías (a-d) se muestran cuatro nanoplatos distintos en orientaciones diferentes, así como sus patrones PED correspondientes (e-h). Las micrografías en BF se indexaron de acuerdo al contraste observado en los BC en concordancia con los haces observados en PED. Las vectores de red recíproca correspondientes a las mediciones de la fase cúbica Au_{fcc} se indican con marcas amarillas, mientras que sus análogos correspondientes a la fase de Au_{hex} se indican en rojo. 116

Figura 47. La figura anterior ilustra la transformación de fase de un empaquetamiento cúbico a uno hexagonal, por medio de la remoción completa de un plano empaquetado de tipo C, produciendo el cristal hexagonal cuya celda unitaria se muestra en (e). Esta es una proyección de planos empaquetados vistos únicamente desde la dirección $[111 // 0001]$ 124

Figura 48. a) El patrón PED experimental de la fase Au_{hex} en la dirección $[1123]$ se muestra en contraste inverso. b) El patrón experimental anterior (puntos negros) se muestra junto con un patrón cinemático simulado (puntos azules) empleando los siguientes parámetros de red $a=0.2486$ nm and $c=0.735$, los cuales fueron determinados en el presente trabajo. (c) El patrón experimental PED $[1123]$ se compara a su vez con una simulación cinemática de un cristal Au_{hcp} con la relación "ideal" c/a con parámetros de red $a=0.2870$ nm y $c=0.4690$ 125

Figura 49. En esta gráfica se muestran los residuos de simetrización en (%) obtenidos para todos y cada uno de los grupos espaciales hexagonales, en tres orientaciones distintas. Estos cálculos fueron realizados empleando las intensidades medidas en los patrones experimentales, mediante TRIPLE ELD. 126

Figura 50. En esta figura se muestran los índices de Miller y las direcciones cristalinicas correspondientes para un mismo DP PED. El cual fue indexado en dos sistemas cristalinicos distintos: cúbico (marcas amarillas e índices hkl y $[UVW]$) y hexagonal (marcas rojas e índices $hkil$ y $[UVTW]$). Las líneas sólidas indican las direcciones de Miller en espacio

recíproco, mientras que las líneas punteadas indican la dirección normal a g_{hkl} o g_{hkil} en espacio real.	129
Figura 51. La relación de orientación de la Ec. 56, permite reproducir los resultados experimentales en cada patrón ZAP, tal y como se demuestra en las simulaciones realizadas, las cuales emplean difracción dinámica y una celda hexagonal P6.	132
Figura 52. Al igual que en la figura anterior en esta se puede observar que la relación de orientación de la Ec. 56, permite reproducir los resultados experimentales en cada patrón ZAP, tal y como se demuestra en las simulaciones realizadas, las cuales emplean difracción dinámica y una celda hexagonal P6.	133
Figura 53. Tres proyecciones estereográficas distintas. (a) Muestra la proyección típica del plano basal para un sistema cristalino hexagonal, visto desde la dirección [0001]. En esta figura las direcciones correspondientes a los patrones adquiridos experimentalmente se ilustran mediante hexágonos rojos. (b) Muestra la proyección típica del plano compacto (111) de un sistema cristalino cúbico visto desde la dirección [111]. El ajuste entre las direcciones mencionadas con anterioridad se ilustra gráficamente en la proyección (c). Estas proyecciones fueron realizadas empleando CaRIne Crystallography.	135
Figura 54. Los polos adquiridos experimentalmente se representan en una proyección estereográfica de acuerdo a un cristal cúbico.	136
Figura 55. Debido a que las distancias recorridas en espacio recíproco son muy grandes, las simulaciones fueron escaladas para apreciar la simetría (E 5:1).	137
Figura 56. En esta figura se muestran los experimentos de orientación analizados en este estudio, relacionados tridimensionalmente uno con respecto al otro, por medio de un mapa de Kikuchi. Cada polo fue simulado en condiciones dinámicas usando JEMS V4. En esta construcción, las dimensiones de los platos en espacio real (imágenes BF), las simetrías características de cada eje zonal (KLs) y los ángulos entre ejes zonales (distancia entre un polo y otro) pueden compararse directamente. Los polos en esta representación fueron reescalados para facilitar la apreciación de su simetría con un factor de escala (E 5: 1).	138
Figura 57. El modelo de crecimiento de las partículas tipo plato se muestra gráficamente a través de planos empaquetados. Este modelo considera la existencia de “semillas” con empaquetamiento de tipo hexagonal y cúbico en los sistemas coloidales típicos. Las diferencias a nivel estructural podrían ser responsable de dirigir el crecimiento en direcciones particulares, causando anisotropía en la morfología. Además dado que ambos	

tipos de semillas podrían ser estables en una síntesis coloidal podrían ser responsables de la dispersión morfológica típica en los procesos experimentales. 141

Lista de tablas

Tabla 1. Estructuras típicas correspondientes a cada uno de los metales nobles.....	18
Tabla 2. Sistemas cristalinos y sus características.....	35
Tabla 3. Sistemas cristalinos separados por grupo puntual	38
Tabla 4. Direcciones de simetría de red tridimensionales cúbicas y hexagonales. Las direcciones que pertenecen al mismo conjunto de direcciones de simetría equivalentes son se encuentran entre llaves. La primera entrada de cada conjunto se toma como representante de ese conjunto.....	39
Tabla 5. Los 32 grupos puntuales pueden representarse usando estereogramas, en esta tabla los grupos puntuales hexagonales y cúbicos se representan junto con sus operaciones de simetría para un polo general hkl. La notación internacional que permite identificar estas operaciones se describe debajo de cada estereograma. Modificado de la referencia [28]45	
Tabla 6. En la siguiente tabla se muestran de forma comparativa las condiciones de síntesis más importantes para sintetizar nanopartículas con distintas morfologías.	88
Tabla 7. En la siguiente tabla se muestran de forma comparativa algunas de las condiciones de adquisición, típicas y relevantes para la adquisición de patrones de difracción CBED. Todos los patrones de difracción fueron adquiridos a 300 kV (a menos que se indique lo contrario).....	92
Tabla 8. En la siguiente tabla se muestran de forma comparativa algunas de las condiciones de adquisición, típicas y relevantes para la adquisición de patrones de difracción LACBED. Todos los patrones de difracción fueron adquiridos a 300 kV (a menos que se indique lo contrario).....	92
Tabla 9. En la siguiente tabla se muestran la información cristalina relevante proporcionada a Mac Tempas y CaRIne Crystallography, para realizar las simulaciones mostradas en la sección de resultados.....	94
Tabla 10. En la siguiente tabla se muestran los parámetros elegidos por el usuario para realizar las simulaciones de líneas de Kikuchi mostradas en la sección de resultados.	95
Tabla 11. Relación de espaciado interplanar (r_1/r_2) y los ángulos entre reflexiones (θ_1, θ_2) se describen para los patrones PED (e-f) de la Figura 46. En esta tabla la fase Au_{fcc} se asignó como la red difractante principal.	118
Tabla 12. Relaciones vectoriales (r_1/r_2) y ángulos entre reflexiones (θ_1, θ_2) de los patrones experimentales PED. Los datos corresponden a la fase Au_{hex} mostrada en los incisos (g-h) de la Figura 45.....	119

Tabla 13. En la siguiente tabla se muestran los criterios que permitieron determinar las relaciones de orientación mediante los índices asignados en la Figura 50.....	128
Tabla 14. Variantes geométricas equivalentes (Plano basal).....	130
Tabla 15. En la siguiente tabla se muestran los parámetros empleados para simular los patrones de difracción cinemática mostrados en la Figura 51 (software de simulación empleado CrystalKitX y MacTempas).....	132
Tabla 16. En la siguiente tabla se muestran los parámetros empleados para simular los patrones de difracción cinemática mostrados en la Figura 50, usando CrystalKitX y MacTempas.....	133
Tabla 17. Ángulos entre polos o direcciones en espacio real (sistema de Au cúbico y hexagonal).....	134

Lista de Siglas (A-L)

BF	“Bright Field” o “Campo Claro”.
BFP	“Back Focal Plane” o “Plano Focal Posterior”.
ADN	Ácido Desoxirribonucleico.
ADT	“Automated Diffraction Tomography” o Difracción por Tomografía Automatizada.
ARN	Ácido ribonucleico.
CBED	“Convergent Beam Electron Diffraction” o “Difracción de Electrones con Haz Convergente”.
CCD	“Charge-Coupled Device” o “Dispositivo de Carga Acoplada”.
CMC	Concentración Micelar Crítica.
CTAB	“Cetyltrimethylammonium Bromide” o Bromuro de cetiltrimetilamonio.
CTTS	“Charge Transfer To Solvent” o banda de absorción de transferencia de carga al solvente.
DF	“Dark Field” o “Campo Oscuro”.
DFT	“Density Functional Theory” o Teoría del Funcional de la Densidad.
DM	“Direct Methods” o Métodos Directos.
DMF	Dimetilformamida.
DP	“Diffraction Pattern” Patrón de Difracción.
EDS	“Energy-dispersive X-ray spectroscopy” o Espectroscopía de Dispersión de Rayos X.
FEG	“Field Emission Gun” o Cañón de Emisión de Campo.
FIB	“Focused Ion Beam” o Haz de iones Focalizados.
FOLZ	“First Order Laue Zone” o “Zona de Laue de Primer Orden”.
FR	“Forbidden Reflections” que significa “Reflexiones Prohibidas”.
FWHM	“Full Width at Half Maxima” o “Ancho Medio a la Altura Máxima”.
HOLZ	“Higher Order Laue Zone” o “Zona de Laue de Orden Superior”.
HRTEM	“High Resolution Transmission Electron Microscopy” o Microscopia Electrónica de Alta Resolución.
IGP	“Ion Getter Pum” o “Bomba Ionica”.
IM	“Ion Milling” o Fresadora de Iones.
KL	“Kikuchi Lines” o “Líneas de Kikuchi”.

- LACBED “Large Angle Convergent Beam Electron Diffraction” o “Difracción de Electrones con Haz Convergente de Amplio Ángulo”.
- LSPR “Longitud Surface Plasmon Resonance” o Resonancia de Plasmón de Superficie Longitudinal.

Lista de Siglas (M-Z)

- MTP “Multiple twinned Particle” o “Partícula con maclas múltiples”.
- NIR “Near-Infrared Region” o “Región del Infrarrojo cercano”.
- NM “Nanomateriales” aunque también puede hacer referencia a “Metales Nobles”.
- NP “Nanoparticles” o “Nanopartículas”.
- TNP “Triangular Nanoplate” o “Nanoplateo Triangular”.
- NR “Nanorod” o “Nanobarra”.
- OR “Orientation Relationship” o Relación de Orientación.
- PED “Precession Electron Diffraction” o “Difracción de Electrones en Precesión”.
- PVP “Polivinilpirrolidona”.
- SA “Selected Area” o “Área Selecta”.
- SAED “Selected Area Electron Diffraction” o “Difracción de Electrones de Área Selecta”.
- SERS Surface Enhanced Raman Spectroscopy” o “Dispersión Raman con Superficie Mejorada”.
- SF “Stacking Fault” o “Falla de Apilamiento”.
- SOLZ “Second Order Laue Zone” o “Zona de Laue de Segundo Orden”.
- SPR “Surface Plasmon Resonance” o Resonancia de Plasmón de Superficie.
- STEM “Scanning Transmission Electron Microscopy” o “Microscopia Electrónica de transmisión en Barrido”.
- TEM “Transmission Electron Microscopy” o “Microscopia Electrónica de Trasmisión”.
- TSPR “Transversal Surface Plasmon Resonance” o Resonancia de Plasmón de Superficie Trasversal.
- UHV “Ultra-High Vacuum” o “Ultra Alto Vacío”.
- UV “Ultraviolet Region” o “Región Ultravioleta”.
- VIS “Visible Region” o “Región del Espectro Visible”.
- VLM “Visible Light Microscope” o “Microscopio de Luz Visible”.
- ZOLZ “Zero Order Laue Zone” o “Zona de Laue de Orden Cero”.

Símbolos tipo letra

(hkil)	Los cuatro índices para planos de Miller para un sistema hexagonal.
(hkl)	Los tres índices para planos de Miller para un sistema cúbico.
(x, y, z)	Sistema de coordenadas cartesianas.
$\bar{3}$	Eje de rotoinversión de orden tres equivalente a 120°.
C_s	Coefficiente de aberración esférica.
[UVTW]	Dirección perpendicular a dos planos para un sistema cristalino hexagonal.
[uvw]	Dirección perpendicular a dos planos para un sistema cristalino cúbico.
2	Punto de Rotación de orden dos (equivalente a 180°).
6	Punto de Rotación de orden seis (equivalente a 60°).
a, b, c	Vectores de red real.
a, b, c	Parámetros de red.
a*, b*, c*	Vectores de red recíproca.
a´	Diámetro del disco difractado.
b´	Distancia entre discos difractados.
B	Factor numérico equivalente a (0.91).
A,B,C	Cada una de las posiciones de los planos con empaquetamiento compacto.
C_1	Primera lente condensadora.
C_2	Segunda Lente condensadora.
D_{hkl}	Distancia ente el punto transmitido y difractado en la pantalla fluorescente.
D	Distancia ente el punto transmitido y difractado en el plano focal posterior.
h	La contante de Planck igual a 6.6260×10^{-34} JS, (λ) la longitud de onda y (ρ).
d_{hkl}	Distancia interplanar.
V	Voltaje de aceleración.
$F_{(hkl)}$	Factor de estructura.
f_i	Factor de dispersión de i-gésimo átomo.
g_{hkl}	Vector de red recíproca.
I	Intensidad.
I_0	Intensidad incidente.
I_g	Intensidad difractada en condición de dos haces.
I_{hkl}	Intensidad difractada por un conjunto de planos.
m_0	Masa del electrón.
n	Cualquier número natural.
O	Origen de la red real o punto central del microscopio.
O*	Origen, de la red recíproca.

Q	Punto focal posterior sobre el eje óptico.
Q_p	Punto difractado sobre el plano focal posterior.
R	Traslación en una dirección específica.
r_{min}	Resolución Mínima.
S_{eff}	Extinción de error efectiva.
T	Transmitancia.
m	Plano de reflexión.

Símbolos Griegos

Δ	La diferencia entre dos valores próximos de una magnitud, funciones u operadores.
α, β, γ	Ángulos de la red real.
α'	Ángulo de convergencia de haz con respecto al eje óptico del microscopio.
α_1	Factor de fase en una imagen en TEM BF.
$\alpha^*, \beta^*, \gamma^*$	Ángulos de la red recíproca.
ϕ_g	Amplitud difractada en condición de dos haces.
Φ	Diámetro.
γ'	Magnificación de la lente objetiva.
λ	Letra griega (lambda) que representa longitud de onda.
μ	Prefijo "micro" cuyo significado es "pequeño".
π	Número irracional y constante, definido por la relación entre la longitud de una circunferencia y su diámetro en geometría euclidiana.
θ	Letra griega (theta) que indica un ángulo.
θ_b	Ángulo de Bragg.
ρ	Momento de la partícula.
τ	Espesor.
ξ_g	Distancia de extinción.
λL	Constante de cámara.

Locuciones Latinas

In situ Loc. adv. En el lugar, en el sitio.

Ab initio Loc. adv. Desde el principio.

Aurum Loc. Adj. Brillo del sol saliente.

Abreviaturas

f.c.c. Abrev. "face centered cubic" o cúbico centrado en las caras.

h.c.p. Abrev. "hexagonal close packed" o hexagonal compacta.

cte. Abrev. "Constante" un valor fijo, aunque a veces no determinado.

Resumen

Aunque los mecanismos de crecimiento de nanopartículas son aún especulativos, se considera que la estructura de los centros de nucleación, también conocidos como semillas, podrían tener un rol determinante en la morfología de las nanopartículas a través de relaciones defectos cristalinos-morfología. En el presente trabajo y con el objetivo de profundizar en estas relaciones, se sintetizaron distintas nanopartículas anisotrópicas, las cuales se analizaron desde una perspectiva estructural, empleando difracción de electrones. La síntesis de nanopartículas anisotrópicas (barras, platos y decaedros) se llevó a cabo mediante distintos procesos de nucleación heterogénea (Turkevich, poli-óil, etc.). Mientras que para el análisis estructural se implementaron y usaron novedosas técnicas de caracterización (Difracción de Electrones en Precesión o PED y Difracción de Electrones con Haz Convergente de Amplio Angulo o LACBED).

Haciendo uso de la técnica PED, se profundizó la estructura de nanoplatos triangulares (NPT), explicando la presencia de “Reflexiones prohibidas 1/3 (422)” a través de un modelo de dos fases: la bien caracterizada cúbica (Au_{fcc}) y otra novedosa fase hexagonal (Au_{hex}). Mediante el análisis de los ejes zonales hexagonales $[11\bar{2}3]$ y $[\bar{5}143]$ de la fase Au_{hex} , se determinaron los siguientes parámetros de red ($a= 0.2870$ nm, $c= 0.7348$ nm, $\alpha= 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$). Además de que se determinó que el grupo espacial P_6 es el más probable, ya que no se identificaron ausencias sistemáticas. La estructura encontrada, posee la siguiente relación ($c/a = 2.56$), la cual no satisface el criterio de una estructura compacta, siendo el alótropo de Au, con mayor anisotropía en los parámetros de red, reportado hasta el momento. Las fases analizadas mantienen relaciones de orientación auto consistentes como se expresa a continuación: $(111)_{fcc} // (0001)_{hex}$ y $[1\bar{2}1]_{fcc} // [10\bar{1}0]_{hex}$. El conjunto de observaciones anteriores, permitió redactar un modelo de crecimiento cristalino, el cual sugiere que las semillas estructuradas con apilamiento ABAB, preceden a todas aquellas nanopartículas que exhiben morfología 2D tipo “plato”, estableciendo una relación directa entre la estructura de los núcleo cristalino (semillas) y la morfología final de la nanopartícula.

Palabras clave: Nanopartículas anisotrópicas de Au, difracción de electrones, PED, LACBED, nanoplatos de Au.

Abstract

Nanoparticle's growth mechanism still remaining speculative. However, it has been suggested that morphology of anisotropic particles may be restricted to the seeds structure, where structural defects may be essential for controlling morphology. In order to understand defect-morphology relationships, on this work several anisotropic nanoparticles were synthesized and analyzed from a structural perspective using electron diffraction.

Nanoparticles such as rods, plates and decahedra, were synthesized using optimized seed mediated procedures (Turkevich, poly-oil, etc.). Nanoparticles were further analyzed by advanced diffraction techniques such as Precession Electron Diffraction (PED) and Large Angle Convergent Beam Electron Diffraction (LACBED).

On this work PED acquisition had a pivotal role for determining the structure of triangular nanoplates (NPT), explaining the so called "1/3 (422) Forbidden Reflections" through a two-phase model. Where the well-known cubic (Au_{fcc}) and a novel hexagonal phase (Au_{hex}) coexist even close to microscale. By analyzing the Au_{hex} on $[11\bar{2}3]$ y $[\bar{5}143]$ zone axis patterns, lattice parameters were determined as $a = 0.2870$ nm, $c = 0.7348$ nm, $\alpha = 90^\circ$ and $\gamma = 120^\circ$.

In addition, the space group P_6 was determined as the most probable, since no systematic absences were identified. Lattice parameter ratio for Au_{hex} ($c/a = 2.56$) does not satisfy the h.c.p. criteria, exhibiting the highest anisotropy on lattice parameters reported so far. Both phases (Au_{hex} and Au_{fcc}) holds self-consistent orientation relationships as is expressed below: $(111)_{fcc} // (0001)_{hex}$ y $[1\bar{2}1]_{fcc} // [10\bar{1}0]_{hex}$.

Based on previous observations, a crystal growth model was suggested. On this model Au seeds with ABAB stacking sequence (Au_{hex} structure) promote 2D "plate" morphology, establishing a direct relationship between the structure of crystalline of seeds and the final morphology of this type of anisotropic nanoparticle.

Keywords: Au anisotropic nanoparticles, electron diffraction, PED, LACBED, Au nanoplates.

Introducción

DE LA PERTINENCIA DE LOS ESTUDIOS NANOESTRUCTURALES APLICADOS A NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Diseñar nanopartículas con forma definida y tamaño uniforme, constituyen aspectos prioritarios en ciencia de materiales, particularmente en las investigaciones en sistemas coloidales. En este tema la mayor parte de los esfuerzos, se ha enfocado en el diseño experimental de métodos de síntesis [1]. Los cuales se han desarrollado extensamente con resultados notables, pero a pesar de estos, los mecanismos que gobiernan el crecimiento de nanopartículas son en su mayoría especulativos, debido principalmente a los retos propios de un análisis *in situ*.

A pesar de que el estudio de estos mecanismos representa un desafío difícil, ya existen algunas propuestas que buscan explicar, el crecimiento de las partículas en presencia agentes de forma [2]. Desafortunadamente, estos mecanismos son todavía insuficientes, ya que no son capaces de explicar ciertos casos, en los que se han obtenido resultados comparables a aquellos que emplean tensoactivos, pero sin emplear ningún tipo de agente de forma [3, 4]. Además de los tensoactivos, existen otros factores que parecen ser determinantes, tales como la temperatura [5, 6], el tipo de reductor [7], presencia de especies reactivas en solución [8 - 11], etc. Todavía se desconoce la relevancia de cada uno de estos factores o si existen otros que aún no hayan sido explorados. Sin embargo hay un aspecto que ha comenzado a tomar importancia, el de la estructura cristalina a pequeña escala (unas cuantas celdas unitarias), en los sistemas que emplean el uso de pequeños centros de nucleación conocidos como “semillas” [12, 13]. Se considera que los defectos cristalinos presentes en etapas tempranas de formación podría tener un rol fundamental en la morfología del producto final [14].

Los estudios nanoestructurales, han estado limitados históricamente debido a inconvenientes de las fuentes típicas empleadas para análisis estructural (Rayos X y electrones). Por una parte la difracción de monocristal usando rayos X, sólo permite analizar partículas de tamaños mayores a $50 \mu\text{m}^3$ [15], excluyendo completamente a los nanocristales. Por otra parte, los experimentos que pueden realizarse usando electrones (en un microscopio de transmisión) se encuentran limitados por la naturaleza dinámica de la difracción de electrones y por el consiguiente daño que la radiación ionizante ocasiona

sobre las muestras de interés [16, 14]. En el presente trabajo, se analizaron distintas nanopartículas desde una perspectiva estructural, con el objetivo de determinar las relaciones que existen entre la estructura a nivel atómico y la morfología final de estos objetos nanométricos, en un análisis que involucró desde la síntesis de nanopartículas, hasta la implementación de novedosas técnicas de caracterización, sorteando las limitaciones típicas propias del estudio estructural de nanocristales.

Capítulo 1 : Antecedentes

1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El interés en el estudio de sistemas nanométricos (partículas que miden de 1-100 nm en al menos una de sus direcciones) ha crecido exponencialmente durante las últimas 4 décadas [1]. Este interés, se justifica en dos motivos principales, el primero es que a esta escala las propiedades físicas y químicas son dependientes del tamaño y/o forma de partícula [17], siendo el segundo que estos materiales se encuentran en la escala de interés de distintos sistemas biológicos [18], abriendo un abanico de potenciales aplicaciones.

Dentro del estudio de los sistemas nanométricos, las nanopartículas de metales nobles, entre ellas el Au, han conservado un lugar privilegiado, debido a propiedades como la resonancia de plasmón de superficie (SPR, por sus siglas en inglés Surface Plasmon Resonance) [19]. Las propiedades de los materiales nanométricos, guardan relación directa con el tamaño y/o forma de partícula, por tal se ha realizado vasta experimentación, la cual ha consistido principalmente, en modificar las relaciones tamaño/forma, creando variadas metodologías (incluso para un mismo material) afrontando como mayor dificultad, la necesidad de obtener metodologías que permitan controlar, el tamaño [20, 21], la forma [22] y la dispersión de partículas [23, 13].

En la actualidad, se han analizado tantos cambios experimentales que resulta complicado esclarecer cuales son los elementos determinantes al momento de ejercer control en la síntesis de nanopartículas, mantenido los mecanismos de crecimiento de nanopartículas mayormente desconocidos. Debido en mayor medida, al hecho de que la escala nanométrica es una ventana muy difícil de caracterizar. De hecho, sistemas un poco más simples, como átomos aislados, grupos de átomos o moléculas, pueden ser modelados de manera razonable aplicando la ecuación de Schrödinger o sus aproximaciones teóricas, haciendo uso de la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés, Density Functional Theory), obteniendo conocimiento significativo [24]. Mientras que sistemas más grandes, como cristales micrométricos, pueden ser completamente caracterizados mediante técnicas bien desarrolladas como la difracción de Rayos X, la cual se ha desarrollado ampliamente a lo largo de casi 100 años [25]. El tema con las nanopartículas es distinto, ya que estas, difícilmente podrían ser descritas por los métodos anteriormente mencionados.

Actualmente, la técnica más empleada y difundida para el estudio “in situ” de partículas en formación, es la técnica de UV-VIS-NIR [26]. Esta técnica resulta útil cuando es aplicada a experimentos que pueden garantizar monodispersión, sin embargo su utilidad se ve limitada, cuando las partículas a analizar presentan mezclas de tamaño o morfología. Como resultado, muchas veces los espectros UV-vis obtenidos en un experimento son muy distintos a los esperados teóricamente, dificultando su empleo [27].

Por otra parte, para el estudio de la nanoestructura, la técnica más empleada es la microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés Transmission Electron Microscopy), empleando contraste de fase (conocido también como contraste de alta resolución, resolución atómica o HRTEM por sus siglas en inglés High Resolution Transmission Electron Microscopy) o difracción de electrones [28].

Ambas técnicas presentan limitaciones, como la preparación de muestras apropiadas, la estabilidad de las muestras durante el análisis con electrones o el comportamiento dinámico de la difracción de electrones, ya que por una parte, las muestras requeridas para analizar factores de estructura en una imagen TEM de alta resolución no deben superar los 5 nm y por la otra la difracción de área selecta (SAED, por sus siglas en inglés Selected Area Electron Diffraction) genera efectos indeseables en los patrones de difracción [15, 28].

SAED y HRTEM son las técnicas de análisis estructural que más se han difundido para el estudio de nanocristales, sin embargo no siempre son las más útiles, por tal el empleo de técnicas emergentes como la difracción de electrones en precesión (PED, por sus siglas en inglés Precession Electron Diffraction) [29], o poco empleadas como la difracción de electrones con haz convergente (CBED, por sus siglas en inglés Convergent Beam Electron Diffraction) [30] se ofrecen como perspectivas poco exploradas para el análisis estructural de nanocristales.

2 DELIMITACIÓN DEL PROBLEMA

La estructura de los materiales se relaciona directamente con sus propiedades, por ejemplo, los materiales con estructura hexagonal, tienden a ser más frágiles que aquellos materiales que poseen estructura cúbica centrada en las caras (f.c.c., por abreviatura en inglés face centered cubic) [28]. En analogía a otras propiedades, la estructura de los nanocristales deberían ser distintas a del bulto, siendo un tópico de infinita relevancia para la ciencia de materiales. A pesar de su relevancia, el estudio de las propiedades estructurales a nivel “nano” se ha frenado por las limitaciones propias de las técnicas para el análisis, provocando la ausencia de bases de datos cristalográficos especializados en nanocristales, dicha ausencia ha sido señalada por distintos autores [31].

Las nanopartículas, al igual que los sólidos macroscópicos, se encuentran ligadas íntimamente con su estructura. Es tan estrecha esta relación que por mucho tiempo se pensó que la morfología únicamente podía estar limitada, al estado de equilibrio, asumiendo únicamente aquellas formas que garantizaran que la energía superficial total fuese mínima, limitadas por la multiplicidad de los planos de Miller, cumpliendo con la descripción de un sólido de Wulff [32]. Sin embargo, actualmente, los métodos de síntesis coloidales han demostrado la existencia de nanopartículas anisotrópicas (bastones, platos o bipirámides), las cuales no cumplen con las restricciones estructurales descritas por la teoría de Wulff.

En estos métodos, el estado de equilibrio ha sido modificado, creando morfologías que no habían sido previstas, en eventos conocidos como de “ruptura de simetría” [33].

Los mecanismos por los cuales ocurren estos eventos, han sido sólo parcialmente descritos y aún existen roles que no se comprenden completamente. Dificultando en gran medida el control fino, del tamaño, forma y dispersión de las partículas en suspensiones coloidales.

Actualmente, los esfuerzos más relevantes en cuanto a control de forma y monodispersión, precisan el uso de metodologías adicionales de selección o filtrado [31]. Los mecanismos involucrados en la formación de estos nanocristales en solución, apoyan la idea de que los tensoactivos actúan como principal modelador, sin embargo existen otros aspectos que precisan ser evaluados, sin que hasta el momento se haya conseguido un consenso. Existen precedentes sugieren que la presencia de defectos cristalinos podría ser la clave en la formación y crecimiento de estas partículas anisotrópicas [34], indicando el control de forma y tamaño es posible, controlando el proceso de nucleación e introduciendo los defectos.

3 HIPÓTESIS

La caracterización de nanopartículas metálicas de Au, empleando técnicas de difracción no convencionales, podría elucidar las relaciones existentes entre los defectos cristalinos y la morfología en nanopartículas anisotrópicas.

4 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

4.1 Objetivos Generales

- A. Sintetizar tres tipos distintos de partículas anisotrópicas (barras, platos y decaedros) basándose en metodologías documentadas en la literatura disponible, usando métodos coloidales mediados por semillas.
- B. Evaluar la capacidad del microscopio electrónico de transmisión (TEM) TECNAI-F30, para la realización de las técnicas de difracción PED y LACBED, determinando los alcances y limitaciones de estas técnicas, aplicadas a el estudio de nanopartículas.
- C. Seleccionar dentro del conjunto de las partículas anisotrópicas analizadas, a las mejores candidatas para un análisis estructural detallado. Considerando criterios como la estabilidad, el tamaño y la presencia de características estructurales de interés.
- D. Analizar mediante el conjunto de las técnicas TEM apropiadas, la morfología, la estructura, así como la presencia de defectos cristalinos en las partículas seleccionadas.
- E. Proponer mecanismos de crecimiento para las partículas anisotrópicas seleccionadas, determinando si para estos casos existen relaciones “morfología-defecto”.

4.2 Objetivos Específicos

Para las síntesis de partículas anisotrópicas se requiere:

- a. Determinar los métodos a reproducir, realizado investigación documental.
- b. Reunir los reactivos, equipo y material necesario para realizar la síntesis en laboratorio.
- c. Analizar “*in situ*” el proceso de síntesis usando espectroscopia UV-VIS-NIR.
- d. Monitorear los procesos de síntesis de nanopartículas a varios tiempos de reacción, tomar alícuotas y analizarlas, usando el TEM, para determinar los requerimientos particulares para cada muestra.

Para evaluar la capacidad del TEM TECNAI-F30, para la realización de las técnicas de difracción PED y LACBED, se precisa:

- a. Preparar muestras “de ensayo” (lamelas o cuñas preparadas por desbaste iónico) de materiales bien caracterizados (monocristales de Si o Au).
- b. Determinar las condiciones operativas ideales para el uso y manejo del microscopio Tecnai F-30 a 300kV, en las técnicas LACBED y PED usando muestras de ensayo.
- c. Determinar si existen condiciones operativas suficientes para permitir el análisis de nanopartículas.

Para analizar la morfología, la estructura, así como la presencia de defectos cristalinos en las partículas seleccionadas. Se requiere.

- a. Preparar muestras apropiadas para el estudio en el TEM, libres de residuos orgánicos (tensoactivos, solventes, etc.).
- b. Agendar y asistir a las sesiones de microscopia.
- c. Analizar los resultados, haciendo uso de software especializado, Digital Micrograph, Mac-Tempas, CrystalKitX, CaRline Crystallography, TRIPLE ELD, JEMSV4, etc.

Finalmente para proponer mecanismos de crecimiento para las partículas anisotrópicas determinando las relaciones “morfología-defecto”.

- a. Es preciso analizar los resultados obtenidos, contextualizando con los modelos de crecimiento propuestos así como los resultados obtenidos por otros autores.

5 CONTEXTO HISTÓRICO

La cristalografía, la microscopia y la difracción, se relacionan íntimamente desde sus orígenes, los cuales se remontan al año de 1895, cuando Wilhelm Conrad Röntgen, realizó el descubrimiento de los rayos X, describiéndolos como “una radiación de origen desconocido con la propiedad de penetrar cuerpos...” Röntgen junto con Haga y Wind, realizaron también en 1903, los primeros experimentos para hacer difractar este tipo de rayos usando pequeñas ranuras. A pesar de que el los rayos X fueron un descubrimiento determinante para el desarrollo de la cristalografía cuantitativa, los avances tecnológicos actuales también se deben en gran medida a las contribuciones de Carangeot, quien en 1780 desarrollo el primer goniómetro de contacto, el cual fue mejorado en años posteriores por W. H. Wollaston, que en 1809 inventó el primer goniómetro óptico.

Estos avances de manera conjunta, condujeron al descubrimiento de las tres leyes fundamentales de la cristalografía. En el año de 1850, Bravais introdujo el concepto de espacio recíproco de un cristal (\mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^*) en la “Ley de Posiciones Racionales”. Para este momento ya se había logrado definir una conceptualización clara que definiera la celda unitaria, sin embargo no existían descripciones claras para los conceptos de simetría y periodicidad [25]. El desarrollo de una descripción del espacio tridimensional de acuerdo a una teoría geométrica correcta y completa, requirió un siglo aproximadamente.

De esta manera, durante la primera mitad del Siglo XIX, el principal problema era el de la “simetría puntual” es decir, la labor de enumerar todas las combinaciones posibles de elementos de simetría que pasan por un punto común, el origen. Se observó que los elementos de simetría cristalográfica se presentaban exclusivamente en ejes de 2, 3, 4 y 6 giros, planos de espejo y centros de inversión. Los ejes de orden 5, comunes en botánica (pétalos de flores) y zoología (estrellas de mar) no se encuentran en cristales, así como tampoco existen ejes de orden 7 o superior. Así de esta manera Hessel, demostró en 1830 que geoméricamente, sólo existen 32 combinaciones cristalográficas posibles de elementos de simetría, llamados “clases de simetría” conocidos hoy en día como grupos puntuales.

Posteriormente se realizó una reclasificación más simple que permitió englobar estos 32 grupos según sus sistemas axiales para expresar su simetría en tan sólo 7 “sistemas cristalinos”, el cúbico, el tetragonal, el ortorrómbico, el hexagonal, el trigonal, el monoclinico y el triclinico. De esta manera, el mérito de encontrar todos los tipos de simetría discontinua

homogénea se debe a los trabajos de A. Bravais, I. Sohncke, A. Schoenflies y E. von Fedorov. Quienes en su conjunto idearon las siguientes tres ideas: La primera, los ejes de simetría de orden 5,7 o superior son geoméricamente incompatibles con una estructura periódica. La segunda, cualquier disposición periódica de partículas se basa en la repetición de un paralelepípedo que contiene una o más partículas; cuya forma y volumen están determinadas por tres bordes reunidos en un punto. Y por último, la descripción de un discontinuo homogéneo por medio de una celda particular, su base y ejes correspondientes, es arbitraria y por lo tanto carece de consecuencias físicas.

Por otra parte la teoría de “estructuras empaquetadas” fue desarrollada por los metalúrgicos, Tammann y los químicos Barlow y Pope, quienes contribuyeron con un enfoque diferente, mucho menos sistemático de la estructura cristalina, visualizando los átomos como esferas de un diámetro característico que están muy juntas para tocarse entre sí, el cual conocemos actualmente como “modelo de esfera rígida”. El empaquetamiento de esferas iguales satisfacía de manera razonable el caso de elementos puros, mientras que para modelar haluros alcalinos se precisaban esferas de tamaños distintos. A pesar de que esta teoría, no era sistemática, sí otorgó pistas que posteriormente permitieron explicar por qué faltaban ciertos puntos, conocidos actualmente como “ausencias sistemáticas”.

En los inicios de la cristalografía, René Just Haüy, el padre de la cristalografía, describió que la propiedad distintiva del estado cristalino es su “periodicidad interna última”, esta hipótesis no pudo ser comprobada durante mucho tiempo, hasta que aproximadamente un siglo después, W. L. Bragg obtuvo en 1913 la primera determinación real de la estructura cristalina del Zn, analizando diagramas de Laue. Obteniendo no sólo las primeras determinaciones de estructura para compuestos como el NaCl, KCl, KBr y KI, sino que también una escala para la medición de distancias atómicas en cristales y simultáneamente para longitudes de onda de rayos X.

En consecuencia, estos avances condujeron a la construcción del poderoso espectrómetro de rayos X, aparato con el cual se siguen determinando estructuras cristalinas actualmente [25]. Conforme el interés científico en el estado sólido iba aumentando, los retos cristalográficos se enfocaban cada vez más en objetos más pequeños, alcanzando límites micrométricos. Para cuando la ciencia, la ingeniería y la tecnología incursionaron la nanoescala, surgió la necesidad de obtener imágenes, medir, modelar y manipular la materia a este nivel, objetivo para el cual el espectrómetro de rayos X presentaba distintas

limitaciones. Louis de Broglie, fue el primero en teorizar que el electrón tenía características de onda en 1925, proponiendo no solamente que era posible hacer difractar estas partículas, sino que también era posible hacerlo con una longitud de onda sustancialmente menor que los rayos X, con la ventaja adicional de que los electrones pueden ser enfocados. De esta manera en 1927, los grupos de investigación de Davisson-Germer y Thomson-Reid, llevaron a cabo de forma independiente, los primeros experimentos de difracción de electrones demostrando la naturaleza ondulatoria de los electrones. Knoll y Ruska propusieron en 1932 que los electrones difractantes, podían ser enfocados de forma práctica para ser empleados en la adquisición de imágenes en un “microscopio electrónico”, proponiendo el término por primera vez y adquiriendo, posteriormente las primeras micrografías con electrones en Berlín a principios de la década de 1930. Después de este logro los equipos TEM comerciales se desarrollaron en apenas 4 años. El primer modelo comercial fue de la compañía RCA y presentó una resolución de 2.5 nm, el cual fue instalado en la Universidad de Stanford en diciembre de 1940, durante la segunda guerra mundial [35].

En un principio la difracción de electrones se planteó como una alternativa muy prometedora por diversos motivos. Como la posibilidad de obtener sondas paralelas de electrones (SAED) con dimensiones nanométricas, lo cual permitiría la adquisición de difractogramas con volúmenes de muestra 2 o 3 órdenes de magnitud más pequeños que los adecuados para rayos X enfocados en sincrotrón, además de que el TEM es un dispositivo que tiene la capacidad de generar imágenes y difracción simultáneamente permitiendo combinar información espacial directa y recíproca, obteniendo además información experimental de las fases cristalográficas.

Sin embargo es preciso mencionar una importante característica de la difracción con electrones, la fuerte interacción de Coulomb, esta interacción aunque es beneficiosa para el estudio de los átomos ligeros, como el litio y el hidrógeno, se vuelve un problema cuando se consideran átomos más complejos, de modo tal que las intensidades difractadas integradas en espesores muy pequeños, varían cuadráticamente con el factor de estructura, lo que se conoce como comportamiento cinemático, pero en espesores mayores las intensidades varían linealmente con el factor de estructura y el espesor desventaja conocida como comportamiento dinámico. Siendo esta interacción “dinámica” la principal limitante para el desarrollo de la difracción de electrones (ED) como técnica de análisis estructural.

La teoría dinámica de la difracción con electrones, fue abordada en los trabajos de Laue, Zachariasen y James [16]. Por lo que el éxito en su aplicación se vio limitado a casos extraordinarios, como el de los cristalógrafos soviéticos del grupo de Vainshtein, quienes empleando “elektronograf” fueron capaces de resolver estructuras tanto orgánicas como inorgánicas, en la década de 1940 [35].

A reserva de estos esfuerzos la ED se empleó únicamente como una mera curiosidad, hasta que las investigaciones de Dorset, Zou, Oleynikov, Gonen y Hovmöller, hicieron renacer esta técnica, al demostrar que los datos adquiridos en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) podían ser empleados para la caracterización estructural de muestras nanocristalinas tanto orgánicas (incluyendo proteínas) como inorgánicas, a pesar de la presencia de efectos dinámicos y con una resolución casi atómica, siguiendo claro, una estricta metodología aplicable únicamente a muestras muy delgadas [36].

Con interés renovado debido en parte al descubrimiento de los “quasicristales”, la cristalografía y la difracción de electrones, comenzaron a desarrollar métodos que permitieron obtener las técnicas más modernas disponibles actualmente. Surgiendo de esta manera los primeros estudios que aplicaron las técnicas de haz convergente en estructuras quasiperiódicas. Así fue que en el año de 1939, los experimentos de Kossel y Möllenstedt vieron nacer lo que conocemos ahora como “técnicas de haz convergente” (CBED) [30]. Las investigaciones modernas empleando CBED, comenzaron con los estudios de Goodman y Lehmpfuhl, quienes utilizaron un microscopio electrónico de transmisión modificado, logrando obtener patrones CBED con un ángulos de alrededor de 10 radianes en un área de muestra de aproximadamente 30 nm y de espesor uniforme.

En lugar de los puntos de difracción habituales, se produjeron discos de difracción, que no sólo lucían iluminados, sino que también mostraban simetría específica, cuyo análisis permitió determinar los grupos espaciales de microcristales, con la ventaja de que este método es sensible a la presencia o ausencia de simetría de inversión a diferencia de la difracción de rayos X. Los grupos de Tanaka y Steeds, trabajaron a la par, en pro del desarrollo de las técnicas de haz convergente. Tanaka, realizó contribuciones invaluable para el desarrollo de las técnicas con CBED, contribuyendo no sólo con publicaciones científicas y libros, sino que también con una gran cantidad de micrografías de gran valor científico e inigualable belleza, las cuales fueron compiladas en un “Atlas de simetrías en CBED”, el cual en la actualidad es empleado tanto como material de referencia práctica,

como para el disfrute de sus lectores. Tanaka, como pionero de esta técnica incursionó usando un microscopio JEM-100CX el cual fue reequipado con FEG. Con el paso del tiempo este equipo fue sustituido por microscopio mejor adaptado a las exigencias de esta demandante técnica, el JEM-2010FEF, equipado con FEG, aperturas condensadoras muy pequeñas y un filtro Omega [37]. El grupo de Morniroli, también demostró la utilidad de las técnicas de haz convergente, dichos avances se publicaron en un libro con figuras y micrografías, útiles y claras, para la comprensión de la técnica [38], además de una lista completa de artículos aplicables a la determinación de defectos de red, como dislocaciones, fallas de apilamiento y maclas [39, 40].

De esta manera la técnica CBED, se posicionó como la técnica más precisa para caracterizar inclusive detalles sutiles, como la ruptura de simetría o cambios en el parámetro de la red a partir de los datos de difracción. Si bien esta técnica condujo a refinamientos de posiciones atómicas y densidades de enlace de carga exitosos [41]. La determinación de la estructura *ab initio* continuo siendo un reto muy difícil de abordar, el cual conllevó a la necesidad de desarrollar una técnica capaz de facilitar esta tarea, la cual en nuestros días, se conoce como difracción de electrones de precesión (PED).

Esta técnica fue introducida en el año de 1994, por Vincent y Midgley y actualmente constituye la forma más adecuada para registrar intensidades de difracción de electrones para la solución de estructuras [42]. Los primeros trabajos usando ED, sugirieron que el uso de reflexiones ZOLZ casi siempre conduciría a refinamientos deficientes, debido a los efectos dinámicos predominantes en los reflejos de bajo orden, los cuales eran significativamente menores en los de orden superior. Un análisis más detallado del comportamiento de las reflexiones ZOLZ, mostró que aunque las reflexiones individuales pueden desviarse mucho de su valor cinemático, para ángulos suficientemente altos, sus intensidades tienden a aumentar monótonamente en un rango de espesores relativamente amplio permaneciendo relativamente constantes [29].

En sus inicios esta técnica se aplicó únicamente a monocristales. Sin embargo su uso dentro de la comunidad de microscopía electrónica, ha demostrado ser especialmente adecuado para analizar muestras multifase, cristales desordenados u otros sistemas que por alguna u otra razón no pueden ser susceptibles de análisis cristalográfico usando rayos X convencionales. Los métodos más refinados para el uso de la técnica PED, incorporan metodologías de adquisición automática (ADT) combinada con PED [43]. Estos métodos

consisten en adquirir una serie de patrones de difracción alrededor de un eje de inclinación inicialmente desconocido, grado por grado, con el fin de muestrear el espacio recíproco de una manera sistemática construyendo imagen tridimensional completa. Debido a que para este método, no se precisa una orientación específica, es especialmente apropiado para el estudio de cristales orgánicos, zeolitas y materiales de estructura microporosa [44]. Actualmente, los datos experimentales adquiridos en PED, pueden ser analizados con algoritmos modernos de estructura-solución, abriendo nuevas perspectivas en el estudio de nanocristales.

La historia temporal del desarrollo de la microscopia de transmisión en México, no se desarrolló a la par de la del mundo. Para señalar esta diferencia, basta con hacer hincapié que en México, el primer microscopio TEM fue instalado casi 7 décadas después de su invención [45]. A pesar de que los avances realizados en México no pueden ser comparados con los desarrollados en otros países. En México hay científicos precursores de esta disciplina, por mencionar algunos podríamos mencionar a del Valle, Yacamán, Ríos Jara, Ávalos Borja, Martínez Palomo, entre otros.

Las aportaciones de los científicos mexicanos, se han centrado en mayor medida en la instalación de laboratorios de microscopia, la capacitación de personal y el uso de los equipos para la adquisición de imágenes en baja y alta resolución, sin embargo el uso o el desarrollo de las técnicas de difracción ha sido limitado. Actualmente en México, existen varios microscopios de transmisión distribuidos en centros públicos de investigación, universidades o centros tecnológicos, siendo instituciones como el CINVESTAV, el IPN, la UNAM y el Instituto Mexicano del Petróleo, las que cuentan con algunos de los equipos más modernos, equipados con correctores de aberración esférica, enfocados principalmente a la adquisición de imagen, modo operacional que ha sido demandado de forma mayoritaria por los usuarios nacionales [45].

Un caso excepcional es el caso del microscopio Tecnai F-30 instalado en el IPICYT, este microscopio fue readaptado por Nanomegas, bajo la dirección de Avalos-Borja en el año 2014, para el uso y aplicación de la técnica PED, creando el primer antecedente del uso de este tipo de técnicas en el país. Con un arduo interés en desarrollar las poderosas técnicas de difracción en México, Silva-Pereira y Mendoza-Ramirez en 2017, documentaron por primera vez la adquisición de patrones LACBED usando el TECNAI F-30. Siendo este el primer antecedente nacional del uso de esta técnica del cual tenemos conocimiento.

Actualmente y gracias a los avances que se han descrito en detalle a lo largo de esta sección de antecedentes, hoy en día, en México, en el IPICYT, nos resulta posible ofrecer soluciones óptimas para el estudio de la estructura de nanocristales, usando una combinación de técnicas como PED, CBED y difracción de rayos X en polvo, las cuales en conjunto pueden superar las limitaciones de cada técnica individual, abriendo un abanico de posibilidades sin precedentes para el estudio de la estructura a escala nanométrica en nuestro país.

Capítulo 2 : Marco Teórico

Los nanomateriales (NM) han estado presentes en la vida de los seres humanos incluso desde el establecimiento de las antiguas civilizaciones sumerias [17]. En la antigüedad, estos nanomateriales eran usados como recubrimientos para ollas, en la fabricación de distintos materiales cerámicos o vidrios coloreados. A pesar de la larga historia de estos materiales en la vida humana, el interés de estos con rigurosidad científica, se adoptó hasta el siglo XIX, después de las investigaciones de Michael Faraday sobre oro coloidal. Actualmente, la nanociencia, es un campo en rápida expansión en sus distintas áreas, la cual no solamente representa intereses científicos sino que también económicos [46, 47]. Esta disciplina se basa en el hecho de que las propiedades de los materiales son dependientes de sus dimensiones físicas y por tanto, son sensibles a ser utilizadas en para aplicaciones particulares. El fundamento de esta ciencia puede entenderse bajo la siguiente ecuación:

$$P_{iq} = f(l_x, l_y, l_z) \quad (1)$$

En donde la propiedad i del material q es una función de sus tres dimensiones [48]. Esta dependencia es sólo válida en la dimensión nanométrica, por lo cual al referirnos a este grupo de materiales es preciso usar prefijo "nano". El cual hace referencia al nanómetro (nm) unidad de medida del Sistema Internacional de Unidades (SI) que representa los 1.0×10^{-9} m de longitud. Definiendo a su vez a los nanomateriales como aquellos materiales con una longitud de 1-100 nm en al menos una dimensión.

Muchos de estos materiales se conocen desde hace varias décadas, además de que se descubren nuevos día con día, sin embargo el énfasis científico, ha ido evolucionando a un punto tal, en el que ya no basta con sintetizar nanomateriales, sino que es preciso medir, comprender y en última instancia, predecir los cambios en sus propiedades de manera significativa [48].

La mayoría de los nanomateriales actuales se pueden organizar en tres categorías:

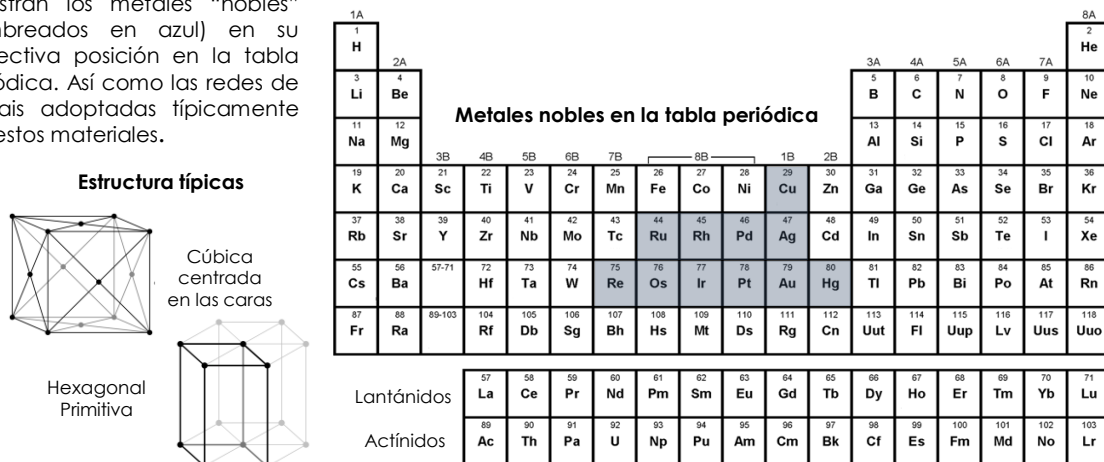
- a) Nanomateriales de carbono (C): Los cuales se componen por C principalmente y se encuentran en morfologías como tubos huecos, elipsoides o esferas. En esta clasificación se incluyen los fulerenos (C60), los nanotubos de carbono (CNT), las nanofibras de carbono, el negro de humo y el grafeno (Gr).

- b) Nanomateriales compuestos: Son sistemas multifase con una fase en la dimensión de nanoescala que pueden combinar con materiales más grandes (por ejemplo, nanofibras híbridas) o estructuras organometálicas. Estos pueden ser cualquier combinación de NM (carbono, metal o de base orgánica) con cualquier forma de materiales en “bulto”.
- c) Nanomateriales de base inorgánica: estos incluyen a las nanopartículas, los nanomateriales metálicos así como los óxidos metálicos. Estos NM pueden sintetizarse usando metales nanopartículas metálicas como Au o Ag, óxidos metálicos como de TiO_2 y ZnO o bien semiconductores como el Si. En esta última categoría se incluyen a las nanopartículas de metales nobles.

1 METALES NOBLES Y NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Los metales nobles (NM por sus siglas en inglés “Noble Metals”) son el grupo de metales sombreados en la **Figura 1**, caracterizados por tener escasa reactividad. Esta propiedad los hace poco susceptibles a la corrosión u oxidación, brindando una apariencia de inalterabilidad. Este grupo está compuesto por los elementos: oro (Au), paladio (Pd), rutenio (Ru), osmio (Os), rodio (Rh), iridio (Ir), renio (Re), bohrio (Bh) y platino (Pt). En ciertas clasificaciones metales como la plata (Ag) y el cobre (Cu) se contemplan como materiales seminobles y se clasifican en el mismo grupo, sin embargo, estos a diferencia de los anteriores, son más reactivos por lo que sí se ven afectados por los elementos atmosféricos o por algunos ácidos. Los metales nobles no sólo se asemejan en sus propiedades sino que también presentan características estructurales comunes, todos estos elementos

Figura 1. En esta figura se muestran los metales “nobles” (sombreados en azul) en su respectiva posición en la tabla periódica. Así como las redes de Bravais adoptadas típicamente por estos materiales.



poseen estructuras con empaquetamiento compacto de tipo f.c.c. o h.c.p. (a excepción del Hg que presentan estructura romboédrica), como se muestra en **Tabla 1**, siendo estos los sistemas cristalinos de mayor importancia para el estudio de metales nobles. Los metales nobles o seminobles en general, presentan propiedades comunes como la baja dureza, excelente conductividad eléctrica y térmica, además de que son buenos catalizadores.

Tabla 1. Estructuras típicas correspondientes a cada uno de los metales nobles.

<i>Elemento</i>	<i>Estructura en bulto (grupo espacial)</i>
Ag	Cúbica F (Fm $\bar{3}$ m o 225)
Au	Cúbica F (Fm $\bar{3}$ m o 225)
Cu	Cúbica F (Fm $\bar{3}$ m o 225)
Ir	Cúbica F (Fm $\bar{3}$ m o 225)
Pd	Cúbica F (Fm $\bar{3}$ m o 225)
Pt	Cúbica F (Fm $\bar{3}$ m o 225)
Re	Cúbica F (Fm $\bar{3}$ m o 225)
Rh	Cúbica F (Fm $\bar{3}$ m o 225)
Os	Hexagonal P (P6 $\bar{3}$ /mmc o 194)
Ru	Hexagonal P (P6 $\bar{3}$ /mmc o 194)
Hg	Romboédrica (R3m o 160)

Un caso excepcional es el mercurio (Hg) que no comparte las mismas características físicas que los anteriores metales, ya que es líquido en condiciones normales de presión y temperatura, sin embargo es considerado un metal noble por sus características poco reactivas con otros elementos químicos.

Estos metales, han fascinado a la humanidad durante siglos, su valor ha sido reconocido por todas las civilizaciones, siendo usados como sustancias curativas, brazaletes, collares, monedas, elementos decorativos y sagrados. Aunque, los metales nobles a escala macroscópica se aprecian principalmente por sus hermosos y brillantes colores, las potenciales aplicaciones tecnológicas de estos materiales superan por mucho su belleza [49].

Desde el siglo XIX, la física del estado sólido logró describir varias propiedades físicas y químicas fundamentales. Más recientemente, la nanociencia ha permitido inventar o reinventar disciplinas como la plasmónica, la catálisis, la detección, la electrónica, la fotónica, el almacenamiento de información, la medicina, la conversión o almacenamiento de energía, la cosmética, entre otros [18, 50, 51].

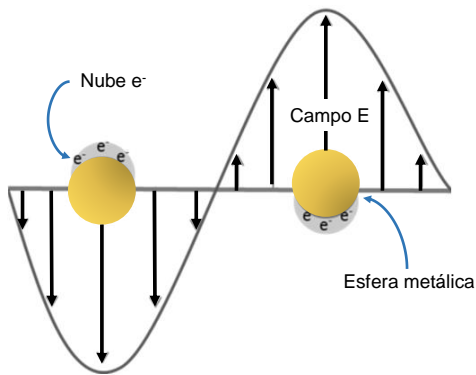
1.1 Propiedades ópticas de las NP's de metales nobles

Las nanopartículas (NP's) de metales nobles presentan una propiedad de gran interés, la resonancia de plasmón de superficie o SPR (por sus siglas en inglés "Surface Plasmon Resonance"), dicha propiedad es la responsable de los intensos colores observados tanto en los vidrios coloreados fabricados durante la edad media (como el del vital en la catedral de Chartres en Francia mostrado en la **Figura 2 c**), como en las soluciones coloidales de nanopartículas metálicas (mostradas en la **Figura 2 b**).

La resonancia del SPR, ocurre como resultado de la oscilación colectiva de los electrones en el metal, en respuesta a un componente de campo eléctrico oscilante, proveniente de una onda electromagnética. Dicha oscilación es particularmente interesante en metales como Cu, Ag y Au, debido a que se encuentra en los rangos del visible o del infrarrojo cercano (NIR) en el espectro electromagnético [52].

El SPR no sólo produce vistosos colores, sino que también da origen a otros efectos de interés, como la absorción y dispersión de ondas electromagnéticas a longitudes de onda particulares, la generación de campos eléctricos intensos en la superficie de nanopartículas, la formación de "electrones calientes" o "agujeros", así como el calentamiento localizado como resultado de la descomposición del plasmón de superficie [53].

a) Resonancia de Plasmón de Superficie.



b) Espectro de absorbancia típico obtenido de un grupo de soluciones de nanopartículas con tamaño variable.

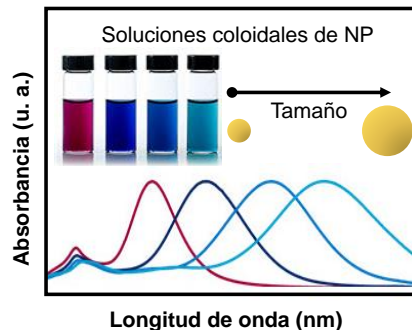
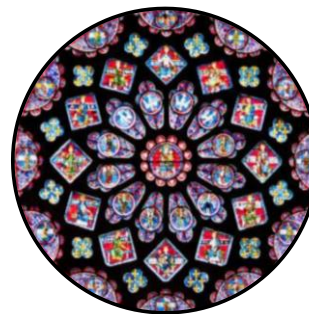


Figura 2. (a) El fenómeno conocido como SPR, es propio de las nanopartículas metálicas y ocurre debido a la oscilación colectiva de los electrones en presencia de un campo eléctrico. Este fenómeno es el responsable de los vistosos colores observados en las soluciones coloidales de NP's y define sus propiedades ópticas (b). A su vez este fenómeno es responsable de los vistosos colores observados en los vitrales (c).



C) Vitral en la Catedral de Chartres, Francia.

Se ha demostrado que ajustar el tamaño y la forma de una nanopartícula de metal proporciona un enfoque eficaz para controlar la oscilación colectiva de electrones libres en un nanomaterial metálico [54]. Por lo cual mediante el perfeccionamiento de los métodos de síntesis coloidales, es posible obtener nanopartículas idóneas para aplicaciones como la detección mejorada de dispersión Raman o SERS (por sus siglas inglés “Surface Enhanced Raman Scattering”), blancos para terapia fototérmica, catalizadores plasmónicos o componentes para celdas solares con la posibilidad mejorar o adaptar las propiedades de las nanopartículas metálicas en una amplia variedad de tamaños, formas (esferas, cubos, octaedros, varillas, alambres, placas, bipirámide, etc.), composiciones (Au, Ag, Pd, Pt, etc.) y arquitecturas (aleaciones, núcleos, conchas, cascabeles y dendritas) [53].

1.2 Las nanoestructuras de Au

El presente trabajo se centra en el estudio de algunas morfologías de Au coloidal, ya que este elemento representa de manera razonable las propiedades de los metales nobles (con ciertas ventajas sobre otros elementos de este mismo grupo e inclusive, sobre otros materiales de relevancia tecnológica y científica con propiedades estructurales comunes. Incluyendo; metales como el Pb, aceros inoxidable en fase austenita y semiconductores como el silicio (Si), germanio (Ge) o el arseniuro de galio (GaAs).

De manera que los estudios realizados en Au, son (hasta cierto punto) aplicables este grupo de materiales.

El Au es el elemento químico de número atómico 79, tiene una masa atómica de 196.976 g/gmol y su símbolo (Au) proviene del latín *aurum* que significa “brillante amanecer”. Es un metal noble de color amarillo brillante, blando, dúctil y maleable, resistente a la corrosión y oxidación y un excelente conductor eléctrico y térmico, además de que presenta una gran resistencia al daño por radiación ionizante.

El oro no reacciona con la mayoría de los productos químicos, pero es soluble en cianuro o agua regia y sensible al mercurio, cloro y a la lejía. Las nanoestructuras de Au se han investigado en aplicaciones biomédicas debido a su biocompatibilidad y a que es posible funcionalizar su superficie con una gran variedad de materiales como polímeros, tensoactivos, ligantes, drogas, ADN, ARN, proteínas, péptidos, etc. Siendo el vehículo más prometedor para aplicaciones como la liberación controlada de fármacos y terapias fototérmicas.

1.3 Estructura de los nanomateriales de Au

El Au, forma dos tipos de arreglos cristalinos, el primero se encuentra bien caracterizado y definido como una estructura cubica centrada en las caras o f.c.c. (por su abreviatura en inglés “face centered cubic”) con grupo espacial 225 o ($Fm\bar{3}m$), el cual es estable en condiciones ambientales.

La segunda fase, corresponde a un alótropo, el cual posiblemente se encuentra en fase hexagonal, pobremente caracterizado, cuya fase pura no ha sido sintetizada por métodos coloidales. Las primeras observaciones de esta fase fueron obtenidas como consecuencia de depositar películas delgadas de Au sobre substratos hexagonales, como la síntesis de hojas cuadradas de Au en fase h.c.p. (por sus siglas en inglés “hexagonal close packed”) soportadas sobre hojas de óxido de grafeno,[55] el crecimiento de esta fase depositada en cuarzo,[56] o en partículas de tamaño muy pequeño (unas cuantas celdas unitarias), así esta fase fue encontrada en nanopartículas de Au soportadas sobre nanoalambres de Ge,[57] o estabilizada rodeada de la fase cúbica en nanocintas [58].

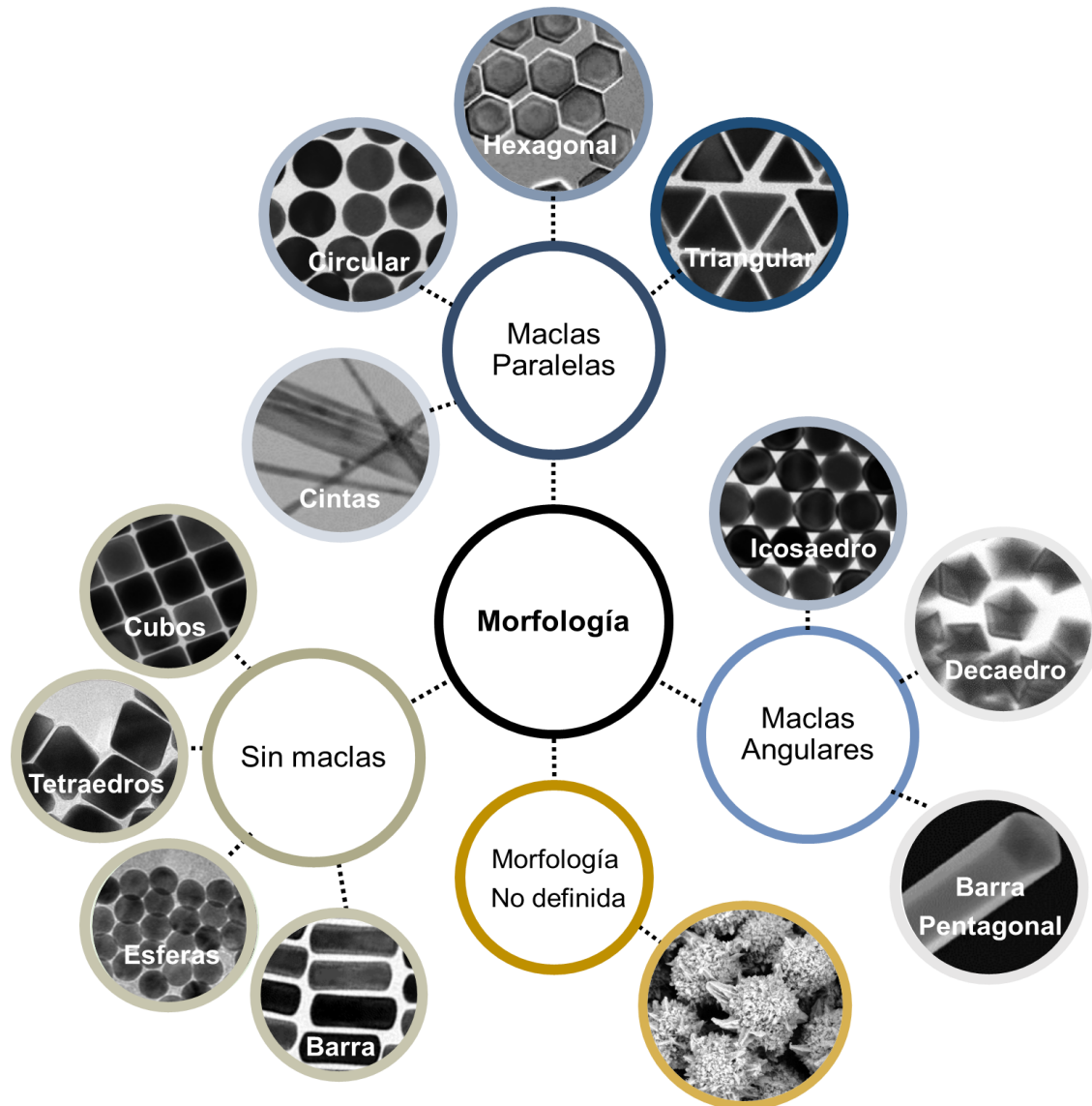
Se ha observado que la estabilidad de esta fase, decrece a medida que los cristales crecen, transformándose en Au cúbico por medio de fallas de apilamiento [59]. Esta fase es tan inestable que incluso las transiciones de fase f.c.c. a h.c.p. pueden ser originadas por acción del haz de electrones empleados en microscopia electrónica de transmisión [59].

1.4 Nanopartículas de Au con morfología definida

Al hablar de morfología, nos referimos al estudio y descripción de las formas externas que presentan las nanopartículas, algunas no presentan ningún tipo de morfología específica, mientras que otras presentan morfologías particulares tal y como se observa en la **Figura 3**. Estas últimas se clasifican como monocristales de simetría definida, las cuales se han dividido en tres grupos, debido a sus características externas.

Estos tres grupos son nanocristales sin maclas (ver sección 2.3.1), con maclas angulares y con maclas paralelas [60]. Basándonos en esta clasificación y para los fines que el presente trabajo de investigación pretende, se seleccionó un tipo de nanopartícula de cada grupo, para un estudio más profundo, éstas serán descritas con mayor detalle.

Figura 3. En esta figura se observa una clasificación morfológica general, en donde las nanopartículas se dividen en cuatro grupos principales: NP's con morfología no definida, con maclas paralelas, con maclas cíclicas y sin maclas.



1.4.1 Nanobarras

La nanobarra (NR por sus siglas en inglés "Nanorod") fue el primer tipo de nanopartícula anisotrópica en cobrar interés científico, se sintetizó por primera vez en el año de 1990 por métodos electroquímicos usando moldes con forma de barra [61]. Mientras que los primeros métodos coloidales para la síntesis de barras surgieron en los años consecuentes a principios de la década del dos mil [62].

1.4.1.1 Propiedades ópticas

Estas nanopartículas se caracterizan por ser más largas que anchas con relaciones de aspecto (la longitud dividida por ancho) típicas de 3 a 5. Los NR de oro (Au-NR) muestran dos bandas de resonancia de plasmón de superficie separadas, ambas en el rango espectral del visible/infrarrojo cercano (NIR por sus siglas en inglés Near-Infrared Region). Estas bandas aparecen debido a las oscilaciones transversales y longitudinales de los electrones de conducción, las cuales se conocen como SPR transversal (TSPR) o longitudinal (LSPR) respectivamente. El TSPR alrededor de los 500 nm, mientras que el LSPR varía conforme la longitud de la barra aumenta, como se muestra en la **Figura 4b**. La facilidad con la que es posible variar las propiedades ópticas de los NR, los convierten en candidatos ideales para aplicaciones en captación solar fotovoltaica, SERS, sensores, terapia fototérmica, entre otras. Actualmente existen una gran variedad de métodos para sintetizar estas partículas, siendo los más efectivos aquellos asistidos con tensoactivos como el CTAB [54].

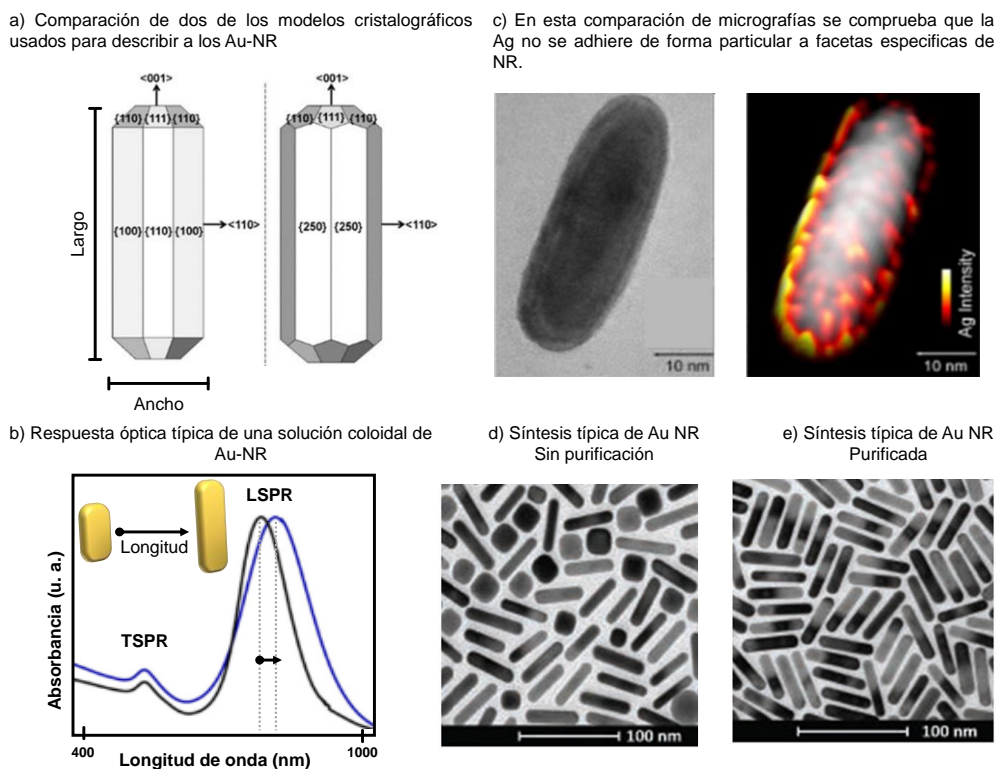


Figura 4. En (a) se comparan los dos modelos cristalográficos más aceptados, los cuales describen el hábito de los nanorods, resaltando sus dimensiones características (modificado de la referencia [63]). En (b) se ilustra la forma típica de un espectro de absorción obtenido al caracterizar ópticamente una solución coloidal que contiene NR. En (c) se aprecia un recubrimiento uniforme de Ag sobre el Au-NR (modificado de la referencia [64]). En (d) y (e) se muestran los resultados típicos de la síntesis de nanorods y sus subproductos, antes de filtrarse (d) y después de un proceso de purificación.

1.4.1.2 Morfología y propiedades estructurales

Clásicamente, estas nanopartículas han sido descritas como nanopartículas monocristalinas con crecimiento longitudinal preferencial en la dirección $\langle 001 \rangle$, lo que indicaría la formación de nanocristales con una sección transversal octagonal, unidos por facetas alternadas con los planos $\{100\}$ y $\{110\}$ expuestos [65]. Sin embargo este modelo cristalográfico no es aceptado rotundamente y existen otros estudios que aseguran que las direcciones $\langle 100 \rangle$ y $\langle 110 \rangle$ apuntan hacia los bordes laterales y por lo tanto, las caras que se unen en ellos deben asignarse a índices más altos como las $\{250\}$ [63]. Estos dos modelos se muestran esquemáticamente en la **Figura 4 a**.

1.4.1.3 Modelos de crecimiento para NR's

No obstante, en estas caracterizaciones cristalográficas, el mecanismo detrás de la formación de nanobarras de Au, siguen provocando un profundo interés, debido a que se cree que un modelo general permitirá identificar pautas específicas para el diseño de una ruta sintética para cada nanoestructura. En este tipo de modelos intervienen dos aspectos imprescindibles, el control termodinámico relacionado con la estabilización de las facetas cristalográficas y el control cinético, relacionado el crecimiento anisotrópico con los "eventos de ruptura de simetría". los cuales según diversos autores deberían ser estudiados como dos fenómenos distintos [63]. Sin embargo, los modelos que existen actualmente simplemente, han apuntado a los iones Ag^+ , como el principal modelador morfológico a través de los siguientes mecanismos:

- (a) La deposición monocapa de Ag en las caras longitudinales del Au-NR.
- (b) La acción de un complejo de $\text{Br}^- \text{Ag}^+$ como agente de remate específico en las caras.
- (c) La acción de un complejo de $\text{Br}^- \text{Ag}^+$ al alterar la forma de las micelas de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) de formas esféricas a cilíndricas [66].

Recientemente técnicas muy avanzadas como el mapeo STEM-EDS de ultra alta resolución han aclarado un poco estos modelos **Figura 4 c**, probando no sólo que, la ubicación de los átomos de Ag no corresponden a facetas particulares (apoyando a su vez los modelos de "moldes blandos"), sino que además, soportando la idea de que el uso de sofisticadas técnicas de microscopía electrónica de transmisión, puede contribuir a la resolución de estos cuestionamientos profundos [64].

Finalmente cabe mencionar que no sólo la descripción de los modelos de crecimiento es indispensable, sino que lo es también, el rendimiento de forma (la proporción de partículas formadas que son nanobarras). Aspecto que ha llamado la atención durante las últimas 2 décadas, en un esfuerzo por disminuir la dispersión de tamaño/forma en soluciones coloidal de NR. Así que de manera indistinta al protocolo de síntesis que se realice y de la precisión con la que este se caracterice, es preciso implementar un proceso adicional de purificación si realmente se necesita un coloide de NR-Au al 100%, ya que típicamente los rendimientos máximos alcanzados están por debajo del 30%. (Para barras de Au macladas) o del 90% (para barras monocristalinas). Este efecto se ilustra en la **Figura 4** d-e [61].

1.4.2 Nanodecaedros o MTP

Las partículas con maclas angulares (MTPs por sus siglas en inglés Multiple Twinned Particles) han llamado la atención por casi 70 años. Estas fueron sintetizadas por primera vez en películas delgadas de Cu durante la segunda mitad del siglo XX, desde entonces han llamado gran atención debido principalmente a que sus característicos bordes acunados, favorecen la acumulación de campo eléctrico, brindando interesantes perspectivas de aplicación como sensores [67]. Además de sus propiedades ópticas, estas partículas son interesantes por su papel en el aumento del límite y modulo elástico de los metales nanocristalinos, así como por la falta de una comprensión clara de su mecanismo de formación [68].

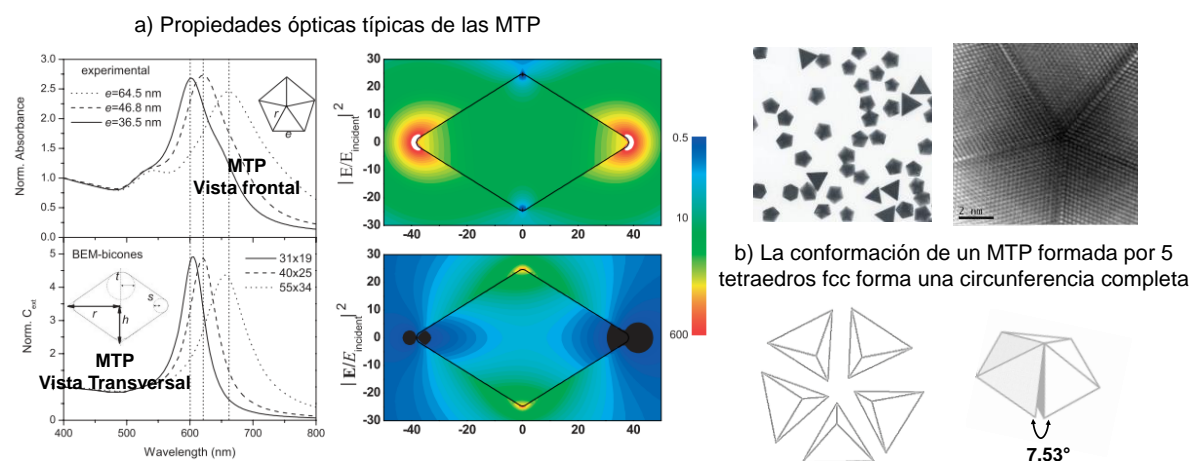


Figura 5. En (a) Se ilustran las propiedades ópticas (espectros UV-VIS) típicas de las MTP (modificado de la referencia [68]). Las micrografías corresponden a MTP vistas usando un TEM en baja y alta resolución respectivamente también adaptadas de la referencia [68]. Las inconsistencias en los modelos estructurales que describen estas partículas se ilustran en (b).

1.4.2.1 Morfología y propiedades estructurales

Morfológicamente, este conjunto de partículas, pueden ser descritas como decaedros formados por cinco subunidades tetraedrales idénticas, como se puede ver en el representación esquemática de la **Figura 5 b**, dando como resultado poliedros de morfología única y simetría inusual (considerando que la simetría rotacional de orden 5 no es común en cristales que poseen simetría traslacional) [69]. Sin embargo a nivel estructural las descripciones de estas partículas encuentran anomalías fascinantes en esta morfología particular, debido a que el octaedro formado por dos tetraedros perfectos unidos por un plano maclado (dos caras $\{111\}$ adyacentes) tienen un ángulo de 70.5° (aproximadamente $2\pi/5$). Considerando el maclado cíclico repetitivo de cinco de estas unidades tetraédricas, estas no formarían un círculo completo, sino uno con un pequeño espacio de 7.35° . Como se ilustra en la **Figura 5 b** [70]. Esta inconsistencia entre los modelos estructurales y las observaciones experimentales plantea la existencia de distorsiones de red uniformes, en alguno o incluso en todas las unidades tetraedrales que conforman estas nanopartículas. Ya que para permitir la ausencia de discontinuidades espaciales en los MTP, se necesita algún tipo de modificación estructural o defecto red. Se ha propuesto que estas deformaciones pueden ser causadas por deformaciones elásticas o distorsiones de redes sutiles y uniformes, por ejemplo, transformaciones de red en la unidad tetraédrica (de f.c.c. a ortorrómbica) que permitan un ángulo de maclado de 72° . Otras propuestas sugieren la existencia de dislocaciones parciales causadas por estrés, sin embargo a pesar de estos modelos, el mecanismo de formación de las MTPs todavía está en debate [70].

1.4.3 Nanoplatos

Estas nanopartículas fueron descubiertas hace aproximadamente cuatro décadas y se han nombrado indistintamente como nanoplatos, nanoprismas o nanodiscos. Exhiben típicamente morfologías triangulares [11], hexagonales [71], o circulares [72]. Cuando las partículas son triangulares o hexagonales, se caracterizan usando las “relaciones de aspecto” que existen entre el borde (ι) y el espesor (τ). El espesor típico se encuentra en el rango de los 5 a los 50 nm. Mientras que los bordes pueden tener algunas decenas de nanómetros o llegar hasta varias micras. Por estos motivos las relaciones (ι/τ) suelen variar desde 2 alcanzando valores de 15, considerándose como partículas altamente anisotrópicas.

1.4.3.1 Propiedades Ópticas

Esta característica contribuye significativamente a sus propiedades ópticas. Los espectros ópticos de los nanoprismas exhiben una resonancia característica, en la cual se observa una intensa interacción dipolar después de los 800 nm y un modo de resonancia cuadrupolar más débil por debajo de los 600 nm, ambas respuestas ópticas se representan de forma esquemática en la **Figura 6 a** [73].

Estas propiedades, convierten a los nanoplatos o NPs (por sus iniciales en inglés Nano-Plates) en buenas candidatas para aplicaciones como la espectroscopía Raman mejorada o SERS (por sus siglas en inglés "Surface Enhanced Raman Spectroscopy") [74].

1.4.3.2 Morfología y propiedades estructurales

Estructuralmente, los nanoplatos se han distinguido por las Reflexiones Prohibidas o FR (por sus siglas en inglés Forbidden Reflections) "1/3 (-422)", mostradas en la **Figura 6 d-e**. Estas reflexiones se observan en los patrones SAED independientemente de su morfología (puede encontrarse tanto en NP's triangulares, hexagonales o circulares) o composición (están presentes en partículas de ZnO [75], Ag [76], Pd [77], Cu [78], NiCu [79], Bi₂Te₃[80]).

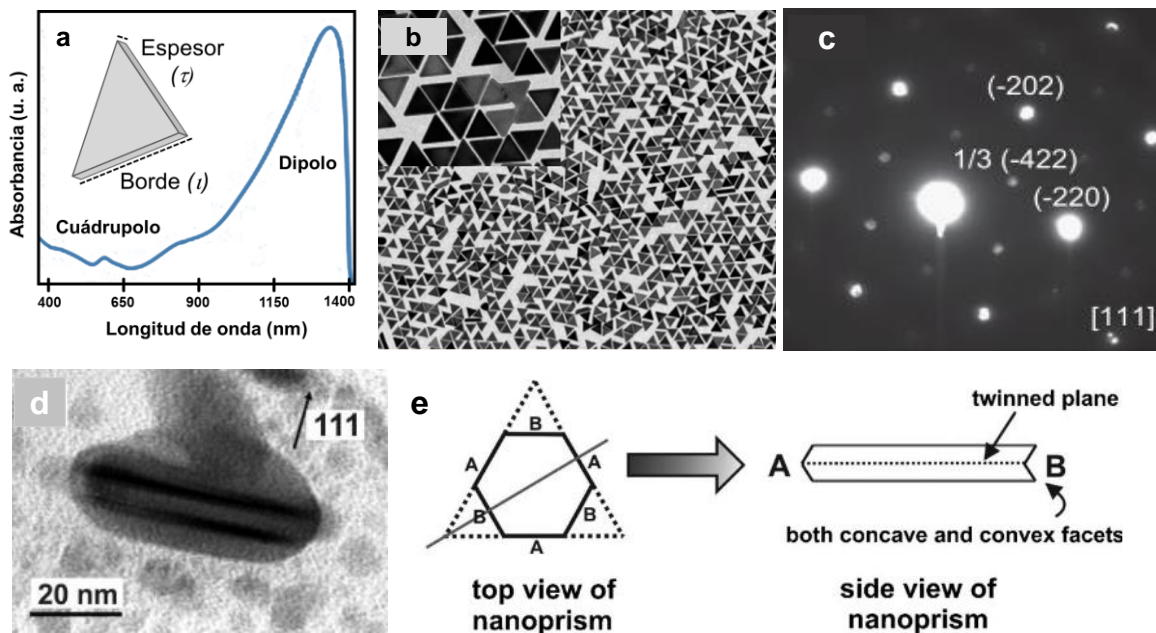


Figura 6. En (a) se ilustra esquemáticamente la respuesta óptica esperada para una solución coloidal de nanoplatos monodispersa. Como la mostrada en (b) esta imagen fue modificada de la referencia [13]). En (c) se muestra un ejemplo de las caracterizaciones que típicamente se realizan a estas partículas usando SAED [81]. Mientras que en (d) se muestra evidencia del contraste por falta de apilamiento en un plato visto trasversalmente [74]. El modelo del "haluro de Ag" se ejemplifica en (e) [74].

Además, se ha observado que solamente aquellos materiales con redes, cúbicas, hexagonales o romboédricas, pueden formar nanoplatos, revelando que existe un vínculo interno entre estructura a nivel atómico y morfología de este tipo de nanoestructura.

Los nanoplatos al ser caracterizadas en TEM y puesto que son altamente anisotrópicos, se alinean en la dirección [111] promoviendo las caracterizaciones TEM sólo en esta dirección. A pesar de esta limitación y con cierta dificultad, se han realizado experimentos de inclinación en el TEM de tal modo que los ejes zonales [110] y [112] son conocidos [34]. De acuerdo a esta información estructural se han propuesto distintos modelos para explicar la presencia de estas reflexiones, los cuales incluyen: la presencia de maclas (**Figura 6 e**) [82][11] la intersección reflexiones cúbicas con índices orden superior (HOLZ por sus siglas en inglés Higher Order Laue Zone) [81] o formación de fallas de apilamiento (SF por sus siglas en inglés “Stacking Fault”) [34]. Sin embargo, a pesar de estos modelos, el debate en cuanto a la presencia de estas reflexiones ha prevalecido hasta nuestros días.

1.5 Métodos de síntesis mediados por semillas

Existen dos enfoques distintos para sintetizar nanomateriales. El ir de “arriba hacia abajo” (Top-Down) o el ir de “abajo hacia arriba” (Bottom-Up) Los métodos Top-Down, comprenden: la molienda mecánica, la fotolitografía y el crecimiento epitaxial por haces moleculares. En estos métodos generalmente se emplean materiales macroscópicos y técnicas especializadas para disminuir sucesivamente las dimensiones de un material en bulto, hasta incorporar las nanocaracterísticas deseadas. Por otra parte el enfoque Bottom-Up, se utiliza generalmente en la “síntesis de nanopartículas”, lo que implica construir un material, átomo por átomo, molécula por molécula y clúster por clúster [53].

Estos últimos se caracterizan por tener rutas de síntesis complejas, además de permitir el crecimiento anisotrópico de nanoestructuras. Este conjunto de técnicas pueden clasificarse en crecimiento mediado por semillas, dirigido por molde o mediado por defectos [83].

El crecimiento de nanopartículas metálicas “mediado por semillas” se introdujo a principios de siglo, junto con la primera síntesis coloidal de Au-NR [84]. Esta fue la primera vez en donde el fenómeno de nucleación se realizó por separado, para preparar “semillas” en un primer paso, las cuales fueron posteriormente añadidas a una solución de crecimiento para la producción de nanopartículas [85]. Se ha puntualizado que existen muchos roles diferenciados, los cuales no han sido ponderados, sin embargo resulta muy conveniente tener en cuenta cada uno de estos. Por tal se describen a continuación.

1.5.1 Tensoactivos

Los tensoactivos también llamados “surfactantes” son compuestos que tienen una cabeza polar y una cadena de hidrocarburo no polar. La parte polar de la molécula puede interactuar fuertemente con disolventes polares con comportamiento hidrófilo. La parte no polar interacciona con disolventes no polares con comportamiento lipófilo o hidrófobo. Los tensoactivos se pueden clasificar de acuerdo con la carga de su grupo de cabeza polar, en aniónicos o catiónicos dependiendo de la carga de la cabeza polar. Existen también tensoactivos sin carga conocidos como “no iónicos”.

Los tensoactivos se adsorben preferiblemente en las interfaces donde encuentran las condiciones energéticamente más favorables debido a su estructura de dos partes. La adición de tensoactivos en soluciones facilita la mezcla de fases no polares y polares, por lo que se usan ampliamente para mediar entre fases disminuyendo la tensión interfacial.

Debido a su naturaleza los tensoactivos tienden a formar micelas cuando cierta concentración crítica es alcanzada. Esta concentración crítica (CMC) se puede determinar para soluciones de tensoactivos midiendo la tensión superficial a diferentes concentraciones. Por debajo de la CMC, la tensión superficial disminuye al aumentar la concentración de tensoactivos a medida que aumenta el número de tensoactivos en la interfaz. En una representación logarítmica de la tensión superficial frente a la concentración de tensoactivos, hay dos regímenes lineales por debajo y por encima de la CMC. Los tensoactivos más empleados en los métodos de síntesis coloidal de nanopartículas son la polivinilpirrolidona o PVP y bromuro de hexadeciltrimetilamonio o CTAB.

La polivinilpirrolidona o PVP

Es un polímero no iónico, no tóxico, derivado del acetileno. Fue sintetizado por primera vez por Walter Reppe en 1939. El PVP fue inicialmente utilizado como un expansor del plasma sanguíneo en la década de los 50, además fue usado en aplicaciones médicas, farmacéuticas, cosméticas y de producción industrial. Actualmente es usado también como estabilizador de superficie y modificador de crecimiento, así como un dispersante de nanopartículas con carácter reductor. La molécula de PVP contiene un componente hidrófilo (pyrrolidone moiety) y un grupo hidrófobo (el grupo alquilo).

Aunque la interacción del PVP sobre la superficie de las nanopartículas, ha sido poco estudiada, algunos estudios sugieren que para el caso de la Ag, el PVP se une fuertemente a las facetas {100} permitiendo el crecimiento a lo largo de direcciones <111>, estas

observaciones se ha soportado en análisis teóricos usando (DFT) [89]. Sin embargo las interacciones observadas en Au, suelen ser distintas ya que se ha propuesto que en este material el PVP, actúa principalmente estabilizando las facetas {111} en ausencia de otras sales o haluros. Sin embargo todavía se considera que el PVP tiene un rol indefinido, pues su interacción con las nanopartículas depende en gran medida de la dependencia del tipo de solvente utilizado, el ambiente químico y el material sintetizado [90].

El Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB)

Es un tensoactivo catiónico. Se usa en la extracción de ADN y más actualmente en la síntesis de nanopartículas con crecimiento anisotrópico. Se tiene la creencia de que el uso de este tensoactivo, favorece la formación de cristales sin fallas (monocristales perfectos). Aunque su rol principal, lo considera un molde suave con la capacidad de formar micelas alargadas las cuales inducen en crecimiento anisotrópico de las semillas esféricas monocristalinas. Este modelo ha ido evolucionando hacia la hipótesis de que el CTAB actuaba como un agente de protección específico para facetas particulares. En las últimas dos décadas, se han realizado numerosos estudios con el objetivo de comprender el papel del tensoactivo en el crecimiento anisotrópico, variando aspectos como la longitud de la cola, el grupo de la cabeza. Se ha difundido la idea de que impurezas presentes en el CTAB tiene importantes implicaciones en el rendimiento de las soluciones de nanopartículas e incluso en el control de su morfología [86].

1.5.2 Temperatura

Se ha demostrado que aplicar un tratamiento térmico suave en las semillas, resulta en un aumento gradual del rendimiento de la forma de las partículas de 30% a 90% en particular en aquellas que presentan maclas (varillas, bipirámides, decaedros) [87].

1.5.3 Reductores

Los métodos mediados por semillas generalmente implementan metodologías de dos pasos: síntesis de semillas y el crecimiento de nanopartículas. En estos dos pasos se requiere el uso de reductores con propiedades distintas. Durante el primer paso se ha generalizado el uso de borohidruro de sodio (NaBH_4), el cual actúa como un reductor rápido. Para favorecer el crecimiento de las nanopartículas generalmente se usa ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) como reductor débil, el cual induce la deposición homogénea de Au en la

superficie de las semillas sintetizadas en el paso previo. Tras la adición de ácido ascórbico a una solución de crecimiento que contiene una mezcla de HAuCl_4 y CTAB, la reducción de Au (III) a Au (I), se ve indicada por un cambio de color de amarillo intenso a transparente. Para la síntesis de barras se ha documentado que altas concentraciones de ácido ascórbico reducen la relación de aspecto [54].

1.5.4 Semillas

Las condiciones de crecimiento, se han optimizado meticulosamente para obtener el máximo rendimiento de forma, procurando monodispersión, sin embargo, la preparación de las semillas sigue siendo prácticamente idéntica a la receta original. No obstante se ha reconocido la existencia de una estrecha relación entre la forma, el tamaño y la cristalinidad de las semillas y las del producto resultante. En particular, se ha propuesto que la cristalinidad de las semillas (la presencia de defectos), se mantiene desde el origen de la semilla hasta el crecimiento final. Por lo que se ha pensado que las propiedades de las semillas influyen no solo en la cinética y termodinámica de la reacción, sino que también en la morfología final del producto [8][54]. Además, se ha recalcado la importancia de la calidad cristalina de las semillas para obtener una baja dispersión en morfologías (lo que se traduce a su vez en altos rendimientos) dado que una población significativa de semillas con determinada estructura cristalina, dará origen a una población similar con la cristalinidad de la nanopartícula deseada.

Las semillas son pequeños núcleos (típicamente por debajo de 5 nm), que sirven como punto de partida para el desarrollo de una estructura más compleja (típicamente anisotrópica). Se han identificado dos tipos de semillas, las que son monocristales perfectos y se obtienen añadiendo un agente reductor fuerte en exceso (NaBH_4) [84]. Y las macladas, que hacen uso del mismo reductor, pero a su vez usan también citrato de sodio [85].

A pesar de representar un gran interés científico, estas semillas son muy pequeñas y poseen estructura inestable, lo que provoca que sean difíciles de analizar por microscopía electrónica convencional. Ya que la radiación del haz de electrones induce el movimiento atómico, provocando modificaciones en la superficie y estructura interna de las semillas lo que dificulta su estudio por HRTEM. Sin embargo algunos grupos han logrado caracterizar estas pequeñas partículas usando portamuestras de enfriamiento criogénico [33]. Esta y otras evidencias experimentales recientes, confirman que las transformaciones propias de

las semillas, pueden ser la clave para obtener métodos más fiables para dar el salto de “síntesis en laboratorio” a “fabricación controlada” [88].

1.5.5 Especies químicas en solución

El uso de especies químicas distintas al Au para generar nanopartículas de Au anisotrópicas, se remonta a el uso de Ag para la síntesis de nanobarras y la modificación de su relación de aspecto. Las cuales hoy en día son la que poseen el más alto rendimiento dentro de todas las nanopartículas anisotrópicas (aproximadamente 90%).

Estudios posteriores, demostraron que CTAB químicamente idéntico pero de distintos proveedores, generaba de forma distintivamente barras o esferas. Estas observaciones permitieron concluir que la presencia de impurezas en bajas concentraciones presentes en los reactivos, eran los responsables de estos cambios morfológicos [86]. Actualmente se está desarrollando investigación que permitirá comprobar si existe una relación de control morfológico ante la presencia de distintos iones haluro [9, 2]. Los cuales podrían tener cierto rol debido a su fuerza de unión con la superficie de las partículas metálicas.

2 LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE LOS METALES

La materia usualmente se clasifica de acuerdo a su estado físico, es decir sólido, líquido gas o plasma. Si consideramos un gas y lo enfriamos reduciendo la energía de este sistema, se presentarán cambios en su estado físico, el gas se convertirá en líquido, para formar posteriormente un sólido. Los sólidos que han experimentado este tipo de cambio, pueden adquirir dos formas distintas, caracterizadas por la ausencia o presencia de orden traslacional. La materia puede solidificar de forma aleatoria generando materiales “amorfos” o puede solidificar de manera ordenada, siendo “el orden” la característica distintiva del estado cristalino. Un cristal puede definirse como un sólido que presenta repetición regular de los elementos que lo conforman en el espacio tridimensional.

2.1 Hábito y estructura cristalina

El hábito cristalino describe el aspecto macroscópico que presentan los cristales. Para el caso de cristales nanoscópicos las descripciones morfológicas y de hábito cristalino suelen ser similares. El hábito, comúnmente se encuentra condicionado por factores externos como, las condiciones de síntesis (en cristales sintetizados artificialmente) o por las condiciones ambientales (en cristales o minerales naturales). Lo que explica para el caso de minerales naturales, la existencia de hábitos únicos en dependencia de localidades específicas. Sin embargo, el hábito cristalino también se ven influenciados por factores internos como la estructura cristalina.

De hecho las leyes fundamentales de la cristalografía, se dedujeron observando el hábito cristalino característico de minerales naturales, en una época en la que no era posible hacer una descripción a nivel atómico. La primera de estas leyes establece que los cristales crecen con caras planas de forma natural. Mientras que la segunda expresa que el tamaño de cristal, los tamaños relativos de sus caras y su forma general (hábito) pueden varían según las circunstancias de formación, sin que estas características afecten los ángulos entre sus caras, pues estos son característicos únicamente de la estructura interna del material.

2.2 Conceptos básicos de cristalografía

2.2.1 Celdas unitarias cúbicas y hexagonales

La idea de la existencia de una unidad fundamental, se introdujo por primera vez en la tercera ley de la cristalografía. En donde, se establece que es posible determinar longitudes unitarias, en donde los ejes sean aristas no coplanarias de modo tal que todas las caras del cristal tengan posiciones racionales.

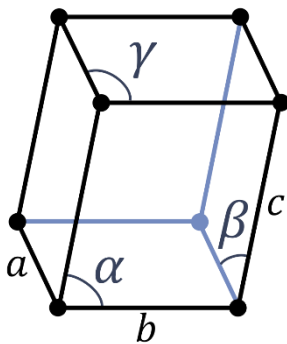


Figura 4. Descripción gráfica de una celda unitaria

Esto quiere decir que los cristales al ser estructuras con orden periódico pueden ser representados por una unidad mínima. Esta unidad mínima debe tener la capacidad de describir completamente a un cristal al ser trasladada de forma paralela a sus direcciones cristalinas, dándole a este objeto el nombre de celda unitaria. La cual para ciertas descripciones puede ser tanto la celda de menor tamaño como también la celda que mejor describa las propiedades de interés. En la **Figura 7** se ejemplifica de forma general, las características de una celda unitaria, la cual se encuentra definida por tres vectores: **a**, **b**, y **c** y sus respectivos ángulos α , β y γ . En donde los vectores básicos de red tienen como dimensiones $a = |\mathbf{a}|$, $b = |\mathbf{b}|$, $c = |\mathbf{c}|$.

2.2.2 Redes de Bravais

Las celdas unitarias tridimensionales pueden tener distintas formas, pero siempre poseen tres pares de caras paralelas. Mediante teoría de grupos se ha demostrado que 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 sus parámetros de red (vectores **a**, **b** y **c**) y los ángulos (α , β , γ) formados entre estos vectores.

Los 7 sistemas cristalinos son: cúbico, hexagonal, trigonal o romboedro, tetragonal, ortorrómbico, monoclinico y triclinico, estos y sus propiedades particulares se resumen en

la **Tabla 2**. Siendo el cubico y el hexagonal los de mayor importancia para el presente estudio.

Tabla 2. Sistemas cristalinos y sus características.

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

El sistema cristalino cúbico se conoce también como isométrico debido a que la magnitud de sus vectores de red es la misma, al igual que los ángulos entre sus caras. Cumpliéndose que: $a = b = c$. En tanto que para su ángulo: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

El sistema cristalino hexagonal por su parte se define por tener dos parámetros de red idénticos y uno desigual, es decir $a = b \neq c$, con ángulos α y $\beta = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$. Estas características y sus diferencias pueden apreciarse gráficamente en la **Figura 8**, para los sistemas cristalinos cúbico y hexagonal.

Las redes de Bravais están formadas por dos elementos, la red y los puntos de red, la red es el arreglo tridimensional definido por los parámetros de red (a , b y c) mientras que los puntos de red, son todos aquellos puntos en donde el ambiente es idéntico. Comúnmente los vértices son puntos de red, sin embargo también pueden existir puntos de red en las caras o en el centro de la red misma.

En dependencia de las propiedades de cada red y la posición de sus puntos de red, las redes de Bravais se clasifican en primitiva (P), centrada en las caras (F) o

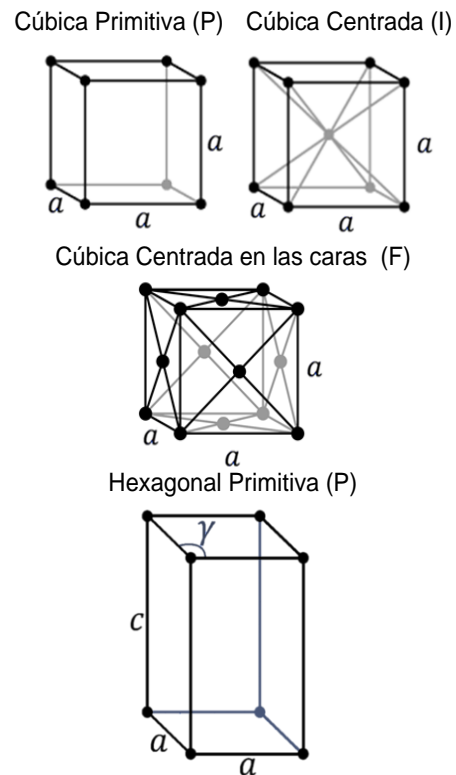


Figura 5. Diferencias entre las distintas celdas de Bravais para sistemas cristalinos cúbicos y hexagonales.

centrada en el cuerpo (I). Para las redes primitivas sólo existen puntos de red en los vértices, mientras que para las redes centradas en las caras, existen 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). Por último las redes centradas en el cuerpo (I) tienen puntos de red en los vértices y en el centro.

2.2.3 Notación Miller-Bravais.

Los índices de Miller, introducidos por William Hallows Miller en 1839, son un juego de tres números que permiten identificar unívocamente un sistema de planos/direcciones cristalográficas/as. Los índices de un sistema de direcciones o planos se indican con las letras $[u\ v\ w]$ y $(h\ k\ l)$ respectivamente. Los paréntesis y corchetes a su vez también se encuentran definidos por nomenclatura, para cada caso. Estos índices son números enteros, negativos o positivos y primos entre sí. El signo negativo de un índice de Miller debe ser colocado sobre dicho número. Los índices de Miller de un plano cristalográfico están definidos como los recíprocos de las intersecciones que el plano determina con los ejes (x, y, z) del sistema de ejes coordenados.

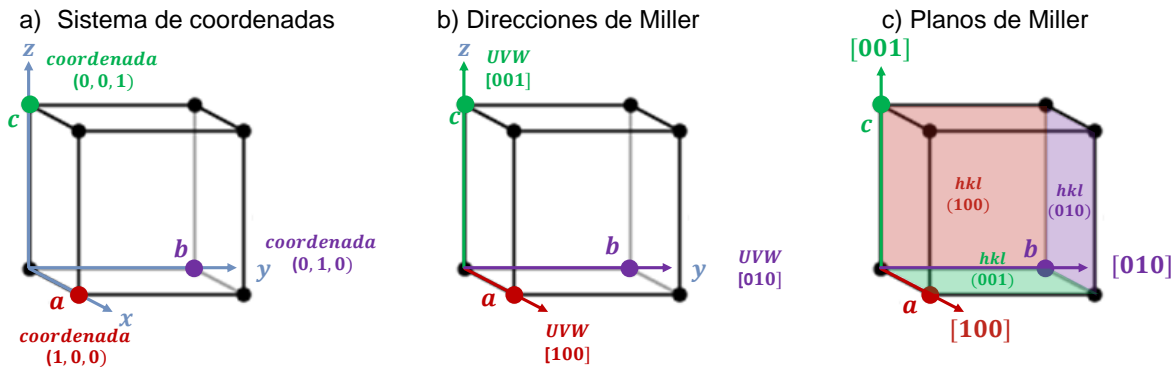


Figura 6. En (a) se muestran tres puntos (a, b y c) representados en un sistema cartesiano convencional usando coordenadas. En (b) se observa que las direcciones de Miller $[uvw]$ que atraviesan los puntos (a, b y c) son las direcciones de Miller $[100]$, $[010]$ y $[001]$ respectivamente. Los planos de Miller (hkl) , perpendiculares a las direcciones $[100]$, $[010]$ y $[001]$ son (001) , (010) y (001) se ilustran para un sistema cristalino cúbico.

Para obtener los índices de Miller de un plano primero determinamos la intersección de este con los ejes. Una vez obtenidos los números, se hallan sus inversos y los multiplicamos por el mínimo común múltiplo. En el caso de que se tengan planos de redes equivalentes (relacionadas por la simetría del sistema cristalino) se le llamara “familia de planos” y se encerrarán entre llaves $\{hkl\}$. Para determinar los índices de una dirección cristalográfica

cualquiera, se traza por el origen una paralela a esta. La recta queda así definida por sus índices entre corchetes [uvw]. En tanto que para la “familia de direcciones” se usa como notación <uvw>. Las direcciones equivalentes, son de la misma familia y se representan con llaves, las tres familias de direcciones no equivalentes para un sistema cúbico se muestran en la **Tabla 4**. Así como la nomenclatura para direcciones y planos de Miller se ejemplifica en la **Figura 9**. Los índices de Miller de una dirección particular, son perpendiculares a el plano con índices idénticos en un sistema cubico, no obstante esta relación no es válida para los otros seis sistemas cristalinos. El sistema cristalino hexagonal (en particular) incorpora en su nomenclatura un cuarto índice de modo que para planos la nomenclatura es (hkil) en donde:

$$i = -(h + k) \quad (2)$$

En tanto que para direcciones de Miller para sistemas hexagonales, se cumple que [uvw] en nomenclatura de tres índices, puede expresarse en nomenclatura de cuatro índices [UVTW] mediante las siguientes expresiones:

$$U = \frac{1}{3}(2u - v) \quad V = \frac{1}{3}(2v - u) \quad T = -\frac{1}{3}(u + v) \quad W = w \quad (3)$$

2.2.4 Simetría en sistemas cúbicos y hexagonales

Los cristales tridimensionales tienen elementos (conocidos como motivos) ordenados, estos en ocasiones poseen elementos de simetrías característicos. Todo grupo posible de operaciones de simetría, aplicables al espacio tridimensional ha sido meticulosamente estudiado, condensado y clasificado en 32 grupos conocidos como grupos puntuales. Los cuales son capaces de describir todas las distribuciones regulares de objetos en el espacio tridimensional, estos se muestran la **Tabla 3**.

Al combinar las 14 redes de Bravais (pertenecientes a los siete sistemas cristalinos) con la clasificación de los grupos puntuales, se obtiene una clasificación descriptiva, completa y detalla de las características de la red, su distribución de motivos y su simetría característica. A esta clasificación se le conoce como “grupo espacial”.

Existen 230 grupos espaciales, los cuales se encuentran ordenados y clasificados por número (del 1 al 230) usando distintas nomenclaturas especializadas, en las Tablas Internacionales de Cristalografía [89].

Tabla 3. Sistemas cristalinos separados por grupo puntual

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

Una de estas nomenclaturas es la Hermann-Mauguin. La cual condensa información cristalográfica del grupo espacial por combinaciones de letras y números. Típicamente esta nomenclatura consta de 4 posiciones con cuatro o más caracteres. La primera letra siempre es mayúscula para redes tridimensionales y siempre es minúscula para redes bidimensionales, indicando el tipo de red de Bravais (P, I, F, etc). Las tres posiciones restantes indican la simetría observada en las direcciones no equivalentes para cada sistema cristalino.

Esta nomenclatura, se ejemplifica como la encontraríamos en las tablas internacionales de cristalografía en la **Figura 12**. En donde el número primario, secundario y terciario se refieren a uno, dos o tres tipos de direcciones de simetría de la red. Para representar el grupo de operaciones respectivas en cada una de las direcciones sólo se requiere un representante por conjunto. Los conjuntos de direcciones de simetría y su secuencia para las diferentes redes se resumen en la **Tabla 4**.

Tabla 4. Direcciones de simetría de red tridimensionales cúbicas y hexagonales. Las direcciones que pertenecen al mismo conjunto de direcciones de simetría equivalentes son se encuentran entre llaves. La primera entrada de cada conjunto se toma como representante de ese conjunto.

Red	Dirección de simetría (posición en la nomenclatura Hermann-Mauguin)		
Tridimensional	Primario	Secundario	Terciario
Cúbica	$\left\{ \begin{matrix} [100] \\ [010] \\ [001] \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} [111] \\ [\bar{1}\bar{1}\bar{1}] \\ [1\bar{1}\bar{1}] \\ [\bar{1}\bar{1}1] \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} [1\bar{1}0] [110] \\ [01\bar{1}] [011] \\ [\bar{1}01] [101] \end{matrix} \right\}$
Hexagonal	[001]	$\left\{ \begin{matrix} [100] \\ [010] \\ [\bar{1}\bar{1}0] \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} [1\bar{1}0] \\ [120] \\ [2\bar{1}0] \end{matrix} \right\}$

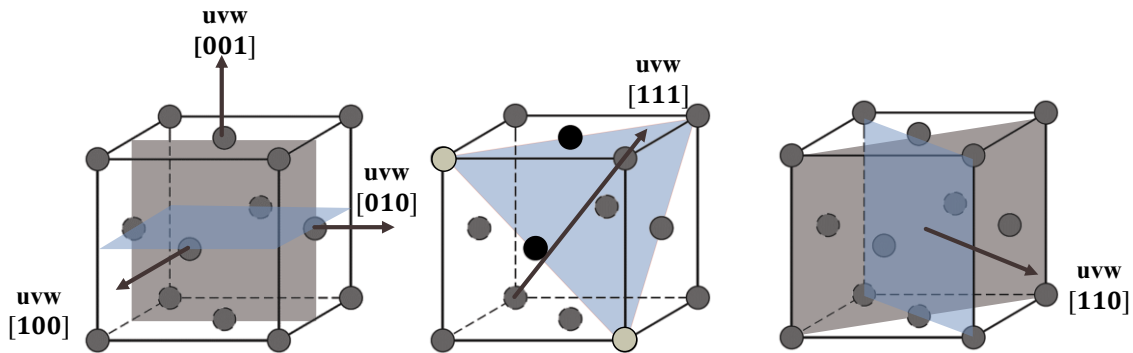


Figura 11. Representación esquemática de un cristal cúbico f.c.c. con grupo espacial 225 ($Fm\bar{3}m$). Se pueden observar los elementos de simetría propios del cristal, con celda unitaria centrada en las caras, planos espejo perpendiculares a las direcciones de la familia $\langle 100 \rangle$, ejes de rotoinversión de orden 3 en las direcciones $\langle 111 \rangle$ y planos espejos perpendiculares a las direcciones $\langle 110 \rangle$.

En el ejemplo mostrado en la **Figura 11**, el grupo espacial ($Fm\bar{3}m$), indica que: existe un plano espejo perpendicular a la familia de direcciones $\{100\}$ y se representa con la letra m , se 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 $\{110\}$.

Análogamente la estructura de tipo hexagonal ($P6_3/mmc$) posee un eje de rotación de orden 6 sobre el eje $[001]$, al igual que un plano espejo perpendicular a este eje, un plano espejo adicional perpendicular a la familia de simetrías $\{100\}$ así como un plano de deslizamiento axial, perpendicular a la familia de simetrías $[1\bar{1}0]$.

Estas operaciones se representan para un sistema hexagonal en un diagrama de simetrías en la **Figura 12**, tal y como lo observaríamos en las tablas internacionales de cristalografía.

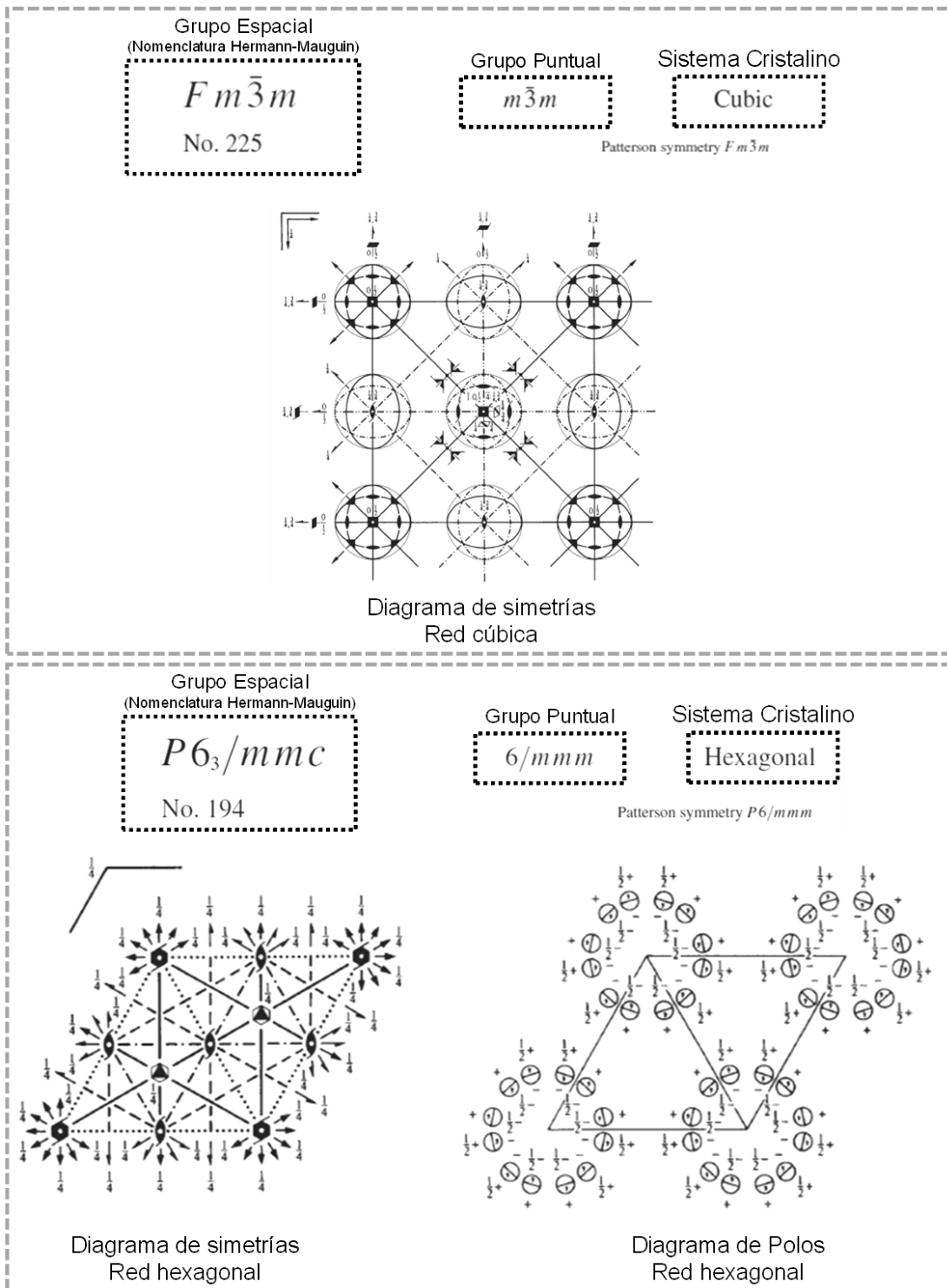


Figura 12. En esta figura se muestra la nomenclatura Hermann-Mauguin de dos estructuras de interés para el estudio cristalográfico de metales nobles, los grupos espaciales 225 y 194.

2.2.5 Espacio recíproco

El espacio real (donde se define la celda unitaria) no es el único espacio de interés cristalográfico. En este punto y para la posterior descripción del fenómeno de difracción en cristales, es preciso describir un segundo espacio, conocido como espacio recíproco. Este espacio, al igual que el espacio real, puede ser descrito por tres ejes cartesianos y un origen. De forma similar a la celda unitaria, definida por los vectores (**a**, **b**, **c**) y los ángulos (α , β , γ), el espacio recíproco, puede definirse por tres vectores básicos (**a***, **b***, **c***) y los ángulos (α^* , β^* , γ^*). La relación entre los vectores de la red real y la red recíproca se representa por las siguientes ecuaciones.

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{V} \quad \mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{V} \quad \mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{V} \quad (4)$$

En donde $V = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})$ es el volumen de la celda.

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = 1 \quad \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = 1 \quad \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = 1 \quad (5)$$

Los ángulos de la red recíproca son:

$$\cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma} \quad \cos \beta^* = \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{\sin \alpha \sin \gamma} \quad (6)$$

$$\cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta}$$

De acuerdo a la definición de producto cruz, el vector en espacio recíproco **a***, es perpendicular a los ejes **b** y **c** del espacio real. Para sistemas cristalinos cúbicos, la magnitud de **a***, **b*** y **c*** es inversamente proporcionales la magnitud de **a**, **b** y **c**.

2.2.6 Espaciado y ángulos interplanares

Un punto en espacio recíproco puede ser descrito como:

$$\mathbf{g}_{hkl} = h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* + l \mathbf{c}^* \quad (7)$$

Donde las letras h, k, l son 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:

$$d_{hkl} = \frac{1}{|g_{hkl}|} \quad (8)$$

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

A continuación se dan fórmulas para los sistemas cúbicos y hexagonales. Para un sistema cristalino cúbico, dado que:

$$\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ \quad a^* = b^* = c^*$$

$$d^2_{hkl} = \frac{1}{(h^2 + k^2 + l^2)a^{*2}} \quad (9)$$

En donde:

$$a^* = \frac{1}{a}$$

Para un sistema hexagonal, dado que:

$$\alpha^* = \beta^* = 90^\circ \quad \gamma^* = 120^\circ \quad -\gamma = 60^\circ \quad a^* = b^*$$

$$d^2_{hkl} = \frac{1}{(h^2 + k^2 + hk)a^{*2} + l^2 c^{*2}} \quad (10)$$

En donde:

$$a^* = \frac{1}{a\sqrt{3}} \quad c^* = \frac{1}{c}$$

De forma general los ángulos entre dos planos están dados por:

$$\begin{aligned} \cos \varphi = d_{hkl} d_{h'k'l'} [& hh' a^{*2} + kk' b^{*2} + ll' c^{*2} \\ & + (kl' + lk') b^* c^* \cos \alpha^* + (hl' + lh') a^* c^* \cos \beta^* \\ & + (hk' + kh') a^* b^* \cos \gamma^*] \end{aligned} \quad (11)$$

En donde (hkl) y (h'k'l') son los índices de Miller de los planos de interés. Debido a las propiedades geométricas particulares de cada sistema cristalino, es posible hacer algunas simplificaciones. De esta manera para los sistemas cúbicos:

$$\cos \varphi = \frac{hh' + kk' + ll'}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \sqrt{h'^2 + k'^2 + l'^2}} \quad (12)$$

Se puede notar que los ángulos interplanares en un sistema cúbico dependen únicamente de los índices (hkl) sin importar la longitud de los parámetros de red. No es así en otros sistemas, como el hexagonal, en donde los parámetros de red tienen efecto sobre los ángulos característicos de los cristales analizados. Por tal los ángulos interplanares para un sistema cristalino hexagonal están determinados por la siguiente ecuación:

$$\cos \varphi = d_{hkl} d_{h'k'l'} \left[\left\{ hh' + kk' + \frac{1}{2}(hk' + kh') \right\} a^{*2} + ll' c^{*2} \right] \quad (13)$$

2.2.7 La proyección estereográfica

Un estereograma es una representación gráfica de objetos tridimensionales sobre un medio plano por medio de proyecciones. De acuerdo con la definición anterior, los sólidos cristalinos y sus elementos cristalográficos (celdas, grupos puntuales, etc.) pueden ser representados por medio de distintos tipos de proyecciones estereográficas. Para construir este tipo de proyecciones, es conveniente imaginar un cristal de tamaño finito y de caras planas regulares, en el interior de una esfera cuyo diámetro es mucho mayor que el cristal, como se muestra en la **Figura 13**.

Si dibujamos una línea normal al plano superior del cristal, desde el centro de la esfera, al que llamaremos (O) y la prolongamos hasta intersectar la esfera en un punto P en el hemisferio norte (Representado en la **Figura 13** con un punto negro), la proyección de este punto sobre el plano ecuatorial representa el plano superior, como un punto en el plano ecuatorial P₀, representando de forma única el plano cuya normal radial corta a través de P. Si deseáramos representar la cara inferior del cristal cúbico mediante un punto Q, línea normal al plano intersectaría el plano ecuatorial en la misma posición que P₀, por tal su proyección Q₀, tendría que ser identificada con un círculo en lugar de un punto.

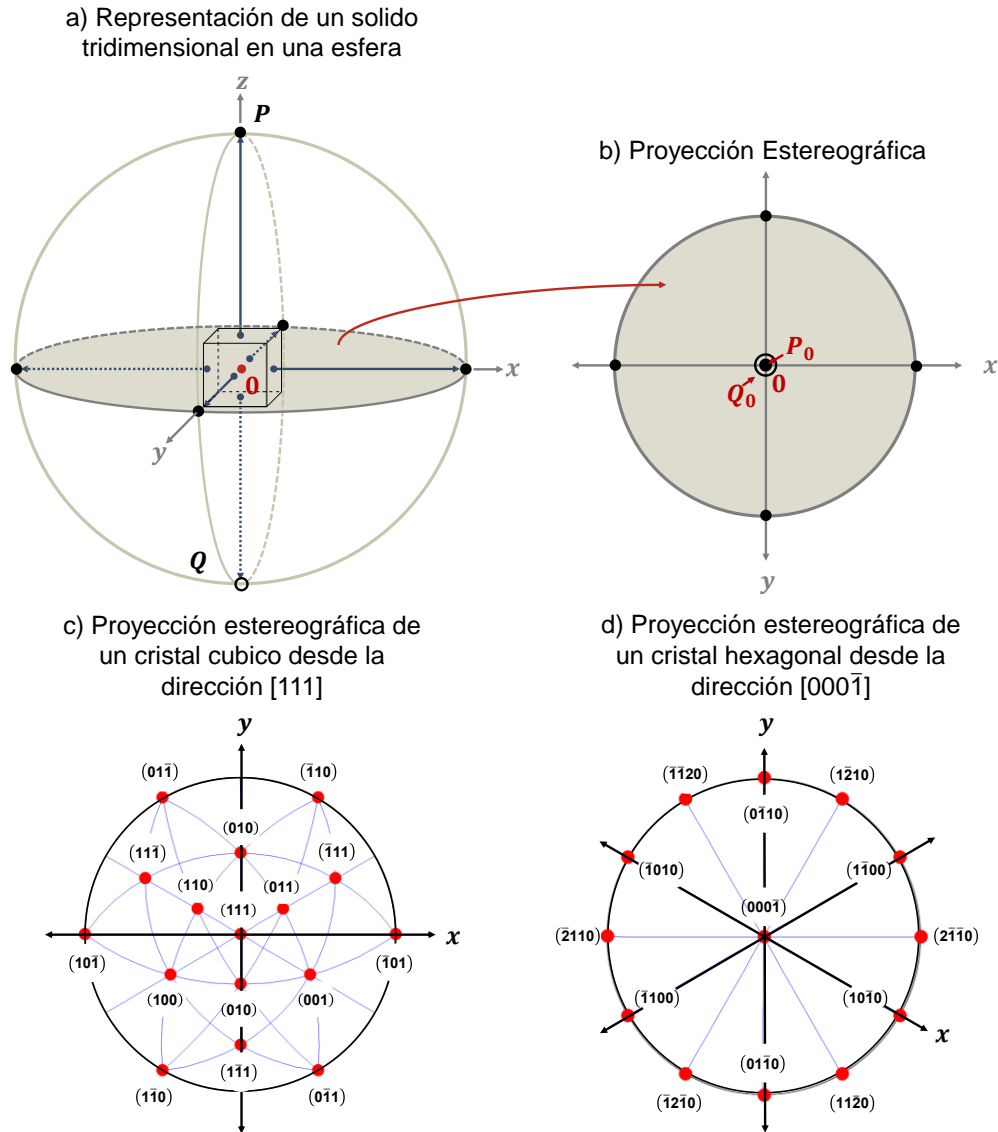








Figura 13. En esta figura se ilustra la construcción de la proyección estereográfica mostrada en (b) la cual representa las caras de un cubo, cuyo centro (O) es el mismo centro de la esfera de proyección mostrada en (a). En (c) y (d) se muestran las proyecciones estereográficas de dos sistemas cristalinos, cúbico y hexagonal, en ambas la simetría rotacional de orden 3 es evidente desde la dirección perpendicular al plano.

Aunque el cristal de la descripción de la **Figura 13** a-b, es cúbico, la construcción de la proyección estereográfica es aplicable a todos los sistemas cristalinos. En la **Figura 13** c-d, se muestran, las proyecciones estereográficas propias de los sistema cristalinos, cúbico visto desde la dirección $[111]$, así como hexagonal vista desde la dirección $[000\bar{1}]$. En general resulta muy útil representar cristales usando proyecciones estereográficas ya que nos permiten, representar planos normales a las caras (también llamados polos) así como

direcciones en la misma proyección, sin importar si son paralelas entre sí e inclusive es posible leer los ángulos entre ellos.

Los ángulos entre dos planos cualesquiera son también el ángulo entre sus planos normales, medidos a lo largo de un gran círculo usando la red de Wulff. Además esta construcción suele ser también muy útil para resumir todos los elementos de simetría de cualquier sistema de cristal,[28]²⁸ como se muestra en la **Tabla 5**, para algunos sistemas cristalinos hexagonales y cúbicos.

Tabla 5. Los 32 grupos puntuales pueden representarse usando estereogramas, en esta tabla los grupos puntuales hexagonales y cúbicos se representan junto con sus operaciones de simetría para un polo general hkl. La notación internacional que permite identificar estas operaciones se describe debajo de cada estereograma. Modificado de la referencia [28]

Tipo de símbolo	Sistema Cristalino	
	Cúbico	Hexagonal
X	 23	 6
\bar{X}		 $\bar{6}$
$\frac{X}{m}$	 $m\bar{3} = \frac{2}{m} 3$	 $\frac{6}{m}$
Xm		 $6mm$

2.2.8 Relaciones de orientación

Las relaciones de orientación (OR por sus siglas en inglés Orientation Relationships) se usan para describir las transformaciones de fase (sólido-sólido) y constituyen uno de los temas de mayor interés abordados por la ciencia de materiales[90] [91]. Al igual que son uno de los aspectos más útiles de la difracción en el TEM, aplicada a metalurgia y nanotecnología. Esto debido a que la orientación entre diferentes granos, fases o cristales controla muchas propiedades de los materiales. La alineación de los planos atómicos en dos fases o granos, controlan la naturaleza de la interfaz (coherente o incoherente), o el límite de grano (especial o aleatorio) que a su vez, gobierna las formas en que distintos defectos (como dislocaciones) interactúan con los planos, controlando así el comportamiento mecánico del material.

Estas ORs, se puede describir de dos maneras: Dos direcciones o planos normales pueden ser paralelos en los dos cristales (la relación plano paralelo/dirección). Usamos esta descripción para las relaciones de orientación precipitado-matriz (b-a) donde los sistemas cristalinos pueden ser diferentes y los dos cristales tienen una dirección (eje) común de modo que un cristal puede rotarse en algún ángulo.[28] También es posible que exista alineación exacta con el otro (un par eje-ángulo), este tipo de OR se usa en interfaces de un sólo material. Para determinar este tipo de orientaciones es recomendable adquirir conjuntos de patrones de difracción en la interfaz y a cada lado de esta. También el análisis de patrones CBED puede ofrecer información útil para determinar estas relaciones. Para sistemas multifase es preciso determinar la relación paralelo/dirección. Estableciendo la OR en términos de estos dos pares de direcciones paralelas, o un par de direcciones y un par de planos normales. Cuando no es posible encontrar planos o direcciones que son paralelos y las relaciones poseen índices altos, se considera que la relación de orientación no es fuerte. Existen ciertas OR que se forman típicamente entre sistemas cúbicos y hexagonales en el que los planos compactos y las direcciones compactos son paralelos (//). De esta manera se cumple que los planos compactos [28]:

$$(111)_{fcc} // (0001)_{hcp} \quad (14)$$

Así como las direcciones compactas:

2.3 Defectos cristalinos

En la sección 2.2, se describieron los aspectos más importantes para el estudio de cristales perfectos, sin embargo en la práctica, la mayoría de cristales de interés científico o tecnológico no sólo distan de ser cristales perfectos, sino que además, las propiedades de interés (como luminiscencia o resistencia mecánica), son atribuidas a la presencia de defectos en la estructura cristalina del material.

Por “defecto” nos referiremos a las irregularidades en la red cristalina, las cuales puede tener una o más dimensiones: Incluyendo defectos de punto (los cuales se asocian con una o dos posiciones atómicas, como las vacancias y las 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 dislocaciones parciales.

Los defectos cristalinos de interés para el presente trabajo se conocen como defectos de plano o fallas de largo alcance. Existen dos tipos: maclas y fallas de apilamiento (SF por sus siglas en inglés “Stacking Faults”). En ocasiones es difícil diferenciar entre estos últimos dos ya que las maclas pueden ser creadas a través de fallas en el apilamiento. Sin embargo las maclas se caracterizan por el crecimiento de cristales del mismo tipo, los cuales mantienen una relación simétrica característica uno con respecto del otro (planos m o ejes de rotación).

Las maclas pueden formarse durante el crecimiento del cristal, por una transformación de fase o por estrés. Las fallas de apilamiento se presentan principalmente en estructuras que poseen planos con empaquetamiento compacto. La cuales siguen secuencias de apilamiento bien definidas: ABABABABABA para un cristal hexagonal y ABCABCABCABC para un cristal cúbico.

2.3.1 Maclas

El nombre de macla o “twin” se refiere al crecimiento de cristales de un mismo tipo, que guarda una relación simétrica uno con respecto del otro. Este tipo de defectos se caracteriza por que la interfase posee simetría adicional característica, que no se presenta en el cristal original sin defecto (2 o m). Las maclas típicamente se forman durante el crecimiento del cristal, por una transformación de fase o por estrés. Desde una clasificación general, existen tres tipos de maclas, de contacto, cíclicas y de penetración.

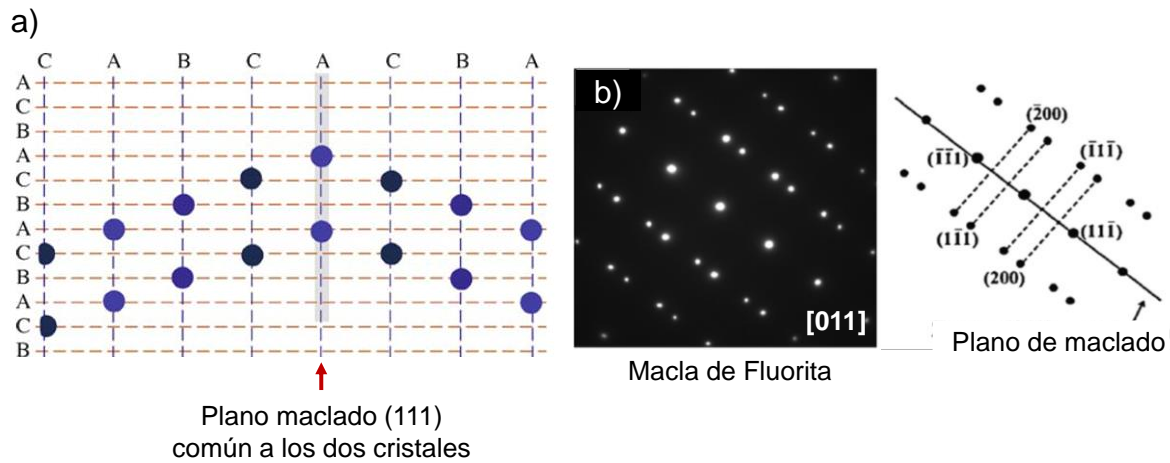


Figura 14. (a) Representación esquemática de una macla mediante un plano espejo. La simetría adicional característica de una macla se reconoce fácilmente usando SAED como se observa en el patrón de difracción de fluorita mostrado en (b). Esta figura fue modificada de la referencia [28].

Las maclas de contacto se caracterizan por poseer un plano de composición, conocido como plano de macla, el cual representa un límite claro entre las subunidades.

Este tipo de defectos puede entenderse en cristales cúbicos centrados en las caras a través de planos empaquetados. Los cristales cúbicos f.c.c. poseen un apilamiento característico, es decir adoptan secuencialmente una de tres posiciones diferentes denominadas A, B y C, lo que conduce a una secuencia de crecimiento regular ABCABCABCABCA. Si, por ejemplo, la capa central A de esta secuencia es seguida por una capa de átomos mal colocados que asumen la posición C, sobre la cual aparece de nuevo un apilamiento regular, entonces se formará la siguiente secuencia: ABCABCACBACBA. De esta manera, la red cristalina se refleja en la capa central A, que representa un plano espejo o plano de macla ABCABCACBACBA, como se ilustra en la **Figura 14**.

El maclado cíclico, requiere planos de composición coplanarios no paralelos. Si estos planos maclados encierran un ángulo que es parte entera de 360°, entonces se puede

formar una circunferencia completa a través de maclado cíclico, por ejemplo materiales como el rutilo (TiO_2) forman "trino", "tetra", "sexta" u "octo" terita según sus ángulos maclados de 120° , 90° , 60° o 45° respectivamente. Existen también maclados particulares como el de la espinela, con maclado cíclico característico de 45° el cual lleva su nombre.

2.3.2 Fallas de apilamiento

Los defectos de apilamiento se producen por traslaciones $\mathbf{R}(\mathbf{r})$ en direcciones específicas, una traslación entre cristales, significa que el cristal superior se mantiene fijo mientras que la parte inferior se traslada un vector $\mathbf{R}(\mathbf{r})$ o gira a través de algún ángulo (θ) sobre cualquier eje (\mathbf{v}) como se representa en la **Figura 15 a**. Estas traslaciones se presentan típicamente en las direcciones $1/3 \langle 111 \rangle$ o $1/2 \langle 112 \rangle$ en cristales f.c.c.

Este tipo de defecto también puede entenderse como una alteración en la secuencia típica de apilamiento ABCABCA, cuando ocurre desplazamiento de una posición C a una A, después del cual, el cristal continúa creciendo normalmente.

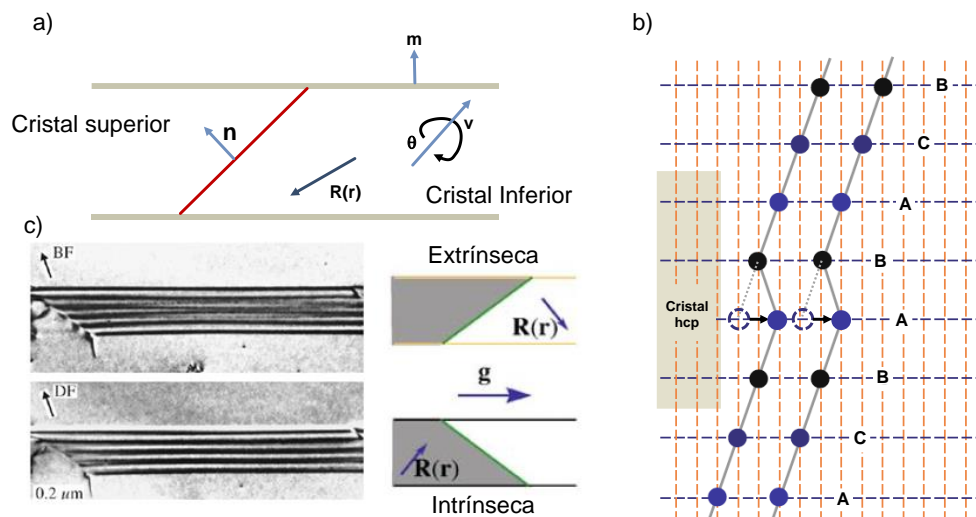


Figura 15. Una muestra delgada con un defecto planar en su interior. El grano inferior está trasladado por un vector $\mathbf{R}(\mathbf{r})$, y posiblemente rotado cierto ángulo θ , con respecto al vector \mathbf{v} , relativo al grano superior, el vector perpendicular al defecto es \mathbf{n} , mientras que el vector perpendicular a la lámina delgada es \mathbf{m} . En (b) se ejemplifica el origen de fallas de apilamiento debido a desplazamientos $\mathbf{R}(\mathbf{r})$ en un cristal f.c.c. Mientras que en c, se ilustran dos ejemplos de contraste por SF, de tipo extrínseco e intrínseco en BF y DF respectivamente. Esta figura fue modificada de la referencia [28].

Este desplazamiento, puede verse como un equivalente a remover un plano (C) lo que introducirá un material apilado (ABAB) en la secuencia de apilamiento regular de un cristal cúbico (ABCABC) para un material con fallas con ambas series de apilamiento

(ABCABABCABC), en donde ABAB es el apilamiento característico de un cristal hexagonal, la descripción anterior se ilustra en la **Figura 15 b**. Las SF, se distinguen debido a su contraste característico (pares de líneas grises y blancas observado en la **Figura 15 c**. Las fallas de apilamiento pueden a su vez ser clasificadas en intrínsecas o extrínsecas en dependencia del tipo de contraste observado para pares de imágenes en BF/DF. La observación de este tipo de contraste depende en gran medida de la inclinación de la muestra y las condiciones de adquisición.

Debido a que existen criterios de invisibilidad, es posible no observar estas líneas inclusive si el defecto está presente, debido a que se encuentran “fuera de contraste”. Para entender este caso consideremos uno de los planos inclinado de un cristal f.c.c. el $(11\bar{1})$ en este caso la traslación sería $\mathbf{R} = \mp 1/3(11\bar{1})$ el factor de fase $\alpha = 2\pi \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}$, si seleccionáramos la reflexión $\mathbf{g} (2\bar{2}0)$ para producir una imagen $\mathbf{g} \cdot \mathbf{R} = 0$, el defecto estaría fuera de contraste tanto en BF como en DF. Si en cambio usamos la reflexión $\mathbf{g} (02\bar{2})$ entonces $\mathbf{g} \cdot \mathbf{R} = \mp 3/4$ con $\alpha = \pm 120^\circ$. De manera que si nuestra muestra está alineada cerca de la dirección $[111]$, precisamos inclinar la muestra para poder observar ver cualquier contraste de SF. La intensidad del contraste de falla de apilamiento depende también de la orientación a través de s y A .

$$I_g \propto \frac{1}{s^2} \{A - B \cos(2\pi st')\} \quad (16)$$

En donde, A y B son constantes, s es una medida de la desviación de la condición exacta de Bragg, que expresa la amplitud total del haz difractado como suma de contribuciones de todas las celdas paralelas desde un enfoque cinemático y finalmente, t' es el espesor de la muestra a la altura de la falla.

3 CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS

Las técnicas más empleadas para la caracterización de nanopartículas de Au, son la espectroscopia UV-vis-NIR y TEM. Ambas son complementarias entre si y el uso de ambas debe emplearse en todos los casos.

3.1 Espectroscopia UV-VIS

La espectroscopia ultravioleta-visible o espectrofotometría ultravioleta-visible (UV/VIS) es una espectroscopia de emisión de fotones. La cual utiliza radiación electromagnética en las regiones: visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético (en longitudes de onda entre 380nm y 780nm), para sondear moléculas presentes en un analito. La radiación absorbida por las moléculas en esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas.

En un espectrofotómetro UV-VIS, la luz visible o UV es absorbida por los electrones de valencia de analito absorbente, la intensidad incidente (I_0) es atenuada hasta cierta intensidad (I). La fracción de radiación logra traspasar la muestra es denominada transmitancia (T), en donde:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (17)$$

Sin embargo, en los espectros experimentales, comúnmente se grafica la absorbancia (A) en lugar de la transmitancia, en donde:

$$A = -\log T \quad (18)$$

Debido a que esta última se relaciona linealmente con la concentración de la especie absorbente según la ley de Beer-Lambert.

En lo que respecta a las propiedades ópticas, en un espectro experimental, es importante considerar el ancho completo a la mitad del máximo (FWHM por sus siglas en inglés Full Width at Half Maximum) así como la forma de las bandas de absorción, ya que estas son características cualitativas de dispersión de tamaño y además sirven como estimación *in situ* de la relación de aspecto. Además, la absorbancia a los 400 nm en un análisis UV-VIS NIR, puede derivar en una medida de la concentración de nanopartículas [27, 26].

3.2 El microscopio electrónico de transmisión (TEM)

Existen una gran gama de técnicas de caracterización las cuales permiten conocer muchas de las propiedades fisicoquímicas de los materiales, sin embargo, cuando los retos alcanzan la nanoescala, el TEM se convierte en una de las herramientas más invaluable. Debido a que no sólo es capaz de superar la resolución de los microscopios ópticos (limitada por la longitud de onda) sino porque la gran variedad de interacciones que ocurren producto de la interacción con electrones permite generar una gran cantidad de señales (electrones retrodispersados, secundarios y Auger, rayos X característicos, luz visible, radiación de frenado, electrones dispersados inelásticamente/elásticamente, etc.) las cuales aportan información morfológica, estructural y química, generando distintos tipos de imágenes, patrones de difracción o distintas técnicas espectroscópicas.

Las señales detectadas en un TEM ocurren gracias a que los electrones son un tipo de radiación ionizante, lo que significa que son capaces de remover los electrones unidos al núcleo atómico por medio de la transferencia de energía. Cuando el haz de electrones incide sobre o a través de un material.

Existen unas cuantas ecuaciones que son fundamentales para entender de forma básica las interacciones con electrones. La primera y muy importante es la ecuación de De Broglie, la cual expresa la naturaleza dual de los electrones:

$$\lambda = h \rho \quad (19)$$

En donde (h) es la constante de Planck igual a 6.6260×10^{-34} JS, (λ) la longitud de onda y (ρ) el momento de la partícula. La relación entre la longitud de onda y el voltaje de aceleración está dada por:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eV}} \quad (20)$$

El aumento del voltaje de aceleración (V) implica que la longitud de onda sea significativamente menor. La ecuación anterior es válida sólo para energías < 100 keV. Si los electrones se aceleran a mayor energía es necesario considerar efectos relativistas, por tal λ estaría dada por la ecuación 21, un electrón acelerado a 300 kV, tiene una longitud de onda relativista de $\lambda = 0.00197$ nm.

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eV\left(1 + \frac{eV}{2m_0c^2}\right)}} \quad (21)$$

Los TEM's poseen lentes electromagnéticas a igual que los microscopios ópticos de luz visible o VLM (por sus siglas en inglés Visible Light Microscopes) que poseen lentes de vidrio. Sin embargo, muchos de los términos usados VLM, se aplican de forma distinta. Un ejemplo es el término "resolución". En TEM este término se refiere a la habilidad de distinguir en la imagen dos puntos adyacentes muy cercanos, como objetos separados. Por lo tanto la resolución en una imagen TEM en campo claro, depende directamente de la calidad de la lente objetiva. Mientras que en STEM, la resolución de la imagen se determina por la cantidad de corriente eléctrica enfocada en una sonda pequeña.

Sin embargo en ambos casos la resolución se ve limitada por distintos tipos de aberraciones. La expresión práctica para determinar la resolución en un TEM. Esta dada por:

$$r_{min} \approx B (C_s \lambda^3)^{1/4} \quad (22)$$

En donde el factor numérico B=0.91 y C_s es el coeficiente de aberración esférica.

3.2.1 El Instrumento

El sistema de iluminación en un microscopio de transmisión incluye, al cañón de electrones y las lentes condensadoras. Este sistema tiene la función de tomar los electrones del emisor y transferirlos a la muestra. El cañón de electrones es la fuente de electrones en el TEM. Para el caso del Tecnai F-30, es un cañón de emisión de campo o FEG (Por sus siglas en inglés Field Emission Gun) tipo Schottky. El cual consiste en un monocristal de tungsteno (W) orientado y recubierto con óxido de zirconio. El FEG está montado en una horquilla de (W) que le permite alcanzar los 1800 K. El cañón se concentra mediante una lente electrostática que permite enfocar el haz. Por último la unidad del cañón contiene una cubierta que bloquea los electrones emitidos al ánodo, el cual provee el voltaje de extracción (1.8-7.0 kV, ~200 μ A). Posteriormente sobre el eje óptico del microscopio se encuentra, el sistema de lentes condensadoras, el cual puede operar en dos modos principales: haz paralelo y haz convergente. El primer modo se usa principalmente para imágenes TEM y

difracción de área selecta (SAED), mientras que el segundo se utiliza principalmente para imágenes de barrido (STEM), análisis mediante espectroscopia de rayos X (EDS) y difracción de electrones haz convergente (CBED).

En todos los microscopios electrónicos de transmisión, existen al menos dos pares de lentes electromagnéticas condensadoras del haz. La primera se conoce como C1 y es responsable de controlar el tamaño de haz y por lo tanto la corriente de emisión. La lente C1, forma la imagen del haz en el primer “crossover”. Debido a que el tamaño de haz para un FEG, es muchas veces inferior al área iluminada requerida, generalmente la lente C1, tiene la función de magnificar el área del primer crossover. Por su parte la apertura C1, tiene la función de evitar que los electrones dispersados por el cañón en trayectorias no deseadas. La lente C2, es la responsable de crear el área iluminada sobre la muestra, la saturación de la lente C2 aumenta de manera proporcional a la magnificación. De esta manera cuando la lente C2 se condensa, el haz será menos paralelo y más convergente. La apertura C2, se usa para definir el haz, limitando a su vez el rango de posibles ángulos de convergencia de haz. La lente objetiva y el portamuestras se encuentran en planos posteriores al sistema de iluminación, siendo la zona de mayor importancia del microscopio, ya que la lente objetiva determina la calidad de la información adquirida y es precisamente en esta zona donde tienen lugar todas las interacciones haz-espécimen.

Los microscopios electrónicos no pueden operar en presencia de aire, por lo que el Tecnai F-30 posee un sistema de ultra alto vacío que posee 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 $\sim 10^{-7}$ 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.

Las señales generadas deben registrarse en distintos detectores especializados. Las imágenes en “Campo Claro” (BF por sus siglas in inglés “Bright Field”), “Campo Oscuro” (DF por sus siglas in inglés “Dark Field”) y los patrones de difracción (DPs), pueden ser observados directamente en la pantalla fluorescente y se adquieren usando un “Detector de Carga Acoplada” (CCD por sus siglas en inglés “Charge-Coupled Device”).

3.3 El contraste de la imagen en TEM

El contraste puede definirse como como la diferencia de intensidad entre dos áreas adyacentes. De acuerdo a la siguiente ecuación:

$$C = \frac{(I_1 - I_2)}{I_1} = \frac{\Delta I}{I_1} \quad (23)$$

3.3.1 Contraste de amplitud

El contraste de amplitud en TEM es aquel que es sensible a cambios pequeños en la masa o el espesor de la muestra. Este tipo de contraste se origina debido a la dispersión elástica e incoherente de los electrones. Si consideramos un haz incidente con intensidad uniforme, es posible notar que esta intensidad cambiará después de atravesar la muestra, la distribución no uniforme de intensidad puede ser visto como contraste, perfil gris-negro mostrado en la **Figura 16** d. La información transmitida, puede ser detectada de forma selectiva, de esta manera el contraste observado en la imagen, dependerá de la forma en que se seleccionó la información recolectada cuando el haz atravesó la muestra.

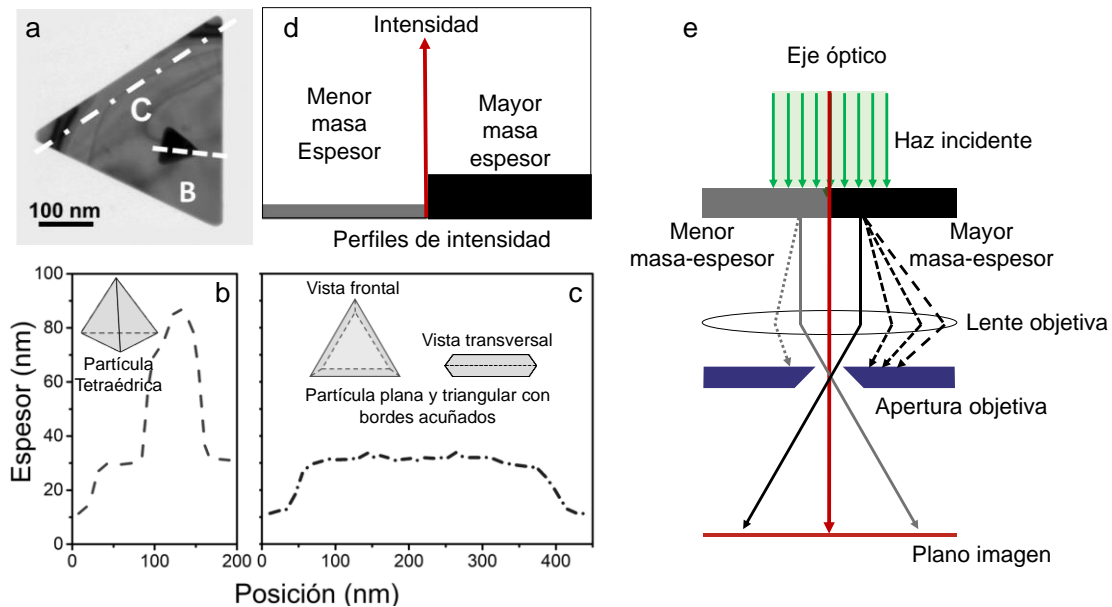


Figura 16. En (a) se observa un ejemplo de contraste de amplitud, en esta micrografía se observan dos triángulos de Au con espesores muy distintos. El espesor mostrado en los perfiles (b y c) se estimó usando espectroscopia EELS. La diferencia de espesor se traduce en diferencia de contraste. Como se ilustra en el perfil de intensidad mostrado en (d) de acuerdo al diagrama de rayos mostrado en (e).

Para obtener una imagen en campo claro (BF por sus siglas en inglés “Bright Field”) como la que se muestra en la **Figura 16 a**, 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. En el diagrama de rayos mostrado en la **Figura 16**, se muestra como se forma una diferencia de intensidad entre dos zonas distintas (d), una con masa atómica menor (o más delgada) que dispersa muy pocos electrones lejos de la apertura y aparece brillante. Y la otra con masa atómica mayor (o más gruesa) que dispersa más electrones lejos de la apertura objetiva y aparece más oscura.

En la **Figura 16 a**, se observan dos triángulos de Au, el triángulo gris marcado con la letra (C) es delgado (de aproximadamente 20 nm de espesor como se muestra en la **Figura 16 c**), plano y ancho como un plato. Mientras que el triángulo pequeño negro, señalado con la letra (B) es mucho más grueso (aproximadamente 60 nm), como un tetraedro, al ser tan grueso produce una diferencia de intensidad mucho mayor. La diferencia de contraste entre dos áreas adyacentes puede entenderse en el diagrama de rayos de la **Figura 16 e**, se traduce en una diferencia en el perfil de intensidades **Figura 16 d**.

3.3.2 Contraste de Difracción

Como se observó en la **Figura 16 a**, las imágenes en BF se caracterizan por poseer contraste negro sobre un fondo gris, sin embargo cuando analizamos cristales, el comportamiento cristalino de la muestra puede ser observado de forma selectiva usando adquisición de campo oscuro o DF (por sus siglas en inglés Dark Field), **Figura 17 b**.

Al usar este modo de adquisición, desviamos el haz transmitido del eje óptico del microscopio y alineamos alguno de los haces difractados (**G**). Debido a que la imagen obtenida es generada por una reflexión **G** específica (diagrama de rayos de la **Figura 17 c**) este tipo de contraste también se conoce como contraste de difracción, el cual es dependiente la estructura y orientación de la muestra y se genera por la dispersión elástica de los electrones.

El contraste de difracción, se entiende mediante la teoría cinemática para condición de dos haces. Dicha condición, es tanto una condición especial de orientación como una aproximación teórica útil, que permite simplificar el número de haces que contribuyen a la formación de la imagen. En esta teoría se considera que únicamente existen dos haces, el transmitido (**O**) y algún haz (**G**) transmitido contribuyendo a la formación de la imagen. Sin embargo en la práctica y como se muestra en la **Figura 17 d-e**, comúnmente se trabaja en

condiciones de muchos haces. Sin embargo, tomar en cuenta únicamente dos, nos permite simplificar el análisis matemático. De esta manera la intensidad difractada en condición de dos haces está dada por la ecuación de Howie-Whelan [28]:

$$I_g = |\phi_g^2| = \left(\frac{\pi t}{\xi_g}\right)^2 \cdot \frac{\sin^2(\pi \tau s_{eff})}{(\pi t s_{eff})^2} = 1 - I_0 \quad (24)$$

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

$$s_{eff} = \sqrt{s^2 + \frac{1}{\xi_g^2}} \quad (25)$$

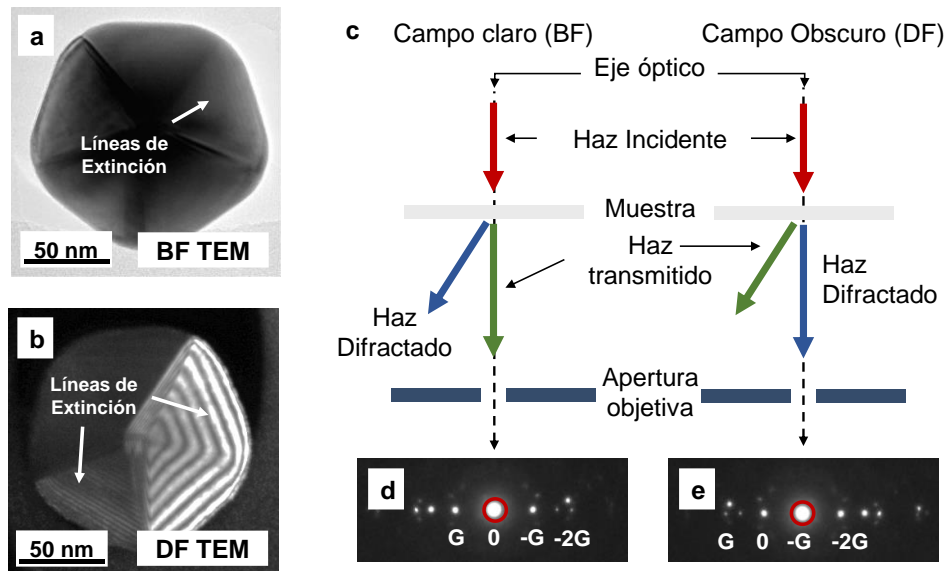


Figura 17. Micrografías de una MTP, en BF (a) y DF (b), el contraste en este par de imágenes no es complementario, ya que fueron adquiridas fuera de la condición de dos haces como puede observarse en los patrones (d y e). El diagrama de rayos (c) ilustra la alineación empleada para adquirir las micrografías (a y b).

La formulación matemática anterior permite explicar el contraste observado en pares de imágenes BF/DF, como las mostradas en la **Figura 17**, así como otras formas de contraste “típico” conocido como “líneas de extinción”, mostradas tenuemente en la **Figura 17 a** y con claridad en la **Figura 17 b**.

3.3.2.1 Efectos de doblado y espesor

Para entender el origen de las líneas de extinción y otro tipo especial de contraste de difracción, conocido como contornos de doblado o BC (por sus siglas en inglés “Bending

Contours”) usaremos la simplificación de dos haces, en estas condiciones y como se expresó con anterioridad, la intensidad de un haz difractado está dada por I_g , (ecuación 25). La cual describe la intensidad de una imagen en DF, (la intensidad del haz transmitido en la imagen BF se comportaría de manera complementaria). Como puede notarse en la ecuación 24, la intensidad difractada es periódicamente dependiente de dos variables.

El espesor (τ) y la excitación de error efectiva (s_{eff}).

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

$$s_{eff} = \sqrt{\frac{1}{\xi_g^2}} = \frac{1}{\xi_g} \quad (26)$$

Sustituyendo (27) en (25); obtenemos:

$$I_g = |\Phi_g^2| = \sin^2\left(\pi t \frac{1}{\xi_g}\right) \quad (27)$$

Consideremos ahora, un perfil acuñado con t variable, cuando $t=0$, la intensidad I_g , alcanzaría un máximo. En DF, este máximo formaría una línea blanca. Situación similar ocurriría en campo claro, con la diferencia que observaríamos líneas oscuras. Al ser el perfil variable y I_g , una función periódica, observaríamos también máximos cuando $t=1/2 \xi_g, 3/2 \xi_g$ o cualquiera de sus múltiplos sucesivos.

El contraste se reduce cuando no se cumple la condición de dos haces debido a que la distancia de extinción efectiva (s_{eff}) se reduce, además que a determinados espesores ocurre absorción, por lo cual también el contraste se reduce. Por otro lado consideremos el caso en el cual analizamos una película de espesor constante como la que se muestra en la **Figura 18 e**, y variamos la orientación haciendo $s \neq 0$ en distintas partes de nuestra muestra, en esta condiciones observaríamos BCs, los cuales se producen 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. En la práctica este tipo de contraste puede ser muy útil, ya que nos permite conocer la orientación de los patrones de difracción orientando la muestra directamente en imagen.

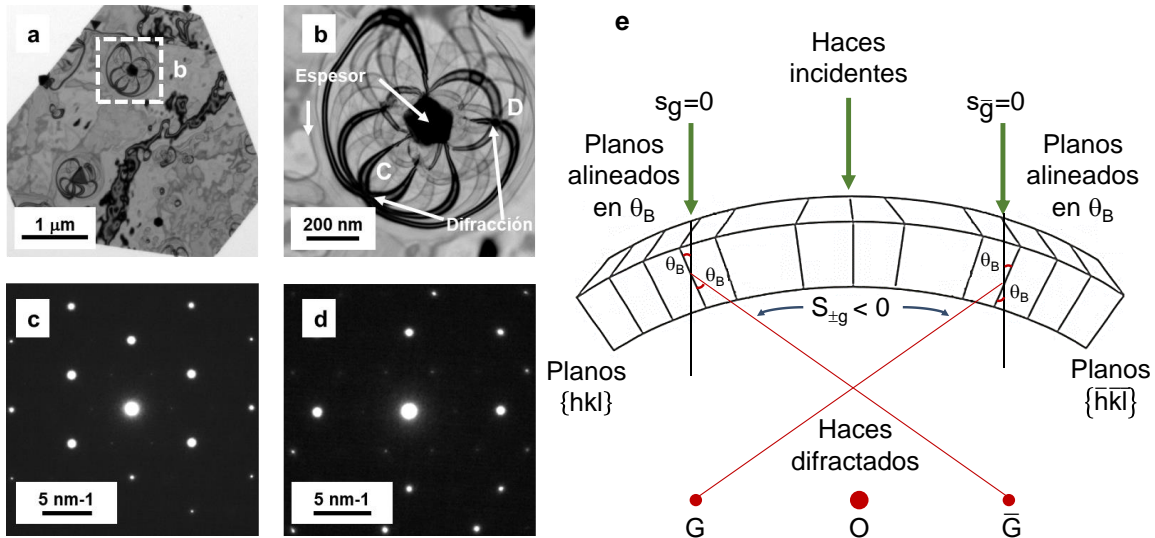


Figura 18. En (a-b) se ejemplifica el contraste obtenido cuando existen contornos de doblado en una muestra de espesor uniforme. En (c-d) se muestran DPs adquiridos en condiciones de haces múltiples, obtenidos en las zonas marcadas como C y D, respectivamente en la micrografía (b) En (e) el origen de los BC, se ilustra usando una película de espesor constante simétricamente doblada por el centro, en esta geometría, cuando un par de planos hkl , se encuentra en condición de Bragg se excitan reflexiones G particulares. El diagrama (e) fue modificado de la referencia [28].

Un ejemplo se muestra en la **Figura 18** a-d, en donde podemos ver un plato micrométrico de espesor nanométrico y uniforme, sobre este plato hay pequeñas nanopartículas que provocan varían S , en distintas secciones del plato. Las zonas en las que se cumple la condición de Bragg para distintos (G_{hkl}), presentan contornos de doblado característicos del eje zonal difractantes.

3.4 La difracción en cristales

Como se expresó en la ecuación 20, los electrones poseen naturaleza ondulatoria y gracias a esta propiedad es posible hacerlos difractar usando rejillas de forma similar a como lo haríamos usando Rayos-X. En general y para que ocurra un evento de difracción, se precisan dos elementos: una rejilla del orden de magnitud de la longitud de onda de la sonda (electrones, neutrones o Rayos X) y que la sonda emita radiación monocromática y coherente. Ambas condiciones se cumplen satisfactoriamente el TEM, cuando introducimos un nanocrystal (con dimensiones del orden $10 \times 10^{-9} \text{ m}^3$) y este es irradiado por el haz de electrones (con longitud de onda en el orden de $0.002 \times 10^{-9} \text{ m}$ y monocromaticidad del orden de 1 eV).

En estas condiciones los sólidos cristalinos actúan como una rejilla de difracción, generando absorción y emisión de ondas que se aniquilan o refuerzan, generando un patrón de intensidades. El espacio donde se forma el patrón de difracción se llama espacio recíproco (la descripción matemática del espacio recíproco se describe en la sección 2.2.5), mientras que el espacio en el plano de la imagen o en una muestra se llama espacio real.

3.4.1 El Factor de Estructura

Los cristales al ser elementos periódicos pueden ser descritos a través de series de Fourier. Las cuales son sumas de funciones exponenciales complejas. En cristalografía a cada una de estas funciones periódicas se les da el nombre de “Factores de estructura” (F) y dependen del tipo de átomo que se encuentra en la celda unitaria, de su ubicación en la celda y de la forma en la que éste vibra. El factor de estructura puede definirse como: [15]

$$F(hkl) = \sum f_i(hkl) \cdot e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (28)$$

Sí:

$$\vec{u} \cdot \vec{r} = (h\bar{a}^* + k\bar{b}^* + l\bar{c}^*) \cdot (x\bar{a} + y\bar{b} + z\bar{c}) = (hx + ky + lz) \quad (29)$$

El factor de estructura puede escribirse como:

$$F(u) = \sum f_i(hkl) \cdot e^{2\pi i(\vec{u} \cdot \vec{r}_j)} \quad (30)$$

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. La intensidad medida en un patrón de difracción se relaciona con el factor de estructura mediante:

$$I_{hkl} \propto |F(hkl)|^2 \quad (31)$$

En la práctica la ecuación 32, ha conducido a muchos refinamientos estructurales exitosos, sin embargo esta relación es sólo válida en condiciones cinemáticas, es decir cuando el haz incidente interactúa una sola vez con los planos difractantes.

Esta condición se satisface en el caso de los Rayos X, debido a que estos interactúan únicamente con la distribución de densidad electrónica y puede asumirse que existe una baja probabilidad de que exista un evento de difracción.

3.4.2 Puntos en el patrón de difracción

La posición de los máximos en un patrón de difracción de electrones, guarda relación 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. En el caso particular de la difracción de electrones y debido a que la longitud de onda de los electrones acelerados es muy pequeña, la ley de Bragg puede escribirse como:

$$\lambda \approx 2d_{hkl}\theta_b \quad (32)$$

Para escalar un patrón de difracción de puntos, resulta conveniente reescribir la ley de Bragg en los términos geométricos del TEM, tomando ciertas consideraciones.

La primera de estas es considerar únicamente dos haces difractantes. Además de que también consideraremos que las trayectorias de los rayos a través de la lente objetiva (que es una lente magnética), son paraxiales al eje óptico del microscopio, las cuales también se encuentran libres de aberraciones.

En la **Figura 19**, se muestra un diagrama de rayos simplificado, el cual permite entender la formación de un punto de difracción en el plano focal posterior. De acuerdo a esta figura, existe un eje óptico con un centro O, un punto focal posterior Q y ambos localizados sobre el eje óptico. El plano focal posterior (BFP por sus siglas en inglés "Back Focal Plane) es perpendicular al eje óptico y se encuentran sobre el punto Q, separado por una distancia q de la lente objetiva. En este tipo de adquisición, el haz de electrones está directamente sobre el eje óptico del microscopio, el diámetro del haz depende de diámetro de la apertura de área selecta o SA. Por lo que este tipo de patrones se conocen como patrones de difracción de área selecta o SAED (Por sus siglas en inglés "Selected Area Electron Diffraction").

Finalmente, tenemos una muestra delgada orientada en un set de planos (hkl) de manera tal que el ángulo entre el haz transmitido y el set de planos es igual al ángulo de Bragg.

Debido a que en transmisión, los ángulos de Bragg suelen ser muy pequeños, los planos (hkl) se encontraran casi paralelos al eje óptico.

Cuando el haz incidente atraviesa la muestra, obtendremos un haz transmitido con la misma dirección que la del haz incidente además de un haz difractado que se desvía un ángulo $2\theta_b$ con respecto al haz transmitido y al eje óptico del microscopio.

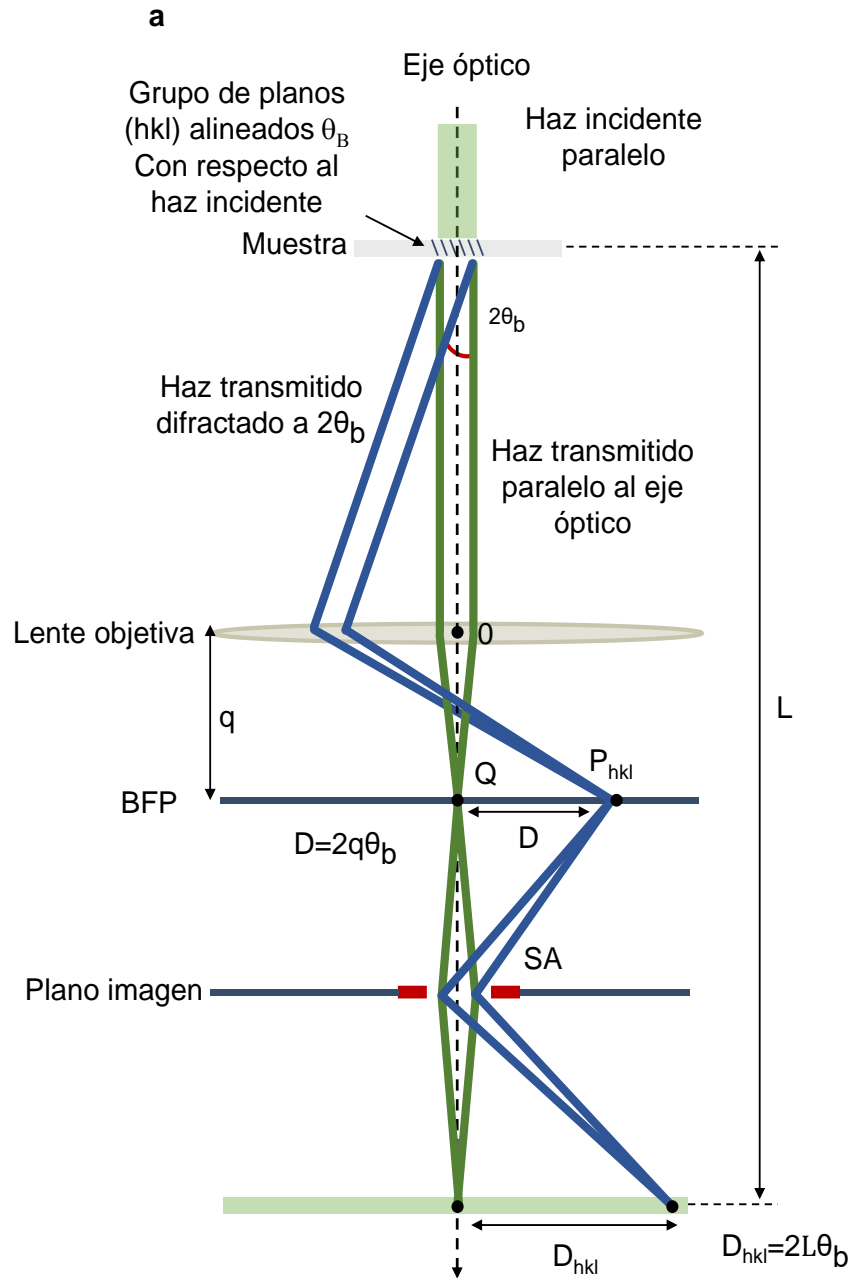


Figura 8. Diagrama de rayos que ilustra la adquisición de un patrón de difracción SAED, observado en el BFP y proyectado en la pantalla fluorescente.

En el diagrama de rayos de la **Figura 19**, asumimos que todos los rayos transmitidos se enfocan en el punto focal posterior P_{hkl} . De acuerdo a esta construcción, el patrón de difracción se localiza en el BFP y se conforma por un punto transmitido y un punto difractado, por esta razón se llama patrón de puntos. De esta manera, en el plano focal posterior la distancia entre el punto difractado y transmitido se determina mediante el ángulo de Bragg de acuerdo a:

$$D \approx 2q\theta_b \quad (34)$$

Como los ángulos de Bragg son muy pequeños en TEM, la expresión anterior puede escribirse simplemente como:

$$D_{hkl} \approx 2L\theta_b \quad (35)$$

Sin embargo, nosotros no observamos los patrones de difracción directamente en el plano focal posterior o BFP (por sus siglas en inglés Back Focal Plane). Esta información sigue una trayectoria creada mediante por otro conjunto de lentes, conocidas como lentes intermedias que se encargan de proyectar la información del BFP directamente en la pantalla fluorescente del microscopio. En la pantalla la distancia D , se convierte en la distancia D_{hkl} y la ecuación 34. Se describe como:

$$D = q \tan 2\theta_b \quad (33)$$

En donde L , es la longitud del espécimen a la pantalla fluorescente. De acuerdo a la ecuación 32:

$$\theta_B = \lambda / 2d_{hkl} \quad (36)$$

Entonces:

$$D_{hkl} = L \lambda / d_{hkl} \quad (37)$$

De la ecuación anterior podemos deducir el factor de escala que sufre un patrón de difracción al atravesar por el sistema óptico del microscopio como una constante. Esta constante se conoce como “constante de cámara” o (λL) , la cual se expresa de la siguiente manera:

$$\lambda l = C = d_{hkl} D_{hkl} \quad (38)$$

3.4.3 La construcción de la Esfera de Ewald

Aunque la ecuación de Bragg resulta útil para entender un evento de difracción de acuerdo a un set de planos difractantes en conjunto con la geometría del TEM, existe otra construcción que resulta práctica para entender la difracción de electrones haciendo uso del concepto de red recíproca.

Esta construcción conceptual se conoce como esfera de Ewald y describe la condición para que exista un evento de difracción en espacio recíproco de forma análoga a la ley de Bragg. Esta construcción consiste en una esfera cuyo radio estará directamente determinada por la longitud de onda del haz incidente de acuerdo a:

$$r = 1/\lambda \quad (39)$$

Sobre el cual se propaga el haz incidente, además de una muestra localizada en el centro de la esfera O y un segmento de la red recíproca origen O*. Recordando la sección 2.2.5, cada set de planos (hkl) está representado por un vector de red recíproca:

$$\mathbf{g}_{hkl} = 1/d_{hkl} \quad (40)$$

El nodo o relrod (hkl) en red recíproca está localizado al final de este vector (en transmisión estos nodos son alargados, debido a la forma característica de las muestras que los producen).

Entonces un haz difractado (hkl) es producido cuando un nodo (hkl) de la red recíproca se interseca con la esfera de Ewald. Satisfaciendo la ley de Bragg.

$$\sin \theta_B = \frac{\lambda g_{hkl}}{2} = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \quad (41)$$

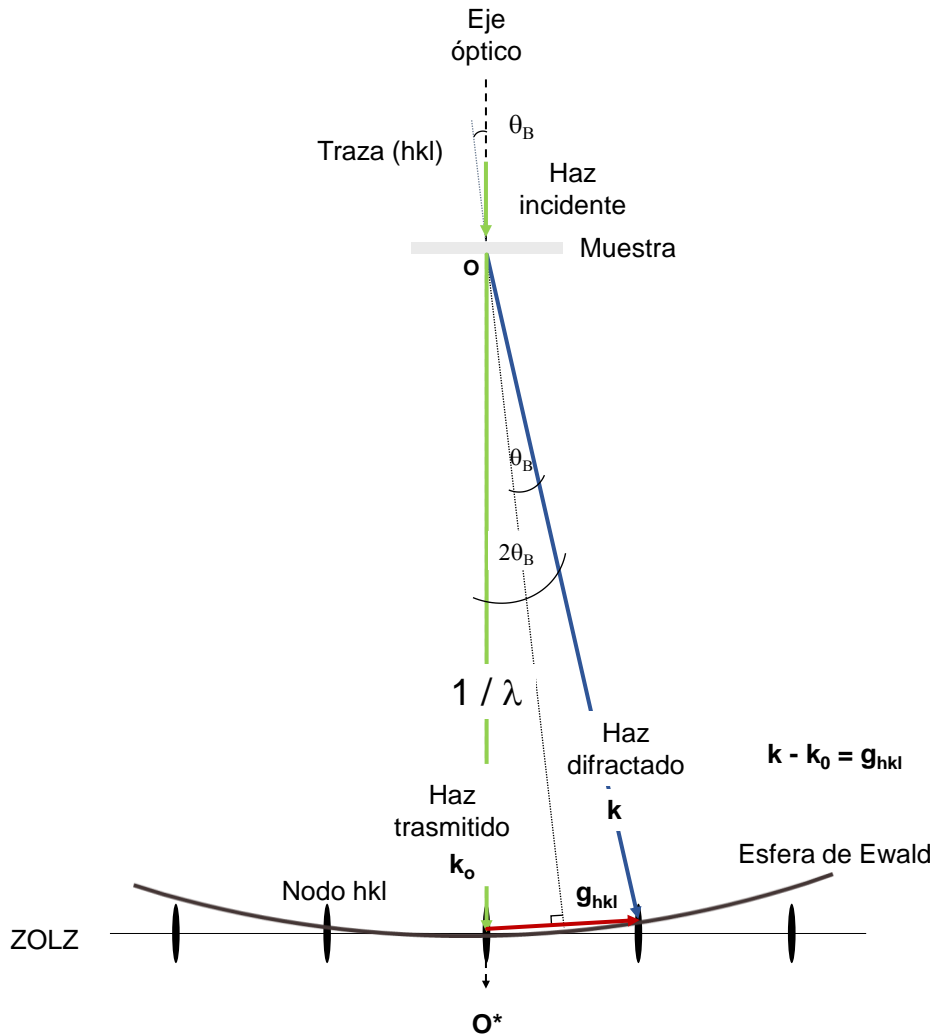


Figura 20. La construcción de la esfera de Ewald, para un conjunto de planos (hkl) en condición de Bragg, con respecto al haz transmitido y el eje óptico del microscopio.

Debido a que la λ de los electrones es muy pequeña, la esfera de Ewald tiene un radio aproximadamente 50 veces mayor en comparación con la longitud de los vectores \mathbf{g}_{hkl} .

La construcción de la esfera de Ewald también puede ser aplicada si se desea entender la difracción de electrones en condición de haces múltiples también conocidos como patrones en eje de zona o ZAP (por sus siglas en inglés Zone Axis Pattern).

De esta manera cuando tenemos difracción en condiciones de haces múltiples, varios nodos (o relrods) intersectan simultáneamente la esfera de Ewald, produciendo puntos difractados, esto ocurre sobre todo cuando nos encontramos cerca de un grupo de columnas atómicas con alta simetría, las cuales son casi paralelas al haz de electrones.

En estas condiciones se puede considerar que todos esos nodos hkl se encuentran apilados en capas equidistantes, las cuales están descritas por un índice integrador n.

Los relrods cercanos a O*, contienen la capa correspondiente a n = 0, los cuales constituyen “Zona de Laue de Orden Zero” o ZOLZ (por sus siglas en inglés Zero Order Laue Zone).

Los nodos (hkl) localizados en la n-enésima capa obedecen una condición de eje zonal de acuerdo con la Ley de Weiss:

$$h u + k v + l w = n \quad (42)$$

De manera similar si algunos relrods de la capa con n=1 intersectan la esfera de Ewald, se producen reflexiones ordenadas en un anillo concéntrico conocido como la “Primera Zona de Laue o FOLZ (por sus siglas en inglés First Order Laue Zone), mientras que las reflexiones observadas en anillos correspondientes a n > 1 se llaman zonas de Laue de orden superior o HOLZ.

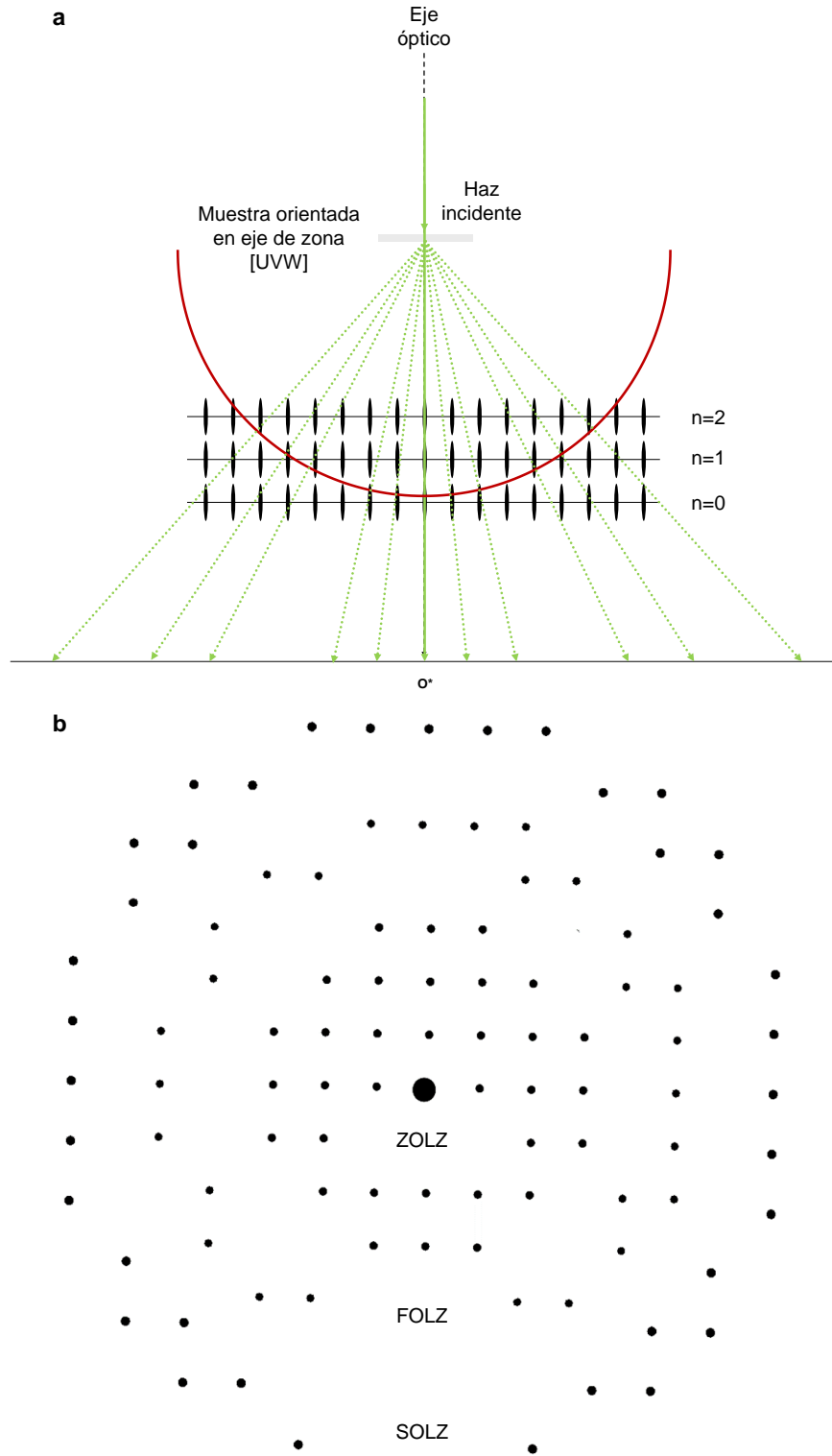
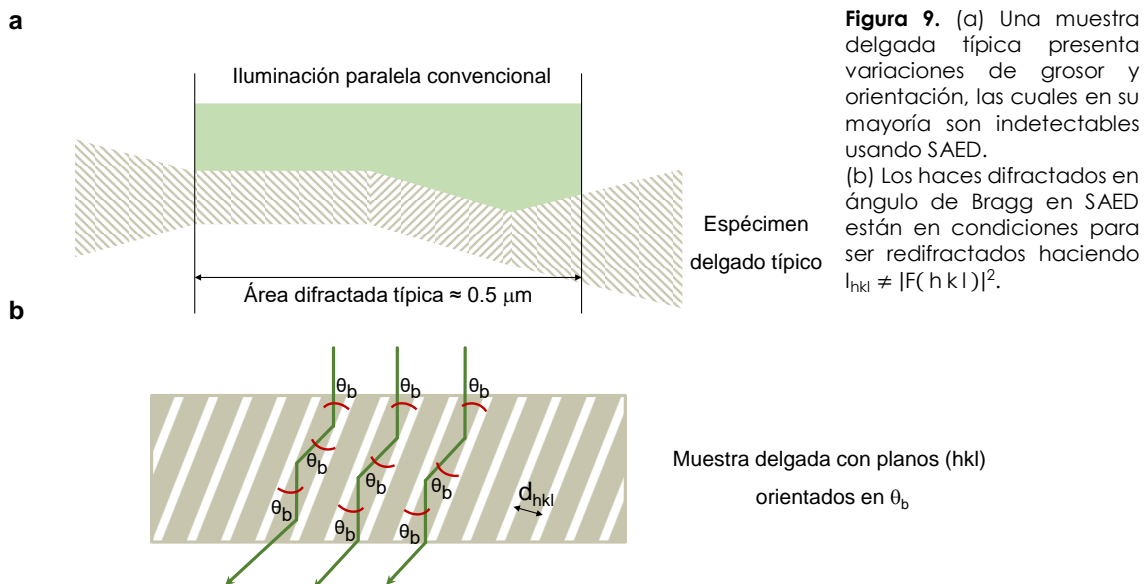


Figura 21. (a) Representación de la esfera de Ewald y la red recíproca. (b) Patrón de difracción obtenido cuando un eje zonal [uvw] se encuentra paralelo al haz incidente. Los nodos de la red recíproca se localizan en capas paralelas y equidistantes, conocidas como zonas de Laue.

3.4.4 Limitaciones de la Difracción de Electrones de Área Selecta (SAED)

En la sección 3.4.2, ya se introdujo al proceso básico de obtención de un patrón SAED. En este tipo de adquisición, el tamaño de la apertura SA representa una de las principales limitaciones, ya que en dependencia su tamaño, la intensidad adquirida sufrirá distintas distorsiones especialmente si existen cambios en la orientación o el espesor, como se observa en la **Figura 22** a. Además, en condiciones de haz paralelo los patrones suelen colectarse con pobre definición, ya no es posible limitar el área de adquisición en zonas menores a $0.5 \mu\text{m}$. La escala anterior resulta en muchos casos, grande, si se compara con las dimensiones de las características de interés para la ciencia de materiales y muy grande en comparación con las características de interés para la nanociencia.



Si consideramos un haz de electrones que ha sido difractado con ángulo de Bragg, podemos notar que este al ser difractado, se encuentra en condiciones de ser “redifractado”, como se muestra en la **Figura 22** b. La probabilidad con la que ocurren estos eventos de “redifracción” al usar electrones es varios órdenes de magnitud mayor a la probabilidad de que ocurra un evento de difracción usando Rayos X.

Debido a que los electrones pueden interactuar electroestáticamente con la distribución de densidad electrónica así como con el núcleo atómico, además de que dichas interacciones se encuentran en función de la orientación y el espesor de la muestra. A este conjunto de características se le conoce como “difracción dinámica”.

Dicha interacción provoca que la relación de la ecuación 31 pierda validez. De manera que tal que I_{hkl} :

$$I_{hkl} \neq |F(hkl)|^2 \quad (43)$$

Siendo el comportamiento dinámico de los electrones, la principal desventaja de la difracción SAED.

3.4.4.1 Doble Difracción

La iluminación paralela con comportamiento dinámico, es además responsable de los eventos de “Doble difracción”, al excitar todas las reflexiones posibles de manera simultánea. Ya que en general, se cumple que si existen 2 reflexiones (válidas) $h_1k_1l_1$ y $h_2k_2l_2$, existirá una tercera reflexión $h_3k_3l_3$ (prohibida) producto de la suma vectorial de las dos anteriores. Lo que explica la presencia de “reflexiones cinemáticamente prohibidas” o simplemente FRs (por sus siglas en inglés Forbidden Reflections).

Estas FRs, son puntos que impiden identificar “ausencias sistemáticas”, ya que no obedecen las restricciones de grupo espacial. Estas restricciones dictan que el grupo de reflexiones con factores de estructura ($F = 0$), no deberían ser observadas en los patrones de difracción. Este fenómeno se ilustra de forma sencilla para el caso de un cristal de silicio (Si) orientado en la dirección $[01\bar{1}]$ en la **Figura 23**.

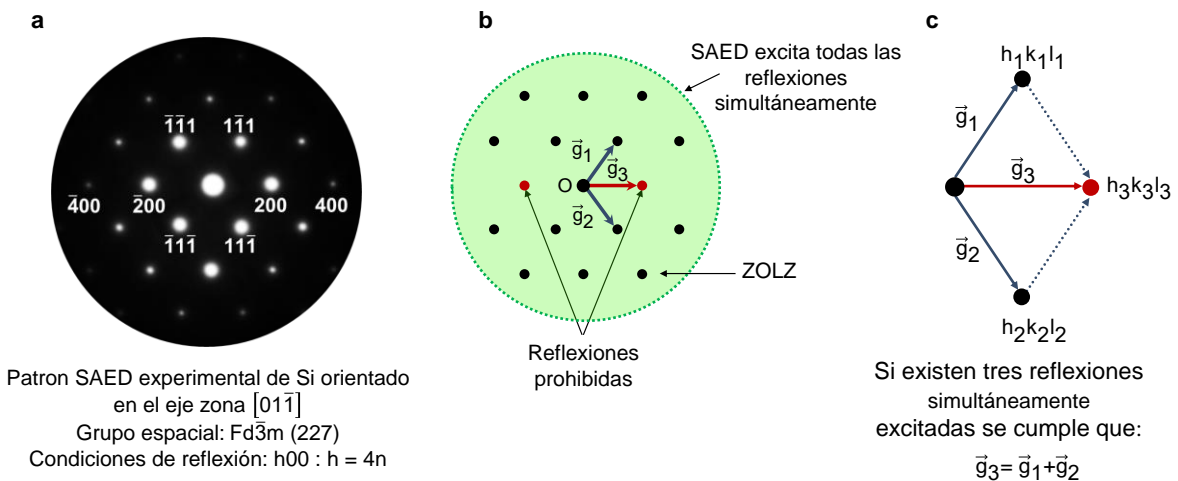


Figura 23. En (a) se observa un patrón SAED de Si orientado en donde la reflexión prohibida (200). (b) La iluminación SAED convencional excita todas las reflexiones de la red recíproca simultáneamente, ocasionando que se cumpla la condición de “doble difracción” (c) reforzando la intensidad observada en las reflexiones cinemáticamente prohibidas (200).

El silicio posee estructura tipo diamante con grupo espacial (227) $Fd\bar{3}m$. Las reglas de selección para la dirección [011] dictan que para un grupo de planos difractantes (hkl) se cumple que $h00$: $h = 4n$ (en donde n es un número entero). De acuerdo a esta regla de selección la primera reflexión en aparecer en un DP debería ser aquella con índices $n = 1$ es decir las reflexiones {400}. Sin embargo, en la **Figura 23** a, podemos observar que en un patrón de difracción SAED en iluminación paralela, la reflexión prohibida (200) aparece fuertemente excitada.

3.5 Difracción de electrones en precesión (PED)

La difracción PED es un método de adquisición de patrones de difracción. En esta técnica el haz incidente (paralelo o convergente) es inclinado fuera del eje óptico en un ángulo (α), este haz inclinado, gira en movimiento “de precesión” por medio de bobinas deflectoras, creando un ángulo sólido característico, conocido como “ángulo de precesión” (2α).

El uso de un precesor de haz, modifica la apariencia del patrón de difracción de modo tal que si observáramos el DP en el BFP, observaríamos anillos en vez de puntos, como se muestra en la **Figura 24**, en estos anillos la intensidad difractada ha sido medida en función de la inclinación y la orientación.

El diámetro de los anillos está directamente determinado por 2α , mientras que su separación está directamente determinada por los parámetros de red. Debido a que es altamente probable que los anillos se superpongan, sobre todo a ángulos (2α) suficientemente grandes, instrumentalmente la rutina de precesión se complementa con una rutina de deflexión sincronizada en sentido opuesto, la cual reintegra la intensidad de los círculos difractados en un punto, combinando dos movimientos simultáneos, los cuales se llevan a cabo por medio de un sistema de bobinas deflectoras sincronizadas, como se ilustra en la **Figura 25**.

El movimiento de precesión, evita que todas las reflexiones (G) que cortan la esfera de Ewald, sean excitadas simultáneamente (como ocurre en los patrones SAED), como se observa en la **Figura 26** b, reduciendo los efectos dinámicos propios de la difracción de electrones, gracias a que minimiza la probabilidad de que existan eventos de “doble difracción”. Por consiguiente disminuye dramáticamente la intensidad de las reflexiones cinemáticamente prohibidas, facilitando la identificación de las simetrías de un cristal.

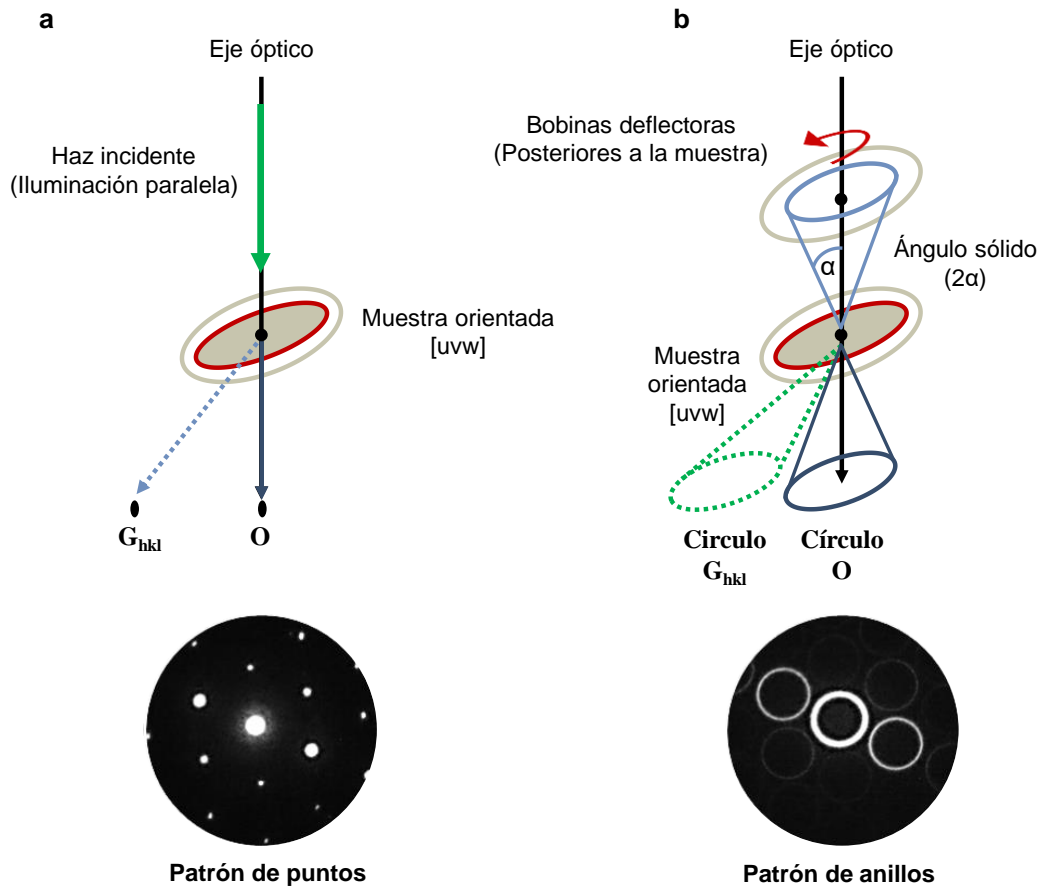


Figura 24. Alineación del haz incidente en (a) iluminación convencional con haz paralelo y en iluminación en precesión (b), en esta última, el haz incidente se desvía un ángulo α fuera del eje óptico y gira por acción de un grupo de bobina deflectoras en un ángulo sólido (2α), llamado "ángulo de precesión".

Además se ha demostrado que el uso de precesión permite una reducción sustancial de la difracción dinámica, no es capaz de eliminarla por completo, produciendo lo que se conoce como conjuntos de datos "pseudo-cinemáticos" con carácter similar (pero no idéntico) al de la "difracción cinemática de rayos X" ideal.

Incluso cuando el uso de precesión no elimina por completo los efectos dinámicos de la difracción de electrones, el grado de reducción permite una identificación completa de las operaciones de simetría, el análisis de reflexiones de alto índice.

Además de que aporta un buen enfoque para el estudio de factores de estructura a través de intensidades medidas en los patrones de difracción de electrones, incluso para muestras acuñadas o con variaciones de espesor, evitando la mayor parte de la dispersión dinámica que es particularmente fuerte en la condición exacta de Bragg, permitiendo a su vez la correcta aplicación de los Métodos Directos para la resolución de estructuras (DM) [92, 93].

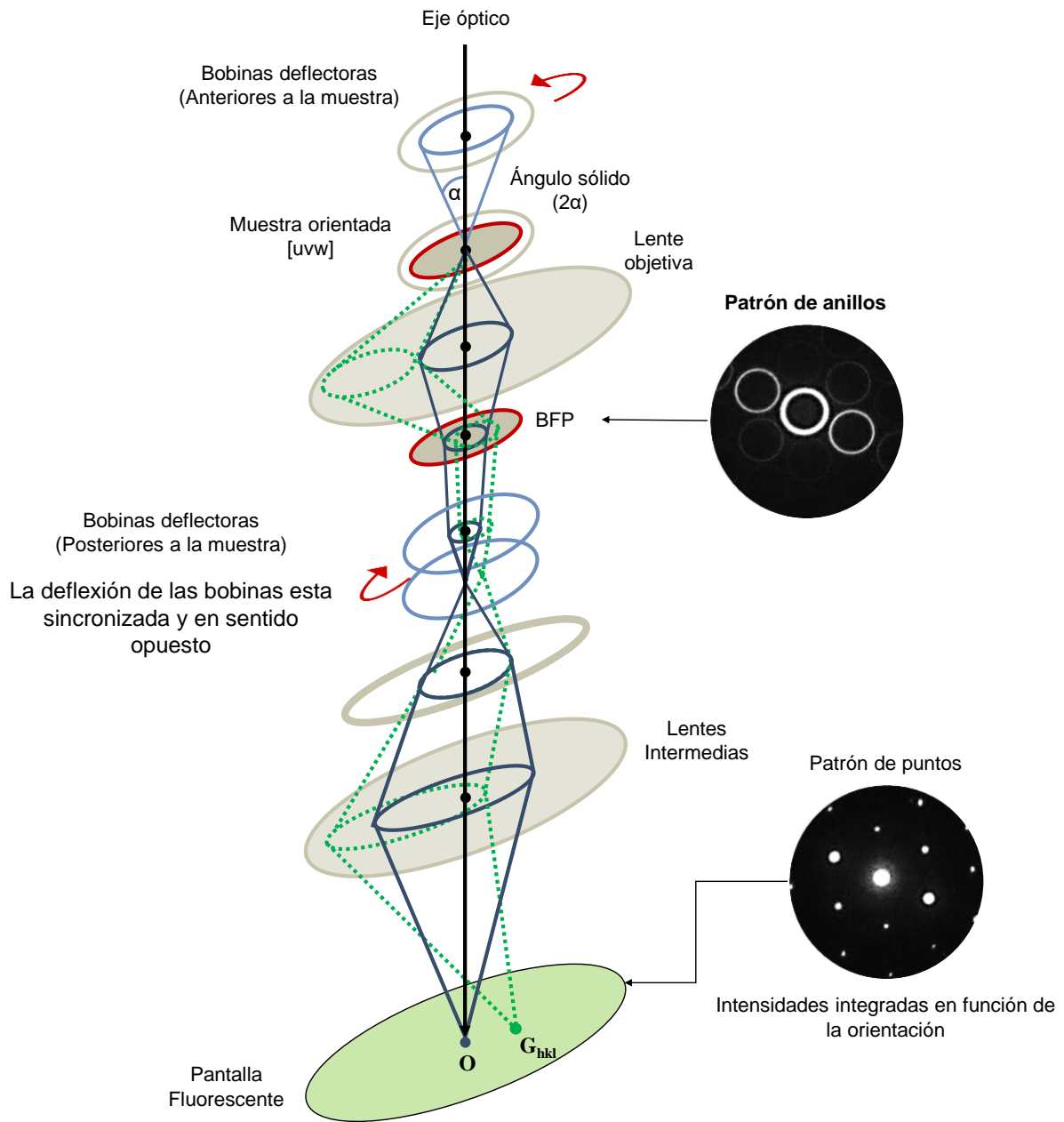


Figura 25. Diagrama de rayos que ilustra el procedimiento de obtención de un patrón de difracción de electrones usando precesor de haz. En este tipo de adquisición el haz se encuentra desviado fuera del eje óptico y las intensidades medidas se encuentran integradas.

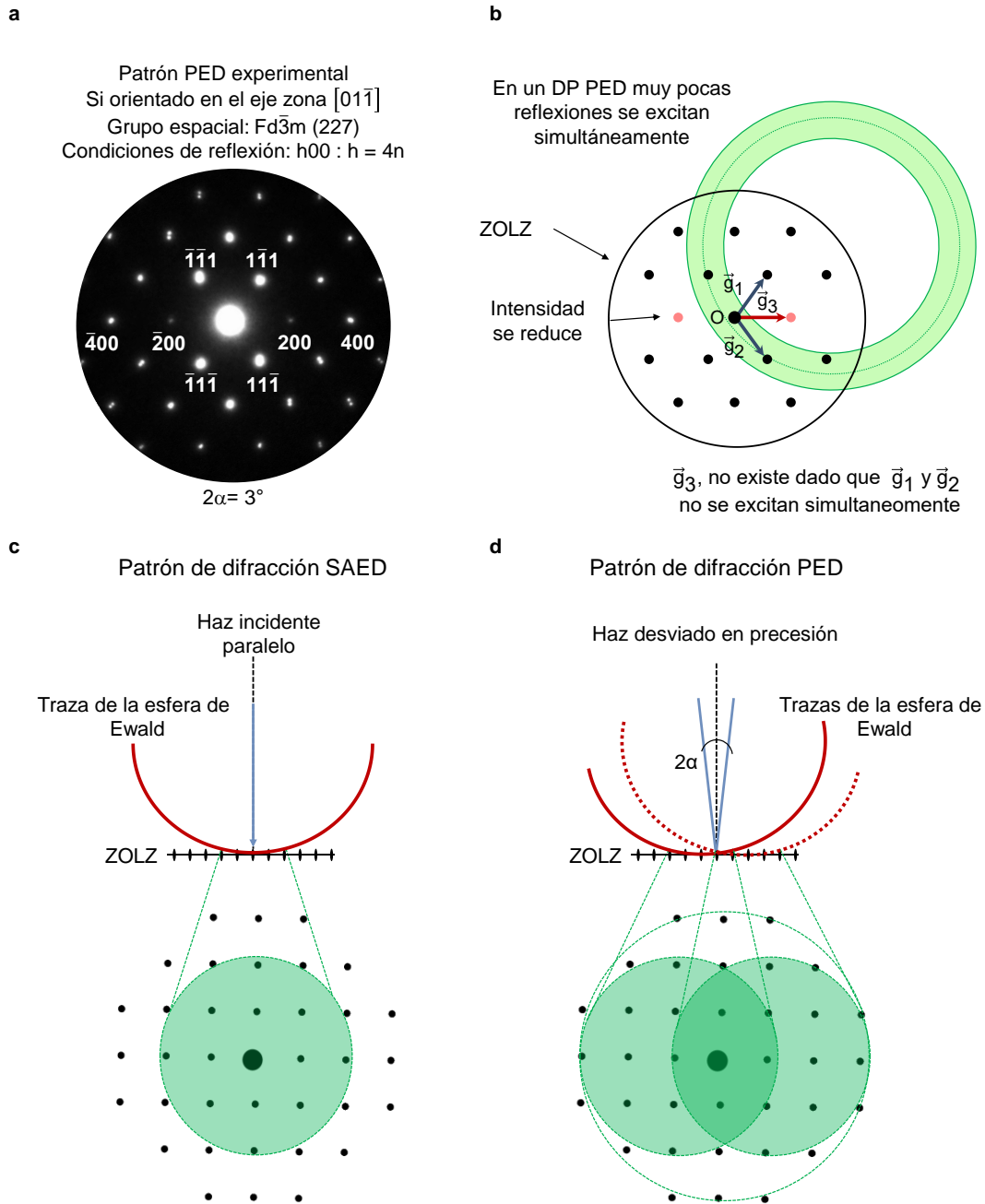


Figura 26. Esta figura muestra los efectos favorables del uso de la difracción PED. (a) Ilustra la reducción de la intensidad de la reflexión prohibida (200) debido a que no se cumple la condición de doble difracción. Como se muestra en (b). Las figuras (c, d) muestran que usar iluminación fuera de eje óptico aumenta el área observable.

3.6 Difracción de Kikuchi y líneas de Bragg

En algunas ocasiones, cuando se tiene una muestra cristalina lo suficientemente gruesa ($\tau \geq 30$ nm). Los haces de electrones paralelos, dispersados incoherentemente, dan lugar a pares de arreglos de líneas difusas en los patrones SAED conocidas como patrones Kikuchi, **Figura 28a**.

Para entender cómo se forman estas líneas, pensemos en aquellos electrones que han sido dispersados por los átomos del cristal y que inicialmente han perdido cualquier memoria de dirección (además de algo de energía). Estos electrones se encontraran viajando en direcciones “divergentes” en el interior de la muestra, los cuales en determinadas direcciones pueden llegar a ser redifractados, esta vez por planos de Bragg particulares, produciendo líneas de Kikuchi o KL (Por sus siglas en inglés Kikuchi Lines).

La geometría de los patrones de Kikuchi, puede entenderse si consideramos la interacción, haz-muestra, así como la manera en que esta interacción será proyectada en la pantalla del microscopio, ilustrada en la **Figura 27**.

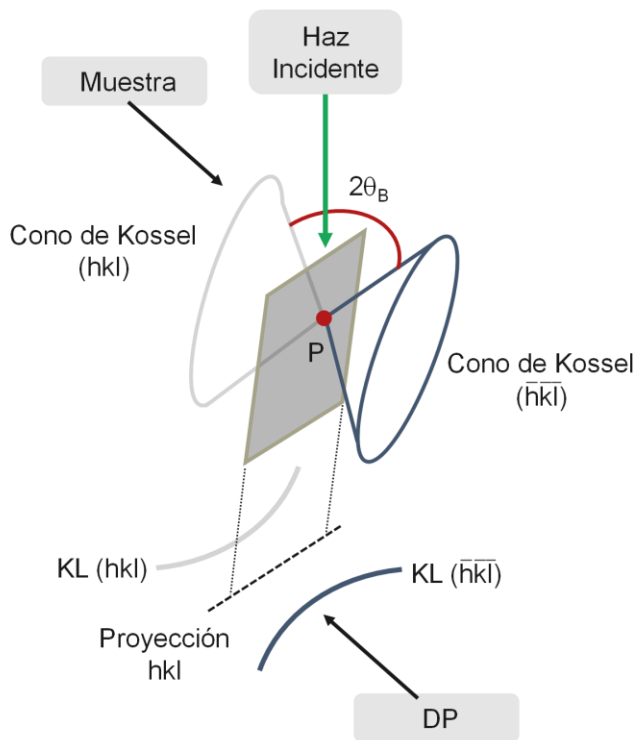


Figura 10. En esta figura se ilustra la formación de dos conos de Kossel en un punto P. Así como se muestra su proyección parabólica en el plano de intersección de la esfera de Ewald. Típicamente, estas parábolas, se perciben más como líneas rectas debido a que los ángulos de Bragg son muy pequeños.

De esta manera, cuando un haz incidente, genera electrones divergentes en todas las direcciones, en un punto localizado de la muestra (P), algunos de estos electrones viajarán en el ángulo de Bragg (θ_B) con respecto a ciertos planos (hkl). De esta manera los electrones redifractados por el plano de difracción formarán conos, conocidos como “conos de Kossel”, centrados en P en los planos de difracción.

Las líneas más cercanas a la dirección del haz incidente serán oscuras o de deficiencia y las líneas más alejadas serán brillantes o de exceso. Los conos al interceptar la esfera de Ewald, crearán parábolas,

las cuales conforme se acercan al eje óptico del microscopio tenderán a parecer líneas rectas debido a que generalmente θ_B es muy pequeño.

Dado que los patrones de KL son característicos de los planos de Bragg que las producen, son fácilmente reconocibles. Por tal motivo, resulta muy útil familiarizarse con ellas, sobre todo, si se requiere realizar experimentos de inclinación detallados, porque la familiaridad con los mapas de Kikuchi, ayuda a identificar inmediatamente la orientación de muestra en la pantalla fluorescente del TEM.

La observación de difusas líneas de Kikuchi en muestras gruesas, es un fenómeno observado exclusivamente en condiciones de haz paralelo. Sin embargo las KL, se observan de forma mucho más nítida, incluso en muestras delgadas, al usar iluminación convergente. La diferencia entre la apariencia de las KLs en una u otra técnica reside en parte debido a que en CBED, se muestrea una región mucho más pequeña en comparación con SAED. En volúmenes pequeños, generalmente hay poca tensión elástica (debido a la flexión de la muestra) o plástica (debido a defectos) produciendo KLs más nítidos.

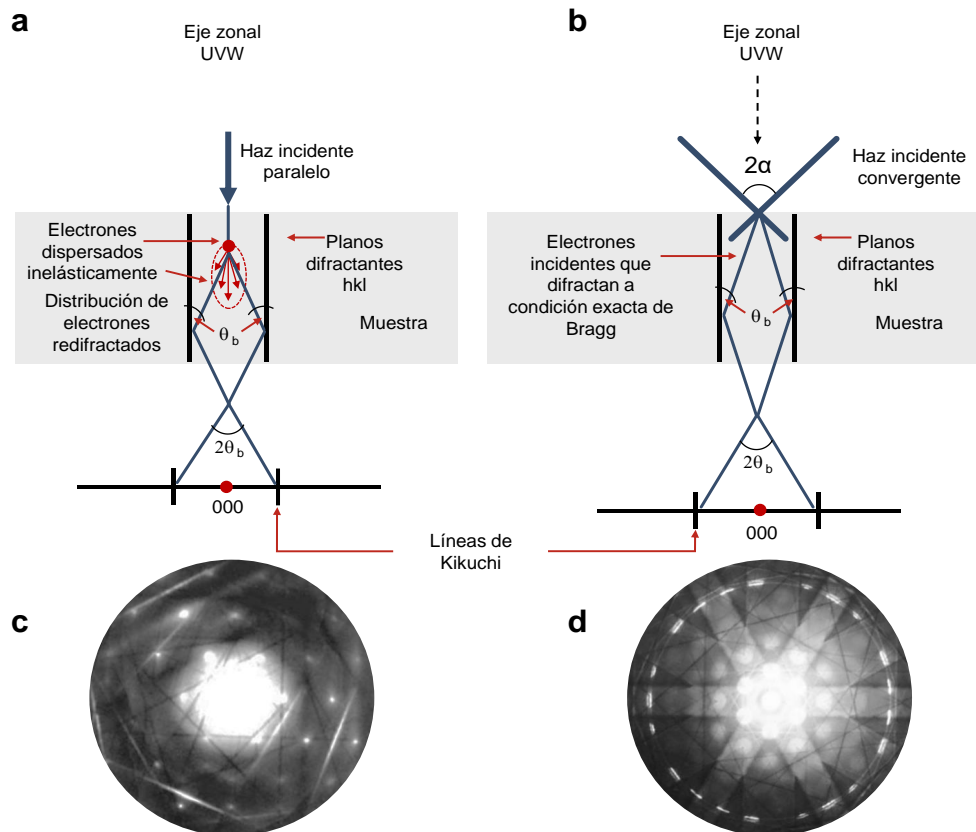


Figura 28. Diferencias entre la generación de líneas de Kikuchi al usar haz paralelo convencional y haz convergente. Al usar las condiciones de iluminación mostradas en (a) se obtienen las líneas difusas mostradas en (c). Al usar las condiciones de iluminación mostradas en (b) se obtienen discos y KL más nítidas como las de (d). Modificado de la referencia[28].

Por otra parte para comprender porque aumenta la nitidez de las líneas incluso en volúmenes pequeños, es importante considerar que en CBED es el haz incidente (en vez) el que origina las KL's y no los haces inicialmente dispersados. El haz incidente convergente, abarca un amplio rango angular lo que aumenta la probabilidad de que los electrones estén en condición de Bragg para un plano ZOLZ determinado (esta argumentación es igualmente válida para explicar la presencia de líneas en el interior de los discos en un patrón LACBED).

Es decir dado que en condiciones de haz convergente se cumple que $2\alpha > 2\theta_B$, siempre habrá electrones en el haz con la trayectoria correcta para la difracción de Bragg exacta, para los conjuntos de planos en la zona UVW y por lo tanto, invariablemente las líneas serán producidas por una contribución elástica. Es por eso que estrictamente hablando, sólo deberíamos usar el término "líneas de Kikuchi" cuando la dispersión inelástica es responsable de la formación de KLS (como es en el caso de haces paralelos).

Sin embargo, este término se ha usado indistintamente en la literatura para describir las bandas de intensidad ZOLZ observadas en el interior de los discos obtenidos en los patrones de CBED (cuando se tienen semiángulos de convergencia lo significativamente grandes) a pesar de que en estos existe una contribución elástica de intensidad difractada. Dada esta controversia, se ha sugerido que las líneas observadas en un patrón LACBED sean apropiadamente nombradas como "líneas de Bragg".

3.7 Difracción de electrones con haz convergente

CBED es técnica de difracción de electrones con más antigüedad, fue desarrollada por Kossel y Möllenstedt mucho antes de que Le Poole desarrollara SAED. Pese a este hecho SAED, ha sido la técnica de difracción más efectivamente aplicada, incluso a pesar de la pobre relación de las intensidades medidas con las posiciones atómicas.

Ya que el uso de CBED no se generalizó por problemas relacionados con la contaminación producida por la intensa iluminación, muy a pesar de las importantes ventajas que presentan. Actualmente (gracias a los avances realizados en el desarrollo de FEGs y sistemas de ultra alto vacío) esta técnica representa una de las mejores opciones para la identificación de grupos puntuales, grupos de simetría, la diferenciación entre reflexiones permitidas y prohibidas, así como para la estimación del espesor y la medición apropiada de parámetros de red. Además, su uso permite analizar cristales con mayor detalle.

Debido a que al usar CBED, el área difractada se encuentra definida por el tamaño del haz y no por la apertura SA como en SAED, la región muestreada se encuentra únicamente en función del volumen de interacción haz-espécimen, el cual aunque cambia en función del espesor, generalmente tiene un efecto menos perjudicial si se le compara con las limitaciones espaciales, permitiendo explorar partículas en el rango de 1-50 nm [28].

En condición de dos haces, un patrón CBED, se conforman por un disco transmitido y un disco difractado. En estas condiciones, los pequeños cambios de orientación del haz, con respecto a los planos difractantes (hkl), se traducen en una modificación considerable de las intensidades transmitidas y difractadas. Por lo cual los patrones CBED, también pueden ser interpretados como mapas de intensidades transmitidas y difractadas en función de la orientación conforme a un grupo de planos difractantes.

Como en el caso de SAED, los patrones CBED son más útiles en muestras orientadas en eje de zona o en condición de dos haces, sin embargo a diferencia de SAED, resulta más útil adquirir este tipo de patrones cuando la sonda está deliberadamente subenfocada o sobreenfocada.[28] En un patrón CBED las líneas de Kikuchi son mucho más frecuentes que en SADP además de que estas pueden observarse incluso en muestras relativamente delgadas.

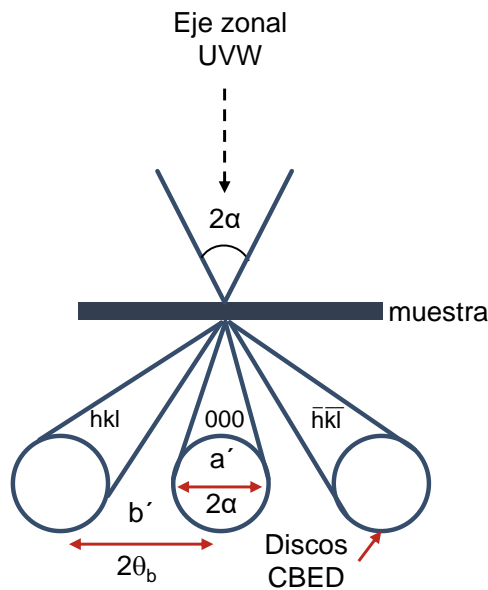


Figura 11. El semiángulo de convergencia α en un patrón de haz convergente es proporcional al ancho de cada disco transmitido observado en el patrón. Modificado de la referencia [28].

Aunque se considera que se usan condiciones de CBED, cuando el diámetro de los discos observados en el patrón de difracción o semiángulo de convergencia $2\alpha > 0.5$ grados. Los patrones de haz convergente pueden clasificarse como haz convergente convencional o CBED (por sus siglas en inglés Convergent Beam Electron Diffraction) con semiángulos de convergencia (2α) que van de 0.25° a 1° . Y en Haz Convergente de Amplio Ángulo o LACEBD (por sus siglas en inglés Large-Angle Convergent-Beam Electron Diffraction) aquellos con (2α) que van de 1° a los 3° .

El ángulo de convergencia (2α) en un patrón CBED es proporcional al diámetro de cada disco transmitido observado en el patrón de acuerdo la ecuación 44 y tal y como se observa en la **Figura 29**.

$$2\alpha = 2\theta_b \frac{a'}{b} \quad (44)$$

Como puede notarse en la **Figura 29**, si 2α aumenta progresivamente, también lo hará el diámetro de los discos en el patrón, pero no así el ángulo de Bragg. Llegando a un punto tal en que los discos se sobrepondrán eventualmente.

Los patrones de discos que no se superponen se conocen como patrones de Kossel-Möllenstedt (K-M). Mientras que si los patrones de discos se encuentran completamente superpuestos, de manera tal que los máximos de difracción individuales, ya no sean discernibles se usa el término "patrón de Kossel". Los patrones de Kossel deben adquirirse con una longitud de cámara muy pequeña debido a que estos muestran un área extensa de espacio recíproco.

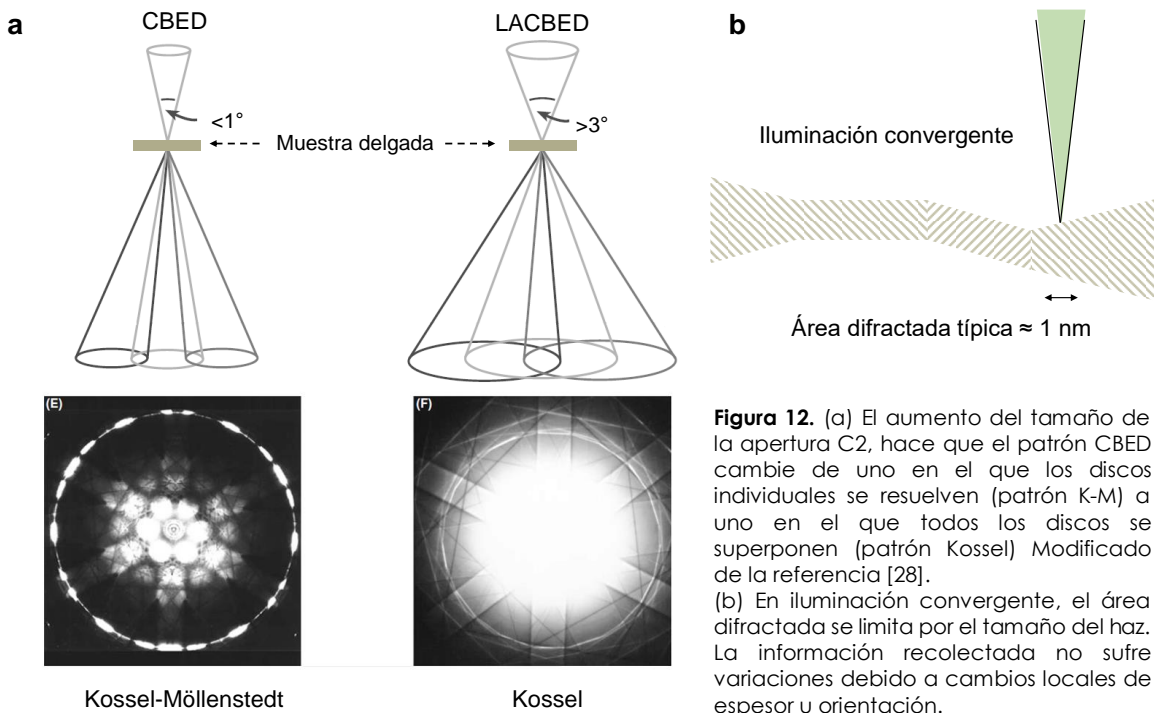


Figura 12. (a) El aumento del tamaño de la apertura C2, hace que el patrón CBED cambie de uno en el que los discos individuales se resuelven (patrón K-M) a uno en el que todos los discos se superponen (patrón Kossel) Modificado de la referencia [28].

(b) En iluminación convergente, el área difractada se limita por el tamaño del haz. La información recolectada no sufre variaciones debido a cambios locales de espesor u orientación.

3.7.1.1 Formación de patrones LACBED

Para obtener patrones útiles usando haz convergente de ángulo muy grande resulta indispensable, filtrar la información difractada en el plano objeto por medio de la apertura de SA, para convertir un patrón de Kossel en un patrón LACBED.

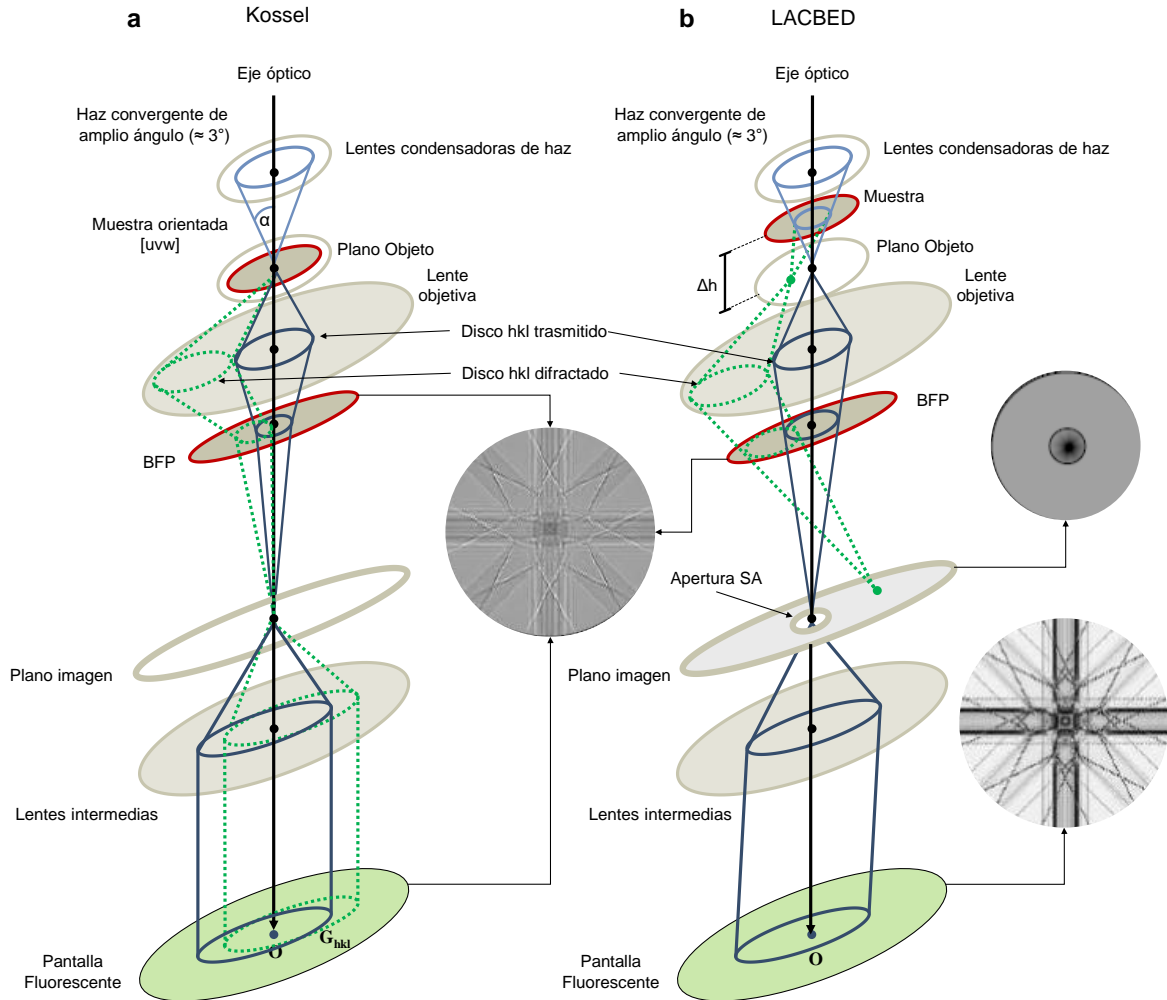


Figura 31. En esta figura se muestran los diagramas de rayos que permiten entender las diferencias entre la adquisición de patrones de Kossel (a) y LACBED en BF. (b) Mover la muestra Δh permite que los haces difractados y transmitidos se separen en los planos objeto e imagen.

Un patrón LACBED BF, usa las mismas condiciones de iluminación que el método de Kossel, en el cual el haz incidente tiene un ángulo de convergencia muy grande y se encuentra en condiciones de foco en el plano objeto de la lente objetiva, como se observa en la **Figura 31** (b).

La diferencia entre la obtención de un patrón de Kossel y uno de LACBED, radica en la altura a la que se encuentra la muestra (Δh). Ya que para LACBED, esta se eleva o desciende con respecto de su posición normal en el plano objeto, debido a que esta operación, permite la útil separación de las reflexiones (hkl y $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$) en el plano imagen, sin producir cambio alguno en el BFP.

3.7.1.2 Contraste típico en LACBED

El contraste en los patrones LACBED BF (cuando se selecciona el haz transmitido), se caracteriza por poseer pares de líneas de deficiencia (oscuras) paralelas, separadas una distancia D , mostrada en la ecuación 34:

$$D = 2 q \theta_b \quad (45)$$

Estas líneas se conocen como “líneas de Bragg” y su origen puede entenderse de forma muy similar al de las KL, ilustrado en la **Figura 27**.

Análogamente a otras técnicas de difracción, usando LACBED también es posible adquirir patrones en DF, para este caso es preciso seleccionar un haz difractado (g_{hkl}) en el plano imagen, usando la apertura SA, en donde observaremos patrones con únicamente una línea de intensidad de exceso (hkl), mostradas en el montaje de la **Figura 32 a**.

Cuando un eje zonal [uvw], se encuentra casi paralelo al haz de electrones convergente, el patrón de puntos en plano imagen es simétrico. Por tal motivo los patrones LACBED, adquiridos en estas condiciones, se encuentran directamente conectados con la simetría de los cristales bajo estudio, como se ejemplifica en la **Figura 32**.

Estos patrones estarán formados por grupos de líneas de Bragg, que se intersectan en el centro del patrón. Por tal se dice que en un patrón LACBED su belleza se ve reforzada por el hecho de que la simetría observada se puede usar para determinar el grupo puntual directamente.

Las líneas de exceso y deficiencia, no son el único contraste típico, observable en LACBED BF. Si un grupo de planos (hkl) es paralelo al eje óptico en condiciones de haz convergente y se cumple la condición de tres haces (el haz transmitido y dos reflexiones g_{hkl} y $g_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$) no se observarán líneas de deficiencia dentro de los discos. Estas reflexiones al poseer factores de estructura lo suficientemente amplios (F_{hkl}) y distancias de extinción (ξ_g) pequeñas, sus relrods de espacio recíproco dispersarán fuertemente intensidad modulada, la cual creará “líneas” paralelas en los haces transmitido y difractados.

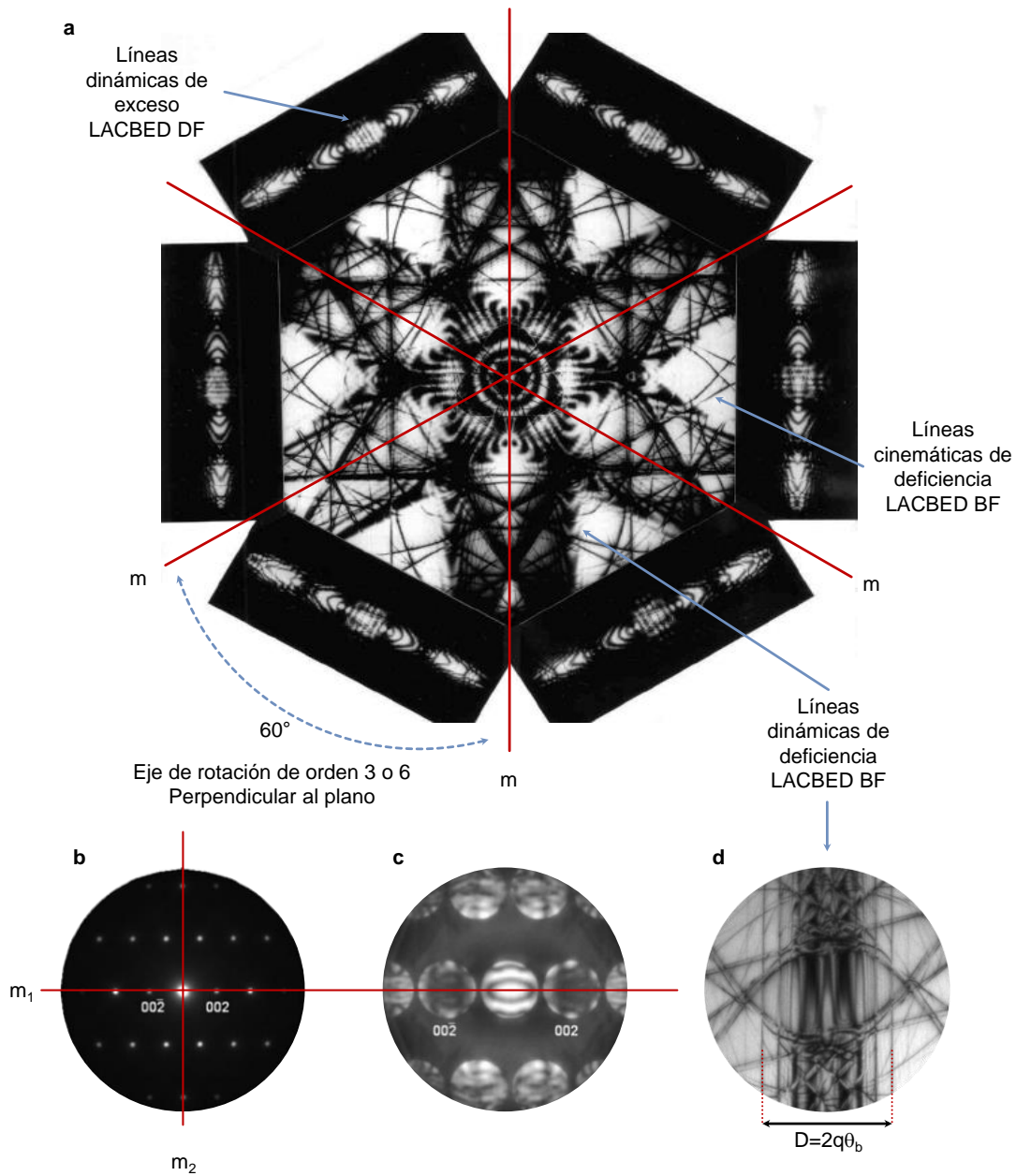


Figura 32. (a) Montaje de siete patrones de difracción obtenidos usando LACBED (DF y BF). Ilustrando el contraste típico obtenido usando estas técnicas. La imagen fue modificada de la referencia [28]. (b) Patrón SAED no centrosimétrico de un cristal de GaAs [130]. Las diferencias entre las reflexiones 002 y 002 son imperceptibles y el patrón muestra la simetría "ideal" $2mm$. Sin embargo el patrón de K-M de (c) muestra que claramente existe un plano espejo horizontal m_1 (modificado de la referencia [94]). (d) Las líneas de deficiencia pueden percibirse como líneas paralelas.

Aunque la información del espacio recíproco domina claramente en los patrones de difracción LACBED, es posible observar cierta información del espacio real dentro de los discos difractados. Este tipo de imágenes reciben el nombre de "sombra", debido a que se trata de una proyección del área iluminada del plano focal posterior observada fuera de

foco. La magnificación de la “sombra de la imagen” es inversamente proporcional a la altura de la muestra (Δh), mientras que su resolución se encuentra limitada directamente por el tamaño del haz. La magnificación ascendente de la “sombra de la imagen” indica valores ascendentes de Δh , mientras que la magnificación descendente indica valores de Δh negativos.

3.7.1.3 *Tamaño del área iluminada*

El tamaño del área iluminada depende de la altura de la muestra (Δh) y el semiángulo de convergencia de acuerdo a:

$$T = 2\alpha \Delta h \quad (46)$$

Sin embargo, el tamaño mínimo que un área iluminada debe poseer para que sea posible separar las líneas de exceso de las de deficiencia a una Δh dada es:

$$T_{min} = \alpha d_{SA} / 2\gamma\theta_b \quad (47)$$

En donde: d_{SA} , es el diámetro de la apertura de área selecta y γ' es la magnificación de la lente objetiva.

Capítulo 3 : Marco metodológico

1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Para los experimentos de difracción se prepararon dos tipos de muestras. El primer tipo de preparación es apropiado sólo para la deposición de nanopartículas en solución coloidal, directamente sobre rejillas TEM. Mientras que el segundo tipo de preparación es apropiado sólo para cristales mesométricos que requieren ser adelgazados a dimensiones apropiadas para su estudio en TEM. Para la preparación de este segundo tipo de muestras se usaron dos métodos de fabricación distintos: El primero consistió en el adelgazamiento manual usando lijas de agua y desbaste usando una fresadora de haces de iones enfocados de Argón (Ar) conocida como IM (por sus siglas en inglés "Ion Milling"). Y usando nanofabricación en condiciones de vacío, directamente en un microscopio de Barrido equipado con haces de iones enfocados (FIB por sus siglas en inglés Focused Ion Beam).

1.1 Deposición de soluciones coloidales en rejillas

La preparación de este tipo de muestras para TEM es una de las más sencillas, se parte de un vial con un coloide de nanopartículas, las cuales típicamente presentan polidispersión de formas y tamaños. Estos coloides típicamente presentan tensoactivos (CTAB, PVP, CTAC, etc.) que pueden afectar la adquisición de imágenes en el microscopio, sobre todo en los equipos que están equipados con FEG, como en el caso del Tecnai F-30.

Es por este motivo que las partículas precisan ser purificadas por medio de ciclos de lavado y centrifugado, en este caso se realizaron 10 lavados (como mínimo) para cada muestra. Una muestra limpia garantiza una apropiada adquisición de imagen en TEM, ya que no veremos tensoactivos cubriendo nuestras nanopartículas y evitaremos la aglomeración de las nanopartículas en la rejilla.

Se empleó agua desionizada para lavar las nanopartículas provenientes de métodos de síntesis que empleaban agua como medio de reacción. En tanto que para las nanopartículas dispersas en etilenglicol, se emplearon ciclos de lavados de acetona y etanol. Con ciclos de centrifugado de (15-30 min en dependencia del tamaño de partícula de interés) a 13 000 rpm.

Para lavar simplemente se centrifugan las partículas hasta que se depositen en el fondo de los viales, se retira el sobrenadante, el cual se reemplaza por un disolvente limpio,

sometiendo los viales a agitación y ultrasonido hasta obtener soluciones homogéneas. Cuando se han completado los ciclo de lavado y centrifugado, se reemplaza el sobrenadante por un alcohol volátil como el alcohol isopropílico (que deja muy pocos residuos), en este momento, si es preciso, se puede diluir la solución de nanopartículas para evitar la aglomeración de estas en la rejilla. Esta última solución es goteada directamente sobre la rejilla, permitiendo que el solvente seque entre cada gota.

1.2 Nanofabricación

La observación de objetos macroscópicos en TEM exige la reducción del espesor de la muestra a un tamaño inferior a los 100 nm. Además, el uso de técnicas avanzadas como LACBED, precisa la preparación de muestras lo suficientemente grandes (que puedan inclinarse de forma práctica).

Para evaluar los alcances de las distintas técnicas de difracción propuestas, se seleccionó silicio (Si) al ser un material semiconductor, accesible, disponible y bien caracterizado. Se prepararon muestras usando dos métodos distintos: Nanofabricación por desbaste iónico (IM) y nanofabricación usando haces de iones enfocados (FIB por sus siglas en inglés Focused Ion Beam) acoplada a un microscopio electrónico de barrido.

1.2.1 Nanofabricación por desbaste iónico (IM)

Un IM o “desbastador iónico” adelgaza muestras usando haces de iones de Ar en condiciones de vacío, hasta hacerlas tan delgadas que estas sean “transparentes” al haz de electrones.

Para la preparación de muestra TEM de Si, se seleccionó un monocristal plano y delgado de aproximadamente de 1 mm de espesor, el cristal se adhirió a una rejilla ranurada para TEM usando pegamento epóxico. Posteriormente la muestra fue sometida a un proceso de pulido grueso con lija de agua usando discos de CaSi, hasta alcanzar aproximadamente 100 μm . Después se inició un proceso de pulido fino usando un desbastador tipo trípode Polisher 590W SPI™, este proceso permitió obtener una muestra con espesores de aproximadamente 10 μm . Finalmente, el arreglo rejilla-cristal se sujetó al portamuestras del erosionador iónico Precision Ion Polishing System de Gatan™, el cual hace incidir un haz de iones de Argón, sobre la muestra y la ranura de la rejilla, perforando el cristal, este

método usa un haz inclinado que forma un perfil acuñado en la muestra hasta formar un agujero. Este perfil acuñado tiene espesor nanométrico y forma la parte observable en TEM.

1.2.2 Preparación de lamélas en un FIB

Los haces de iones enfocados o FIB (por sus siglas en inglés Focused Ion Beam) son instrumentos de nanofabricación que se encuentran acoplados a algunos microscopios electrónicos de barrido. Estos usan iones de Ga^+ , los cuales al ser más pesados que los electrones, interactúan de forma significativa con la superficie de las muestras, pero sin penetrarlas. Una de sus aplicaciones típicas de este tipo de equipos es la preparación de muestras ultra delgadas para TEM, conocidas como “lamelas”, las cuales son cristales con variaciones constantes de espesor en cuyo borde se puede apreciar una cuña de unos pocos nanómetros. Para realizar este procedimiento, se empleó un equipo de nanofabricación acoplado a un microscopio electrónico de barrido JEOL JIB-4500. Para su fabricación se fija un cristal de dimensiones milimétricas en un portamuestras especializado, en condiciones de ultra alto vacío. Haciendo uso de cañones de iones de Pt para recubrir, proteger y soldar la muestra TEM. Consecutivamente se emplean cañones de iones de Ga^+ , los cuales actúan como herramienta de corte y pulido. Finalmente para manipular la lamela se hace uso de un nanomanipulador. Que permite fijar la muestra a rejillas especializadas con forma de media luna, la cual finalmente se observa en TEM.

2 SINTESIS DE NANOPARTÍCULAS

Se sintetizaron nanopartículas anisotrópicas de oro (Au) de tres morfologías distintas, nanorodillos, nanoplatos y nanodecaedros. Todas las partículas se sintetizaron usando procesos de nucleación heterogénea, mediados por semillas, usando tensoactivos y medios distintos. Para sintetizar decaedros y barras, se empleó el método de preparación de semillas de Turkevich.[95][68] Mientras que para la preparación de platos se empleó un proceso poli-óil.[96] Todo el material de laboratorio empleado fue previamente lavado con agua regia (recién preparada), agua potable y jabón y finalmente enjuagada con agua desionizada.

2.1 Nanobarras

Las barras se sintetizaron mediante el método optimizado sugerido por Scarabelli L. et al, (2015). El cual incorpora algunas mejoras con respecto al método publicado originalmente por El-Sayed M.A. (2003). En este método se aplica una metodología de dos pasos. En el primero se formaron “semillas” empleando el método de Turkevich, para el cual se prepararon las siguientes soluciones: borohidruro de sodio (NaBH_4) [20 mM] (se usó una solución recién preparada para cada experimento y se conservó en refrigeración a 4 °C por periodos máximos de 12 h), CTAB [100 mM] y HAuCl_4 a [10 mM]. Se tomaron 4.9 mL de solución de CTAB y se añadieron 0.125 mL de la solución de HAuCl_4 , bajo agitación magnética, posteriormente se añadió de forma abrupta 0.3 mL de la solución de NaBH_4 , con lo que se observó un cambio de color en la solución de semillas, de amarillo intenso a café claro.

Las semillas se dejaron reposar por 24 h para permitir la completa descomposición del NaBH_4 y evitar nucleación adicional.

Al final de este tiempo se observó un color rojo intenso, indicativo de que las semillas habían alcanzado un diámetro cercano a 5 nm y se encontraban listas para ser empleadas. El tiempo de maduración de las semillas en solución depende la temperatura de síntesis. Por lo que el crecimiento puede acelerarse al amentar la temperatura. Por ejemplo si las semillas crecen a temperaturas cercanas a los 80 °C, el cambio de color se observa en aproximadamente 2 h [87]. Siendo la observación de la respuesta óptica característica el mejor indicativo de maduración.

Para la solución de crecimiento se usaron 9.5 ml de la solución de CTAB [100 mM]. Además de que se prepararon soluciones de almacenamiento de nitrato de plata (AgNO_3) a [50 mM] y ácido clorhídrico (HCl) [1M]. También se preparó una solución de ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) a [100 mM], recién preparada para cada experimento almacenándola en refrigeración hasta 12 h.

La solución de crecimiento, se preparó añadiendo de un solo golpe y de forma consecutiva 0.5 mL de solución de HAuCl_4 , 24 μL de solución de AgNO_3 , 80 μL de solución de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ y 186 μL de solución de HCl a la solución de CTAB a 25 °C. Por último se añadió 20 μL de solución de semillas. Las solución de crecimiento se mezcló empleando agitación magnética por dos horas y posteriormente las soluciones se dejaron reposar durante las siguientes 24 h. Después las partículas fueron lavadas usando centrifugación con agua desionizada y finalmente las partículas lavadas fueron montadas en rejillas TEM de Cu.

2.2 Nanoplatos

Para preparar los nanoplatos, se empleó un método “poli-óil” en el cual se utilizó etilene glicol ($C_2H_6O_2$) para preparar todas las soluciones. Esta síntesis se realizó en un reactor de fondo redondo de tres bocas, al cual se añadió 10 mL de etilene glicol ($C_2H_6O_2$) el cual se calentó a 150 °C. En cuanto al reactor en una de las bocas se colocó un termómetro de Hg para monitorear la temperatura, mientras otra se selló empleando un tapón de hule el cual podía removerse para agregar reactivos o tomar alícuotas. Finalmente en la última boca se instaló un condensador de vidrio, en el cual circulaba agua. Se utilizó agitación magnética. Las semillas de Au, se preparan en solución, añadiendo en un vaso de precipitados 2 mL de $H AuCl_4$ a [50 mM] en $C_2H_6O_2$ y 4 mL de solución de CTAB [50 mM] en $C_2H_6O_2$. Esta mezcla se mantuvo a 80 °C en un horno por 10 minutos. Después del precalentamiento, las semillas de color rojo intenso se añadieron al reactor que contenía $C_2H_6O_2$. Finalmente 3 mL de una solución de PVP (111 mg/mL) en $C_2H_6O_2$ con un peso molecular promedio (M_w) = 29 000 se inyectó gota a gota durante un periodo de 2 minutos. La reacción se llevó a cabo en 30 minutos. Tiempo después del cual las muestras procedieron a ser lavadas y centrifugadas con alcohol etílico y acetona.

2.3 Nanodecaedros:

Para ésta síntesis se utilizó N-dimetilformamida ($(CH_3)_2N-CHO$), comúnmente abreviado como DMF. En un primer paso se sintetizaron las semillas, empleando una variante del método de método de Turkevich en el cual, se prepararon 22 mL de solución acuosa de $H AuCl_4$ a [113.6 mM] con 47.5 ml de solución de H_2O-DMF con proporción de (1:18).

Esta solución contenía 17 mg of PVP (con un peso molecular promedio de (M_w = 29 000). A este sistema de reacción, se le añadió 2.5 mL de una solución recién preparada con una concentración de [10 mM] de $NaBH_4$, bajo agitación magnética. Al cabo de 24 horas se obtuvo una solución rojo rubí. La solución de semillas de Au se mantuvo en magnética por dos horas a temperatura ambiente.

Posteriormente se preparó la solución de crecimiento como se indica a continuación: En un reactor de fondo redondo que contenía 15 mL de H_2O-DFM se añadieron 0.825 mL de solución de ácido cloroáurico [113.6 mM], 15 mL de solución de PVP (M_w = 29 000) [2.5 mM]. Las soluciones anteriores fueron añadidas a un reactor de fondo redondo con 15 mL de H_2O-DMF . Finalmente, la solución de crecimiento se sometió a radiación ultrasónica por dos horas y al cabo de éste tiempo se añadieron al sistema 0.3 mL de semillas y al cabo de

30 minutos se observó el cambio de color característico se pudo observar el cambio de color característico de la reacción de rojo intenso a marrón azulado.

Por último en la siguiente tabla, se muestran las variables más importantes involucradas en la síntesis de nanopartículas anisotrópicas consideradas para la presente investigación.

Tabla 6. En la siguiente tabla se muestran de forma comparativa las condiciones de síntesis más importantes para sintetizar nanopartículas con distintas morfologías.

Solución de semillas			
Parámetros	Nanobarras	Nanoplatos	Decaedros
Temperatura	25 - 80 °C*	80 °C	25 °C
Tensoactivos	CTAB	CTAB	PVP
Medio	H ₂ O	C ₂ H ₆ O ₂	H ₂ O (CH ₃) ₂ -N-CHO
Solución de crecimiento			
Temperatura	25 °C	150 °C	100 °C
Ultrasonido	-	-	2 H
Tensoactivos	CTAB	CTAB/PVP	PVP
Iones en solución	Ag ⁺	I ^{-**}	-
Medio reductor	C ₆ H ₆ O ₆	C ₂ H ₆ O ₂	(CH ₃) ₂ -N-CHO
Medio	H ₂ O	C ₂ H ₆ O ₂	(CH ₃) ₂ -N-CHO

*Las semillas sintetizadas por el método de Turkevich pueden ser sintetizadas de forma rápida mediante incrementos de temperatura [87].

**La metodología que nosotros empleamos no requiere del uso de iones I⁻ en solución, sin embargo de acuerdo a la revisión de literatura, la presencia de estos iones esta correlacionada con la formación preferencial nanopartículas con forma de plato [9].

3 CARACTERIZACIONES

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es sin lugar a duda, una de las herramientas más útiles y versátiles para el estudio de la estructura a escala nanométrica, sin embargo el análisis apropiado de una imagen TEM y su correcta correlación con la etapas de síntesis particulares, requieren del apoyo de otras técnicas, ya que no es posible analizar las partículas directamente en su medio coloidal usando el TEM (o al menos no sin someter las muestras a una preparación especializada), por tal motivo, en el presente trabajo se empleó espectroscopia UV-vis NIR de forma complementaria.

3.1 Espectroscopia UV-VIS NIR

El uso de espectroscopia UV-vis-NIR, facilita la evaluación de los productos obtenidos directamente en el laboratorio, ya que es un estudio que puede realizarse *in situ*, sin preparación adicional directamente en el medio coloidal. Para el análisis de UV-Vis se usó una celda de cuarzo (con un rango de transmisión de 220 a 3500 nm) con un volumen igual a 4 mL. Se usaron barridos lentos en el rango espectral comprendido entre los 300 nm y los 1000 nm. Se utilizó agua desionizada (barras y decaedros) o etilene glicol (platos) como blanco. Las intensidades en los espectros de absorción se normalizaron con respecto a la curva de mayor intensidad para facilitar la comparación de las curvas obtenidas.

3.2 TEM

La técnica de difracción convencional SAED, se empleó ampliamente. Así como también se usaron técnicas menos convencionales como PED y LACBED. Las caracterizaciones se realizaron usando un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) Tecnai-F30 TEM a 300/100 kV.

3.2.1 Morfología y dispersión

La calidad y la dispersión de nanopartículas sintetizadas, se evaluó adquiriendo micrografías BF usando baja resolución, para este tipo de muestras, se usó una concentración de NPs de aproximadamente [1 mM]. La morfología se analizó a mayor detalle adquiriendo pares de imágenes en campo claro (BF) y campo oscuro (DF) así como

también se adquirieron imágenes en alta resolución. Para todos los experimentos se emplearon rejillas de Cu de 300 mesh con soportes de carbón continuo, carbón holey y carbón lacey.

3.2.2 Experimentos de inclinación

Estos estudios al ser más detallados, requirieron una preparación de muestras distinta. Las muestras se prepararon, depositando una solución de nanopartículas lavadas a una concentración de nanopartículas menor a [0.01 Mm], con el objetivo de evitar la aglomeración de los cristales depositados en las rejillas. Para los experimentos de difracción, se descartó la posibilidad de que existiera difracción de múltiples cristales, eligiendo únicamente a aquellas partículas que no se encontraran rodeados por otros cristales en el área limitada por la apertura de área selecta (SA) más pequeña ($d = 10 \mu\text{m}$). Se buscó obtener una visión tridimensional de la morfología de los platos, realizando dos tipos de experimentos de inclinación. El primer tipo de experimento, se realizó usando un portamuestras de doble inclinación (α : paralela al eje de la bayoneta y β perpendicular a α), inclinando directamente en BF, siguiendo el contraste de contornos de doblado. Este tipo de adquisición fue útil para encontrar ejes zonales cúbicos de bajo índice. El segundo tipo de experimento, se realizó para obtener una visión más clara de las partículas en su vista transversal. En este se empleó un portamuestras sencillo de doble inclinación el cual fue llevado hasta el rango más bajo permitido (-40° aproximadamente) en estas condiciones de inclinación se adquirieron micrografías de platos en vista transversal.

Cada micrografía adquirida en estas condiciones de inclinación se acompañó por una imagen complementaria en vista frontal obtenida en el máximo rango de inclinación permitido ($+40^\circ$ aproximadamente), generando una diferencia de aproximadamente 80° entre pares de imágenes.

3.2.3 Difracción de electrones en precesión

Para adquirir los patrones de difracción en precesión se usó una unidad analógica Spinning Star P-20® PED. Para el caso del Tecnai- F30, esta unidad opera óptimamente en condiciones de haz paralelo en un rango de ángulos de precesión ($2\alpha = 0-3^\circ$). En esta investigación se empleó un ángulo de precesión, relativamente alto ($2\alpha = 2.4^\circ$), con el objetivo de minimizar al máximo el efecto de la difracción dinámica, sin embargo para la

mayoría de los casos un ángulo de precesión de $2\alpha \approx 1^\circ$, suele ser suficiente. Todas las micrografías se adquirieron usando una cámara con detector de carga acoplada o CCD (por sus siglas en inglés Charge Coupled Detector) Gatan™ Orius SC200.

3.2.4 Difracción de electrones con haz convergente (CBED y LACBED)

Durante el desarrollo de este proyecto se encontraron condiciones para la adquisición de patrones de difracción obtenidos usando “haz convergente” convencional (con ángulos de convergencia de haz $\leq 0.5^\circ$ (≈ 8 mrad) conocidos como patrones de Kossel-Möllenstedt. Así como también, se determinaron condiciones operativas para adquirir micrografías en “haz convergente de amplio ángulo” con convergencia de haz $\geq 1^\circ$ (≈ 17 mrad). También conocidos como patrones LACBED [39]. Para ambas técnicas, se usó un portamuestras de doble inclinación, sin enfriamiento (aunque de ser posible el uso de enfriamiento es altamente recomendado) en un microscopio TECNAI F-30 a 300 kV.

Para obtener patrones de discos no sobrepuestos o de Kossel-Möllenstedt (K-M). Se usó una apertura C2, tal que el tamaño del disco (determinado por 2α) sea menor que el espaciado de los discos (determinado por θ_b) para cada orientación particular. Generalmente el uso de una aperturas C2 de 30 a 50 μm , asegurara que se cumplan las condiciones K-M, debido a que casi siempre el ángulo de Bragg es de unos pocos milirradianes (mrad).

Para ambas técnicas (CBED y LACBED) se requirió usar un haz concentrado (modos operativos de micro y nanodifracción) debido a que únicamente este tipo iluminación, permite obtener semiángulos (α) de convergencia apropiados. Otros parámetros importantes fueron la longitud de cámara (L), el diámetro de haz, el espesor de la muestra (D), así como las condiciones de foco (que pueden ser por debajo/por encima o exactamente en foco debido a que en la mayoría de los casos el contraste se minimiza exactamente en condiciones de foco) en dependencia de las propiedades específicas de interés particulares.

De forma general las condiciones de adquisición empleadas en el presente escrito se resumen en la **Tabla 7** y **Tabla 8**. Como puede observarse para la adquisición de un patrón LACBED, es preciso tomar en cuenta una gran cantidad de variables, convirtiendo a esta técnica de difracción en la más demandante operativamente.

Así pues, su uso apropiado requiere (además de un amplio conocimiento cristalográfico y de excelentes habilidades operativas) [40] de algunos recursos indispensables.

Tabla 7. En la siguiente tabla se muestran de forma comparativa algunas de las condiciones de adquisición, típicas y relevantes para la adquisición de patrones de difracción CBED. Todos los patrones de difracción fueron adquiridos a 300 kV (a menos que se indique lo contrario).

CBED	
C1	2 mm
C2	30,50 μm
Longitud de cámara	100 -150 mm
Magnificación	120x - 250x
Radio del haz	2-5 nm^{-1}
Semiángulo de convergencia	$\leq 0.5^\circ$ (≈ 8 mrad)
Tipo de adquisición de imagen	Difracción
Tipo de iluminación	TEM microprobe

Puesto que es preciso inclinar la muestra de forma significativa, un portamuestras de doble inclinación es imprescindible. Además, dado que se pretende obtener el mayor ángulo de convergencia posible, es preciso usar la apertura C2 más grande, empleando la sonda más pequeña (Nanoprobe).

Tabla 8. En la siguiente tabla se muestran de forma comparativa algunas de las condiciones de adquisición, típicas y relevantes para la adquisición de patrones de difracción LACBED. Todos los patrones de difracción fueron adquiridos a 300 kV (a menos que se indique lo contrario).

LACBED	
Apertura SA	10 μm
C1	2 mm
C2	200 μm
Radio de haz	4 -11 nm^{-1}
Longitud de cámara	80 - 560 mm
Magnificación	24 a 270 kx
Posición en Z	≈ 280 μm
Semiángulo de convergencia	$\geq 1^\circ$ (≈ 17 mrad)
Tipo de adquisición de imagen	Difracción
Tipo de iluminación	TEM nanoprobe

Se exploraron dos metodologías distintas de alineación usando modo STEM y TEM, usando la lente objetiva para cambiar el semiángulo de convergencia de haz. Sin embargo se recomienda preferentemente el uso de STEM, ya que este método tiene ciertas ventajas, puesto que usando esta alineación es posible escanear y obtener imagen de la muestra en barrido simultáneamente [28].

Aunque existen varias maneras de obtener patrones LACBED, los experimentos de este trabajo se adquirieron usando la metodología de Tanaka, la cual parte de patrones de Kossel, los cuales muestran el área de espacio recíproco más grande alcanzable al usar la apertura C2 más grande (200 μm) y ajustando el control Z, para separar los discos

observados en el patrón de Kossel. Experimentalmente, los discos se separaron en valores negativos con respecto al eje Z alrededor de las $-280 \mu\text{m}$. Las longitudes de cámara adecuadas para la observación se encuentran desde los 80 a las $270 \mu\text{m}$. Otras recomendaciones importantes a tener en cuenta son que el máximo ángulo de convergencia se logra únicamente usando el máximo porcentaje de las lentes objetivas (alrededor del 99%) en modo STEM nanoprobe, a su vez recomendamos el uso de los radios de haz de 3 a 6 (conocido también como “spot size”). Debido a los retos propios de la técnica y al hecho de que un patrón LACBED nunca había sido obtenido en el Tecnai F-30, se exploraron las variables involucradas usando una muestra de Si (la preparación de este tipo de muestras se describe completamente en la sección uno de este capítulo). Sin embargo su uso también se evaluó en nanopartículas metálicas.

4 USO DE SOFTWARE ESPECIALIZADO

4.1.1 Pretratamiento de imágenes

El software Digital Micrograph™ (DM) se empleó para graficar perfiles de intensidad, filtrar imágenes empleando la Transformada Rápida de Fourier así como para corregir el brillo, el contraste y el gamma de las imágenes obtenidas, con el objetivo de mejorar la visualización de las micrografías de forma sutil.

4.1.2 Cálculos de difracción cinemática y simulación multifase

La información obtenida experimentalmente se comprobó teóricamente mediante cálculos de patrones de difracción cinemática usando Mac Tempas™. A su vez, se comprobó un modelo de dos fases, las cuales fueron analizadas usando el complemento CrystalKitX V2™, el cual permite simular y calcular patrones de difracción, defectos puntuales, fronteras de grano y precipitados. Ambos programas son de uso exclusivo del sistema operativo macOS (High Sierra). Para su uso, todas las estructuras deben ingresarse como un archivo Mac Tempas de tipo “name.at”. En este tipo de fichero, es posible seleccionar todos los parámetros cristalográficos involucrados (parámetro de red, grupo espacial, operaciones de simetría, etc.) así como las variables relacionadas con la instrumentación TEM (coeficiente de aberración esférica, voltaje de aceleración, etc.). La información cristalográfica

proporcionada a Mac Tempas para la simulación de las estructuras realizadas en este trabajo de tesis, se resume en la **Tabla 9**. Por su parte CrystalKitX, es un programa para modelado atómico de estructuras cristalinas de tipo “defecto-interfaz”. El programa trabaja con uno o dos cristales (A / B) que pueden ser iguales o diferentes, pero siempre relacionados mediante orientación específicas y cristalográficamente correctas.

Tabla 9. En la siguiente tabla se muestran la información cristalina relevante proporcionada a Mac Tempas y CaRIne Crystallography, para realizar las simulaciones mostradas en la sección de resultados.

Datos cristalográficos	Au (grupo espacial 225)	Au (grupo espacial 168)
Parámetros de red	$a=b=c= 4.786 \text{ \AA}$	$a=b=2.870 \text{ \AA}; c=7.348 \text{ \AA}$
Ángulos	$\alpha= \beta= \gamma= 90^\circ$	$\alpha= \beta= 90^\circ, \gamma= 120^\circ$
Posiciones atómicas	$x= 0.0, y=0.0, z=0.0$	$x= 0.0, y=0.0, z=0.0$
Ocupación	0.5	0.5

4.1.3 Proyecciones estereográficas

Para facilitar la visualización de las relaciones de orientación entre sistemas cristalinos, se hizo uso de proyecciones estereográficas de cristales cúbicos y hexagonales. Dichas proyecciones se muestran únicamente desde las direcciones [111] y [0001] (perpendiculares al plano de proyección) respectivamente. Estas proyecciones se realizaron vía software usando CaRIne Crystallography.

Mediante este software y antes de crear una proyección estereográfica, es necesario introducir las estructuras deseadas (varias estructuras pueden visualizarse simultáneamente en ventanas por separado), para este propósito, simplemente se debe abrir el programa y seguir la siguiente ruta: File, new crystal, cell, creation list, (en donde es posible generar un archivo de tipo “name.cry”). Posteriormente y una vez que el cristal se ha creado, es posible crear una proyección estereográfica, simplemente al seleccionar el botón “creation stereo, projection” colocado en la barra de tareas. Al presionar este botón se abre una ventana con la proyección estereográfica del cristal seleccionado, la cual puede ser modificada al oprimir el botón izquierdo, seleccionando la ventana “stereographic projection preferences”.

4.1.4 Simulación de líneas de Kikuchi

Las líneas observadas en un patrón de líneas de Kikuchi, poseen geometrías características de la orientación del cristal. Por lo tanto, analizar distintos experimentos de inclinación (de uno o varios cristales), es más sencillo si se relacionan a través de mapas estereográficos o mapas de Kikuchi.

En esta investigación, los experimentos de inclinación realizados experimentalmente superaron los 100 grados (en ciertas condiciones), abarcando una porción demasiado extensa de espacio recíproco (como para ser representada directamente en una sola imagen) esto si se considera que la mayoría de programas especializados (como JEMS V4), permiten simular apropiadamente áreas que no excedan los 12 grados (200 mrad aproximadamente). Por este motivo, cada uno de los ejes zonales de interés fue calculado por separado usando JEMS V4. Para estas simulaciones se consideró la cristalografía de un cristal de Au en fase cúbica, con un espesor de 30 nm, grupo espacial 225 con tarjeta de referencia PDF4+ICDD 00-004-0784. Estos parámetros se resumen en la Tabla 10.

Tabla 10. En la siguiente tabla se muestran los parámetros elegidos por el usuario para realizar las simulaciones de líneas de Kikuchi mostradas en la sección de resultados.

Parámetro requerido	Selección del usuario
Aceptacia de la lente objetiva (en ángulos)	50 mrad
Condiciones difracción	Dinámica (haces múltiples)
Espesor del cristal	30 nm
Límite de energía	10 V
Longitud de cámara	1500
Voltaje de aceleración	300 kV

Considerando que JEMS V4, representa uno de los softwares de simulación cristalográfica, más completos, es importante considerar que su uso requiere de conocimiento cristalográfico previo y nociones claras de microscopía. En la Tabla 10, se describen las condiciones en las que las líneas de Kikuchi descritas en la sección de resultados fueron adquiridas. Primero, para introducir un cristal en JEMS V4, es preciso añadir los parámetros cristalográficos desde el portapapeles o “clipboard”, directamente en formato (nombredelcristal.txt). Después, basta con abrir el programa y seleccionar el botón “open cristal file”, en donde JEMS mostrara los ficheros previamente creados desde el portapapeles.

Con un cristal ya determinado, se accede al menú “Indexing” y posteriormente al submenú “spot pattern”. Desde este menú resulta más sencillo modificar la dirección UVW que desde el submenú “Kikuchi lines”, lo cual es especialmente apropiado cuando se requiere

representar varios ejes zonales distintos. El submenú “Indexing”, permite detallar la apariencia del patrón de difracción de nuestra elección, variando una serie de distintos parámetros personalizables por el usuario.

4.1.5 Construcción de mapas de Kikuchi

Desde la ventana “Indexing” en JEMS V4, es posible simular líneas de Kikuchi con diámetros alrededor de los 200 nm^{-1} , dado que la distancia angular recorrida experimentalmente en las muestras es significativamente mayor, cada eje zonal fue simulado por separado con un diámetro igual a 50 nm^{-1} . Posteriormente, todos los ejes zonales se relacionaron entre sí bajo el siguiente criterio geométrico. Primero, dibujamos las líneas para el caso donde el polo [111] está exactamente en el eje óptico. Dado que podemos definir las distancias entre polos, en términos de sus ángulos equivalentes, procedemos a agregar las líneas correspondientes al polo [112] a 19.47° siguiendo la dirección [1-10].

Usando este mismo procedimiento, podemos agregar también otros polos de interés, incluso si no comparten reflexiones comunes, únicamente, considerando los puntos de intersección obtenidos, al medir la distancia angular entre tres ejes zonales distintos y el polo de interés, hasta obtener un mapa completo. Por último, para leer apropiadamente, los mapas presentados en este trabajo, es importante considerar que los patrones de difracción experimentales fueron obtenidos de distintas partículas, cubriendo un área de espacio recíproco considerablemente grande. Por tal motivo en las imágenes se incluyen las barras de escala requeridas tanto en nanómetros (nm) como en grados ($^\circ$) para hacer comparaciones de forma sencilla.

Capítulo 4 : Discusión de Resultados

1 SINTESIS DE NANOPARTÍCULAS

1.1 Síntesis de nanoplatos

La metodología de síntesis demostró ser rápida (30 min de reacción) y reproducible, sin embargo las partículas obtenidas mostraron amplia dispersión, tanto de tamaño como de morfología. El espectro UV-vis NIR (de 10 a 30 minutos) mostrado en la **Figura 33** confirma ésta distribución, en donde se observan curvas anchas en vez de bandas definidas. Los productos obtenidos incluyen: decaedros, barras, cables y platos triangulares y hexagonales. La mayoría de estos platos exhiben contraste de difracción en forma de contornos de doblado muy bien definidos, algunas micrografías representativas se muestran en la **Figura 33** c-d.

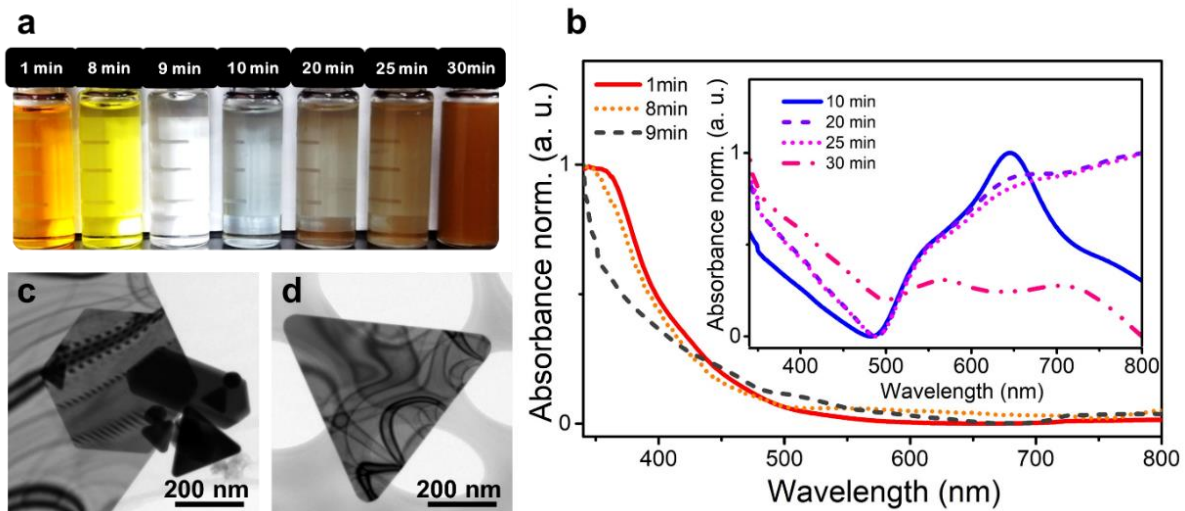


Figura 33. Esta figura ilustra el proceso de crecimiento de los cristales en solución para la síntesis de nanoplatos. La reacción se monitoreo de acuerdo a los cambios de color observados en la solución, los cuales a su vez se muestran en la fotografía (a). La respuesta óptica correspondiente se muestra en la gráfica (b). En (c-d) se muestran algunas imágenes representativas en BF. En estas micrografías la variedad de productos obtenidos en el proceso de síntesis puede observarse. También se observa que los platos triangulares de (c-d) presentan contornos de doblado.

El proceso de crecimiento cristalino se monitoreo usando espectroscopia UV-vis NIR de acuerdo a los cambios de color característicos a distintos tiempos de reacción considerando los cambios de color del medio de reacción que se relacionan con las diferentes etapas de crecimiento. Estos cambios pueden ser observados en la **Figura 33** a. El proceso de crecimiento se dividió en dos etapas para facilitar la presentación de estos resultados.

En la fase inicial, se observó la banda de absorción a 350 nm que corresponde al ion AuCl_4^- , ligeramente desplazado debido a la coexistencia de este con iones AuBr_4^- [96]. Ésta banda de absorción disminuyó a medida que avanzaba la reacción hasta desaparecer completamente a los 9 min (curva gris), indicando la completa reducción de Au(III) to Au(I) y la completa reducción del Au(III). Durante el cambio a Au(0), ocurrió el proceso de nucleación, que dio lugar a la segunda etapa caracterizada por la presencia de nanocristales en solución (aproximadamente 10 minutos después) [96].

En la **Figura 33**, se observa la curva correspondiente a los 10 minutos de reacción (curva azul), la cual presenta la respuesta óptica de mayor intensidad (los perfiles se encuentran normalizados). Las partículas presentes en la reacción específicamente en esta etapa miden al rededor miden alrededor de 30 nm y la solución presenta coloración azul. Se puede observar que conforme las partículas crecen y alcanzan la escala la escala micrométrica la respuesta óptica de la solución disminuye, así como su transparencia. Al cabo de 30 min de reacción las soluciones lucen opacas y exhiben color café.

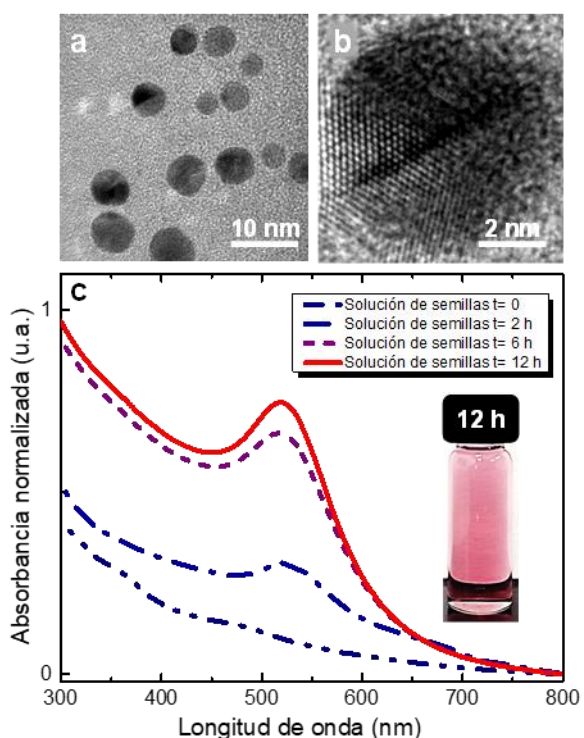


Figura 13. En esta figura se muestran algunos resultados típicos, obtenidos al sintetizar "semillas" de Au, por el método de Turkevich. Las cuales al cabo de 12 h alcanzaron un diámetro de aproximadamente 5 nm, algunas de estas semillas presentan la presencia clara de defectos, como se muestra en b. Las semillas fueron analizadas usando TEM a bajo voltaje (100 kV).

1.2 Síntesis de nanobarras

Para la síntesis de semillas se usó el método de Turkevich (barras) y el método de Teranishi (decaedros) [97]. Ambos métodos, reducen rápidamente el HAuCl_4 , empleando NaBH_4 , obteniendo partículas pequeñas o "semillas" (de aproximadamente 2 nm curva azul $t=0$ en la **Figura 34**), las cuales crecen con respecto al tiempo y la temperatura de reacción, hasta alcanzar un tamaño de 5 nm (Solución rojo rubí, curva solida roja en la **Figura 34**). Las semillas sintetizadas fueron empleadas únicamente después de 24 horas de haber sido sintetizadas (para asegurar la completa descomposición de NaBH_4). Las semillas sintetizadas son núcleos

esféricos (como se muestra en la **Figura 34 a-b**) que exhiben un máximo de absorbancia característico a aproximadamente 530 nm. Las semillas son homogéneas en morfología, pero no lo son en cuanto a su estructura, ya que algunos de estos centros de nucleación presentan defectos (maclas) mientras que otros lucen como monocristales perfectos, característica que podría estar relacionada con la dispersión morfológica. Estos pequeños núcleos suelen ser inestables bajo el haz de electrones [98], lo que suele provocar coalescencia e imposibilitar su caracterización, este efecto indeseable se puede evitar usando enfriamiento por N₂ [10]. En nuestro caso esta opción no era posible así que sencillamente se redujo el voltaje de aceleración empleando una alineación a 100 kV. La metodología de síntesis demostró ser reproducible, para el caso de las semillas sintetizadas por el método de Turkevich (las cuales dieron origen a barras), sin embargo las partículas obtenidas mostraron cierta dispersión morfológica ya que se obtuvieron tanto barras como esferas en la síntesis. Los productos típicos obtenidos, pueden observarse en la **Figura 35 a**. Esta dispersión morfológica, no es evidente en los espectros UV-vis-NIR, en donde únicamente son notorios los plasmones característicos (TSPR Y LSPR) de la morfología tipo “barra”. El proceso de crecimiento de las partículas anisotrópicas tipo barra, se monitoreo mediante espectroscopia UV-VIS-NIR, los resultados típicamente exhiben espectros como el mostrado en la **Figura 35 e**.

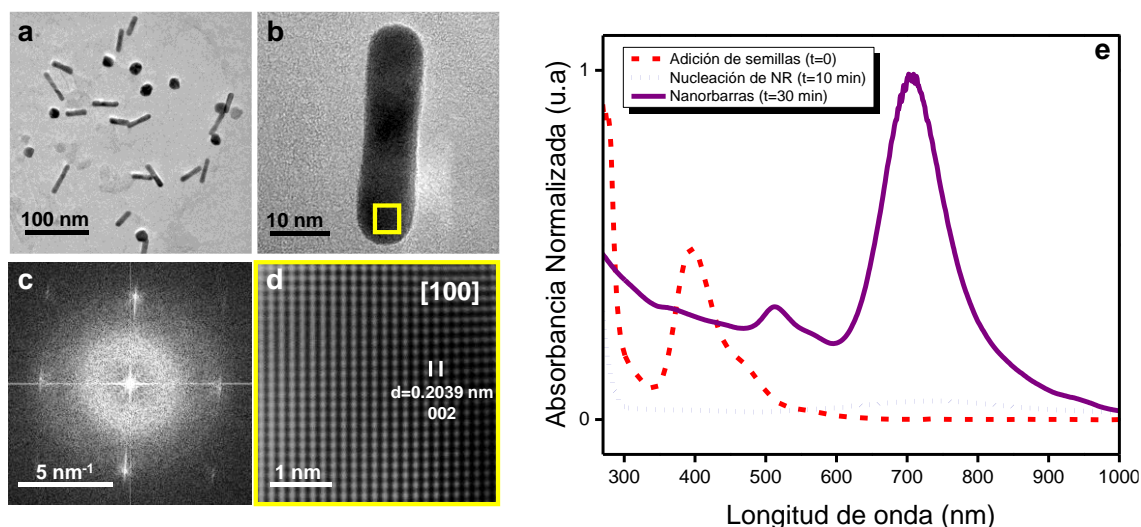


Figura 35. Resultados típicos para la síntesis de nanobarras. En (a) se observa la dispersión morfológica típica, en (b) se observa una nanobarra con más detalle, esta se orienta en el eje zonal [100] de acuerdo a su anisotropía característica. Esta orientación se muestra en (c) mediante una Transformada Rápida de Fourier, correspondiente a la partícula mostrada en (b). En esta orientación se hizo un filtrado de la imagen en alta resolución en el que se pudieron identificar los planos difractantes (022), este detalle se muestra (d). Finalmente en (e) se muestra la respuesta óptica típica de esta reacción.

En esta gráfica la línea roja (guiones), representa el inicio del proceso de síntesis, determinado como ($t = 0$), esta banda de absorción disminuyó a medida que avanzaba la reacción hasta desaparecer completamente a los 10 min (línea punteada azul), indicando la completa reducción de Au(III) to Au(I). Durante el cambio a Au(0), ocurrió el proceso de nucleación, que dio lugar a la segunda etapa caracterizada por la presencia de nanocristales en solución (aproximadamente 20 minutos después) [96].

1.3 Síntesis de Nanodecaedros

La síntesis de nanodecaedros se realizó empleando DMF, el cual cumple dos funciones, solvente así como agente reductor. En esta síntesis, la reducción de HAuCl_4 se llevó a cabo en presencia de pequeños centros de nucleación o "semillas" en el orden (3-5 nm) las cuales fueron sintetizadas en un paso previo empleando NaBH_4 como agente reductor y PVP como tensoactivos mediante el método de Teranishi [97]. Los resultados típicos obtenidos se muestran en la **Figura 36**.

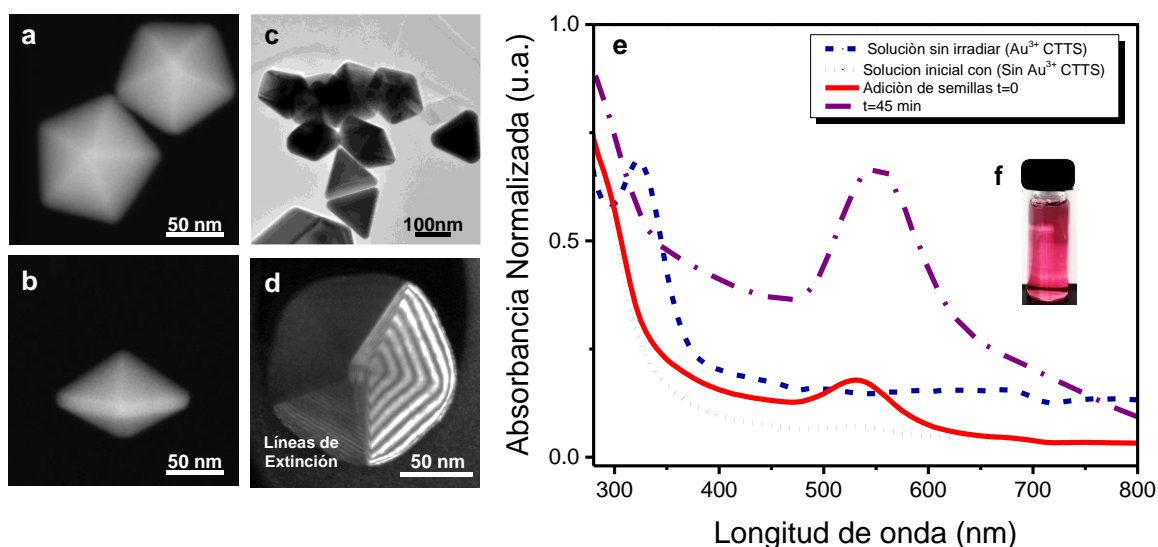


Figura 36. En esta figura se muestran los resultados típicos obtenidos al sintetizar nanodecaedros, los cuales fueron sintetizados con cierta dispersión morfológica como se aprecia en el detalle mostrado en (c). Las partículas se encuentran formadas por 5 segmentos tetraedrales, con perfiles acunados, como se infiere a partir de las figuras (b y d). La reacción fue monitoreada empleando espectroscopía UV-VIS-NIR en distintas etapas de crecimiento cristalino.

Se ha sugerido que el uso de ondas ultrasónicas, es la clave para obtener una síntesis controlada, reproducible y de alto rendimiento [68]. En esta síntesis se empleó el uso de una punta ultrasónica, durante aproximadamente 2 horas. Durante este proceso y en consecuencia del tratamiento ultrasónico la temperatura de la reacción se mantuvo

alrededor de los 100 °C. La solución de crecimiento que contenía H_{Au}Cl₄, PVP y DMF se sometió a radiación ultrasónica hasta observar la desaparición de la banda de absorción de transferencia de carga al solvente o CTTS (por sus siglas en inglés “Charge Transfer To Solvent”) correspondiente al Au³⁺ a aproximadamente 325 nm (curva de guiones azules en la **Figura 36 e**). Después de observar este cambio, se agregó la solución de semillas (curva roja t=0), manteniendo el baño ultrasónico hasta que no se observó más desplazamiento hacia el rojo en la banda de plasmón, aproximadamente 45 min después (curva sólida morada t=45 min). Finalmente se obtuvieron decaedros de aproximadamente 100 nm, los cuales se sintetizaron con dispersión considerable en cuanto a morfología. Los decaedros sintetizados se constituyen por 5 unidades tetraédricas unidos por maclas, cuyos bordes son acuñados, como puede inferirse por la imagen en DF, mostrada en la **Figura 36 d**, u observarse directamente en la **Figura 36 b**.

2 RENDIMIENTO EN LOS PROCESOS DE SINTESIS

En química, el rendimiento o “yielding” es una medida de la cantidad de moles de un producto formado en relación con el reactivo consumido generalmente expresado como porcentaje. De forma cuantitativa, los rendimientos cercanos al 100% se consideran “cuantitativos”, superiores al 90% se denominan “excelentes”, superiores al 80% son “muy buenos”, superiores al 70% son “buenos”, superiores al 50% son “suficientes” y los rendimientos inferiores del 40% se denominan “pobres”. Sin embargo y de acuerdo a distintos autores, la clasificación anterior, aún es considerada “arbitraria”, pues para cada caso es preciso tener en cuenta la naturaleza de cada tipo de reacción.

En este caso particular y para evaluar el rendimiento en la síntesis de “una morfología específica” facilitando la visualización de resultados, se realizó un análisis estadístico como el sugerido por M. J. Walsh, et al. [33]. En donde cada tipo de partícula observada en un análisis estadístico de 100 partículas, se definió en términos de dos “dimensiones” (D1 y D2). Dichos criterios se resumen en la **Figura 37 d**. Los resultados de este análisis estadístico se muestran en la **Figura 37 a**, para la síntesis optimizada de nanoplatos triangulares, en la **Figura 37 b**, para la síntesis de nanobarras y en la **Figura 37 c**, para la síntesis de nanodecaedros. En cada gráfico, las partículas de distinta morfología, se separan en subgrupos de acuerdo a su anisotropía característica, mientras que las partículas con morfologías isotrópicas (formas de Wulff) se agrupan en el centro del gráfico.

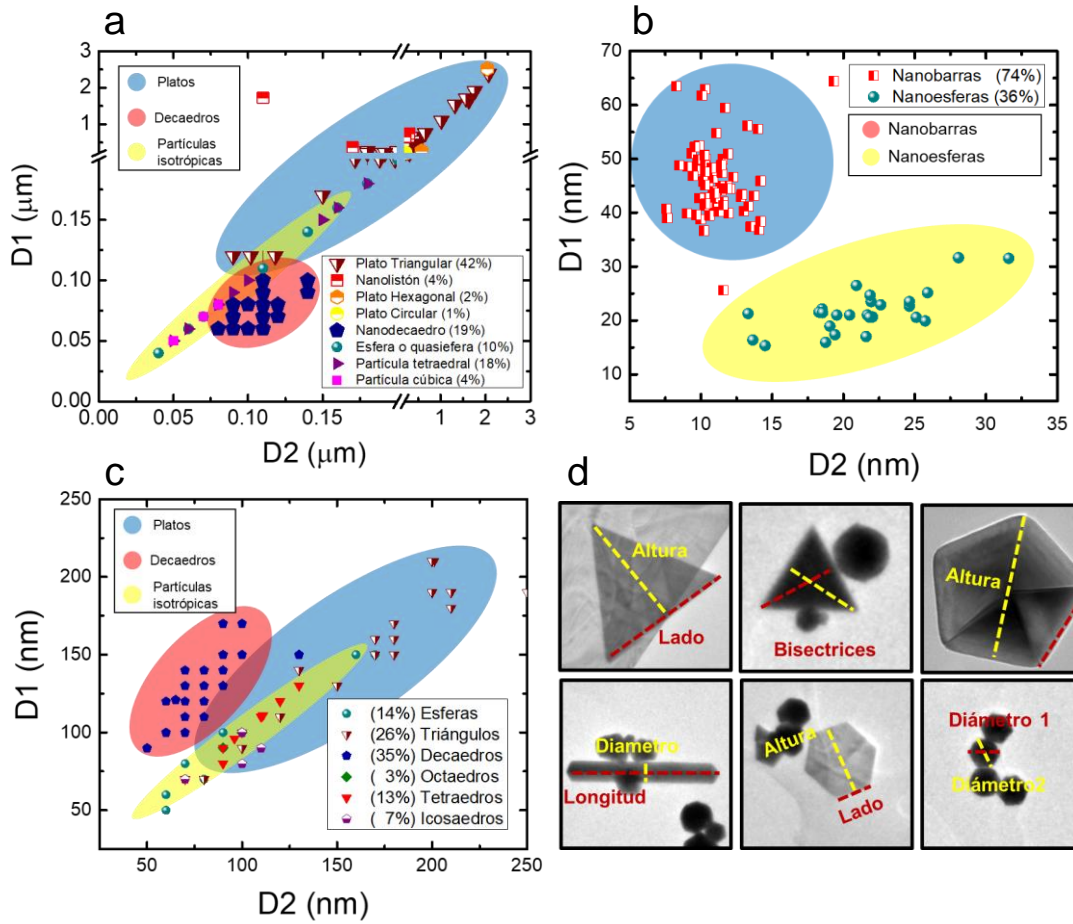


Figura 14. Rendimiento en la síntesis de una morfología específica (a) NTP, (b) NR, (c) MTP. Los criterios geométricos (D1 y D2), empleados para realizar cada gráfico se ejemplifican en (d).

De esta manera, es posible observar todo el conjunto de partículas sintetizadas y evaluar, la dispersión en tamaño y forma con únicamente un gráfico.

Para la síntesis de nanoplatos, se observó que el método reproducido permitió sintetizar platos triangulares con un “pobre” rendimiento (alrededor de 42%), además de un pobre control en cuanto al tamaño de la partícula, con tamaño promedio de 720 ± 472 nm. Para la síntesis de nanobarras, se logró sintetizar barras con “buenos” resultados (rendimiento del 74%) y un control más fino en cuanto al tamaño de partícula, ya se sintetizaron nanobarras uniformes con un tamaño promedio de 48 ± 8 nm. Finalmente para el caso de nanodecaedros se sintetizaron con “pobres” resultados en cuanto al rendimiento en la morfología deseada (alrededor del 35%) pero con baja dispersión en el tamaño de partícula, con un tamaño promedio de 120 ± 20 nm.

3 LACBED EN EL TECNAI F-30

3.1 Fabricación de muestras

A continuación se describen los resultados obtenidos al fabricar muestras delgadas para TEM, con espesores nanométricos. Usando dos métodos distintos IM y FIB.

3.1.1 Usando desbaste iónico.

Para la preparación de muestra TEM se seleccionó un monocristal plano y delgado de Si, de aproximadamente de 1mm de espesor, el cual se adhirió a una rejilla ranurada para TEM, posteriormente la muestra fue sometida a un proceso de pulido progresivo (el cual se detalla en la sección 1.2.1 del marco metodológico). Al emplear este método, se forma un perfil acuñado el cual posee espesor nanométrico y forma la parte observable en TEM, los resultados obtenidos se ejemplifican en la **Figura 38**.

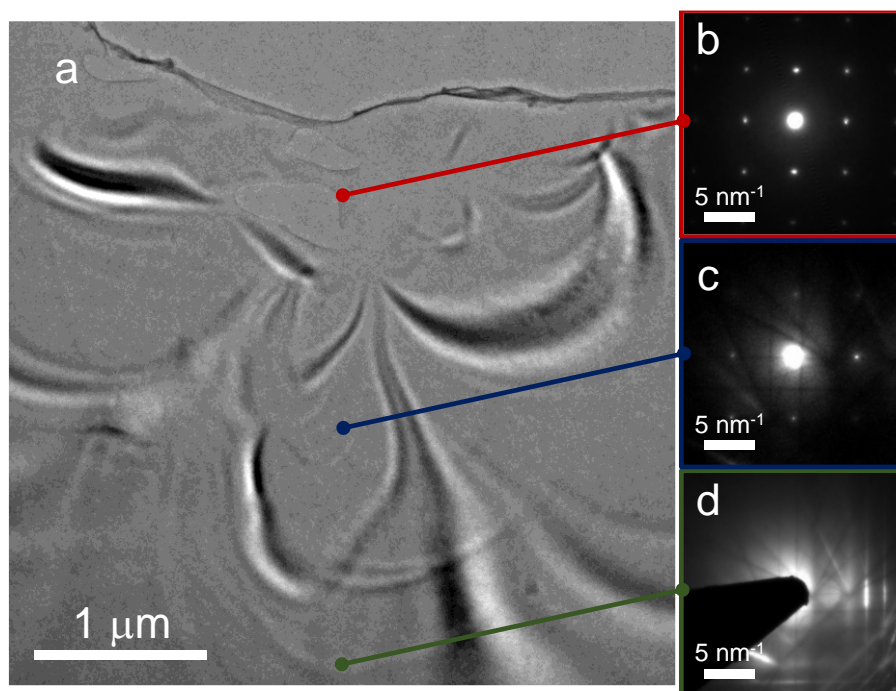


Figura 38. En (a) se muestra un detalle de la muestra delgada de Silicio, fabricada usando desbaste iónico. Esta muestra consiste en una cuña de dimensiones micrométricas con un espesor nanométrico en cual disminuye gradualmente. En las figuras (b-d) puede observarse el efecto del aumento del espesor en difracción SAED (como un aumento de la dispersión difusa, así como por la presencia de KLs).

3.1.2 Usando nanofabricación

Para esta técnica de preparación de muestras, se emplean rejillas especiales (de media rejilla) y se crea un cristal rectangular con variaciones constantes de espesor conocido como “lamela”, en cuyo borde se puede apreciar una cuña de unos pocos nanómetros.

Los resultados de la de preparación de lamela para una muestra de Si, se muestran en la **Figura 39**. Mientras que la metodología de fabricación se describe con mayor detalle en la sección 1.2.2 del marco metodológico.

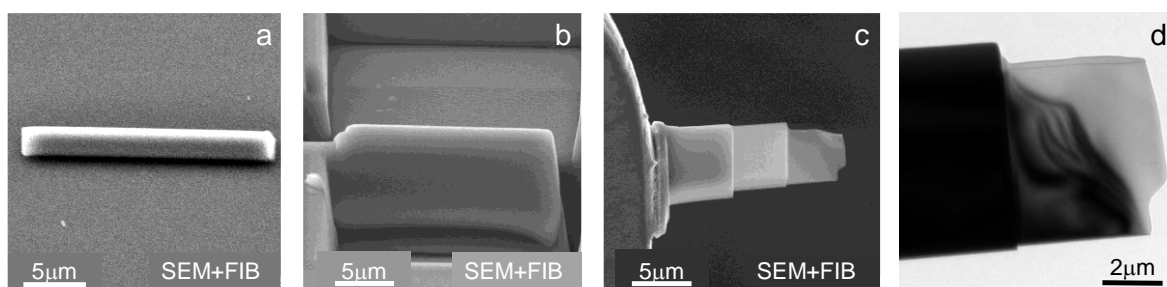


Figura 39. En esta figura se ejemplifica el proceso de fabricación de lamelas. (a-c) SEM: Recubrimiento con Pt, corte y adelgazamiento con iones, respectivamente. (d) TEM BF.

Para este procedimiento se empleó un equipo de nanofabricación acoplado a un microscopio electrónica de barrido (SEM) JEOL JIB-4500, este proceso involucró el uso de cañones de Pt que permiten recubrir la muestra para su protección (**Figura 39 a**). Como herramienta de corte y para adelgazar la muestra se usaron cañones de Ga, **Figura 39 b**. Este tipo de muestras, comúnmente sufren amorfización en la zona de menor espesor, como consecuencia del adelgazamiento con iones, en algunos casos incluso es posible observar la presencia de pequeños cristales de Ga.

Este efecto es menos notorio conforme el espesor de la lamela aumenta. En este caso, se identificó el eje zonal $[01\bar{1}]$ a través de difracción SAED (las FRs (200) se observan fuertemente excitadas), además del contraste la presencia de contornos de doblado, como contraste típico. Como se observa en la **Figura 40**.

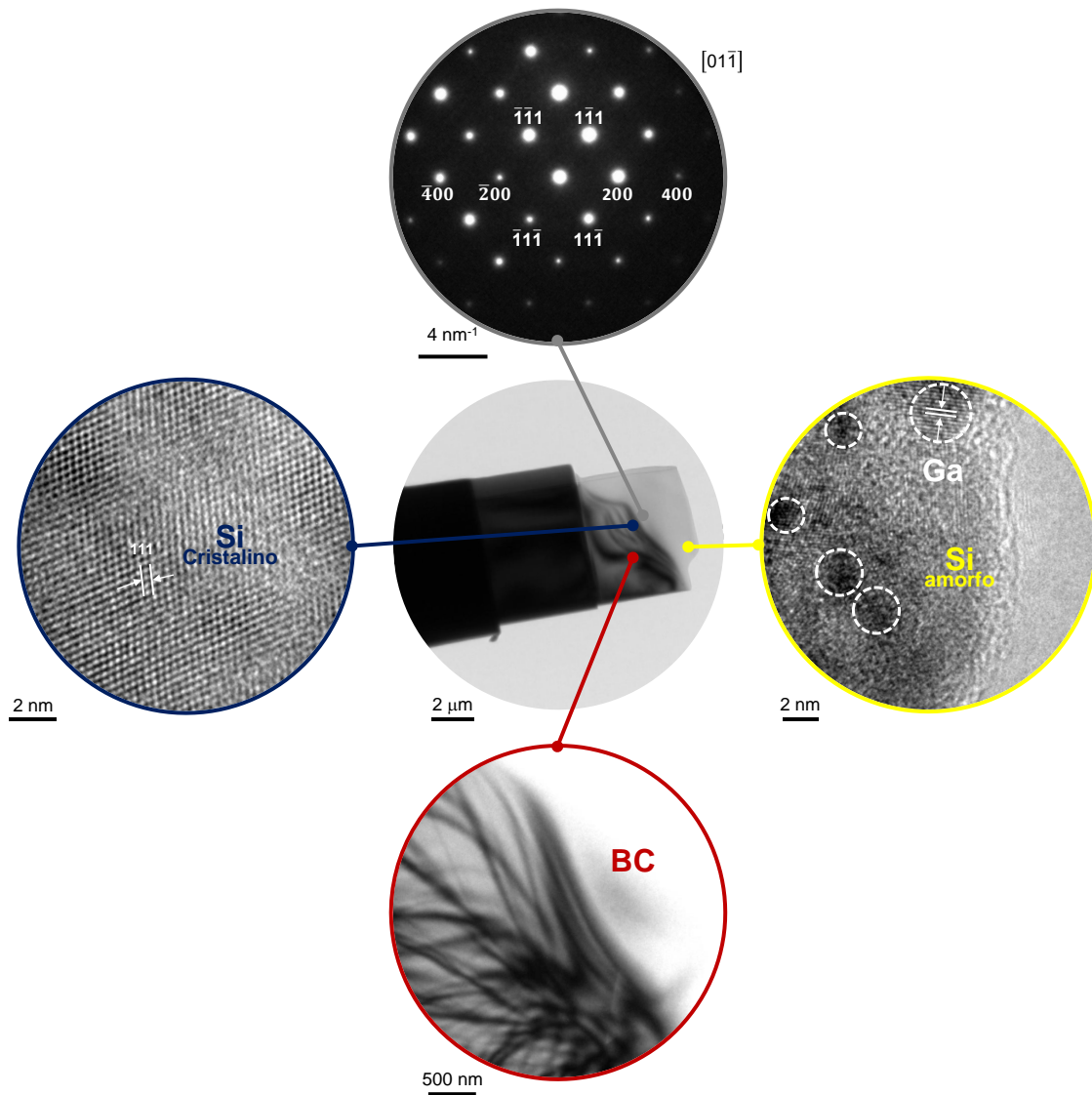


Figura 40. Una lamela preparada en FIB, típicamente muestra impurezas de Ga (círculos punteados) y amorfización del material de estudio cercano al borde (círculo amarillo), por lo que la zona más apropiada para un análisis cristalino es el centro de la lamela.

3.2 LACBED logros y limitaciones

La técnica LACBED, se implementó exitosamente, empleando las distintas condiciones descritas al detalle en la sección 3.2.4 del marco metodológico. Algunos de los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 41**. Para estos experimentos se empleó un portamuestras de doble inclinación (α y β).

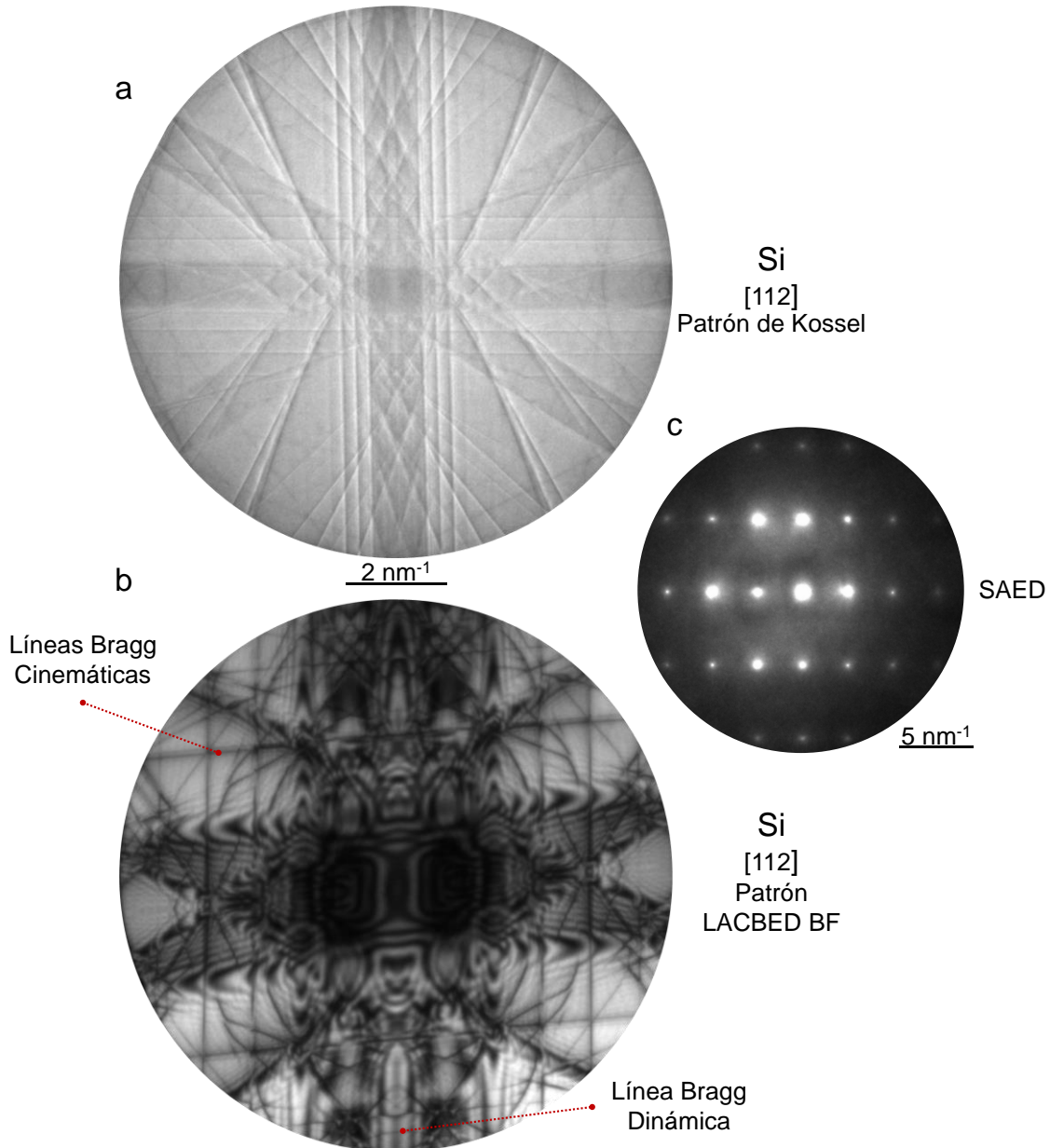


Figura 41. En esta figura se observan tres patrones de difracción obtenidos analizando la muestra mostrada en la Figura 38, la cual se encontraba orientada en el eje de zona [112]. (c) SAED convencional ($2\alpha \approx 2$ mrad). (a) Patrón Kossel ($2\alpha \approx 22$ mrad) o de discos superpuestos. (b) Patrón LACBED BFI ($2\alpha \approx 22$ mrad), este patrón exhibe la simetría propia del cristal, como contraste en forma de líneas de Bragg dinámicas y cinemática.

El grupo de patrones anterior se obtuvo en el eje de zona [112] en un monocristal de silicio. En el patrón SAED de la **Figura 41 c**, se puede observar la presencia de dispersión difusa, la cual se relaciona con el espesor de la muestra. Puesto que para las técnicas con haz convergente, un espesor suficientemente grande es requisito indispensable para observar contraste, el cual se observa difusamente en el patrón de Kossel o de discos superpuestos de la **Figura 41 a** y con una gran definición en el patrón LACBED BF de la **Figura 41 b**. El ángulo de convergencia (2α) para este conjunto de patrones, se calculó experimentalmente, simplificando la ecuación (44).

$$2\alpha = 2\theta_b \frac{a'}{b}$$

Para el caso de difracción de electrones, considerando que los ángulos típicos de Bragg son muy pequeños $\sin \theta_b \approx \theta_b$ por lo tanto el ángulo de Bragg ($2\theta_b$) puede expresarse como:

$$2\theta_b = \lambda/d$$

Donde λ es la longitud de onda del haz de electrones y d el espaciado interplanar. De la ecuación 38 se puede deducir:

$$\lambda l = Dd$$

Si (D) es la distancia entre el haz transmitido y el difractado, para condiciones de CBED se cumple que $D = b'$. Sustituyendo en la ecuación 44 obtendremos:

$$\frac{2\alpha}{2\theta_b} = a' / D$$

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 medido experimentalmente y D es la distancia entre el haz transmitido y un haz difractado. De tal manera podemos decir:

$$2\alpha = \frac{a' 2\theta_b}{D}$$

Dado los patrones de difracción adquiridos en el Tecnai-F30, en condiciones de LACBED, fueron recalibrados usando 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:

$$Dd = \lambda l = 1$$

Considerando lo anterior, el ángulo de convergencia del haz (2α), puede ser calculado por:

$$2\alpha = \frac{a' \lambda}{Dd} = a' \lambda$$

En donde (a') es el radio del disco transmitido (medido directamente en un patrón calibrado), mientras (λ) es la longitud de onda relativista para un haz de electrones acelerados a 300 kV ($\lambda=0.00197$ nm). De esta manera, si consideramos el caso del patrón SAED, mostrado en la **Figura 41 c**, obtendríamos:

$$2\alpha = (0.00197 \text{ nm})(1.19 \text{ nm}^{-1}) = 2.3 \text{ mrad} \approx 2 \text{ mrad} \approx 0.13^\circ$$

Análogamente, podemos calcular el ángulo de convergencia del haz (2α), para los patrones de Kossel y LACBED BF, **Figura 41 a y b**:

$$2\alpha = (0.00197 \text{ nm})(11.12 \text{ nm}^{-1}) = 21.9 \text{ mrad} \approx 22 \text{ mrad} \approx 1.3^\circ$$

En adquisición LACBED, el uso de aperturas SA pequeñas tiene ciertas ventajas, ya que no sólo mejora el contraste observado, sino además, el tamaño de esta apertura, limita el área iluminada observada. De esta manera el tamaño mínimo del área iluminada para que sea posible separar las líneas de exceso de las de deficiencia a una Δh dada por la ecuación (47):

$$T_{min} = \frac{\alpha d_{SA}}{2\gamma\theta_b}$$

En donde: (d_{SA}) es el diámetro de la apertura de SA y γ' es la magnificación de la lente objetiva. Si consideramos por ejemplo el caso del Si con:

$\alpha= 1.25^\circ$, $d_{SA}= 10 \mu\text{m}$ y $\gamma = 50$ (valores típicos de magnificación) así como el ángulo de Bragg más pequeño para Si a 300 kV (220) $\theta_b= 0.293^\circ$) obtendríamos una aproximación del T_{min} que podemos analizar:

$$T_{min} = \frac{(1.25)10 \mu m}{2(50)(0.293^\circ)} = 0.43 \mu m$$

Lo que significa que en condiciones típicas, es posible obtener un área iluminada mínima de aproximadamente $0.43 \mu m$. Sin embargo experimentalmente únicamente muestras con tamaño $\geq 4 \mu m$ (como la muestra de la **Figura 39**) producían un área iluminada suficiente para observar patrones LACBED BF.

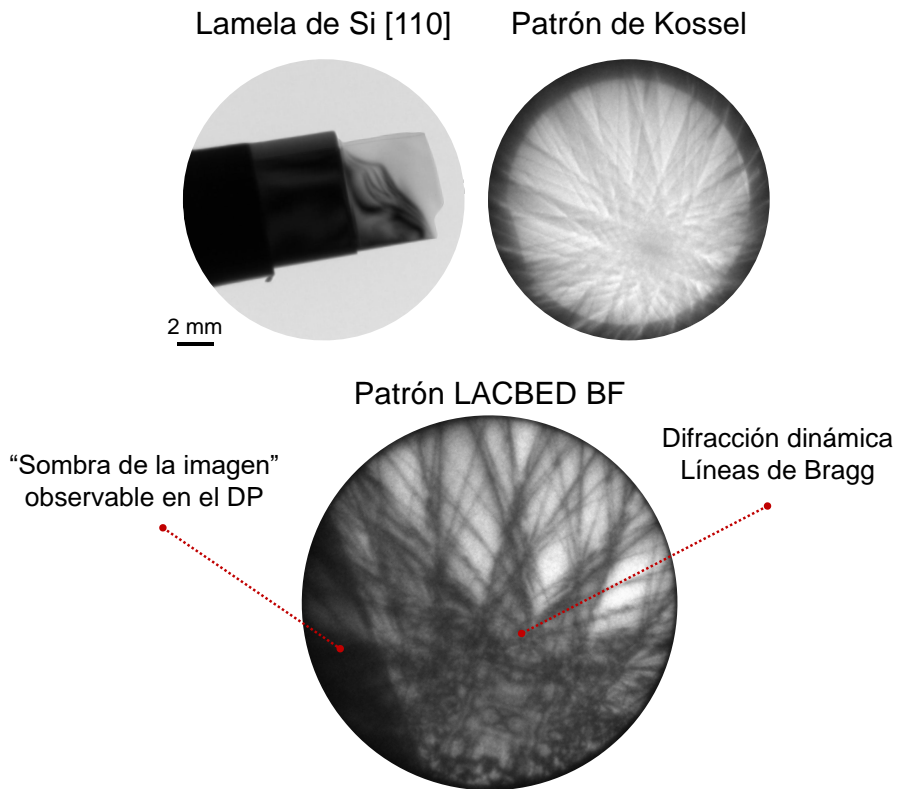


Figura 42. Los patrones LACBED en el Tecnai F-30 pueden adquirirse en cristales con dimensiones cercanas a los $5 \mu m$ exitosamente. En este grupo de patrones de difracción se observa un tipo de contraste característico que se conoce como "sombra de la imagen. La cual es una proyección del área iluminada (fuera de foco) que se sobrepone sobre el BFP.

Por lo que este tipo de adquisición no logró ser obtenida para el caso de cristales más pequeños (como los nanoplatos). Determinando que la técnica LACBED es inaplicable a nanopartículas, al menos en las condiciones operativas actuales de microscopio Tecnai-F30. Sin embargo se considera que la adquisición de este tipo de patrones podría mejorarse al emplear aperturas SA significativamente más pequeñas con $d_{SA} \leq 2 \mu m$.

4 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL USANDO TEM

4.1 Nanoplatos y su completa descripción cristalográfica

4.1.1 Experimentos de orientación usando campo claro y campo oscuro

Se realizaron distintos experimentos de inclinación, con el objetivo de adquirir información tridimensional de los nanoplatos. Estos experimentos se enfocaron únicamente en platos triangulares con aristas entre 100 y 400 nm. Todos estos, fueron realizados directamente en el microscopio electrónico de transmisión (TEM).

En la **Figura 43** a y b, se observan dos micrografías, ambas corresponden a una misma nanopartícula vista en distintas condiciones de inclinación con una diferencia de 80° una con respecto de la otra.

La adquisición de este tipo de imágenes se describe detalladamente la sección 3.2.2 del marco metodológico y brevemente a continuación. Para adquirir este grupo de imágenes se hizo uso un portamuestras de inclinación sencilla, moviendo la muestra únicamente sobre el eje α en sus dos extremos (para la **Figura 43** desde -40° y hasta $+40^\circ$).

Como puede observarse en este par de imágenes, el hábito de la nanopartícula es simétrico en las partes superior e inferior, como si la partícula tuviera un plano de simetría m en medio del cristal, perpendicular a la cara 111, indicado con una línea blanca punteada en la **Figura 43** b. Las partes superior e inferior del cristal se muestran idénticas y perfectamente alineadas. Excepto por la esquina con forma de V, que se muestra en la **Figura 43** b, la

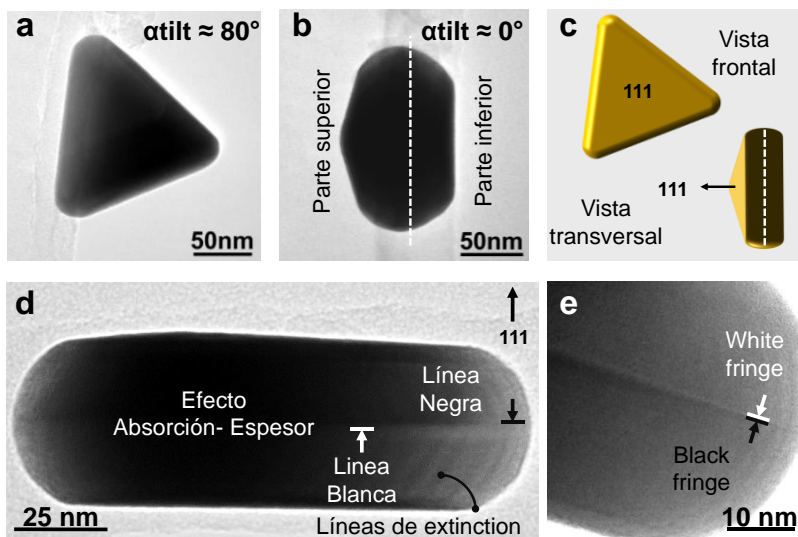


Figura 15. Experimentos de inclinación típicos. En (a) se muestra una NP en vista frontal. La misma partícula se muestra en (b) con una diferencia de inclinación de aproximadamente 80 grados. Este experimento de inclinación está esbozado en (c).

La simetría especular en el hábito de las nanopartículas está marcada con líneas blancas punteadas en (b y c). En (d y e) se muestra otro NP en la vista lateral.

En esta micrografía el contraste de SF se hace evidente como un par de franjas blancas y negras perpendiculares a la dirección [111].

cual corresponde a una de las esquinas de la partícula, puesto que el ángulo de visión es inferior a 90 grados con respecto de la dirección [111], como se muestra en la **Figura 43 c**. Otra partícula inclinada se muestra en la **Figura 43 (d y e)**. Como puede notarse esta también comparte el mismo tipo de hábito, con un plano m de simetría paralelo a los planos (111), sin embargo puede notarse, la **Figura 43 d** muestra un contraste más complejo, el cual merece ser explicado con mayor detalle.

En primer lugar, en la **Figura 43 d** se observa que el centro de la partícula es más oscuro que los bordes de la partícula además de que se observan líneas de extinción. Ambos efectos son de esperarse, si consideramos que estamos observando el triángulo en vista transversal (perfil acuñado). Sin embargo en la parte media del cristal se muestra claramente una interfaz interna las cuales producen como contraste un par de franjas blancas y negras en la **Figura 43 (d y e)**.

Este contraste característico está relacionado con la presencia de SF, que normalmente se identifican como pares de franjas blancas y negras, como aquellas presentadas en la sección 2.3.2 del marco teórico **Figura 15 c**.

La intensidad en este tipo de fallas depende del espesor del defecto y su profundidad. De esta manera el efecto de la disminución del espesor al acercarse al borde se ve también como una disminución progresiva de la intensidad en la **Figura 43 d**. En este grupo de imágenes no se realizó un análisis más profundo (pares de BF/DF) debido a que no nos encontrábamos en condición de dos haces y a elevadas condiciones de inclinación el uso de la apertura objetiva fue inaplicable.

Para permitir el uso de la apertura objetiva y la adquisición DF, fue necesario disminuir el ángulo de inclinación del portamuestras, para lograrlo preseleccionamos partículas que tuvieran inclinación inicial y cierta desviación con respecto de la dirección [111], permitiendo observar la vista transversal inclusive sin llegar al extremo de inclinación del portamuestras. La metodología para este tipo de adquisición se detalla en la sección 3.2.2. Para este tipo de experimentos se obtuvieron resultados como los mostrados en la **Figura 44 d**, en donde el contraste revela la presencia de fallas de apilamiento en el interior del cristal, al igual que en el caso anterior. Sin embargo en este experimento se demostró que la posición relativa de la falla no siempre coincide con el centro del cristal.

4.1.2 Análisis de Patrones de Difracción en Precesión

Para el grupo de resultados mostrados en la **Figura 44**, se utilizó adquisición de DF además de que se adquirieron patrones PED. En la figura mencionada con anterioridad se muestra que algunas partículas tienen bordes truncados, en este tipo de partículas los planos con defecto de apilamiento se encuentran más cerca del borde inferior desplazando el plano m del centro del cristal. Visto desde otra perspectiva y si consideramos que las partículas crecen desde los planos con falla, es posible que las porciones inferiores y superiores tengan tasas de crecimiento distintas, el cual en determinado momento podría estar en

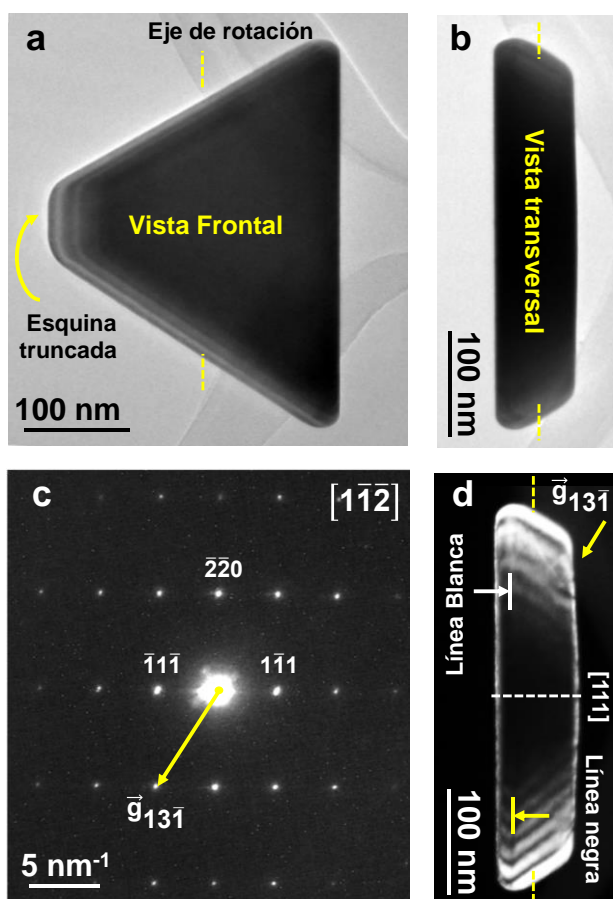


Figura 16. El plato mostrado en (b) es el mismo que el mostrado en (a) después de haber sido inclinado 80° con respecto al eje marcado con una línea punteada amarilla. En estas condiciones de inclinación se encontró un patrón f.c.c. PED (sin reflexiones adicionales) y se muestra en (c) que fue indexado como el eje de la zona $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$. Finalmente, en (d) se muestra una imagen DF de haz fuerte ($g = 13\bar{1}$) del nanoplate inclinado. En esta micrografía de espesor, las franjas así como los planos con fallas son visibles en los bordes y cerca de la capa inferior del cristal, respectivamente.

dependencia de las condiciones del medio coloidal y no directamente de la presencia de SF's.

Tradicionalmente los nanoplatos habían sido descritos como partículas con "maclas paralelas simples" de acuerdo a el modelo conocido como "modelo del haluro de Ag" [11]. En el cual un plato visto desde la perspectiva lateral deberían contener dos tipos de vértices característicos: cóncavos y convexos (A y B) respectivamente. Ver **Figura 6 e**.

Sin embargo y tal y como se observa en la micrografías de la **Figura 43** y la **Figura 44**, la descripción morfológica anterior no describe apropiadamente a las partículas triangulares, en las cuales no pudimos observar bordes convexos del tipo B [11].

Además al analizar la morfología nos fue posible notar que en este tipo de partícula existe un plano de simetría especular paralelo a la dirección $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, independientemente de la posición

relativa de los planos de falla, esta característica es indicado por una línea de puntos blancos en la **Figura 44 d**.

A pesar del alto ángulo de inclinación (35° aproximadamente) en las que se obtuvo la micrografía de la **Figura 44 b**, se logró obtener un patrón PED, el cual se indexó como perteneciente a la dirección $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$ de acuerdo con una estructura típica de Au_{fcc} cúbica. En este patrón las FR están ausentes a diferencia de un patrón típico de la misma familia, ver patrón $[112]$ en la **Figura 46**. Todos los puntos observados en el patrón de difracción $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$ pueden explicarse de acuerdo a una única fase de Au_{fcc} consistentemente.

Este tipo de observación sólo puede explicarse considerando que los planos "superiores" e "inferiores" al plano de falla están perfectamente alineados, provocando que los puntos difractados de ambas partes del plato compartan la misma posición en el patrón PED, descartando la existencia del giro de 60 grados entre ambos cristales, el cual sería evidente en estas condiciones de inclinación [82]. La ausencia de "puntos adicionales" en esta dirección se explica con más detalle en la sección 4.1.6.

También se realizaron experimentos de inclinación para ángulos inferiores a 80° haciendo uso de un portamuestras de doble inclinación. Al comparar pares de patrones de difracción (SAED Y PED) mostrados en la **Figura 45** se encontraron varias mejoras relacionadas con el uso de la técnica de precesión. A grandes rasgos, está técnica permitió obtener patrones perfectamente orientados, minimizando el efecto de difracción dinámica, mejorando en gran medida la adquisición de datos.

Las mejoras se pueden comparar en el par de patrones $[100]$ que se muestran en la **Figura 45 a**, SAED y b, PED. Este par de patrones de difracción representan (hasta donde tenemos conocimiento) el primer reporte de este eje zonal para nanoplatos. Los patrones se adquirieron en la misma partícula, en condiciones idénticas, cuya única diferencia fue que la unidad de precesión SpinningStar se mantuvo en modo "apagado"/ "encendido", respectivamente. Las diferencias entre estos patrones pueden apreciarse directamente en las imágenes y se describen con detalle usando marcas en color amarillo para adquisición SAED y rojas para adquisición PED.

El patrón SAED que se muestra en la **Figura 45 a**, exhibe haces fuertemente excitados, en los cuales no se perciben variaciones de intensidad como es de esperarse cuando se tienen condiciones de difracción dinámica. La reflexión de bajo índice $(0\bar{2}0)$ (marcada con un círculo amarillo) se superpone completamente con otra reflexión "adicional" a un grado tal

que esta reflexión no se distingue en absoluto en la imagen, pero su existencia es clara en los perfiles de intensidad mostrados en **Figura 45 c y d**.

Además, la reflexión $(0\bar{4}\bar{4})$ aparece fuera de su posición esperada (marcada con la flecha amarilla B). En la posición no esperada marcada con la flecha amarilla C.

En ambos tipos de adquisición (SAED y PED) se identificaron reflexiones adicionales sin embargo se notó que el uso de precesión, permitió: resolver más puntos (indicados por flechas rojas en la **Figura 45 b**, reducir los efectos de difracción dinámica (esta disminución se observa claramente si comparamos los perfiles de intensidad normalizada de la **Figura 45 (c y d)** y separar reflexiones muy cercanas (ver reflexión $(0\bar{2}0)$ en donde la distancia entre esta reflexión permitida y la reflexión adicional aumenta de 0.32 a 0.56 $1/\text{nm}$), definiendo intensidades por separado y mejorando la resolución espacial.

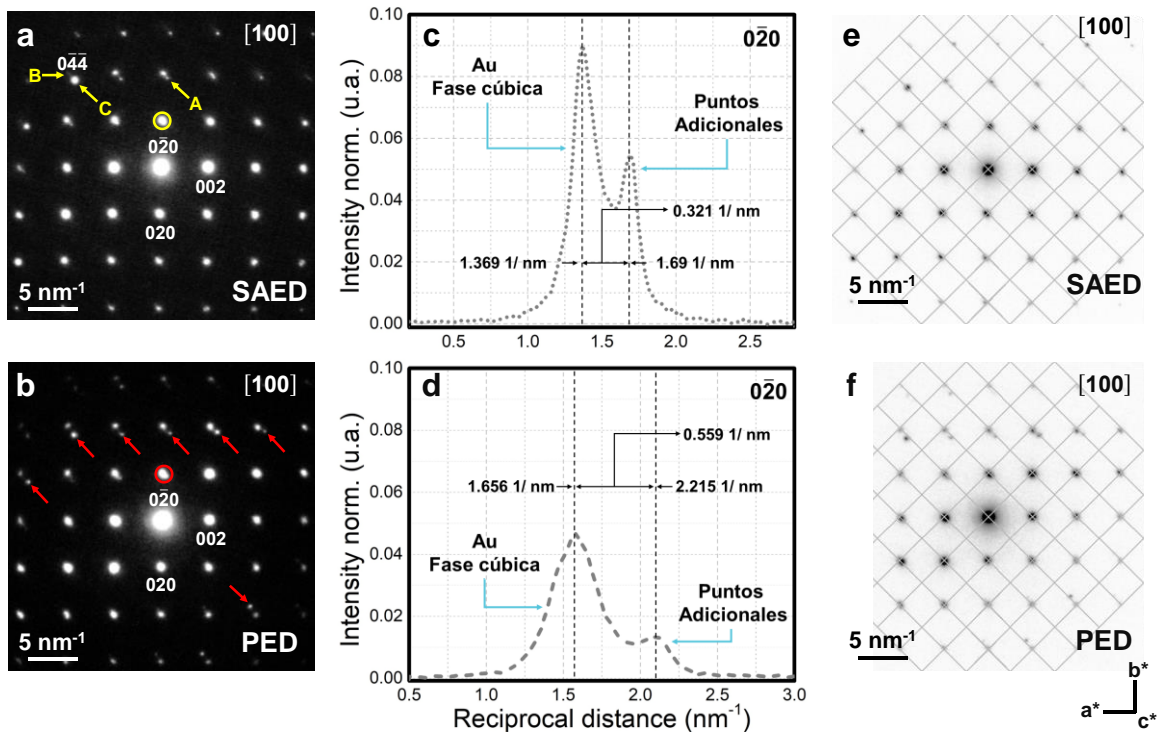


Figura 17. Se realizó una comparación entre un patrón SAED (a) y uno PED (b). Ambos patrones se obtuvieron en la dirección $[100]$. Las reflexiones adicionales se indican en SAED, con la flecha amarilla A y en PED con flechas rojas. Los perfiles de intensidad mostrados en (c, d) corresponden a la reflexión $(0\bar{2}0)$ marcada con un círculo amarillo/ rojo en las imágenes (a, b) respectivamente. La reducción de la difracción dinámica se muestra como una reducción de intensidad en el perfil normalizado (d). La mejora de la resolución espacial utilizando PED se puede observar en el perfil (d). Los patrones (a, b) se muestran en (e, f) con contraste inverso. Los cruces de la cuadrícula indican las posiciones esperadas para los máximos de difracción para un cristal de Au cúbico, como se observa varias máximos se observan desplazados de sus posiciones esperadas en adquisición convencional SAED. Sin embargo cuando se aplica PED (f), los puntos cúbicos aparecen perfectamente alineados en su posición esperada, mejorando las mediciones del espacio recíproco.

En estas figuras, se sobrepuso un entramado, en cuyos vértices se encuentran las posiciones de los máximos de difracción esperados para un cristal cúbico de Au.

Para la adquisición de SAED, en la **Figura 45**, se observa que varias reflexiones se desplazan de su posición esperada. Este desplazamiento de los máximos de difracción puede ser causado por una combinación de efectos de difracción dinámica (el cual puede causar un desplazamiento de varios picómetros) [32] y por la superposición de las ondas resultantes de al menos dos redes diferentes difractantes en el interior de la partícula, las cuales poseen una variación muy pequeña en los parámetros de red.

Independientemente de los motivos que causen este desplazamiento, se observó que el uso de PED permite la correcta determinación de los parámetros de red cúbica como se muestra en la **Figura 45 f** (los puntos cúbicos están perfectamente alineados en su posición esperada) y análogamente la correcta medición de los vectores de red recíproca de los puntos adicionales observados.

Al estudiar la simetría y la posición de los puntos adicionales o “reflexiones prohibidas” se propusieron varias afirmaciones. La primera es que el término “ $1/3 \{422\} FR$ ”, es inapropiado, debido a que las reflexiones observadas en los patrones de difracción no se producen realmente por eventos de doble difracción. Dado que si este fuese su origen, la intensidad observada se habría minimizado drásticamente por el efecto del haz en precesión (en algunos casos su intensidad inclusive aumento) entonces claramente, estas reflexiones son producidas por los planos con contraste de SF documentados en la **Figura 43** y **Figura 44**. Debido a que las reflexiones observadas se originan por un defecto existente en el cristal y no a un efecto de doble difracción, no podemos decir que estas reflexiones estén “prohibidas” de acuerdo a las restricciones de grupo espacial. La clara presencia de un plano de falla de apilamiento también podría descartar la idea de que estas características son producidas por la interferencia de HOLZ en una estructura común de f.c.c. [28] Sobre todo considerando que los “efectos de forma en cristales delgados” sólo podrían esperarse en partículas de 1-3 nm de espesor [28]. Mientras que típicamente los nanoplatos miden de 20 a 50 nm en la vista lateral. De acuerdo con estas observaciones en cualquier referencia posterior, se utilizará el término "puntos adicionales" en lugar de “reflexiones prohibidas”.

4.1.3 Un modelo de dos fases para explicar las reflexiones adicionales

La segunda afirmación propuesta, predice la existencia de dos redes difractantes “distintas” en el interior de la partícula tipo plato. La primera, es un cristal cúbico perfecto, el cual crece en la misma orientación, por debajo y por encima de los planos que crean el contraste de SF. Mientras que la segunda, es una fase formada por la ocurrencia de SF, como aquellas mostradas en la **Figura 43** y **Figura 44**.

De acuerdo a este modelo, las reflexiones “adicionales” observadas en los patrones de difracción, no deberían ser indexadas de acuerdo a fragmentos de planos cúbicos. A pesar de que las fases bajo estudio guardan cierta relación (a través de sus parámetros de red provocando que algunas distancias interplanares coincidan) los índices “1/3 422 FR” no brindan información alguna de la naturaleza estructural de la nanopartícula.

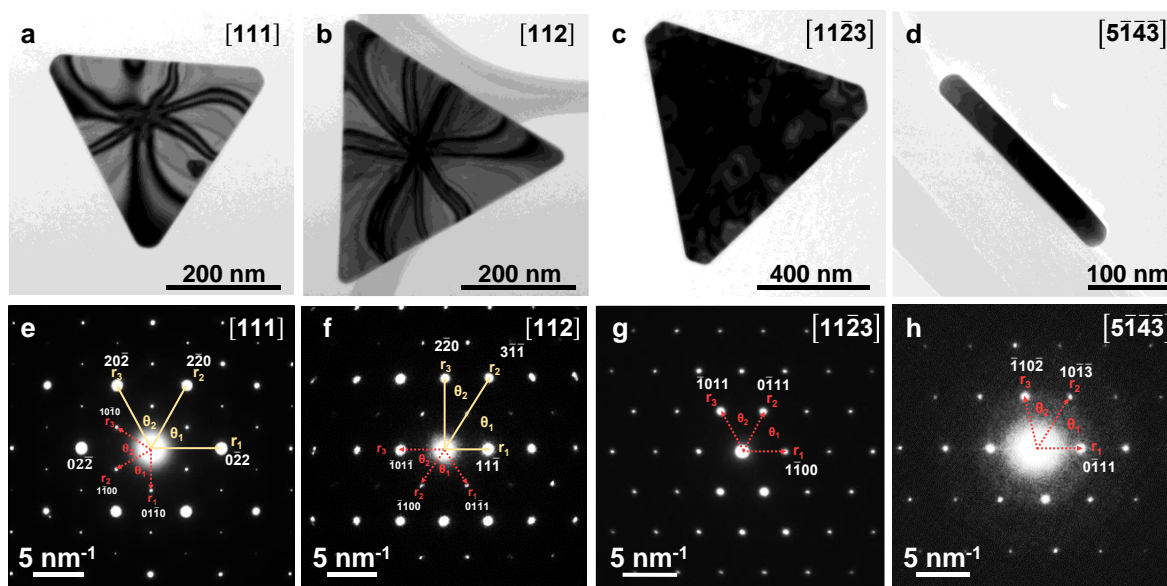


Figura 18. En las micrografías (a-d) se muestran cuatro nanoplatos distintos en orientaciones diferentes, así como sus patrones PED correspondientes (e-h). Las micrografías en BF se indexaron de acuerdo al contraste observado en los BC en concordancia con los haces observados en PED. Las vectores de red recíproca correspondientes a las mediciones de la fase cúbica Au_{fcc} se indican con marcas amarillas, mientras que sus análogos correspondientes a la fase de Au_{hex} se indican en rojo.

El NP (a) muestra los BC característicos de la orientación [111]. En estas condiciones de inclinación se adquirió el DP PED mostrado en (e) donde se observan dos conjuntos distintos de puntos difractados, los cuales se distinguen fácilmente debido a diferencias en las intensidades. Las reflexiones más intensas {220} se indexaron como Au_{fcc} , mientras que las reflexiones de débil intensidad {10 $\bar{1}$ 0} se indexaron como Au_{hex} . El patrón [112] mostrado en (f) comparte las características anteriormente descritas.

Cuando el contraste observado en la imagen (c) se obtenía al inclinar, era posible adquirir DP PED como el mostrado en (g). En este tipo de patrones, las distancias interplanares así como los ángulos entre reflexiones, únicamente son consistentes con una fase de Au_{hex} (aunque es posible que las reflexiones {111} de Au_{fcc} se superpongan). Las características del patrón (h) son comunes con las del patrón (g) en el cual las reflexiones débiles {110 $\bar{2}$ }_{hex} podrían superponerse a reflexiones Au_{fcc} {002}. Los patrones hexagonales se indexaron como los ejes zonales [11 $\bar{2}$ 3]_{hex} y [51 $\bar{4}$ 3]_{hex}.

En consecuencia se propone un nuevo tipo de indexación, el cual es capaz de explicar todas las reflexiones observadas de forma aceptable, al considerar dos fases difractantes. Los resultados de este análisis se resumen en la **Figura 46**. El modelo de dos fases que permitió indexar los patrones se define a continuación: La primer fase (1er fase) o “red principal” es una estructura cubica de Au, la cual se encuentra bien caracterizada y completamente descrita en las tablas internacionales de cristalografía, en específico en la PDF4+ICDD 00-004-0784. Esta fase es mayoritaria y difracta intensamente produciendo puntos “fuertes” (muy intensos) en los patrones de difracción ZAP. Esta fase se indexó usando la nomenclatura de tres índices de Miller. Para futuras referencias a esta fase, se hará uso de la abreviatura (Au_{fcc}) u oro cúbico centrado en las caras.

La segunda fase se encuentra localizada dentro de los platos en una baja proporción. Esta fase es hexagonal y puede estar localizada en el centro o cercana a alguno de los bordes de la partícula, en vista transversal, como se explicó anteriormente en la **Figura 43** y **Figura 44**. Esta fase se indexó usando la nomenclatura de cuatro índices de Miller para cristales hexagonales. La intensidad de esta fase generalmente es mucho menor que la de la fase cúbica, sobre todo en orientaciones cercanas a la dirección [0001] debido a que la intensidad difractada proviene de únicamente unas cuantas capas atómicas. Finalmente esta fase novedosa y poco caracterizada será llamada “oro hexagonal” o simplemente abreviada como (Au_{hex}).

Los cuatro cristales mostrados en la **Figura 46**, son delgados (transparentes al haz de electrones), con espesor uniforme y con bordes convexos. En la mayoría de experimentos documentados se buscaron orientaciones de bajo índice (de acuerdo a un cristal cúbico) en estos se observaba un intenso contraste de difracción, revelado por la presencia de BC, como se observa en el grupo de micrografías de la **Figura 46** (e, f). El contraste observado en este grupo de micrografías, puede relacionarse directamente con los haces presentes en los patrones de difracción. Sin embargo las figuras (c, d) son excepcionalmente distintas, al igual que los haces difractados observados en ellas.

En primer lugar, puede notarse que en estas dos imágenes no se observan contornos de doblado definidos (pares de líneas negras). En vez de estos, la **Figura 46** c, muestra un cristal delgado exhibiendo contraste de difracción en toda su superficie uniformemente, como si todo el cristal se encontrara “en contraste”. Por otro lado, el contraste observado en el cristal de la **Figura 46** d, es muy similar al discutido para los cristales de las **Figura 43** y **Figura 44**. En donde se observan líneas de extinción en los bordes así como el efecto

de “absorción-espesor” en el centro del cristal. En ese caso ambas características se explican apropiadamente, si consideramos las condiciones de inclinación de la muestra y el hecho de que los platos, vistos de manera trasversal poseen bordes acuñados.

Al igual que las micrografías en BF, los patrones PED observados en la **Figura 46** (e y f) and (g y h) presentan características comunes, respectivamente. Primero, los patrones indexados como: $[111]_{fcc}$ y $[112]_{fcc}$, muestran la contribución de dos redes difractantes $[112]_{fcc}$ (Au_{fcc} y Au_{hex}), con pares de puntos con intensidad “fuerte” y “débil”, respectivamente. En estos patrones, también puede observarse que al menos la mitad de los máximos de difracción tienen contribuciones de las dos fases en la misma posición.

De forma distinta, los patrones indexados como $[11\bar{2}3]_{hex}$ y $[5\bar{1}\bar{4}\bar{3}]_{hex}$ muestran únicamente la contribución de la red hexagonal, sin embargo es importante notar que existe la posibilidad de que algunas reflexiones, como la $(0\bar{1}11)_{hex}$ del patrón $[11\bar{2}3]_{hex}$ se encuentren sobrepuestas con alguna reflexión producida por los planos $\{111\} Au_{fcc}$, puesto que la distancia interplanar esperada para este grupo de reflexiones es idéntica. Este caso es similar para el grupo de reflexiones de la familia $(1\bar{1}02)$ en el patrón $[5\bar{1}\bar{4}\bar{3}]_{hex}$, las cuales probablemente podrían estar sobrepuestas con las reflexiones $\{002\}$ del Au_{fcc} .

Uno de los resultados más relevantes de este estudio, fueron las mediciones realizadas para la familia de reflexiones $\{10\bar{1}0\}$, las cuales tienen una distancia interplanar considerablemente mayor ($d_{10\bar{1}0} = 0.2486$ nm) que cualquiera de las esperadas para un cristal de Au_{fcc} (en donde la distancia más grande es $d_{111} = 0.2355$ nm).

Tabla 11. Relación de espaciado interplanar (r_1/r_2) y los ángulos entre reflexiones (θ_1, θ_2) se describen para los patrones PED (e-f) de la Figura 46. En esta tabla la fase Au_{fcc} se asignó como la red difractante principal.

Fase	Au_{fcc}									
	[111]					[112]				
Eje zonal										
Red principal	h,k,l	d [nm]	r_1/r_2	θ_1	θ_2	h,k,l	d [nm]	r_1/r_2	θ_1	θ_2
r_1	022	0.1442	1 ^{a)}	60 ^{a)}	60 ^{a)}	11 $\bar{1}$	0.2355			
r_2	220	0.1442	1 ^{b)}	60 ^{b)}	60 ^{b)}	3 $\bar{1}\bar{1}$	0.1230	1.91 ^{a)}	57.2 ^{a)}	32.0 ^{a)}
r_3	20 $\bar{2}$	0.1442				220	0.1442	1.91 ^{b)}	58.5 ^{b)}	31.4 ^{b)}
Red secundaria	h,k,i,l	d [nm]	r_1/r_2	θ_1	θ_2	h,k,i,l	d [nm]	r_1/r_2	θ_1	θ_2
r_1	01 $\bar{1}$ 0	0.2486				0 $\bar{1}$ 11	0.2355			
r_2	1 $\bar{1}$ 00	0.2486	1 ^{a)}	60 ^{a)}	60 ^{a)}	101 $\bar{1}$	0.2355	1 ^{a)}	64.3 ^{a)}	58.5 ^{a)}
r_3	10 $\bar{1}$ 0	0.2486	1 ^{b)}	60 ^{b)}	60 ^{b)}	1 $\bar{1}$ 0 $\bar{1}$	0.2355	1 ^{b)}	69.7 ^{b)}	58.3 ^{b)}

a) Datos experimentales medidos directamente en los patrones PED, comparados contra b) Una fase de Au cúbico con $a = 0.4079$ nm y una fase de Au hexagonal con $a = 0.2870$, $c = 0.7351$, respectivamente. Para indexar la fase cúbica se usó la siguiente referencia PDF4+ICDD 00-004-0784.

De acuerdo a los resultados anteriores, los ángulos medidos entre las reflexiones presentes en los patrones hexagonales, son totalmente inconsistentes con aquellos esperados para un cristal cúbico, todos estos datos, se muestran de forma condensada en la **Tabla 11** y **Tabla 12**.

Tabla 12. Relaciones vectoriales (r_1/r_2) y ángulos entre reflexiones (θ_1, θ_2) de los patrones experimentales PED. Los datos corresponden a la fase Au_{hex} mostrada en los incisos (g-h) de la Figura 45.

Fase	Au_{hex}									
	$[1\bar{1}\bar{2}3]$					$[5\bar{1}\bar{4}\bar{3}]$				
Eje zonal	h,k,l	d [nm]	r_1/r_2	θ_1	θ_2	h,k,l	d [nm]	r_1/r_2	θ_1	θ_2
Red principal										
r_1	$1\bar{1}00$	0.2486				$01\bar{1}1$	0.2355			
r_2	$0\bar{1}11$	0.2355	$1^{a)}$	$61.7^{a)}$	$56.5^{a)}$	$10\bar{1}3$	0.1739	$1.35^{a)}$	$56.8^{a)}$	$46.8^{a)}$
r_3	$\bar{1}011$	0.2355	$1^{b)}$	$61.8^{b)}$	$56.3^{b)}$	$1\bar{1}02$	0.2039	$1.35^{b)}$	$55.9^{b)}$	$46.3^{b)}$

a) Datos experimentales medidos directamente en los patrones PED comparados contra b) Una fase de Au hexagonal simulada con $a = 0.2870$ y $c = 0.7351$ como parámetros de red. Como se observa el ajuste es aceptable.

En las cuales se muestra, para los patrones de la **Figura 46** (e y f), la red principal o red cúbica (Au_{fcc}), las distancias interplanares medidas y sus respectivas reflexiones difractantes en nomenclatura de tres índices, las relaciones vectoriales característica para cada eje zonal indexado y los ángulos entre reflexiones medidos directamente en los patrones PED, comparada contra una fase de Au_{fcc} "ideal".

Toda la información mencionada con anterioridad, se muestra también para una celda hexagonal primitiva o red secundaria, compara contra una celda hexagonal simulada con: $a = 0.2870$ y $c = 0.735$, como parámetros de red. Como se observa el ajuste para todos los casos es aceptable. El análisis anterior se aplicó de forma idéntica a los patrones de la **Figura 46** (g y h), con la única diferencia de que para este caso, se asignó un cristal hexagonal como red principal, debido a que no se observó ninguna red secundaria.

Los ejes zonales $[1\bar{1}\bar{2}3]$ y $[5\bar{1}\bar{4}\bar{3}]$ fueron asignados considerando las relaciones de espaciado interplanar y los ángulos entre reflexiones esperados para sistemas cristalinos hexagonales. Para realizar comparaciones usando estas relaciones, se seleccionaron tres reflexiones no colineales (r_1, r_2 and r_3) directamente en los patrones experimentales.

Los ángulos entre reflexiones para todos los casos, se definieron de la siguiente manera: θ_1 , es el ángulo formado ente r_1 y r_2 , mientras que el ángulo formado entre r_2 y r_3 se definió como θ_2 . Estas mediciones se indican en cada patrón de difracción mostrado en la **Figura 46**, de acuerdo al siguiente código de color, marcas amarillas para el Au_{fcc} y marcas rojas

para el Au_{hex}. La información obtenida para ambas fase en cada eje zonal se discuten con mayor detalle a continuación.

El eje zonal [111]_{fcc}, se reporta comúnmente en las investigaciones aplicadas a partículas de tipo plato. De acuerdo al modelo de dos fases y basándonos en las diferencias observables en intensidad, la red cúbica fue asignada como la red difractante principal. La cual en esta orientación se encuentra alineada con la fase hexagonal en la dirección [0001]_{hex}, a esta última fase le fue asignada el nombre de red secundaria. Como puede comprobarse en la **Tabla 11**, en esta dirección las relaciones vectoriales (r₁/r₂) al igual que los ángulos entre reflexiones (θ₁, θ₂) se describen completamente por una celda Au_{hex}, con a = 0.2870 nm, como primer parámetro de red.

El parámetro de red “a” se calculó usando las formula general para sistemas hexagonales mostrada en la ec.10, usando la reflexión d_{10 $\bar{1}$ 0} = 0.2486 nm (reflexión marcada con un vector rojo y la etiqueta (r₁) en el patrón PED de la **Figura 46 e**, como se muestra a continuación:

$$a = \frac{2d_{10\bar{1}0}}{\sqrt{3}} = 0.2870 \text{ nm}$$

En el patrón de la **Figura 46 e**, la dirección de observación [uv \bar{w}] se asignó considerando que para los sistemas cristalinos hexagonales es posible observar simetría rotacional de orden 6 o 3 únicamente en la dirección primaria [0001], ver **Tabla 4**. Como puede notarse en la **Figura 46 e**, el grupo de reflexiones de la familia {2 $\bar{1}$ 10}_{hex} y {02 $\bar{2}$ }_{fcc}, comparten exactamente la misma posición en el patrón. Esta sobreposición de intensidades, dificultó en gran medida la cuantificación de datos, los cuales no produjeron ningún refinamiento aceptable, muy a pesar de que los datos fueron adquiridos en condiciones “pseudo-cinemáticas” de difracción. Además, la sobreposición de fases, evitó la identificación de posibles ausencias sistemáticas, correspondientes a la fase Au_{hex} y en consecuencia la identificación de todos los elementos de simetría traslacional de la fase de interés. Imposibilitando la determinación directa del grupo espacial al menos en esta dirección.

La red principal (puntos difractantes intensos) mostrada en la **Figura 46 f**, corresponde perfectamente al eje zonal [112]_{fcc} de acuerdo a una estructura Au_{fcc}, como puede observarse en la **Tabla 11**. En la cual se muestra que las relaciones de espaciado interplanar (r₁/r₂) así como los ángulos entre reflexiones (θ₁, θ₂) coinciden con los índices propuestos perfectamente. La red secundaria (el grupo de puntos con menor intensidad),

coinciden con aquellos esperados para las reflexiones de HOLZ del el eje zonal $[1\bar{1}02]_{\text{hex}}$. Esta indexación a su vez es correcta, si consideramos los ángulos de giro entre ejes zonales, pues para obtener un eje zonal $[112]_{\text{fcc}}$, es preciso rotar 19.47° con respecto a la dirección $[111]_{\text{fcc}}$, mientras que análogamente, para obtener un eje zonal $[1\bar{1}02]_{\text{hex}}$ es preciso girar 18.69° de la dirección $[0001]_{\text{hex}}$, si consideramos que la variación entre un ángulo de giro y el otro es menor a un grado, podría decirse que sería prácticamente imperceptible. Si hacemos una comparación entre los ejes zonales $[112]_{\text{fcc}}$ de la **Figura 46** f y su equivalente (de acuerdo a un sistema de ejes cúbico), el $[1\bar{1}\bar{2}]_{\text{fcc}}$ de la **Figura 44** c, notaremos de inmediato que el patrón $[1\bar{1}\bar{2}]_{\text{fcc}}$, no presenta ningún tipo de “reflexiones adicionales” provenientes de la fase hexagonal, este hecho, en principio podría parecer confuso, sin embargo, este patrón (al igual que todos los que adquirimos experimentalmente) puede ser explicado apropiadamente por el modelo de dos fases que hemos propuesto.

El patrón $[1\bar{1}\bar{2}]_{\text{fcc}}$ (de acuerdo a una red cúbica) fue indexado también como $[1\bar{3}2\bar{1}]_{\text{hex}}$ (de acuerdo a una red hexagonal), debido a que ambos ejes zonales tendrían una apariencia prácticamente idéntica. Para una fase de Au_{fcc} orientada en la dirección $[1\bar{1}\bar{2}]_{\text{fcc}}$ observaríamos las reflexiones producidas por los planos $d_{220} = 0.144$ nm y $d_{111} = 0.235$ nm, las cuales se encuentran separadas por un ángulo de 90° . Mientras que para una fase de Au_{hex} orientada en el eje de zona $[1\bar{3}2\bar{1}]_{\text{hex}}$, observaríamos las reflexiones producidas por los planos con $d_{1\bar{1}04} = 0.147$ nm y $d_{10\bar{1}1} = 0.235$ nm, separadas por un ángulo de separación entre reflexiones de aproximadamente 89° , en consecuencia, las diferencias entre estos dos ejes zonales serían muy difíciles de percibir (sobre todo en condiciones de haz paralelo). Las direcciones de indexación propuestas, también son consistentes si consideramos los ángulos de giro entre direcciones. Pues para obtener un patrón de difracción de Au_{fcc} en la dirección $[1\bar{1}\bar{2}]_{\text{fcc}}$ es preciso girar 118.1° desde la dirección $[111]_{\text{fcc}}$, mientras que para obtener un patrón $[1\bar{3}2\bar{1}]_{\text{hex}}$ es preciso girar 119.1° desde la dirección $[0001]_{\text{hex}}$. Finalmente resta decir, que las reflexiones observadas en la **Figura 44** c, pueden ser descritas apropiadamente por cualquiera de las dos fases, la cubica y la hexagonal. Los argumentos anteriores se comprobaron gráficamente en la sección y 4.1.8.

Al realizar los experimentos de inclinación, cada vez que los platos (cercanos a la vista frontal) difractaban uniformemente, como en **Figura 46** c, se obtuvieron patrones de difracción que exhibían únicamente las características de una fase hexagonal como red principal, sin reflexiones adicionales, como se observa en el patrón de difracción de la

Figura 46 g, el cual se indexó como propio de la dirección $[11\bar{2}3]_{\text{hex}}$. Se puede observar también que ésta es una característica común en los patrones $[5\bar{1}\bar{4}\bar{3}]$, $[11\bar{2}3]_{\text{hex}}$ y $[1\bar{3}\bar{2}\bar{1}]_{\text{hex}}$, los cuales muestran sólo un tipo de red difractante o red principal (sin diferencias apreciables en intensidad).

Los vectores r , medidos en el patrón $[11\bar{2}3]_{\text{hex}}$, permitieron determinar el valor del parámetro de red $c = 0.7351$ nm, el cual se calculó al simplificar la ecuación 10, usando la reflexión producida por los planos con $d_{0\bar{1}11} = 0.2355$ nm, medida experimentalmente en la **Figura 46 g**, señalada con un vector r_2 . Este cálculo se expresa a continuación:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{d_{0\bar{1}11}^2} - a^{*2}}} = 0.7351 \text{ nm}$$

Como puede observarse en **Tabla 12**, tanto las relaciones de espaciado interplanar como los ángulos entre reflexiones pueden describirse apropiadamente con el modelo de dos fases propuesto. Los datos medidos experimentalmente (^a en la **Tabla 12**) fueron comparados contra una celda hexagonal primitiva (P6) (^b en la **Tabla 12**) con parámetros de red $a = 0.2870$ y $c = 0.7351$ (esta misma celda fue empleada para realizar simulaciones de difracción cinemática multifase mostradas en la sección 4.1.6). Como puede observarse en la tabla anterior, las razones vectoriales esperadas en este modelo ($r_1/r_2^b = 1.05$), son idénticas a la medidas experimentalmente en los patrones de difracción ($r_1/r_2^a = 1.05$). De igual manera, los ángulos entre reflexiones medidos experimentalmente ($\theta_1^a = 61.7^\circ$ y $\theta_2^a = 56.5^\circ$) se relación apropiadamente con los ángulos esperados en este modelo teórico ($\theta_1^b = 61.8^\circ$ y $\theta_2^b = 56.3^\circ$). En este patrón de difracción se espera que al menos las reflexiones $(0\bar{1}00)$ y $(0\bar{1}11)$, no se sobrepongan con reflexiones cúbicas. Puesto que el espaciado interplanar de esta reflexión $d_{0\bar{1}00} = 0.2486$ nm es mayor que el esperado para cualquier reflexión de tipo Au_{fcc} además de que el ángulo entre reflexiones θ_2 es significativamente más pequeño (56.5°) que el ángulo entre reflexiones $\{111\}_{\text{fcc}} = 70.5^\circ$.

El DP mostrado en la **Figura 46 h**, indexado como $[5\bar{1}\bar{4}\bar{3}]$ puede ser obtenido al inclinar un NP aproximadamente 130° con respecto a las direcciones $[111]_{\text{fcc}} // [0001]_{\text{hex}}[111]_{\text{fcc}}$ (las cuales deben ser paralelas de acuerdo al modelo de dos fases).

En la **Tabla 12**, se comprobó que las razones de espaciado interplanar medidas ($r_1/r_2^a = 1.35$) coinciden apropiadamente con las razones ideales esperadas para una estructura hexagonal ($r_1/r_2^b = 1.35$), al igual que los ángulos medidos entre reflexiones ($\theta_1^a = 56.8^\circ$ y $\theta_2^a = 46.8^\circ$) difieren claramente de los datos esperados para cristales cúbicos, coincidiendo apropiadamente con la fase hexagonal propuesta ($\theta_1^b = 55.9^\circ$ y $\theta_2^b = 46.3^\circ$). La relación c/a para la celda Au_{hex} encontrada es ($c/a = 2.56$), esta relación es considerablemente mayor que la esperada para “idealmente” para una estructura hexagonal compacta ($c/a = 1.63$) e inclusive mayor a cualquier estructura hexagonal de Au, reportada hasta el momento[99][56], implicando la mayor anisotropía conocida en los parámetros de red. También puede notarse que existen conexiones intrínsecas entre los parámetros de red, las cuales resaltan al comparar los valores de parámetro de red para una celda cúbica primitiva de Au ($a = 0.2952$ nm), con el obtenido en este estudio de Au_{hex} ($a = 0.2870$ nm) los cuales son casi idénticos.

4.1.3.1 Apilamiento hexagonal y fallas de apilamiento

La mayoría de grupos espaciales hexagonales presentan ausencias sistemáticas observables en los patrones ZAP, en las direcciones $[11\bar{2}3]$ y $[5\bar{1}\bar{4}\bar{3}]$. Sin embargo estas ausencias no fueron identificadas en los resultados experimentales de esta investigación, a pesar de haber usado un ángulo de precesión significativamente grande ($2\alpha = 2.4^\circ$).

Una explicación posible, es que las ausencias sistemáticas correspondientes a la fase hexagonal, se encuentren enmascaradas por la intensidad de la fase cúbica, las cuales comparten idéntica posición.

Otra forma de explicar este resultado es la existencia de una celda hexagonal primitiva con simetría (P6). Una celda hexagonal primitiva de este tipo, podría crearse si consideramos la presencia de fallas de apilamiento (SF), las cuales se introdujeron conceptualmente en la sección 2.3.2.

Las SFs, pueden entenderse en cristales f.c.c. como traslaciones $R(r)$, las cuales ocurren típicamente en las direcciones $1/3\langle 111 \rangle$ o $1/2\langle 112 \rangle$. Las cuales también pueden verse como la ausencia de un plano completo de tipo C en la secuencia de apilamiento como se muestra en la **Figura 47**, en la cual se muestra una porción de un cristal de Au en fase f.c.c vista desde la dirección $[111]$ en donde se aprecia el empaquetamiento compacto de tipo ABCABC.

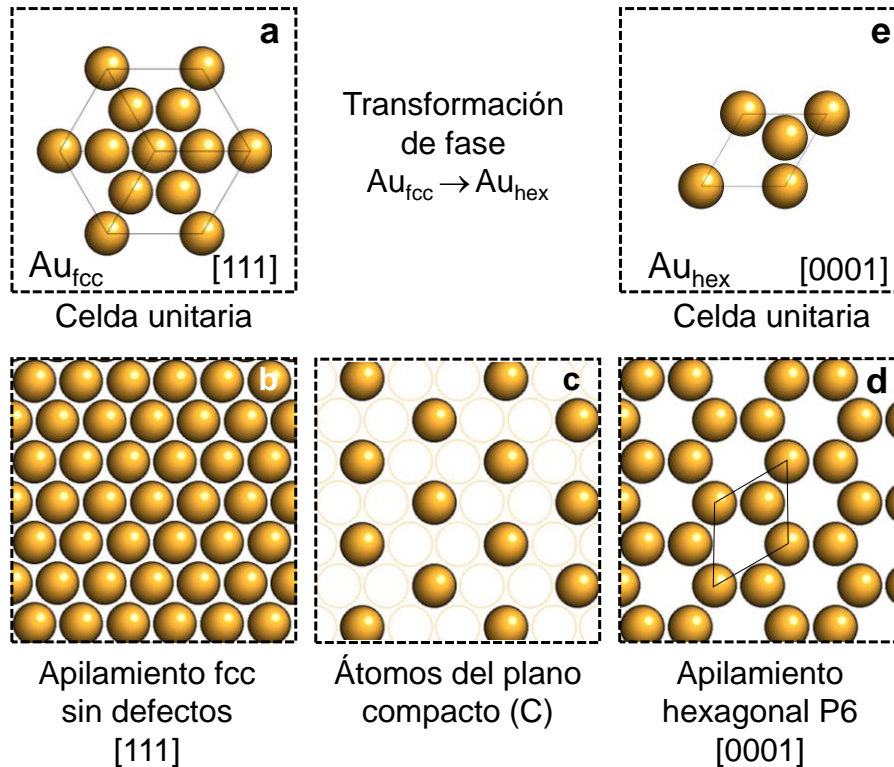


Figura 47. La figura anterior ilustra la transformación de fase de un empaquetamiento cúbico a uno hexagonal, por medio de la remoción completa de un plano empaquetado de tipo C, produciendo el cristal hexagonal cuya celda unitaria se muestra en (e). Esta es una proyección de planos empaquetados vistos únicamente desde la dirección [111 // 0001].

En esta misma figura también se muestran las posiciones atómicas esperadas para un plano empaquetado de tipo C, el cual al ser removido por completo produce cambios en el empaquetamiento creando una secuencia de tipo ABAB **Figura 47 d**. Produciendo capas atómicas con estructura hexagonal.

4.1.3.2 ¿Es el Au_{hex} una estructura hexagonal compacta?

Si recordamos que los parámetros de red a y c , fueron calculados mediante las formulas estándar para un sistema cristalino hexagonal, usando las reflexiones experimentales $(10\bar{1}0)$ y $(10\bar{1}\bar{1})$ y que la validez de los índices asignados fue comprobada con los criterios resumidos en la **Tabla 12**. Resulta curioso que hayamos asignado a la fase encontrada la abreviatura “hex” en vez de la convencional “h.c.p.” (hexagonal compacta).

Sin embargo a pesar de que el modelo de SF representado en la **Figura 47**, cumple con todos los criterios geométricos de una celda “hexagonal” (ver Tabla 2) y es apropiado para describir nuestras observaciones experimentales, no cumple con el criterio de una celda “compacta ideal”, mostrado en la ecuación 48:

$$c = \frac{2\sqrt{6}}{3}a \quad (48)$$

Esta situación se ilustra gráficamente en la **Figura 48**, en donde el patrón experimental ZAP $[11\bar{2}3]$, se comparó con simulaciones de difracción cinemática, empleando una celda hexagonal primitiva (P6), con parámetros de red: $a = 0.2486$ nm and $c = 0.7351$ (puntos azules en la **Figura 48** b) y una celda “hexagonal compacta ideal” con parámetros de red $a = 0.2870$ nm and $c = 0.4690$ (puntos naranjas en la simulación de la **Figura 48** c). La cual se realizó usando el software CaRIne Crystallography 3.

Como puede observarse, los parámetros de red reportados en esta investigación son capaces de reproducir en su totalidad el patrón experimental $[11\bar{2}3]$, mientras que las posiciones de los máximos de difracción son totalmente inconsistentes usando como modelo una estructura de Au_{hcp} , además es importante notar que en las condiciones de observación de la **Figura 48**, cualquier cambio en el parámetro de red “ c ”, sería detectable en la dirección $[11\bar{2}3]$.

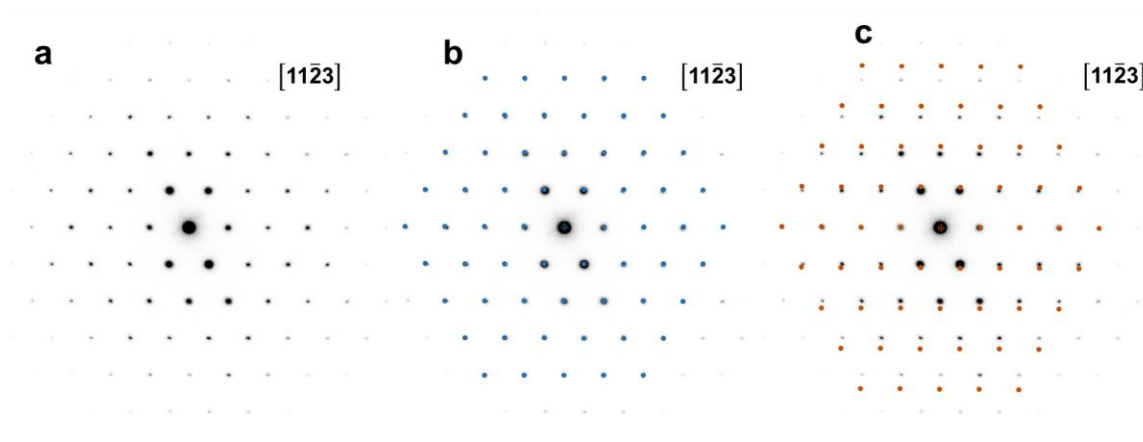


Figura 48. a) El patrón PED experimental de la fase Au_{hex} en la dirección $[11\bar{2}3]$ se muestra en contraste inverso. b) El patrón experimental anterior (puntos negros) se muestra junto con un patrón cinemático simulado (puntos azules) empleando los siguientes parámetros de red $a=0.2486$ nm and $c=0.735$, los cuales fueron determinados en el presente trabajo. (c) El patrón experimental PED $[11\bar{2}3]$ se compara a su vez con una simulación cinemática de un cristal Au_{hcp} con la relación “ideal” c/a con parámetros de red $a=0.2870$ nm y $c=0.4690$.

4.1.4 Grupo espacial más probable

Si observamos al grupo de imágenes mostradas en la **Figura 51** y **Figura 52**, podremos observar que los patrones de difracción con índices cúbicos $[111, 112, 010, 332]$ muestran la sobreposición de ambas fases en al menos la mitad de las frecuencias espaciales observadas. Debido a este motivo, sólo los patrones de difracción con apariencia de “monocristal” fueron tomados en cuenta para estimar el grupo espacial más probable.

Ya que en los patrones de difracción $[11\bar{2}3, \bar{5}143, \bar{1}3\bar{2}\bar{1}]$ la fase cúbica difracta fuera de eje de zona, intersectando la esfera de Ewald en menos puntos.

Este efecto se puede entender si se observa el mapa de Kikuchi de la **Figura 56**. En este mapa, los polos correspondientes a los patrones $[11\bar{2}3, \bar{5}143, \bar{1}3\bar{2}\bar{1}]$ (312, 150 y $1\bar{1}\bar{2}$ respectivamente) fueron obtenidos en orientaciones en donde para la fase cúbica, no se observan simetrías de bajo índice. Favoreciendo la difracción hexagonal. La gráfica siguiente muestra el cálculo del residuo de simetrización, para los tres ejes zonales hexagonales antes mencionados.

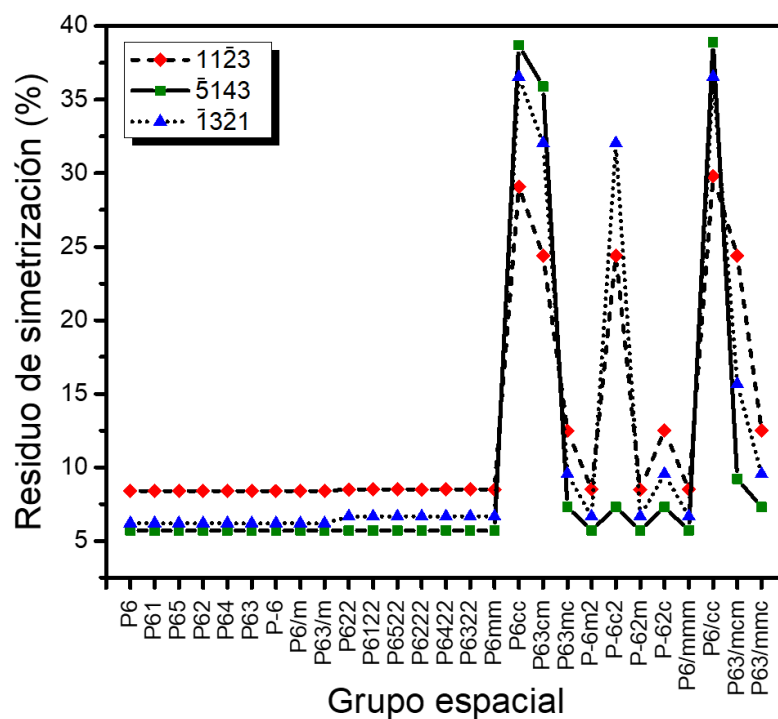


Figura 49. En esta gráfica se muestran los residuos de simetrización en (%) obtenidos para todos y cada uno de los grupos espaciales hexagonales, en tres orientaciones distintas. Estos cálculos fueron realizados empleando las intensidades medidas en los patrones experimentales, mediante TRIPLE ELD.

TRIPLE considera la información contenida en el grupo espacial (posiciones equivalentes, reflexiones sistemáticamente ausentes, restricciones de fase, vectores seminvariantes, etc) y fusiona las reflexiones cuantificadas, con la simetría del grupo espacial propuesto, determinando un residuo, que en el caso ideal debería ser cercano al 0%, sin embargo, valores entre 10-5% se consideran aceptables.

Para este caso, los grupos espaciales hexagonales de más baja simetría (del 168 al 176) mostraron idénticos resultados, como se muestra en la **Figura 49**, con residuos de simetrización calculados $\geq 5\%$. La ambigüedad en estos resultados podría estar relacionada con la superposición de la fase cubica en algunas direcciones. Por lo que se considera que una determinación más exacta del grupo espacial, únicamente puede ser obtenida analizando un cristal puro y estable en fase hexagonal.

Considerando, los resultados anteriores además del hecho de que no se identificaron ausencias sistemáticas (como se observarían para grupos puntuales de más alta simetría como el P63/mmc o 194), se eligió el grupo espacial P6, como el que mejor describe nuestras observaciones experimentales.

4.1.5 Relaciones de orientación entre fases cristalinas

Como se ha mencionado con anterioridad, los nanoplatos, son excelentes candidatos para el desarrollo de distintas aplicaciones (fotovoltaicas, de detección molecular o como blanco para terapias fototérmicas contra el cáncer). Sin embargo, su desempeño en cada una de estas se encuentra en gran medida determinado por características como: el tamaño, la forma y las interacciones entre fases. En consecuencia, el ajuste fino de estas propiedades implica un conocimiento bien establecido de la estructura a escala atómica. Ya que la estructura y sus correspondientes propiedades cristalográficas, pueden cambiar abruptamente de acuerdo con esta transformación de fase.

Las transformaciones de fase “sólida a sólida” son un tema de investigación ampliamente discutido en la ciencia de materiales. Puesto que la coincidencias entre los planos de ambas fases, controlaran la naturaleza de la interfase (coherente o incoherente), determinando a su vez el comportamiento mecánico del material.

Después de haber asignado índices generales, para ambas fases, es posible establecer ORs e incluso índices particulares, para los patrones adquiridos experimentalmente, con lo que es posible relacionar tridimensionalmente un experimento con respecto a otro. Para este objetivo, resulta indispensable determinar dos direcciones/planos normales entre

ambos sistemas. Es sabido que los sistemas f.c.c. y h.c.p., comparten OR en las cuales los empaquetamiento compactos son paralelos, siendo este el caso de este sistema, en el cual el plano $(111)_{fcc}$ es paralelo al plano $(0001)_{hex}$, como se observa en la en **Figura 50**.

Los planos empaquetados correspondientes al sistema cúbico, pueden reconocerse gracias a lo que en difracción de electrones se observa como un eje de rotación de orden 6 (el cual estrictamente corresponde a una rotoinversión de orden 3), las diferencias entre ambas operaciones de simetría no son observables en los patrones de puntos de electrones, ya que en este tipo de patrones existe simetría en direcciones cristalinicas equivalentes de acuerdo a la ley de Friedel en donde se cumple que la Intensidad difractada por un grupo de planos hkl:

$$I_{hkl} = I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} \quad (49)$$

Lo que provoca que experimentalmente no sea posible diferenciar la simetría de orden 3 de la de orden 6. Esta operación de simetría (en un sistema cúbico), se observa únicamente en la familia de direcciones $[111]$. Por lo que se le asigna el índice secundario en la nomenclatura de Hermann-Mauguin, esta información se resume en la **Tabla 13**, así como también el eje de rotación de orden 6, se indica en marcas amarillas en el patrón $[111]_{fcc}$ en la **Figura 50 a**. Por otra parte, como puede observarse la **Figura 50 b**, la presencia de un eje de rotación de orden 6 también se relaciona adecuadamente con un sistema cristalino hexagonal, esta vez visto desde la dirección perpendicular a los planos compactos $[0001]$, simetría a la cual se le asigna el índice primario en la nomenclatura de Hermann-Mauguin, esta información se resume en la **Tabla 13**. Experimentalmente ambos sistemas satisfacen las características propias de grupo de Laue 6 en 2D. Las distancias interplanares y los ángulos correspondientes que comprueban este tipo de simetría se muestran en la **Tabla 11**.

Tabla 13. En la siguiente tabla se muestran los criterios que permitieron determinar las relaciones de orientación mediante los índices asignados en la Figura 50.

Relaciones de orientación						
Sistema cristalino	Planos		Direcciones			
	Dirección de simetría (Rotación de orden 6)	Posición del índice*	Reflexiones		Dirección normal	
			g_{hkl}	g_{hkil}	[UVW]	[UVTW]
Cúbico	$\{[111]\}$	Secundario	242	-	$[1\bar{2}1]$	-
hexagonal	$[001]$	Primario	100	$10\bar{1}0$	$[210]$	$[10\bar{1}0]$

*En la nomenclatura Hermann-Mauguin.

Mediante la identificación de elementos de simetría y la correcta asignación de las direcciones de observación, se procedió a determinar la relación de orientación para los planos, en donde:

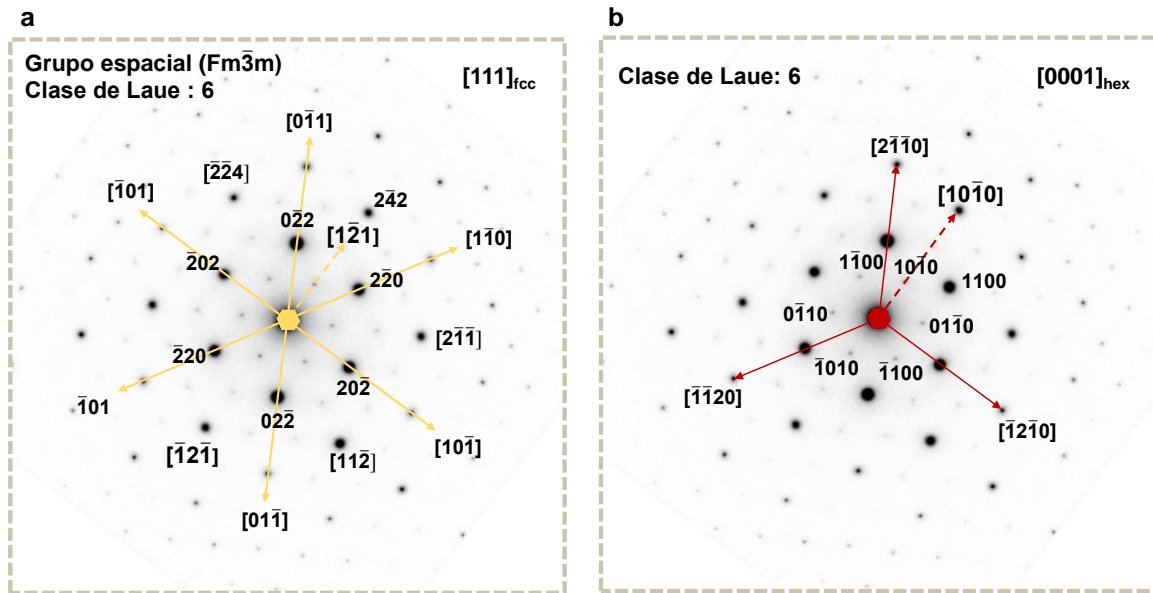


Figura 50. En esta figura se muestran los índices de Miller y las direcciones cristalinicas correspondientes para un mismo DP PED. El cual fue indexado en dos sistemas cristalinicos distintos: cúbico (marcas amarillas e índices hkl y [UVW]) y hexagonal (marcas rojas e índices hkil y [UVTW]). Las líneas sólidas indican las direcciones de Miller en espacio recíproco, mientras que las líneas punteadas indican la dirección normal a \mathbf{g}_{hkl} o \mathbf{g}_{hkil} en espacio real.

$$(hkl)_{fcc} // (hkil)_{hex} \quad (50)$$

Y por lo tanto:

$$(111)_{fcc} // (0001)_{hex} \quad (51)$$

Las direcciones normales también pueden asignarse directamente, al observar los patrones experimentales. Sin embargo es importante considerar que las direcciones normales a las reflexiones en un sistema cristalinico cúbico no se determinan de forma idéntica a las de un sistema cristalinico hexagonal. Para un sistema cúbico, el vector de red recíproca \mathbf{g}_{hkl} , es perpendicular al plano con índices de Miller (hkl). Motivo por el cual, los vectores en espacio real y recíproco están en la misma dirección. Por lo que la dirección del vector \mathbf{g}_{hkl} en espacio recíproco se puede describir en el espacio real mediante (hkl). Por lo cual la dirección de Miller normal en espacio real será directamente:

$$[1\bar{2}1]_{fcc} \quad (52)$$

Dicha dirección se representa con una flecha punteada en la **Figura 50** a. Sin embargo, para el caso cualquier otro sistema cristalino, es preciso transformar las coordenadas del vector de espacio recíproco \mathbf{g}_{hkl} , en coordenadas del espacio real. En el caso particular de un sistema cristalino hexagonal (usando la notación de Miller-Bravais), podemos simplemente hacer uso de la identidad:

$$i = -(h + k) \quad (53)$$

Por lo que, para el caso de la \mathbf{g}_{100} : (en nomenclatura de tres índices) o $\mathbf{g}_{10\bar{1}0}$ (en nomenclatura de cuatro índices). La dirección normal es:

$$[210] \quad (54)$$

$$[10\bar{1}0]$$

Finalmente, la relación de orientación que rige a este sistema, en espacio real, puede expresarse como:

$$(111)_{fcc} // (001)_{hex} \quad (55)$$

$$[1\bar{2}1]_{fcc} // [210]_{hex}$$

En nomenclatura de tres índices.

O como:

$$(111)_{fcc} // (0001)_{hex} \quad (56)$$

$$[1\bar{2}1]_{fcc} // [10\bar{1}0]_{hex}$$

En nomenclatura de cuatro índices. Como se mencionó anteriormente, las reflexiones observadas en los patrones de difracción presentan simetría rotacional de orden 6, la cual se observa desde las direcciones $(111)_{fcc} // (0001)_{hex}$. Debido a esto las variantes geométricas mostradas en la Tabla 14, son también posibles.

Tabla 14. Variantes geométricas equivalentes (Plano basal).

Variantes geométricas equivalentes (Plano basal)	
Planos compactos	$(111)_{fcc} // (0001)_{hex}$
Direcciones equivalentes	
$[1\bar{2}1]_{fcc} // [10\bar{1}0]_{hex}$	$[\bar{1}2\bar{1}]_{fcc} // [\bar{1}010]_{hex}$
$[2\bar{1}\bar{1}]_{fcc} // [01\bar{1}0]_{hex}$	$[21\bar{1}]_{fcc} // [0\bar{1}10]_{hex}$
$[11\bar{2}]_{fcc} // [\bar{1}100]_{hex}$	$[\bar{1}\bar{1}2]_{fcc} // [1\bar{1}00]_{hex}$

4.1.6 Simulaciones tipo matriz-precipitado

Los patrones de difracción PED, obtenidos en los nanoplatos de Au, fueron comparados con patrones de difracción de electrones simulados en condiciones de difracción cinemática. Los puntos observados en los patrones experimentales PED, se reprodujeron por completo mediante estas simulaciones. En donde las reflexiones adicionales observadas pueden ser explicadas por las reflexiones esperadas para la ZOLZ para una fase cúbica y las reflexiones de algunas HOLZ para la fase hexagonal. Los resultados se muestran en la **Figura 51** y la **Figura 52**.

Las simulaciones se realizaron manteniendo la OR mostrada en la ecuación 56, realizando un análisis de tipo “matriz-precipitado”, considerando los dos sistemas cristalinos (cúbico y hexagonal). En donde las reflexiones de la fase mayoritaria o matriz (Au_{fcc}), así como las del precipitado (Au_{hex}) se ajustaron para reproducir en su totalidad los resultados experimentales (obtenidos usando difracción PED). Los parámetros experimentales que permiten reproducir cada una de estas simulaciones se muestran en la **Tabla 15** y **Tabla 16**.

El precipitado hexagonal presenta reflexiones correspondientes a HOLZ, las cuales son “esperadas” especialmente si analizamos cristales muy delgados (unos cuantos nanómetros). Esto debido a que los cristales delgados producen “relrods” muy alargados en red recíproca, los cuales cortan la esfera de Ewald con una probabilidad significativamente mayor a la que tendría un cristal de varias decenas de nanómetro.

La zona de Laue, para estas reflexiones fue asignada usando la ley de Weiss. De esta manera para la zona de Laue de orden “cero” o ZOLZ, se cumple que:

$$hU + kV + lW = 0 \quad ZOLZ \quad (57)$$

De forma similar, las reflexiones correspondientes a la primera zona de Laue o FOLZ satisfacen:

$$hU + kV + lW = 1 \quad FOLZ \quad (58)$$

Tabla 15. En la siguiente tabla se muestran los parámetros empleados para simular los patrones de difracción cinemática mostrados en la Figura 51 (software de simulación empleado CrystalKitX y MacTempas).

Simulaciones cinemáticas (parámetros experimentales)						
Voltaje de aceleración (kV):				Longitud de cámara (mm):		
300				120		
Eje zonal			Excitación de error (1/Å)		Radio del disco central (1/Å)	
Matriz	Precipitado		Matriz	Precipitado	Matriz	Precipitado
[uvw]	[uvw]	[uvtw]	Matriz	Precipitado	Matriz	Precipitado
111	001	0001	0.035	0.035	0.0667	0.00833
112	1 $\bar{1}$ 2	1 $\bar{1}$ 02	0.035	0.063	0.0333	0.00833
010	42 $\bar{1}$	202 $\bar{1}$	0.035	0.035	0.0333	0.01670
332	1 $\bar{1}$ 4	1 $\bar{1}$ 04	0.035	0.068	0.0333	0.00833

Figura 51. La relación de orientación de la Ec. 56, permite reproducir los resultados experimentales en cada patrón ZAP, tal y como se demuestra en las simulaciones realizadas, las cuales emplean difracción dinámica y una celda hexagonal P6.

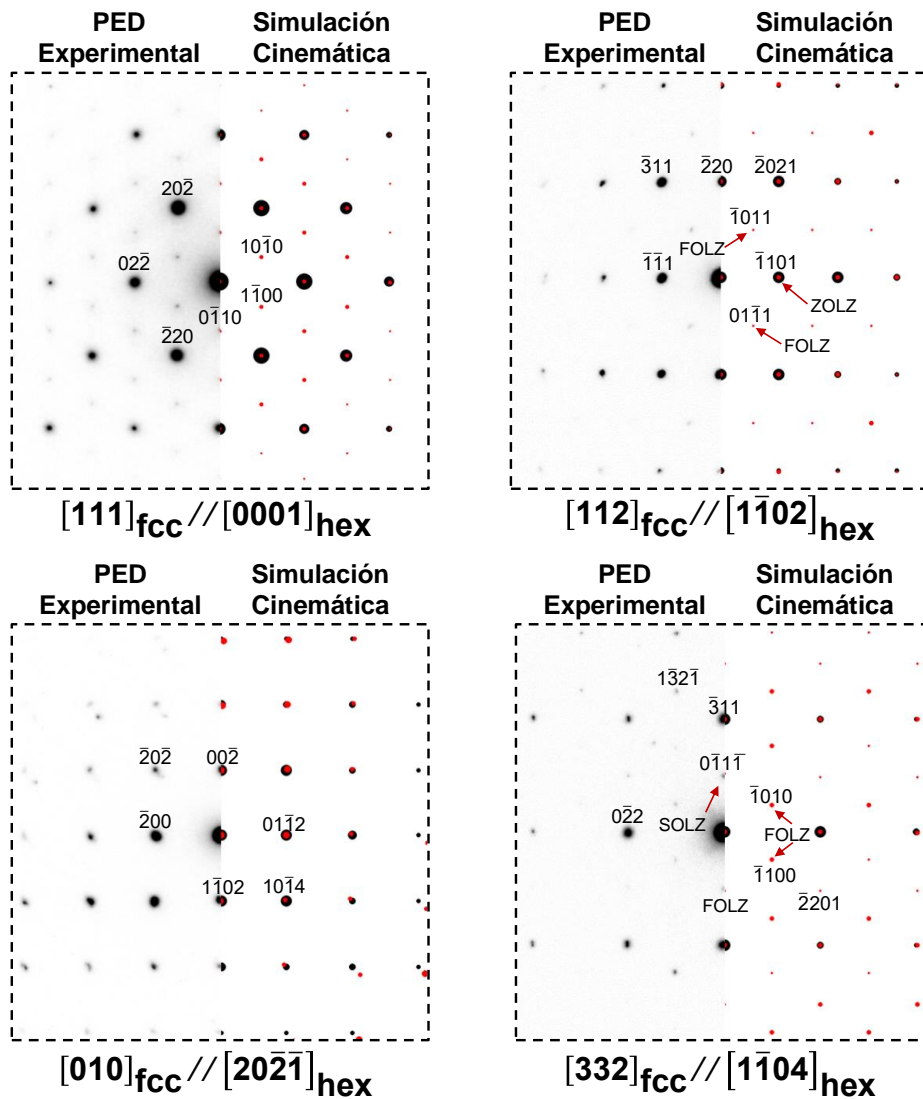
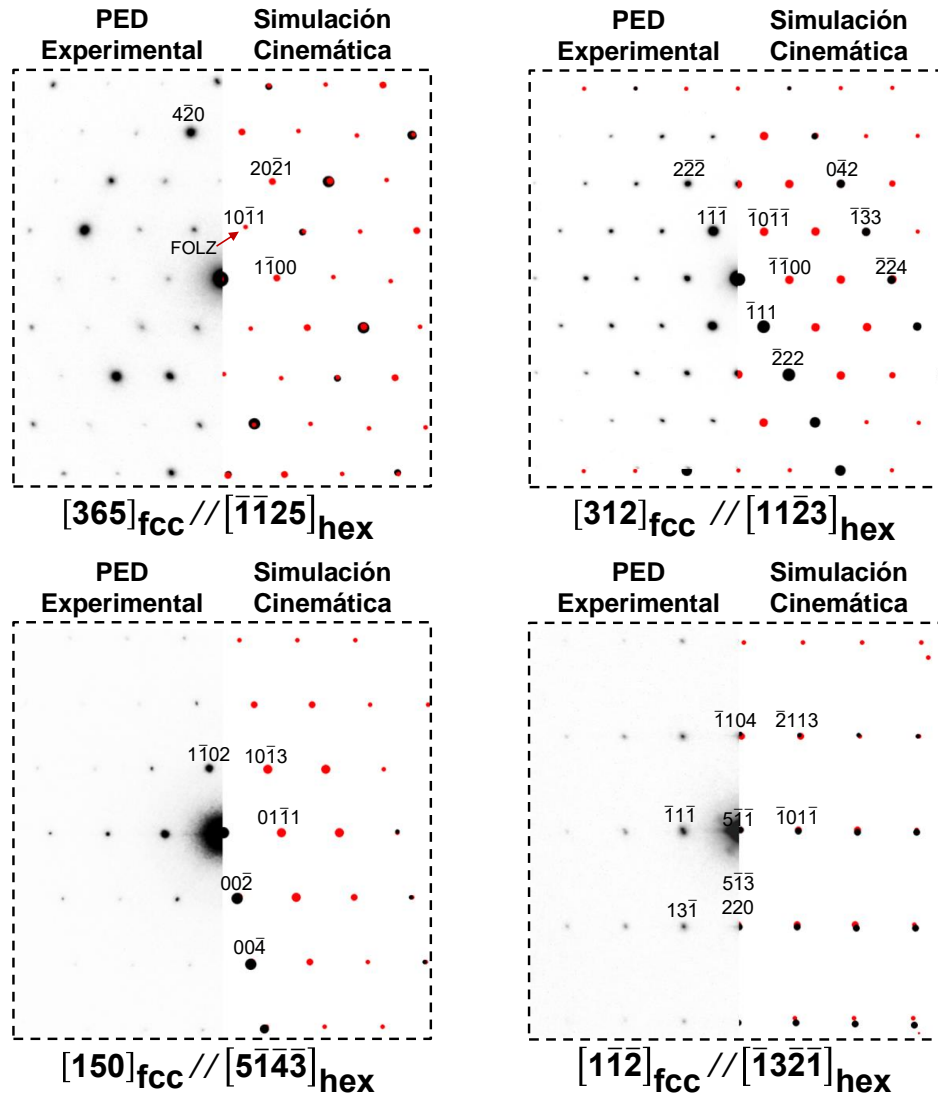


Tabla 16. En la siguiente tabla se muestran los parámetros empleados para simular los patrones de difracción cinemática mostrados en la Figura 50, usando CrystalKitX y MacTempas.

Simulaciones cinemáticas (parámetros experimentales)						
Voltaje de aceleración (kV): 300			Longitud de cámara (mm): 120			
Eje zonal			Excitación de error (1/Å)		Radio del disco central (1/Å)	
Matriz	Precipitado		Matriz	Precipitado	Matriz	Precipitado
[uvw]	[uvw]	[uvw]	Matriz	Precipitado	Matriz	Precipitado
365	$\bar{3}\bar{3}5$	$\bar{1}\bar{1}25$	0.060	0.060	0.0500	0.01670
312	111	11 $\bar{2}$ 3	0.060	0.060	0.0417	0.02500
150	31 $\bar{1}$	5 $\bar{1}$ $\bar{4}$ 3	0.035	0.035	0.0333	0.02500
1 $\bar{1}$ $\bar{2}$	15 $\bar{1}$	$\bar{1}3\bar{2}\bar{1}$	0.035	0.035	0.02500	0.02500

Figura 52. Al igual que en la figura anterior en esta se puede observar que la relación de orientación de la Ec. 56, permite reproducir los resultados experimentales en cada patrón ZAP, tal y como se demuestra en las simulaciones realizadas, las cuales emplean difracción dinámica y una celda hexagonal P6.



Por último, las reflexiones correspondientes a la segunda zona de Laue o SOLZ satisfacen:

$$hU + kV + lW = 2 \quad \text{SOLZ} \quad (59)$$

Si calculamos los ángulos para cada eje zonal propuesto, podemos notar que la diferencia de orientación es menor a 1.5 °, dicha diferencia de orientación sería prácticamente imperceptible e condiciones de haz paralelo.

Los patrones de difracción obtenidos en direcciones de bajo índice [111, 112,010] e inclusive [332 y 365], difractan intensamente en fase cúbica, enmascarando la fase hexagonal, puesto que esta se sobrepone en distintas posiciones a las intensidades de la fase cúbica. Sin embargo, cuando la fase cúbica se desvía de haz transmitido (y obtenemos índices más altos) la fase hexagonal se observa más intensamente.

De esta manera puede observarse que para los patrones con índices [312,150 y 365] la fase hexagonal presenta difracción de tipo monocristal, sin variaciones de intensidad apreciables.

Es decir, la difracción hexagonal no se aprecia como “puntos débiles”. A su vez, las simulaciones demuestran que los ejes zonales en los patrones $[1\bar{1}\bar{2}]$ y $[\bar{1}3\bar{2}\bar{1}]$, son tan parecidos que son prácticamente indiferenciables, como se observa claramente en la **Figura 50**.

Tabla 17. Ángulos entre polos o direcciones en espacio real (sistema de Au cúbico y hexagonal).

Sistema cúbico	Ángulos (°)	Diferencia angular (°)	Ángulos (°)	Sistema Hexagonal
111 y 112	19.47	0.76	18.71	0001 y $1\bar{1}02$
111 y 010	54.74	1.17	53.57	0001 y $202\bar{1}$
111 y 332	10.02	0.41	9.61	0001 y $1\bar{1}04$
111 y 365	14.46	1.25	13.21	0001 y $112\bar{5}$
111 y 312	22.21	0.85	21.36	0001 y $11\bar{2}3$
111 y 150	47.21	1.41	45.98	0001 y $5\bar{1}4\bar{3}$
111 y $1\bar{1}\bar{2}$	61.87	1.03	60.84	0001 y $\bar{1}32\bar{1}$

4.1.7 ORS y su representación en proyecciones estereográficas

La validez de los índices proporcionados por CrystallKitX 2 en las simulaciones, se demostró a su vez en espacio real mediante las proyecciones estereográficas mostradas en la **Figura 53**.

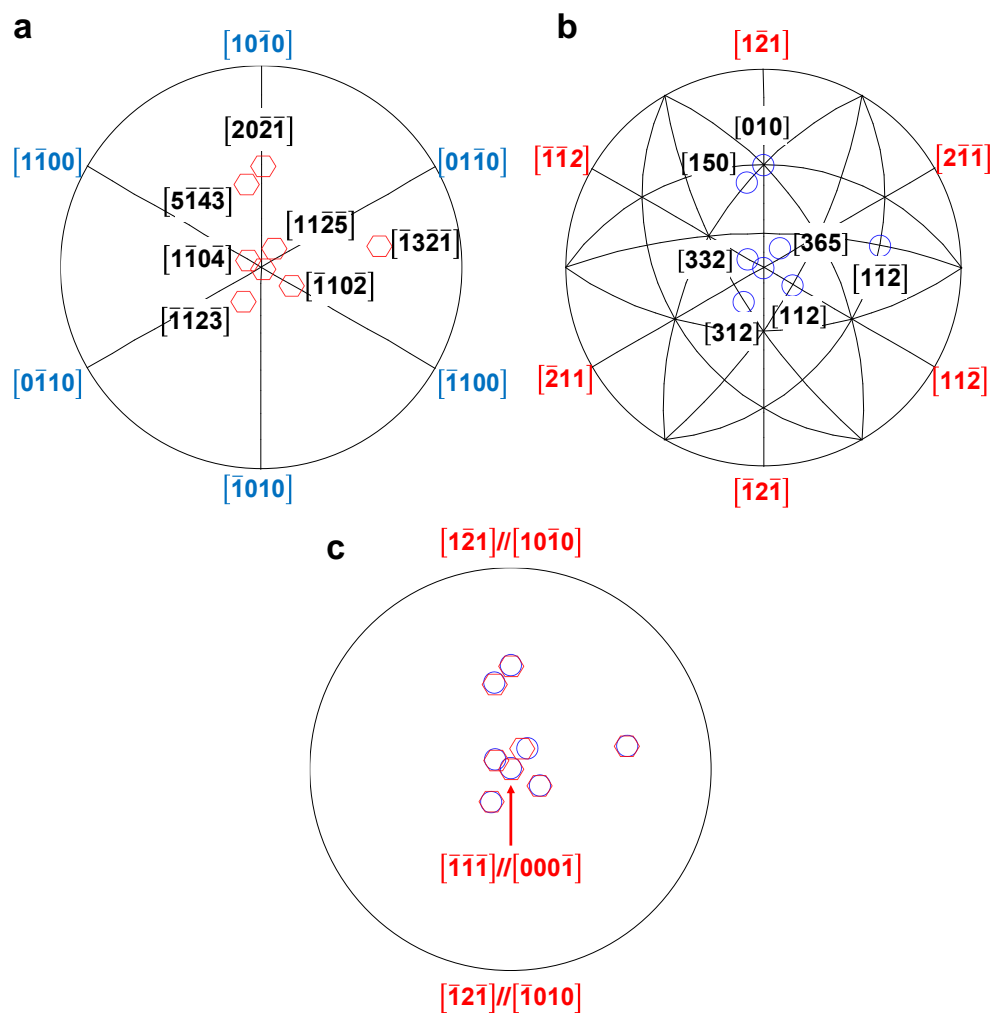


Figura 53. Tres proyecciones estereográficas distintas. (a) Muestra la proyección típica del plano basal para un sistema cristalino hexagonal, visto desde la dirección [0001]. En esta figura las direcciones correspondientes a los patrones adquiridos experimentalmente se ilustran mediante hexágonos rojos. (b) Muestra la proyección típica del plano compacto (111) de un sistema cristalino cúbico visto desde la dirección [111]. El ajuste entre las direcciones mencionadas con anterioridad se ilustra gráficamente en la proyección (c). Estas proyecciones fueron realizadas empleando CaRIne Crystallography.

El ajuste encontrado en la interfaz entre el precipitado hexagonal y la matriz cúbica para esta fase de Au, también puede ser útil para comprender otros sistemas con morfología tipo plato o que forman relaciones cristalográficas específicas entre estructuras hexagonales y cúbicas. (Ag, Pd, etc).

4.1.8 Representación de polos en un mapa de Kikuchi

Como puede observarse en la **Figura 54**, la mayoría de los ejes zonales adquiridos experimentalmente, se encuentran incluidos o cercanos al triángulo estereográfico producido por los polos (010,110 y 001), por lo que este triángulo fue representado gráficamente de forma más detallada, mediante un estereograma de líneas de Kikuchi mostrado en la **Figura 56**.

Dicha figura es muy útil, porque nos permite relacionar tridimensionalmente todos los experimentos de difracción realizados en este estudio, sin importar que cada experimento se haya realizado en partículas distintas o con una orientación inicial desconocida. De esta manera, las simetrías características del eje zonal (observadas como KLs directamente en la pantalla del microscopio), las micrografías en BF del espacio real y su orientación tridimensional respectiva, se pueden visualizar en una sola representación directamente.

En esta figura todos los experimentos se relacionaron, considerando el polo (111) de un sistema cúbico como referencia (de acuerdo con el procedimiento detallado en la sección 4.1.5). Antes de analizar la **Figura 56**, es importante tomar en cuenta dos consideraciones relevantes. La primera es que a pesar de que las KLs, pertenecientes a cada eje zonal fueron simuladas dinámicamente usando JEMS, no fue posible simular todo el mapa en una sola corrida. Esto debido a que la

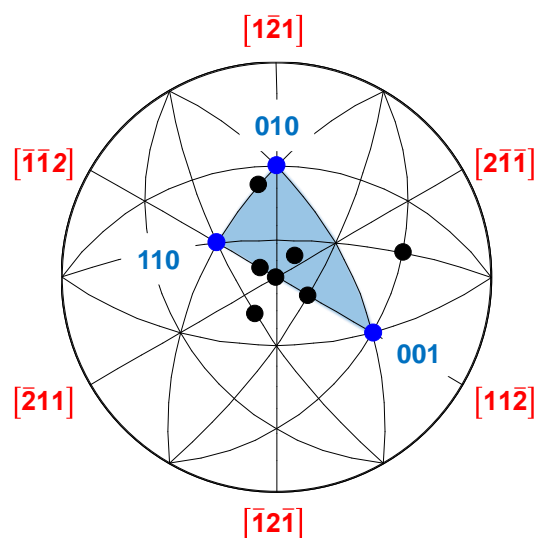


Figura 19. Los polos adquiridos experimentalmente se representan en una proyección estereográfica de acuerdo a un cristal cúbico.

distancia angular entre ejes zonales era mayor a 100° (en algunos casos y con respecto de la dirección de referencia $[111]_{fcc}$). Consecuentemente, cada eje zonal fue simulado por separado y relacionado geoméricamente con la dirección $[111]_{fcc}$. Este tipo de construcción geométrica presenta una limitación, ya que la curvatura de las líneas ± 200 , ± 002 y $\pm 2\bar{2}0$, podría sufrir de pequeñas distorsiones en la representación de la **Figura 56**. Pero a pesar de estas distorsiones, la distancia angular medida entre los polos representados en la

imagen, reproduce fielmente la adquisición experimental, como se ejemplifica en la **Figura 55**, para los polos (111) y (112).

Por último, debemos considerar que debido a que se analizó una porción muy extensa del espacio recíproco, fue preciso introducir un factor de escala para representar la distancia entre pares de líneas de Kikuchi. Puesto que de otra manera, esta distancia hubiese sido tan pequeña, que difícilmente hubiéramos podido observar las simetrías características del eje zonal (o sus diferencias) en una representación gráfica.

El escalamiento de la distancia entre

polos (en espacio recíproco) se ilustra en la **Figura 55**, para los polos (111) y (112). Al observar la figura anterior nos resulta mucho más fácil comprender algunas afirmaciones realizadas a lo largo del presente trabajo y explicar algunas observaciones. Por ejemplo el hecho de que la intensidad de la fase hexagonal varíe de forma dramática al cambiar la orientación de la muestra. Para explicar esta observación es importante considerar la anisotropía característica de las partículas con morfología tipo plato.

En primer lugar consideremos el polo (111) en la **Figura 56**, en el que se observa un nanoplato alineado a las direcciones normales a los planos compactos $[111_{fcc} // 0001_{hcp}]$ paralelas al haz transmitido, en estas condiciones de inclinación la porción de cristal hexagonal con empaquetamiento ABAB (en el interior de la partícula) sería una capa muy delgada (en comparación de la fase cubica) de aproximadamente $Au_{hex} \approx 3nm$ (el espesor de la fase se aproximó a el ancho de las líneas observadas en la **Figura 43 e**). Sin embargo, esta fase se extiende uniformemente por todo el TNP a lo largo de las direcciones x y y, acercándose incluso a la dimensión micrométrica. El plato orientado en el polo (312) de la **Figura 56**, mide $\approx 700 nm$. En consecuencia a la anisotropía en la forma de la partícula, existirá anisotropía en la intensidad adquirida.

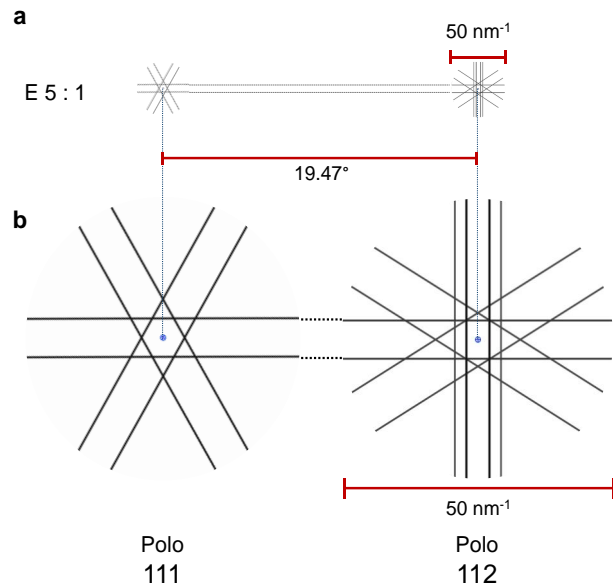


Figura 20. Debido a que las distancias recorridas en espacio recíproco son muy grandes, las simulaciones fueron escaladas para apreciar la simetría (E 5:1). A pesar de este factor, la distancia angular de polo a polo puede leerse directamente en la representación gráfica. (a) Representación de la distancia angular entre polos sin escalar. (b) Representación de la distancia angular entre polos con escalamiento

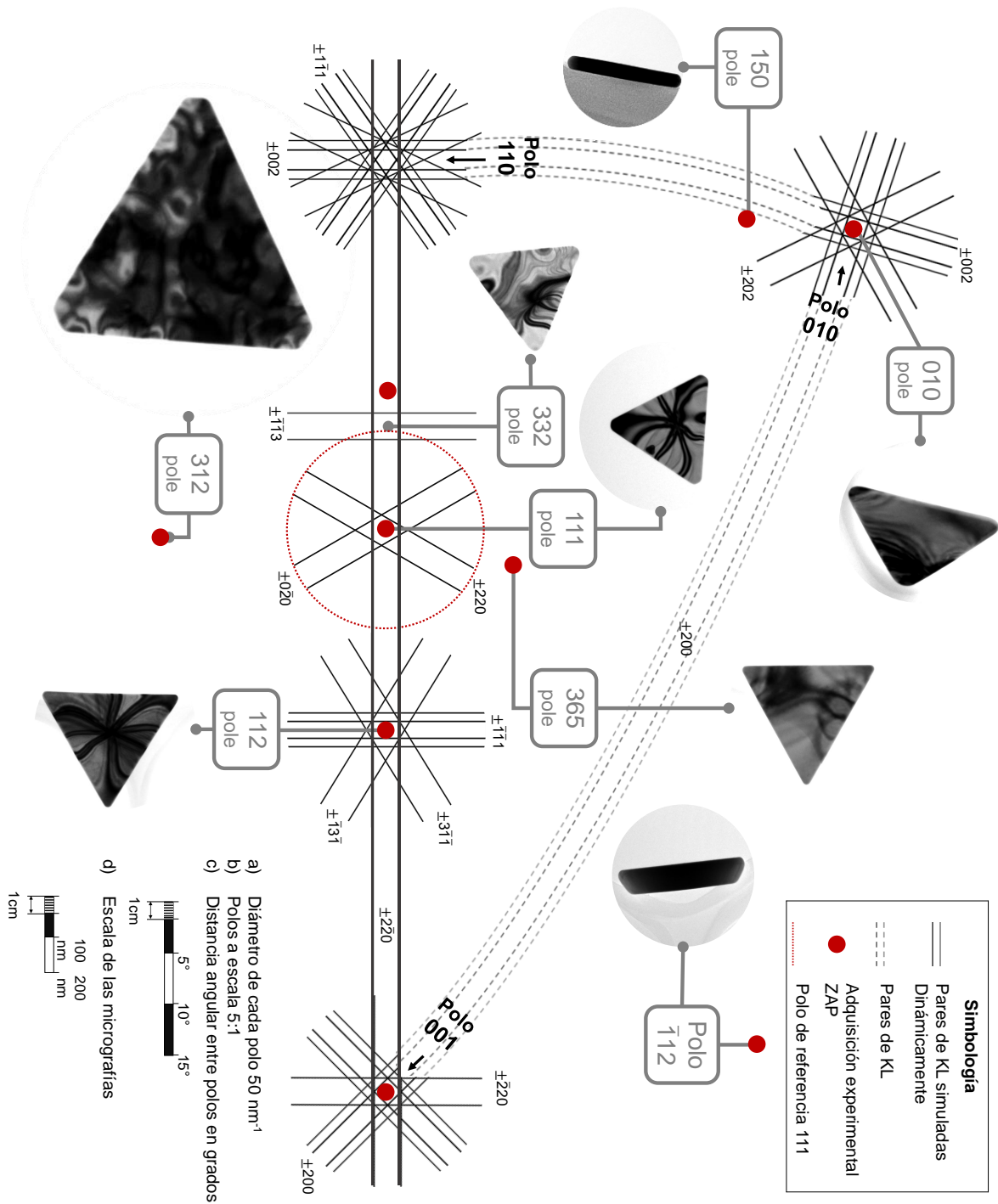


Figura 56. En esta figura se muestran los experimentos de orientación analizados en este estudio, relacionados tridimensionalmente uno con respecto al otro, por medio de un mapa de Kikuchi. Cada polo fue simulado en condiciones dinámicas usando JEMS V4. En esta construcción, las dimensiones de los platos en espacio real (imágenes BF), las simetrías características de cada eje zonal (KLs) y los ángulos entre ejes zonales (distancia entre un polo y otro) pueden compararse directamente. Los polos en esta representación fueron reescalados para facilitar la apreciación de su simetría con un factor de escala (E 5: 1).

De manera tal, que al analizar un cristal muy delgado en direcciones cercanas a la dirección $[111]_{\text{fcc}} // [0001]_{\text{hex}}$, la red difractante Au_{hex} , producirá puntos de intensidad débil. Difractando de forma similar, cuando las condiciones de inclinación son óptimas para la difracción de la fase cúbica (el caso de los ZAP de bajo índice o polos (112, 111 y 010) en la **Figura 56**. Por el contrario cuando todo un plano xy_{hex} (de cientos de nanómetros) se alinea en posición paralela al eje óptico del microscopio (vista transversal o polos 150 y $1\bar{1}\bar{2}$, los planos hexagonales producen patrones ZAP, debido a que existen una gran porción de planos difractantes contribuyendo al patrón, además de que en estas condiciones de inclinación, la fase cúbica se encuentra alejada de la condición de Bragg (cerca de un eje zonal de alto índice), explicando consistentemente las variaciones apreciables de intensidad observadas en la adquisición experimental. Un ejemplo claro, es el nanoplateo orientado en la dirección de bajo índice $[11\bar{2}3]_{\text{hex}}$, mostrado en la **Figura 46 g**. Al cual le corresponde a una orientación de alto índice (polo 312) en un sistema cúbico. Esta situación es similar para todos los casos en los que obtuvieron patrones de difracción de monocristal con índices hexagonales, los cuales se alinean en ejes de zona de alto índice de acuerdo a un sistema cúbico $[150, 1\bar{1}\bar{2}]$.

4.1.9 Crecimiento de cristales anisotrópicos a través de semillas hexagonales

Se propuso un modelo de crecimiento en acuerdo con la información estructural obtenida. Dicho modelo permite explicar el crecimiento cristalino las NPT, desde la formación de semillas precursoras. Considerando ciertos argumentos, como la evidencia experimental, la energía de cohesión, la energía superficial y la adsorción preferencial de los tensoactivos presentes en medio coloidal.

El empaquetamiento de Au de tipo hexagonal compacto (Au_{hcp}), ya había sido reportado para algunos sistemas que emplean “moldes rígidos” para promover el crecimiento de esta fase[55][56]. Sin embargo y hasta donde tenemos conocimiento, no existen estudios de primeros principios que tomen en cuenta una red tan anisotrópica como la observada en el Au coloidal. Considerando la limitación anterior, asumimos que los cálculos publicados por X. Huang et al. (2011), para Au_{hcp} soportado en hojas de óxido de grafeno, podrían ser un buen punto de partida para comprender este sistema (a pesar de las diferencias significativa e innegables entre los sistemas de Au_{hex} y Au_{hcp}). De esta manera se ha reportado que la estabilidad de la fase de Au_{hcp} , disminuye conforme el tamaño de cristal aumenta, siendo

más estable a medida que los cristales disminuyen su tamaño. Si pensamos en un sistema coloidal, en donde los primeros productos (o semillas) son muy pequeños (de 2 a 5 nm), resulta razonable pensar que a esta escala, los centros de nucleación, sean semillas estables directamente en fase hexagonal. Por tal motivo y de acuerdo a las observaciones experimentales, proponemos que el precursor de las partículas con morfología anisotrópica tipo plato, es en todo caso un núcleo o semilla directamente en fase hexagonal.

La formación de dichos núcleos ha sido reportada como energéticamente favorable de acuerdo a la energía de cohesión (E_{coh} del $\text{Au}_{\text{hcp}} = -3.2045$ eV/atom). Sin embargo es importante considerar que usualmente, el Au_{fcc} es la fase más estable ($E_{\text{coh}} = -3.2064$ eV/atom) [59]. A pesar de que la E_{coh} ($\text{Au}_{\text{fcc}} < \text{Au}_{\text{hcp}}$) la diferencia entre esas energías es extremadamente pequeña, por lo que en un sistema coloidal típico en donde el estado de equilibrio ha sido modificado, la formación de ambos tipos de semillas sería probable, lo que explicaría la dispersión morfológica observada típicamente en los procesos experimentales.

La presencia de una fase hexagonal podría cambiar la perspectiva que tenemos a cerca de los mecanismos de crecimiento cristalino. Actualmente, la descripción de control morfológico más aceptada, asume que los tensoactivos actúan como el principal modelador a través de la adsorción selectiva en determinadas facetas cristalinas [100][10]. Determinando las caras expuestas y dirigiendo el crecimiento cristalino tanto a nano como a mesoescala. De acuerdo a la energía superficial (la cual puede definirse como el exceso de energía libre por unidad de área en una faceta cristalográfica particular) y a sus correspondientes interacciones moleculares con los tensoactivos, el crecimiento del plano cristalino se encuentra limitado en las zonas donde el enlace (faceta-tensoactivos) es fuerte, mientras que este crecimiento se promueve donde este enlace es débil.

Entonces, para los sistemas cúbicos f.c.c. con apilamiento ABCABCABC, como Ag, Cu, Ni, Pd, Pt y Au_{fcc} , los cálculos de energía superficial predicen que cualquier faceta (o cara expuesta) con índices (hkl) altos, se transformará espontáneamente en combinaciones lineales del índice bajo o planos {111}, {100} y {110}. Considerando que en los metales nobles f.c.c., la cara de baja energía {111}, así como las caras {100}, poseen energía superficial similar, la reactividad química para estas facetas será prácticamente la misma[101]. Por esta razón una semilla con un empaquetamiento f.c.c., interactuara con su medio formando micelas perfectamente esféricas, con tensoactivos adsorbidos uniformemente sobre su superficie.

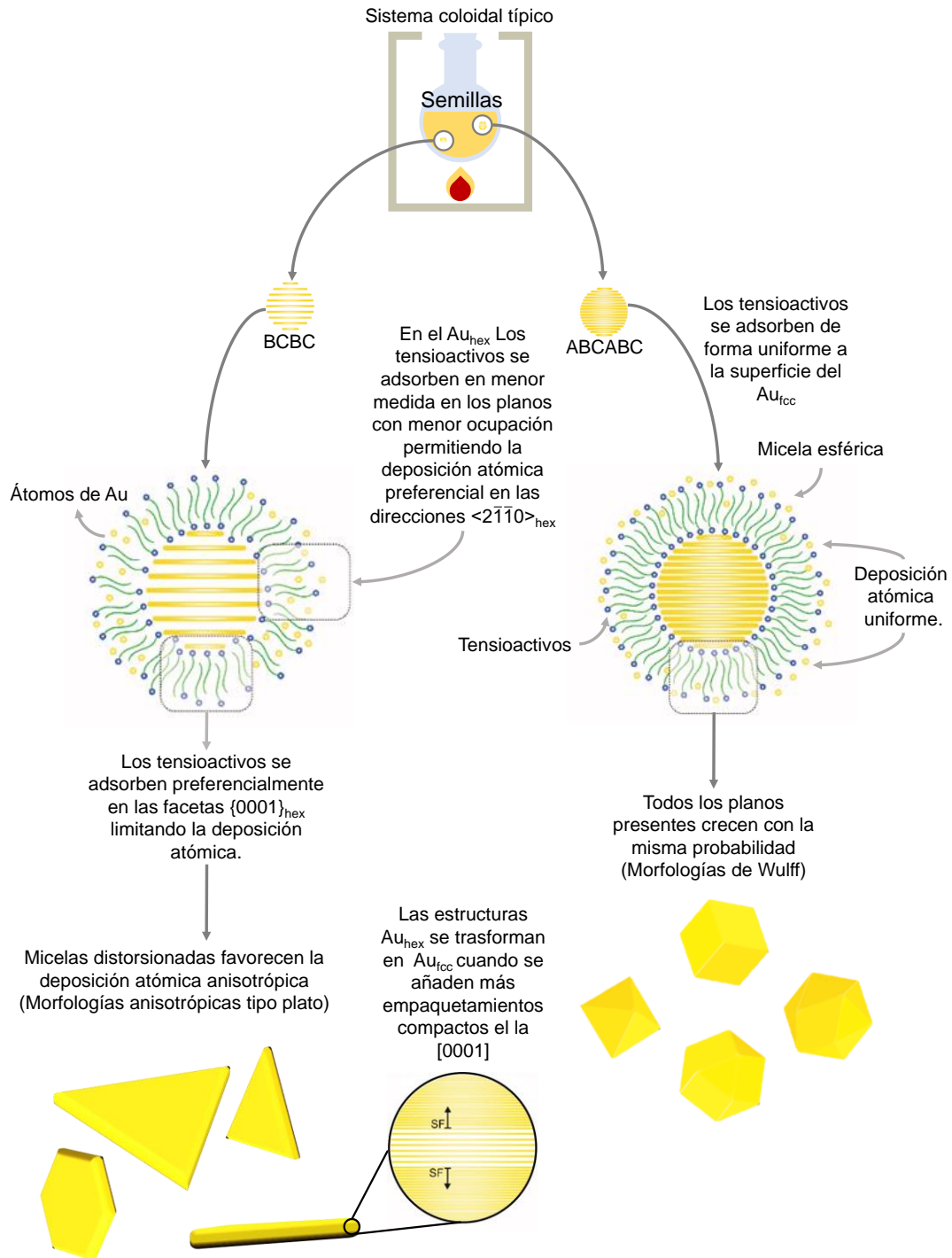


Figura 21. El modelo de crecimiento de las partículas tipo plato se muestra gráficamente a través de planos empaquetados. Este modelo considera la existencia de "semillas" con empaquetamiento de tipo hexagonal y cúbico en los sistemas coloidales típicos. Las diferencias a nivel estructural podrían ser responsable de dirigir el crecimiento en direcciones particulares, causando anisotropía en la morfología. Además dado que ambos tipos de semillas podrían ser estables en una síntesis coloidal podrían ser responsables de la dispersión morfológica típica en los procesos experimentales.

Esta uniformidad, permite que todos los planos presentes en la semilla crezcan con prácticamente la misma probabilidad, lo que origina que en este caso, la morfología descrita por los sólidos estables de Wulff (tetraedros, cubos, icosaedros). Como se muestra en la **Figura 57**. Sin embargo, el modelo de la micela esférica no es apropiado para explicar la forma en la cual crecen las partículas anisotrópicas, en donde existe la ocurrencia de “eventos de pérdida de simetría” [33]. En este punto podríamos asumir que “semillas”, con secuencias de apilamiento distintas, tendrían interacciones distintas con los tensoactivos del medio. Por lo que sería posible, que un cambio estructural, favoreciera la formación de micelas “particulares” para cada caso. En cada tipo “particular” de micela, sólo ciertos planos tendrían la posibilidad de crecer, favoreciendo morfologías específicas.

Este argumento es especialmente relevante si consideramos que existe una gran anisotropía en los parámetros de red, con una relación $c / a = 2.56$. Para varios sistemas h.c.p., se ha comprobado que el plano basal (0001) es la superficie de mínima energía y a su vez, el plano más químicamente reactivo. Lo que significa que en una nanoestructura de Au_{hcp} , la mayor cantidad de tensoactivos serían adsorbidos en la cara (0001). Así mismo, para distintos sistemas hexagonales, se ha observado que la energía superficial se relaciona de forma cercana y proporcional con la ocupación de los planos atómicos [102]. Por lo cual resulta razonable pensar que el Au_{hex} , al poseer un parámetro de red c elongado (en comparación una estructura h.c.p. típica), reducirá de manera significativa su reactividad, ofreciendo pocos sitios en los cuales las moléculas de tensoactivo pueden adsorberse, lo que produciría micelas distorsionadas (no esféricas), como la que se representa en **Figura 57**. En donde las únicas direcciones de crecimiento favorables serían aquellas perpendiculares a la dirección [0001] es decir las direcciones $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$, restringiendo el crecimiento de la partícula a lo largo del eje c .

El argumento anterior también permite entender la morfología hexagonal o triangular de los platos (y no sólo triangular como se esperaría para un sistema cúbico con ejes de rotación de orden 3) la cual se relaciona directamente con la presencia de un eje de rotación de orden 6, paralelo al eje c , presente en todas las estructuras hexagonales. Aunque el crecimiento cristalino en la direcciones $\langle 0001 \rangle$, ocurre a una tasa mucho menor que en la direcciones $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$, este invariablemente ocurrirá. Conforme el proceso de crecimiento cristalino continuara (para el caso de las semillas de Au_{hex}). Las semillas crecerían, átomo por átomo, añadiendo planos empaquetados en la dirección c . Al crecer y superar unos pocos nanómetros, la fase hexagonal dejaría de ser estable, por lo que el cristal, para

continuar creciendo tendría que sufrir una transformación de fase hacia un apilamiento más estable de tipo f.c.c. Actualmente ya se ha validado (teórica y experimentalmente) que la transformación $Au_{hcp} \rightarrow Au_{fcc}$, puede ocurrir a través de SF's, al incrementar las capas de una película delgada de Au_{hcp} , o incluso simplemente al exponer la fase d Au_{hcp} al haz de electrones, apoyando sustancialmente el modelo propuesto en esta investigación [55, 59]. De acuerdo a las observaciones realizadas en Au y de forma general (aplicable a otros sistemas similares) podemos decir que el precursor de cada partícula con morfología tipo plato es una "semilla" o centro de nucleación con secuencia de apilamiento hexagonal. Para aquellos materiales en los cuales la estructura más estable es la red hexagonal, no existe transformación de fase mientras la partícula alcanza en tamaño micrométrico [20, 71, 103]. Mientras que para las estructuras cuya fase más estable es la fase cúbica, ocurre una transformación de fase, en medida en la que se añaden planos empaquetados en la dirección $[111]_{fcc} // [0001]_{hcp}$, produciendo partículas que poseen una interfaz hexagonal-f.c.c., caso de Au, Ag, etc. Esta interfaz, se encuentra directamente relacionada con la morfología final de la partícula. El modelo de crecimiento propuesto anteriormente, plantea la existencia de una fase Au_{hex} con un espesor considerable (≈ 3 nm) y no la ocurrencia de una única falla de apilamiento. El cual concuerda con los patrones de difracción de tipo monocristalino documentados en esta investigación.

Capítulo 5 : Conclusiones

Se replicaron tres métodos de síntesis distintos, para nanoplatos, nanodecaedros y nanobarras. Se comprobó que los métodos disponibles en la literatura no lograron reproducirse con rendimientos cuantitativos, ya que en todos los casos se observó dispersión en la morfología de las partículas sintetizadas.

Se obtuvo un rendimiento del: 74% para nanobarras, 42% para platos triangulares y 35% para decaedros. Únicamente el proceso de síntesis de nanobarras, logró replicarse con resultados similares a los reportados (cerca al 80%). Por lo que se considera que los métodos empleados para la síntesis de decaedros y platos, no son totalmente reproducibles.

Se obtuvieron patrones de difracción PED y LACBED en el (TEM) TECNAI-F30, determinando condiciones operativas recomendadas para ambas técnicas. Se comprobó que es posible obtener contraste mediante la técnica CBED, aplicándola a nanopartículas, obteniendo patrones de Kössel y K-M exitosamente. Sin embargo el diámetro de la apertura SA es demasiado grande para producir un área iluminada apropiada. Por tal se concluyó que esta técnica es inaplicable a nanopartículas en las condiciones operativas actuales del TECNAI-F30.

Se determinaron dimensiones recomendadas para las muestras analizadas por LACBED en las condiciones operativas actuales ($t_{\min} \geq 4 \mu\text{m}$ y $\tau \geq 20 \text{ nm}$). Los cristales con un espesor inferior a 20 nm producen pobre contraste mediante la técnica LACBED BF. El tamaño mínimo de cristal, podría reducirse al emplear aperturas SA significativamente más pequeñas con un diámetro ($d \leq 2 \mu\text{m}$).

Del conjunto de partículas anisotrópicas sintetizadas, se seleccionó a los nanoplatos triangulares como los mejores candidatos para un análisis estructural más profundo. Para este caso particular, la técnica PED fue especialmente útil para dilucidar cualitativamente problemas multifase, explicando inequívocamente la presencia de “puntos prohibidos” en nanoplatos de Au.

Mediante PED, se comprobó que los puntos conocidos como “Reflexiones Prohibidas (FR) 1/3 422” no son producidas como un efecto de la difracción dinámica. Motivo por el cual es más correcto referirse a ellos como “reflexiones adicionales” y no como FR.

Se demostró la presencia de dos fases cristalinas, una hexagonal (Au_{hex}) y otra cúbica (Au_{fcc}). Determinando los siguientes parámetros de red ($a= 0.2870$ nm, $c= 0.7348$ nm, $\alpha= 90^\circ$ y $\gamma= 120^\circ$). Además de que se sugiere que es posible que las transformaciones de fase entre el $Au_{\text{fcc}} \rightarrow Au_{\text{hex}}$ ocurran a través de SFs.

Se evitó el uso de la abreviatura “h.c.p.”, para describir la fase Au_{hex} . Ya que los parámetros de red encontrados experimentalmente no satisfacen la relación ideal c/a . En el presente trabajo se reporta la celda unitaria con la mayor anisotropía en los parámetros de red ($c/a= 2.56$) para Au en fase hexagonal reportado hasta el momento.

La desintegración de la fase metaestable Au_{hex} , se evitó gracias al hecho de que esta fase estaba contenida en el interior de un cristal con estructura cúbica más estable. Sin embargo esta misma característica evitó la apropiada cuantificación de la intensidad, dejando el refinamiento de las posiciones atómicas para la fase Au_{hex} fuera de alcance, ya que las reflexiones cúbicas y hexagonales se superponen en idéntica posición, este efecto es más notorio en los ejes zonales cúbicos de bajo índice, en donde la fase hexagonal aparece como puntos de débil intensidad.

Los patrones $[11\bar{2}3, 5\bar{1}4\bar{3}, \bar{1}3\bar{2}\bar{1}]_{\text{hex}}$ fueron útiles para el cálculo del grupo espacial más probable. Ya que en estas direcciones no se percibían diferencias notables entre la intensidad de las fases difractadas (difracción de tipo “monocristal”).

Se obtuvo el grupo espacial 168 ó (P6) como el más probable. Este resultado es consistente con el hecho de que no se identificaron ausencias sistemáticas. Este resultado se determinó mediante el cálculo de residuo de simetrización empleando TRIPLE ELD.

Se obtuvieron residuos de simetrización significativamente altos ($\geq 5\%$), efecto que podría deberse a la inevitable superposición de la fase cubica. Por lo que se concluyó que la determinación inequívoca del grupo espacial y las posiciones atómicas para la fase Au_{hex}

por métodos experimentales, requiere indispensablemente de una muestra pura y estable en fase hexagonal.

A pesar de las limitaciones en el análisis cristalino de la fase Au_{hex}, se encontraron ORs autosconsistentes entre el Au_{fcc} y el Au_{hex}. Como se expresan a continuación:

$$\begin{aligned} &(111)_{\text{fcc}} // (0001)_{\text{hex}} \\ &[\bar{1}\bar{2}1]_{\text{fcc}} // [10\bar{1}0]_{\text{hex}} \end{aligned}$$

Estas ORs, se comprobaron mediante la simulación cinemática de patrones de difracción de electrones. Empleando el grupo espacial P6 y las posiciones de Wyckoff (1a). En estas simulaciones se identificó la intersección de FOLZ y SOLZ pertenecientes a la fase hexagonal. La intersección de HOLZ es un efecto esperado cuando se analizan cristales muy delgados (en el orden de magnitud de la fase de interés ≈3 nm).

Todos los experimentos de inclinación en BF, se relacionaron mediante proyecciones estereográficas y mediante un mapa de Kikuchi. Lo cual facilitó la comprensión de los experimentos de inclinación, tanto en espacio real, como en espacio recíproco, simultáneamente.

Se redactó un modelo de crecimiento cristalino, el cual sugiere que las semillas estructuradas con apilamiento tipo ABAB, preceden a todas aquellas nanopartículas que exhiben morfología 2D tipo “plato”.

Este modelo establece una relación directa entre la estructura de los núcleos cristalinos (semillas) y la morfología final de la nanopartícula. Soportando favorablemente la idea de que el control fino en la síntesis de NPs, puede alcanzarse mediante el control de las semillas precursoras.

Referencias bibliográficas

- [1] B. S. Kademani, A. Sagar, G. Surwase, and K. Bhanumurthy, "Publication trends in materials science: A global perspective," *Scientometrics*, vol. 94, no. 3, pp. 1275–1295, 2013.
- [2] M. S. Bakshi, "How Surfactants Control Crystal Growth of Nanomaterials," *Cryst. Growth Des.*, vol. 16, no. 2, pp. 1104–1133, 2016.
- [3] L. Jiang *et al.*, "Synthesis of fivefold stellate polyhedral gold nanoparticles with {110}-facets via a seed-mediated growth method," *Small*, vol. 9, no. 5, pp. 705–710, 2013.
- [4] M. A. Wall *et al.*, "Surfactant-free shape control of gold nanoparticles enabled by unified theoretical framework of nanocrystal synthesis," vol. 29, no. 21, pp. 1–16, 2018.
- [5] B. R. Jany, N. Gauquelin, T. Willhammar, M. Nikiel, K. H. W. Van Den Bos, and A. Janas, "Controlled growth of hexagonal gold nanostructures during thermally induced self-assembling on Ge (001) surface," *Nat. Publ. Gr.*, no. August 2016, pp. 1–9, 2020.
- [6] S. Naveenraj, R. V. Mangalaraja, J. J. Wu, A. M. Asiri, and S. Anandan, "Gold Triangular Nanoprisms and Nanodecahedra: Synthesis and Interaction Studies with Luminol toward Biosensor Applications," *Langmuir*, vol. 32, no. 45, pp. 11854–11860, 2016.
- [7] Q. Zhang, N. Li, J. Goebel, Z. Lu, and Y. Yin, "A systematic study of the synthesis of silver nanoplates: Is citrate a 'magic' reagent?," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 46, pp. 18931–18939, 2011.
- [8] M. Liu and P. Guyot-Sionnest, "Mechanism of silver(I)-assisted growth of gold nanorods and bipyramids," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 47, pp. 22192–22200, 2005.
- [9] J. E. Millstone, W. Wei, M. R. Jones, H. Yoo, and C. A. Mirkin, "Iodide ions control seed-mediated growth of anisotropic gold Nanoparticles," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 8, pp. 2526–2529, 2008.
- [10] N. Almora-Barrios, G. Novell-Leruth, P. Whiting, L. M. Liz-Marzán, and N. López, "Theoretical description of the role of halides, silver, and surfactants on the structure of gold nanorods," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 2, pp. 871–875, 2014.
- [11] C. Lofton and W. Sigmund, "Mechanisms controlling crystal habits of gold and silver colloids," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 15, no. 7, pp. 1197–1208, 2005.
- [12] P. J. Straney, C. M. Andolina, and J. E. Millstone, "Seedless initiation as an efficient, sustainable route to anisotropic gold nanoparticles," *Langmuir*, vol. 29, no. 13, pp. 4396–4403, 2013.
- [13] L. Scarabelli *et al.*, "Monodisperse gold nanotriangles: Size control, large-scale self-assembly, and performance in surface-enhanced raman scattering," *ACS Nano*, vol. 8, no. 6, pp. 5833–5842, 2014.
- [14] M. Walsh, S. Barrow, and W. Tong, "Symmetry Breaking and Silver in Gold Nanorod Growth - supporting information," *ACS Nano*, pp. 1–9, 2015.
- [15] P. Zou, X., Hovmöller, S. & Oleynikov, *Electron Crystallography: Electron Microscopy and Electron Diffraction*. Oxford University Press, 2012.
- [16] P. H. Dederichs, "Dynamical Diffraction Theory," no. September, 1971.
- [17] P. N. Sudha, K. Sangeetha, K. Vijayalakshmi, and A. Barhoum, *Nanomaterials history, classification, unique properties, production and market*. Elsevier Inc., 2018.
- [18] O. V Salata, "Applications of nanoparticles in biology and medicine," *J. Nanobiotechnology*, vol. 6, no. 3, pp. 1–6, 2004.
- [19] J. Zhang, X. Li, X. Sun, and Y. Li, "Surface Enhanced Raman Scattering Effects of Silver Colloids with Different Shapes," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 25, pp. 12544–12548, 2005.
- [20] W. Lou, M. Chen, X. Wang, and W. Liu, "Size control of monodisperse copper sulfide faceted nanocrystals and triangular nanoplates," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 27, pp. 9658–9663,

- 2007.
- [21] C. Kuttner *et al.*, “Seeded Growth Synthesis of Gold Nanotriangles: Size Control, SAXS Analysis, and SERS Performance,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 13, pp. 11152–11163, 2018.
- [22] J. Tanori and M. P. Pileni, “Change in the shape of copper nanoparticles in ordered phases,” *Adv. Mater.*, vol. 7, pp. 862–864, 1995.
- [23] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, “Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, pp. 8706–8715, 1993.
- [24] A. Paul and T. Birol, “Applications of DFT + DMFT in Materials Science,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 49, pp. 31–52, 2019.
- [25] P. P. Ewald, “Fifty Years of X-ray Diffraction,” *IUCrJ*, 1962.
- [26] R. Desai, V. Mankad, S. K. Gupta, and P. K. Jha, “Size distribution of silver nanoparticles: UV-visible spectroscopic assessment,” *Nanosci. Nanotechnol. Lett.*, vol. 4, no. 1, pp. 30–34, 2012.
- [27] E. Tomaszewska *et al.*, “Detection limits of DLS and UV-Vis spectroscopy in characterization of polydisperse nanoparticles colloids,” *J. Nanomater.*, vol. 2013, 2013.
- [28] D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission electron microscopy*. 2009.
- [29] P. A. Midgley and A. S. Eggeman, “Precession electron diffraction - a topical review,” *IUCrJ*, vol. 2, pp. 126–136, 2015.
- [30] M. Tanaka and K. Tsuda, “Convergent-beam electron diffraction,” *J. Electron Microsc. (Tokyo)*, vol. 60, no. SUPPL. 1, pp. 245–267, 2011.
- [31] Y. Pathak and D. Thassu, *Drug Delivery Nanoparticles Formulation and Characterization*. CRC Press, 2016.
- [32] G. D. Barmparis, Z. Lodziana, N. Lopez, and I. N. Remediakis, “Nanoparticle shapes by using Wulff constructions and first-principles calculations,” *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 1, pp. 361–368, 2015.
- [33] M. J. Walsh, S. J. Barrow, W. Tong, A. M. Funston, and J. Etheridge, “Symmetry breaking and silver in gold nanorod growth,” *ACS Nano*, vol. 9, no. 1, pp. 715–724, 2015.
- [34] V. Germain, J. Li, D. Ingert, Z. L. Wang, and M. P. Pileni, “Stacking Faults in Formation of Silver Nanodisks,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 34, pp. 8717–8720, 2003.
- [35] L. A. Bendersky and F. W. Gayle, “Electron Diffraction Using Transmission Electron Microscopy,” *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, vol. 106, no. 6, pp. 997–1012, 2001.
- [36] P. Goodman, “Fifty years of electron diffraction,” *Acta Cryst.*, vol. 39, pp. 502–503, 1983.
- [37] T. Masami and T. Michiyoshi, *Convergent-Beam Electron Diffraction*, First edit. Tokyo, Japan: JEOL LTD, 1985.
- [38] J. P. Morniroli, *Large-angle Convergent-beam Electron Diffraction (LACBED): Applications to Crystal Defects*. CRC Press, 2004.
- [39] J. P. Morniroli, “CBED and LACBED characterization of crystal defects,” *J. Microsc.*, vol. 223, no. 3, pp. 240–245, 2006.
- [40] J. P. Morniroli, “CBED and LACBED analysis of stacking faults and antiphase boundaries,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 81, no. 2–3, pp. 209–213, 2003.
- [41] M. Saunders, P. Midgley, R. Vincent, and J. Steeds, “Recent Advances in Quantitative Convergent Beam Electron Diffraction,” *J Electron Microsc.*, vol. 45, no. 1, pp. 11–18, 1996.
- [42] R. Vincent. P.A. Midgley, “Double conical beam-rocking system for measurement of integrated electron diffraction intensities,” *Ultramicroscopy*, vol. Volume 53, no. Issue 3, pp. 271–282, 1994.
- [43] U. Kolb, T. Gorelik, and E. Mugnaioli, “Automated diffraction tomography combined with electron precession: a new tool for ab initio nanostructure analysis,” *MRS Proc.*, vol. 1184, 2010.

- [44] J. Simancas *et al.*, “Ultrafast Electron Diffraction Tomography for Structure Determination of the New Zeolite ITQ-58,” *J. Am. Chem. Soc.*, pp. 1–4, 2016.
- [45] J. Reyes-Gasga, “Brief history of electron microscopy in Mexico and the world”, *Mundo Nano*, vol. 13, no. 25, pp. 79–100, 2020.
- [46] W. S. Khan and R. Asmatulu, *Nanotechnology Emerging Trends, Markets, and Concerns*, 2013.
- [47] M. Coccia, U. Finardi, and D. Margon, “Current trends in nanotechnology research across worldwide geo-economic players,” *J. Technol. Transf.*, vol. 37, no. 5, pp. 777–787, 2012.
- [48] M. F. Hochella, “Nanoscience and technology: The next revolution in the Earth sciences,” *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 203, no. 2, pp. 593–605, 2002.
- [49] S. Eustis and M. a el-Sayed, “Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes.,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 35, no. 3, pp. 209–217, 2006.
- [50] M. T. Jeena *et al.*, “Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices,” *Nat. Mater.*, vol. 4, pp. 366–377, 2005.
- [51] V. Polshettiwar and R. S. Varma, “Green chemistry by nano-catalysis,” *Green Chem.*, vol. 12, no. 5, pp. 743–75, 2010.
- [52] M. D. Sonntag, J. M. Klingsporn, A. B. Zrimsek, B. Sharma, L. K. Ruvuna, and R. P. Van Duyne, “Molecular plasmonics for nanoscale spectroscopy,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 4, pp. 1230–1247, 2014.
- [53] R. S. Geonmonond, A. G. M. Da Silva, and P. H. C. Camargo, “Controlled synthesis of noble metal nanomaterials: Motivation, principles, and opportunities in nanocatalysis,” *An. Acad. Bras. Cienc.*, vol. 90, no. 1, pp. 719–744, 2018.
- [54] B. Nik and a El Sayed, “Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed - Mediated Growth Method,” *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 16, pp. 1957–1962, 2003.
- [55] X. Huang *et al.*, “Synthesis of hexagonal close-packed gold nanostructures,” *Nat. Commun.*, vol. 2, pp. 292–296, 2011.
- [56] J. E. Davey and R. H. Deiter, “Structure in textured gold films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 36, no. 1, pp. 284–289, 1965.
- [57] A. Phys *et al.*, “Plasmons and inter-band transitions of hexagonal close packed gold nanoparticles Plasmons and inter-band transitions of hexagonal close packed gold nanoparticles,” vol. 051107, no. July, 2019.
- [58] Z. Fan *et al.*, “Stabilization of 4H hexagonal phase in gold nanoribbons,” pp. 1–8, 2015.
- [59] C. Wang, H. Wang, T. Huang, X. Xue, F. Qiu, and Q. Jiang, “Generalized-stacking-fault energy and twin-boundary energy of hexagonal close-packed Au: A first- principles calculation,” *Nat. Publ. Gr.*, no. 5988, pp. 1–11, 2015.
- [60] Y. Sun and C. An, “Shaped gold and silver nanoparticles,” *Front. Mater. Sci.*, vol. 5, no. 1, pp. 1–24, 2011.
- [61] L. Vigderman, B. P. Khanal, and E. R. Zubarev, “Functional gold nanorods: Synthesis, self-assembly, and sensing applications,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 36, pp. 4811–4841, 2012.
- [62] L. Scarabelli, A. Sánchez-Iglesias, J. Pérez-Juste, and L. M. Liz-Marzán, “A ‘Tips and Tricks’ Practical Guide to the Synthesis of Gold Nanorods,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 21, pp. 4270–4279, 2015.
- [63] E. Carbó-Argibay *et al.*, “The Crystalline Structure of Gold Nanorods Revisited: Evidence for Higher-Index Lateral Facets,” *Angew. Chemie*, vol. 122, no. 49, pp. 9587–9590, 2010.
- [64] S. R. Jackson, J. R. McBride, S. J. Rosenthal, and D. W. Wright, “Where’s the silver? imaging trace silver coverage on the surface of gold nanorods,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 14, pp. 5261–5263, 2014.
- [65] Z. L. Wang, M. B. Mohamed, S. Link, and M. A. El-Sayed, “Crystallographic facets and

- shapes of gold nanorods of different aspect ratios,” *Surf. Sci.*, vol. 440, no. 1–2, 1999.
- [66] S. R. Jackson, J. R. McBride, S. J. Rosenthal, and D. W. Wright, “Where’s the silver? imaging trace silver coverage on the surface of gold nanorods,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 14, pp. 5261–5263, 2014.
- [67] H. Hofmeister, “Fivefold twinned nanoparticles,” *Encycl. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 3, pp. 431–452, 2004.
- [68] A. Sánchez-Iglesias, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, B. Rodríguez-González, F. J. García De Abajo, and L. M. Liz-Marzán, “Synthesis and optical properties of gold nanodecahedra with size control,” *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 19, pp. 2529–2534, 2006.
- [69] H. Hofmeister, “Shape variations and anisotropic growth of multiply twinned nanoparticles,” *Zeitschrift für Krist.*, vol. 224, no. 11, pp. 528–538, 2009.
- [70] A. Mayoral, H. Barron, R. Estrada-Salas, A. Vazquez-Duran, and M. José-Yacamán, “Nanoparticle stability from the nano to the meso interval,” *Nanoscale*, vol. 2, no. 3, pp. 335–342, 2010.
- [71] J. Wang *et al.*, “Topochemical oxidation preparation of regular hexagonal manganese oxide nanoplates with birnessite-type layered structure,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 14, no. 11, pp. 5626–5633, 2014.
- [72] X. Cui, F. Qin, Q. Ruan, X. Zhuo, and J. Wang, “Circular Gold Nanodisks with Synthetically Tunable Diameters and Thicknesses,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 28, no. 11, pp. 1–13, 2018.
- [73] J. E. Millstone, S. Park, K. L. Shuford, L. Qin, G. C. Schatz, and C. A. Mirkin, “Observation of a quadrupole plasmon mode for a colloidal solution of gold nanoprisms,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 15, pp. 5312–5313, 2005.
- [74] J. E. Millstone, S. J. Hurst, G. S. Métraux, J. I. Cutler, and C. A. Mirkin, “Colloidal gold and silver triangular nanoprisms,” *Small*, vol. 5, no. 6, pp. 646–664, 2009.
- [75] S. A. Morin, A. Forticaux, M. J. Bierman, and S. Jin, “Screw Dislocation-Driven Growth of Two-Dimensional Nanoplates,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 10, pp. 4449–4455, 2011.
- [76] X. Y. Zhang *et al.*, “Self-assembly of large-scale and ultrathin silver nanoplate films with tunable plasmon resonance properties,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 11, pp. 9082–9092, 2011.
- [77] Y. Xiong, J. M. McLellan, J. Chen, Y. Yin, Z. Y. Li, and Y. Xia, “Kinetically controlled synthesis of triangular and hexagonal nanoplates of palladium and their SPR/SERS properties,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 48, pp. 17118–17127, 2005.
- [78] I. Pastoriza-Santos, A. Sánchez-Iglesias, B. Rodríguez-González, and L. M. Liz-Marzán, “Aerobic synthesis of Cu nanoplates with intense plasmon resonances,” *Small*, vol. 5, no. 4, pp. 440–443, 2009.
- [79] H. Guo, Y. Chen, H. Ping, L. Wang, and D.-L. Peng, “One-pot synthesis of hexagonal and triangular nickel–copper alloy nanoplates and their magnetic and catalytic properties,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 17, p. 8336, 2012.
- [80] X. He *et al.*, “PVP-Assisted Solvothermal Synthesis of High-Yielded Bi₂Te₃ Hexagonal Nanoplates: Application in Passively Q-Switched Fiber Laser,” *Nat. Publ. Gr.*, vol. 5, no. October, pp. 1–10, 2015.
- [81] J. Reyes-Gasga, A. Gómez-Rodríguez, X. Gao, and M. José-Yacamán, “On the interpretation of the forbidden spots observed in the electron diffraction patterns of flat Au triangular nanoparticles,” *Ultramicroscopy*, vol. 108, no. 9, pp. 929–936, 2008.
- [82] A. I. Kirkland *et al.*, “Structural Studies of Trigonal Lamellar Particles of Gold and Silver,” 1993.
- [83] H. Hofmeister, “From nanoparticles to nanorods and nanowires”. *Max Planck Institute of Microstructure Physics*, vol. 1, pp. 131–138, 2005.
- [84] N. R. Jana, L. Gearheart, and C. J. Murphy, “Wet chemical synthesis of high aspect ratio cylindrical gold nanorods,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, pp. 4065–4067, 2001.
- [85] L. Scarabelli, A. Sánchez-Iglesias, J. Pérez-Juste, and L. M. Liz-Marzán, “A ‘Tips and Tricks’

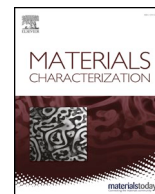
- Practical Guide to the Synthesis of Gold Nanorods,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 21, pp. 4270–4279, 2015.
- [86] D. K. Smith and B. A. Korgel, “The importance of the CTAB surfactant on the colloidal seed-mediated synthesis of gold nanorods,” *Langmuir*, vol. 24, no. 3, pp. 644–649, 2008.
- [87] A. Sa, N. Winckelmans, T. Altantzis, S. Bals, M. Grzelczak, and L. M. Liz-Marza, “High-Yield Seeded Growth of Monodisperse Pentatwinned Gold Nanoparticles through Thermally Induced Seed Twinning,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, pp. 107–110, 2017.
- [88] G. Gonzalez-Rubio *et al.*, “Disentangling the Effect of Seed Size and Crystal Habit on Gold Nanoparticle Seeded Growth,” *Chem. Commun.*, vol. 53, pp. 11360–11363, 2017.
- [89] The International Union of Crystallography, *International Tables for Crystallography Volume A: Space-Group Symmetry*, Fifth Edit. SPRINGER, 2005.
- [90] B. Wei, S. Ni, Y. Liu, and M. Song, “Scripta Materialia Three dimensional crystallographic orientation relationships for hexagonal close packed structure to face centered cubic structure transformation in pure titanium,” *Scr. Mater.*, vol. 169, pp. 46–51, 2019.
- [91] P. B. Barna, M. E. L. Hiti, and M. Reicha, “On the Orientation Relationships of Decorating Gold Particles on Alkali Halides,” vol. 55, pp. 55–65, 1989.
- [92] Christopher Su-Yan Own, “System Design and Verification of the Precession Electron Diffraction Technique,” Northwestern University, 2005.
- [93] A. M. M. Gemmi, G. Calestani, “Strategies in Electron Diffraction Data Collection,” *Adv. Imaging Electron Phys.*, vol. 123, pp. 311–325, 2002.
- [94] J. P. Morniroli, P. Stadelmann, G. Ji, and S. Nicolopoulos, “The symmetry of precession electron diffraction patterns,” *J. Microsc.*, vol. 237, no. 3, pp. 511–515, 2010.
- [95] B. Nikoobakht and M. A. El-Sayed, “Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method,” *Chem. Mater.*, vol. 15, pp. 1957–1962, 2003.
- [96] C. Kan *et al.*, “Synthesis of high-yield gold nanoplates: Fast growth assistant with binary surfactants,” *J. Nanomater.*, vol. 2010, pp. 1–9, 2010.
- [97] T. Teranishi, M. Hosoe, T. Tanaka, and M. Miyake, “Size control of monodispersed Pt nanoparticles and their 2D organization by electrophoretic deposition,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 19, pp. 3818–3827, 1999.
- [98] P. M. Ajayan and L. D. Marks, “Phase Instabilities In Small Particles,” *Phase Transitions*, vol. 24–26, no. 1, pp. 229–258, 1990.
- [99] X. Huang *et al.*, “Synthesis of hexagonal close-packed gold nanostructures,” *Nat. Commun.*, vol. 2, p. 292, 2011.
- [100] K. M. Koczkur *et al.*, “Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis,” *R. Soc. Chem.*, pp. 1–22, 2015.
- [101] J. M. Zhang, F. Ma, and K. W. Xu, “Calculation of the surface energy of FCC metals with modified embedded-atom method,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 229, no. 1–4, pp. 34–42, 2004.
- [102] J. M. Zhang, D. D. Wang, and K. W. Xu, “Calculation of the surface energy of hcp metals by using the modified embedded atom method,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 4, pp. 2018–2024, 2006.
- [103] R. J. Mehta *et al.*, “A new class of doped nanobulk high-figure-of-merit thermoelectrics by scalable bottom-up assembly,” *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 3, pp. 233–240, 2012.

ANEXOS

ANEXO 1: Publicaciones

Artículo científico

Miriam Carolina Mendoza-Ramirez, Hector Gabriel Silva-Pereyra, Miguel Avalos-Borja "Hexagonal phase into Au plate-like particles: A precession electron diffraction study". *Materials Characterization*. **164**, 2020.



Hexagonal phase into Au plate-like particles: A precession electron diffraction study



Miriam Carolina Mendoza-Ramirez, Hector Gabriel Silva-Pereyra, Miguel Avalos-Borja*

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, División de Materiales Avanzados, Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4 sección, 78216, San Luis Potosí, SLP, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Precession
Nanoplates
Hexagonal gold
Forbidden reflections

ABSTRACT

Crystalline defects can play a role in explaining speculative crystal growth mechanisms. Nevertheless, these structural features are commonly out of range for conventional diffraction characterizations. Particularly, defects in Au nanoplates (NPs) have attracted attention over the last 40 years due to the so called $1/3\{422\}$ “Forbidden Reflections” (FR). This work ends with the discussion of nanoplate defects by performing large angle tilting experiments in Transmission Electron Microscope (TEM) using several imaging techniques such as: bright/dark field (BF/DF) and the advanced Precession Electron Diffraction (PED) technique. Obtained results can relate FR with a hexagonal Au phase, presenting for the first time two hexagonal diffraction patterns on $[11\bar{2}3]$ and $[5\bar{1}4\bar{3}]$ zone axes. This hexagonal-fcc interface is located inside of plate particles and has a hexagonal phase with $a = 0.2870$ nm and $c = 0.7351$ nm lattice parameters.

1. Introduction

Procedures for synthesizing Triangular Nanoplates (TNP) have been widely studied and there are currently many methodologies available [1–8]. Even when all these techniques are remarkable, most of them must deal with certain dispersion degree in both, size and shape, preventing applications where fine control of size, shape, dispersion or organization is required.

To improve the synthesis procedures a role between the structure of the seed and the morphology of the particles has been suggested [9]. This role establishes that defects in seeds can restrict nanoparticles morphology directly [10]. Even when the high quality of experimental results support this idea, there is still a lack of structural evidence that makes it difficult to verify models, because the defects of interest are typically within the limits of conventional characterization techniques since they are too small for conventional X-ray characterizations and intensity in selected area diffraction patterns (SAED) is inconsistent with the crystal phase because dynamical diffraction effect [11]. Fortunately, advanced techniques such as PED could offer reliable structural information [12], overcoming the limitations of XRD and SAED by offering new perspectives for studying nanocrystals [13–16].

Nanoplates have been distinguished due to the $1/3\{422\}$ “Forbidden Reflections” (FR) [17]. This feature is present regardless: plate habit (which could be found in either, triangular, hexagonal or circular NP's) [3,18,19], or composition (they are present in Ag [17], Pd

[18], ZnO [20], Cu₂S [21], NiCu [22], or Bi₂Te₃ [23] particles). Also, it was observed that only those materials with cubic [24], hexagonal or trigonal lattices can form NPs successfully [25,26], suggesting an internal link between structure and morphology.

Nanoplate's samples are typically prepared by solution deposition on TEM grids. This method aligns particles near to $[111]$ zone axis, promoting TEM characterizations in this direction mainly. Despite this limitation $[110]$ and $[112]$ zone axes are actually known [27,28]. According to this available information and for explain $1/3\{422\}$ FR, several models have been proposed; these include: stacking faults (SFs) formation, cubic Au Higher Order Laue Zones (HOLZ) intersection or twin's presence [27–29].

However, discussion on TNP' structure has prevailed for > 40 years, mainly due to available SAED patterns offers dynamical and useless intensity which mostly shows the well-known Au phase, hindering the nanoplate structure.

Herein, the stacking fault model is adopted in order to explain some of the most remarkable findings regarding nanoplate structure. Briefly, this study aims to analyze Au triangular NPs as preferred samples for performing large tilting experiments in an attempt to obtain detailed morphological and structural understanding of stacking planes in TNP. It is hoped that these results can be useful, not only for understanding 2D morphology in Au, but also in all materials that adopt plate morphology.

* Corresponding author.

E-mail address: miguel.avalos@ipicyt.edu.mx (M. Avalos-Borja).

ANEXO 2: Publicaciones

Artículo científico

Miriam Carolina Mendoza-Ramirez, Miguel Avalos Borja. "Nanostructures and their characterization by transmission electron microscopy; science and art" *Mundo Nano*. **13**, 61-78. 2020

Nanoestructuras y su caracterización por medio de microscopía electrónica de transmisión; ciencia y arte[◇]

Nanostructures and their characterization by transmission electron microscopy; science and art

Miriam-Carolina Mendoza Ramírez,* Miguel Avalos Borja*,**

ABSTRACT: The description of nanometric systems is still being a challenging topic, for this reason the transmission electron microscopy (TEM) scope is exemplified in a didactic way using several nanosystems (Au nanoparticles and thin Si films). Throughout this work, conventional TEM techniques such as bright field (BF), dark field (DF), high angle annular dark field (HAADF), selected area electron diffraction (SAED) and electron energy loss spectroscopy (EELS) are shown, emphaticizing the differences with less conventional techniques such as convergent beam electron diffraction (CBED), large angle convergent beam electron diffraction (LACBED) and precession electron diffraction (PED). Also, some practical suggestions are given for describing contrast found on several TEM techniques, offering a striking, clear and didactic vision of the current scopes of TEM in Mexico.

KEYWORDS: transmission electron microscopy, electron diffraction, precession and convergent beam.

RESUMEN: En el presente trabajo se describen de forma didáctica los alcances de la microscopía electrónica de transmisión (TEM) para el estudio de nanosistemas. Las ilustraciones mostradas se adquirieron empleando muestras ilustrativas (nanopartículas de Au y películas de Si). A lo largo de este escrito se ejemplifica el uso de algunas técnicas TEM convencionales, como BF, DF, HAADF, SAED y EELS, así como también se ejemplifica el empleo de técnicas avanzadas de difracción, como CBED, LACBED y PED. También se brindan algunas sugerencias prácticas que permitirán describir y diferenciar de forma sencilla el contraste observado en algunas de las técnicas disponibles en el TEM. Todo con el objetivo de ofrecer una visión, llamativa, clara y didáctica de los alcances actuales de la microscopía electrónica en México.

PALABRAS CLAVE: microscopía electrónica de transmisión, difracción de electrones, precesión y haz convergente.

Recibido: 7 de febrero de 2020.

Aceptado: 4 de mayo de 2020.

[◇] Los autores agradecen al LINAN y a la UNaC, por facilitar el uso de sus instalaciones y equipos para ilustrar el presente trabajo, también a los técnicos académicos Héctor Gabriel Silva Pereyra e Israel Gradilla Martínez, así como a Óscar Edel Contreras López, por las facilidades brindadas en apoyo al presente trabajo.

* Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, División de Materiales Avanzados, San Luis Potosí, S.L.P., México.

** Autor de correspondencia: miguel.avalos@ipicyt.edu.mx

Introducción

Los materiales nanoestructurados han sido señalados como candidatos ideales para el desarrollo de aplicaciones novedosas en áreas diversas (Zhang *et al.*, 2005; Daniel *et al.*, 2004; Tomar *et al.*, 2013; Das *et al.*, 2011). Incluyendo catálisis (Zhou *et al.*, 2012), ciencia de materiales (Morin *et al.*, 2011) o medicina (Eustis y El-Sayed, 2006). De manera particular, las nanopartículas anisotrópicas han atraído gran atención debido a sus propiedades ópticas y a su inusual comportamiento físico y químico (Vigderman *et al.*, 2012; Major *et al.*, 2013). Estas nanopartículas se caracterizan por crecer con morfologías no definidas por el estado de equilibrio (bastones, platos, decaedros, etc.) (Barmparis *et al.* 2015) las cuales comúnmente se preparan usando métodos coloidales (Millstone *et al.*, 2008; Nikoobakht y El-Sayed, 2003; Yao *et al.*, 2017). El control y entendimiento de los sistemas nanométricos coloidales es fundamental para el desarrollo de aplicaciones, lo cual ha incentivado la creación de distintas técnicas capaces de acercarnos al “nanomundo”. Estas, en su conjunto, se conocen como “técnicas de caracterización”. A pesar de que la comprensión de cada una de estas técnicas requiere cierta profundidad, de manera muy general pueden dividirse en aquellas que nos permiten obtener: espectros, imágenes o patrones de difracción.

Las técnicas espectroscópicas, como UV-VIS NIR, RAMAN, EDS, entre otras, permiten caracterizar propiedades como la respuesta óptica y la composición química. Por otra parte, las técnicas que producen imágenes, como SEM, BF TEM o CL, son capaces de diferenciar morfología, composición e incluso propiedades como luminiscencia. Las limitaciones y requerimientos para cada una de estas técnicas están relacionadas generalmente con el tipo de radiación que se emplea como sonda ya que es posible hacer incidir: fotones, electrones o iones de distintos materiales y con distinta energía.

Finalmente, para el análisis de estructura de materiales, la técnica por excelencia es la difracción, este fenómeno es observado siempre que exista una fuente de radiación monocromática con longitud de onda comparable con la distancia interatómica de un cristal, actualmente ya se han desarrollado sistemas que usan rayos X, electrones o neutrones.

El presente trabajo se centra en una técnica imprescindible para el estudio del mundo nanométrico: la microscopía electrónica de transmisión (TEM). Esta versátil y poderosa técnica es capaz de adquirir: imágenes (en campo claro u oscuro, en barrido, con contraste de número atómico, con contraste de difracción tanto de amplitud como de fase), espectros (caracterizando composición química, espesor, estados de oxidación) o patrones de difracción (observando la estructura de un material simultáneamente, describiendo celdas unitarias, distancias interplanares, ausencias sistemáticas, grupo espacial, entre otros) mediante el uso de sus diversas variantes (Zou *et al.*, 2012).

Las muestras para TEM se fabrican típicamente con espesores menores a 100 nm, las cuales deben poseer cierta tolerancia al daño por radiación io-

nizante causado por electrones o en su defecto ser sometidas a preparación especial usando metales pesados y la técnica de corte por ultramicrotomo (esto último es especialmente válido para muestras biológicas).

A lo largo de este trabajo, se describen de forma didáctica: las técnicas típicas para el estudio de materiales nanométricos y la obtención de información química, morfológica y estructural para diversos sistemas nanométricos anisotrópicos; incluyendo platos, bastones y decaedros, y se introduce la aplicación de técnicas avanzadas de difracción, como haz convergente (CBED) (Morniroli, 2006) y haz convergente de amplio ángulo (LACBED) (Tanaka *et al.*, 1980; Morniroli, 2003.), también se presenta una técnica única en el país: la técnica de difracción de electrones en precesión (PED) (Avilov *et al.*, 2007). Para ilustrar las técnicas de difracción en TEM, se emplearon muestras didácticas de Si. Este trabajo brinda algunas recomendaciones prácticas que permitirán discernir fácilmente el significado del contraste en las micrografías TEM que observamos día con día.

Experimental

Síntesis de nanopartículas de Au

Para ilustrar el presente trabajo se sintetizaron nanopartículas de oro de tres morfologías distintas, nanorrodillos, nanoplatos, y nanodecaedros. Todas las partículas se sintetizaron usando procesos de nucleación heterogénea, mediados por semillas, usando surfactantes y medios distintos. Para sintetizar decaedros y barras, se empleó el método de preparación de semillas de Turquevich (Nikoobakht y El-Sayed, 2003; Sánchez-Iglesias *et al.*, 2006), mientras que para la preparación de platos se empleó un proceso de tipo Polyol (Kan *et al.*, 2010).

Preparación de muestras

Usando desbaste iónico

Para la fabricación de películas delgadas de Si se empleó la técnica de desbaste iónico, dicha técnica permite adelgazar una pieza de material sólido de dimensiones mesométricas hasta convertirlo en una lámina delgada de espesor nanométrico. Típicamente el cristal mesométrico es adelgazado hasta formar un agujero en el centro de la muestra, cuyos bordes acuñados tienen espesores nanométricos, siendo esta la única parte observable en TEM. Para la preparación de muestra TEM, se seleccionó un monocristal de Si de aproximadamente de 1 mm de espesor, el cristal se adhirió a una rejilla ranurada usando pegamento epóxico. Más adelante, la muestra fue sometida a un proceso sistemático de adelgazamiento usando: discos de SiC (hasta 100 μm de espesor aprox.), un desbastador tipo trípode Polisher 590W SPI (hasta 10 μm de espesor aprox.), y, finalmente, un erosionador iónico Precision Ion Polishing System de Gatan.

Usando nanofabricación

Puesto que la técnica de desbaste iónico presenta distintas limitaciones técnicas, existe una alternativa usando sistemas de nanofabricación acoplados a un microscopio de barrido, mediante este sistema es posible fabricar muestras especializadas que son conocidas como “lamelas”. Estas muestras son segmentos rectangulares con variaciones constantes de espesor, en cuyo borde se puede apreciar una cuña de unos pocos nanómetros de espesor.

El proceso de preparación de lamela para una muestra de Si, se ilustra en la figura 7. Para las ilustraciones mostradas en el presente artículo, se empleó un equipo de nanofabricación acoplado a un microscopio electrónico de barrido JEOL JIB-4500, usando cañones de Pt y Ga, así como el uso de un nano-manipulador Omniprobe.

Caracterizaciones usando microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Todas las caracterizaciones TEM fueron realizadas usando un microscopio FEI Tecnai-F30 TEM a 300 kV. Para analizar la morfología se adquirieron imágenes en campo claro (BF) y oscuro (DF). Para los experimentos de difracción se usaron cuatro técnicas distintas: difracción de área selecta (SAED), difracción en precesión de haz (PED), difracción con haz convergente (CBED) y difracción de haz convergente de amplio ángulo (LACBED). Se hizo uso de bayonetas de inclinación sencilla y de doble inclinación. Las micrografías se adquirieron usando una cámara digital Gatan™ Orius SC200. En las micrografías mostradas, el contraste, brillo y gamma, fueron modificados ligeramente para maximizar el contraste de visualización.

Espectroscopía EELS

La espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS), permite observar la interacción inelástica de los electrones al atravesar una muestra. El presente texto no profundiza en el fundamento y la realización práctica de esta técnica; sin embargo, la consulta del libro de R. F. Egerton se recomienda ampliamente para este propósito (Egerton, 1986).

De forma breve, para la obtención de un espectro EELS, el haz transmitido es recolectado por un prisma magnético, el cual deflecta los electrones en función de la pérdida de energía que estos mismos experimentan al atravesar la muestra. Esta poderosa técnica tiene distintas variantes y permite analizar (en distintas partes del espectro y en función de la monocromaticidad del haz) propiedades como: espesor, composición química, estados de oxidación y de valencia, por mencionar algunos.

En este trabajo, se muestra un ejemplo didáctico para el cálculo de espesor de una muestra plana de Au usando espectroscopía EELS y el *software* Digital Micrograph (DM) por medio de la metodología “Log-ratio”. Mediante esta metodología, es posible estimar el espesor relativo de una muestra

como función del camino libre inelástico medio (MFP), simplemente adquiriendo espectros EELS en la zona de bajas pérdidas (de 0 a 180 eV, aproximadamente) y precisando los siguientes parámetros: la energía del haz incidente (E_0), el semiángulo de convergencia (α), el semiángulo de recolección (β) así como el número atómico efectivo (Egerton, 1986).

Campo claro (BF)

Este es el modo de operación básico en TEM, se caracteriza porque los objetos de interés contrastan en escala de gris a negro, sobre un fondo claro. Para las imágenes adquiridas en BF se usó iluminación paralela convencional y apertura objetiva (para mejorar el contraste debido a cambios en masa-espesor o difracción).

Campo oscuro (DF)

Este es un modo de operación básico, que permite resaltar el contraste generado por la difracción de un haz difractado en particular. La aplicación de esta técnica se ejemplifica en la figura 3h. El procedimiento para obtener una imagen en campo oscuro consiste en alinear uno de los haces difractados con el eje óptico del microscopio, filtrando esta información mediante el uso de la apertura objetiva.

Adquisición de patrones de difracción de área selecta (SAED)

Esta es la técnica básica y más empleada en cuanto a difracción, aunque irónicamente es una de las menos útiles, puesto que la difracción SAED se ve fuertemente afectada por el comportamiento “dinámico” de los electrones. Motivo por el cual esta técnica no se recomienda para la determinación de modelos estructurales. Para obtener un patrón de difracción convencional SAED basta con seleccionar un área de interés por medio de la apertura de área selecta (SA) y ejercer cambios en las lentes intermedias del microscopio, dichos cambios provocan que en la pantalla fluorescente del microscopio se observe el plano focal posterior en lugar del plano imagen. Mediante un patrón de difracción SAED podemos observar algunas de las simetrías características de un cristal.

Técnicas de difracción con precesión de haz (PED)

La alineación para la obtención de patrones en precesión se muestra en la figura 6b. Esta técnica ofrece importantes ventajas en comparación con la adquisición convencional SAED. Para este tipo de adquisición se precisa el uso de bobinas deflectoras, las cuales se ubican en un plano superior e inferior a la muestra y tienen acción directa sobre el haz de electrones. Las bobinas deflectoras tienen la función de rotar el haz de electrones para formar un ángulo sólido en movimiento de precesión. El haz cónico y cíclico que incide y atraviesa la muestra es reintegrado en un punto por medio de un segundo grupo de bobinas deflectoras situadas en un plano inferior a la muestra.

Mediante esta técnica se pueden obtener patrones que lucen de manera similar a un patrón SAED (cuya indexación se basa en los mismos criterios) pero con la ventaja de que mediante este tipo de adquisición, se minimizan los efectos de doble difracción y de difracción dinámica. Además, mediante el uso de esta técnica, es posible analizar de forma integral la información difractada en los “relrods” del espacio recíproco, midiendo patrones con intensidad cuantificable. Siendo la técnica ideal para el estudio estructural detallado de cristales nanométricos (Midgley y Eggeman, 2015; Vincent y Midgley, 1994). Los patrones PED mostrados en el presente trabajo fueron adquiridos usando haz paralelo y una unidad de precesión SpinningStar P-20, con ángulos de precesión menores a 2 grados.

Técnicas de difracción con haz convergente (CBED y LACBED)

La técnica LACBED es la más desafiante de las técnicas de difracción, para su realización se requiere un amplio conocimiento cristalográfico y excelentes habilidades operativas (Morniroli, 2003 y 2006), debido a que la obtención de una imagen con contraste adecuado depende de distintas variables y de varios recursos indispensables, como: un portamuestras de doble inclinación, un microscopio con aperturas condensadoras grandes y una sonda pequeña (STEM Nanoprobe), además de que se requiere un área iluminada lo suficientemente grande. Por tales razones, se precisan muestras relativamente grandes y gruesas (muestras mayores a $5 \mu\text{m}^2$ y con espesores entre los 15 y 30 nm).

Considerando los retos inherentes a la técnica, se propuso ilustrar el presente artículo con muestras de Si monocristalino, mismas que fueron preparadas por desbaste iónico en rejilla de una ranura y muestras tipo “lamela” en media rejilla. Para estas muestras fue posible adquirir, patrones de Kossel y patrones LACBED BF en distintos ejes zonales. Empleando las siguientes condiciones operativas: Modo STEM nanoprobe, con una apertura C2 de 200 μm . Para separar los patrones de discos superpuestos (Kossel) se aplicó la metodología de Tanaka,¹⁶ la cual consiste en separar los discos realizando movimientos de la muestra de forma paralela al eje óptico del microscopio, para nuestro caso particular, se alcanzaron condiciones de foco a valores negativos del eje óptico alrededor de las 280 μm . De acuerdo con esta metodología, después de separar los discos, es posible filtrar la información obtenida, seleccionando un haz con la apertura de área selecta; si el usuario selecciona el haz transmitido se obtiene un patrón LACBED en campo claro (LACBED BF) en cambio si se selecciona un haz difractado se observa un patrón LACBED en campo oscuro.

Resultados

En esta sección se ilustran los resultados típicos obtenidos por las distintas técnicas disponibles en TEM Tecnai-F-30. En las figuras (1-5) se pueden observar los resultados obtenidos en cuanto a las síntesis de nanopartículas. Se lograron

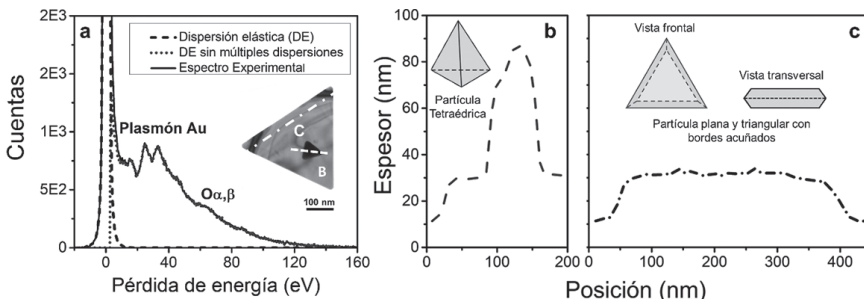
sintetizar exitosamente barras (figura 2), decaedros (figuras 4a-f) y partículas tipo plato con morfologías triangulares y hexagonales (figuras 1a y 4 a-b). Las muestras fueron analizadas mediante distintas técnicas en el TEM, las micrografías y espectros que se muestran en esta sección se seleccionaron para resaltar propiedades particulares de cada una de las técnicas de TEM empleadas.

Imagen y espectroscopía de pérdida de energía (EELS)

En la figura 1a, se observa el espectro EELS representativo para la partícula triangular insertada en la gráfica de la figura 1a, en el rango correspondiente a bajas pérdidas de energía. En esta micrografía se observan dos partículas con morfología triangular las cuales tienen una diferencia de contraste significativa. Ambas partículas fueron analizadas mediante espectroscopía EELS, los espectros de ambas partículas presentaban el plasmón característico de Au, similares al mostrado en la figura 1a, por lo cual se determinó que ambas poseen la misma composición. Dado que la composición es la misma para ambas partículas, la diferencia significativa de contraste puede ser atribuida únicamente a cambios en el espesor. Aunque este cambio no se observa de forma directa en la micrografía, es claro y evidente en los perfiles observados en la figura 1b-c. Estos perfiles fueron realizados usando espectroscopía EELS y la metodología “log-ratio” disponible en el *software* DM[®]. Las trazas (B y C) se indican en la micrografía de la figura 1a y estas corresponden a los perfiles mostrados en la figura 1 (b y c), respectivamente. En estas trazas puede observarse claramente el perfil de cada una de las partículas, relacionándose con el contraste observado. Mediante este perfil se logró inferir la morfología tridimensional de las partículas, mostrada esquemáticamente en los perfiles mostrados: para (b) una partícula tetraédrica y para (c) un plato plano con bordes acunados.

De esta manera, se puede complementar el uso de una técnica de análisis espectroscópico como EELS, con el uso de una técnica de imagen TEM BF

Figura 1. En esta figura se puede apreciar un análisis químico y de morfología realizado para las partículas mostradas en el espectro (a) usando espectroscopía EELS en la zona de bajas pérdidas. En el espectro (a) pueden apreciarse los tres picos característicos del plasmón de Au, así como la banda característica de la capa $O_{\alpha, \beta}$. Los perfiles de espesor mostrados en (b) y (c) permitieron establecer diferencias morfológicas entre las partículas.

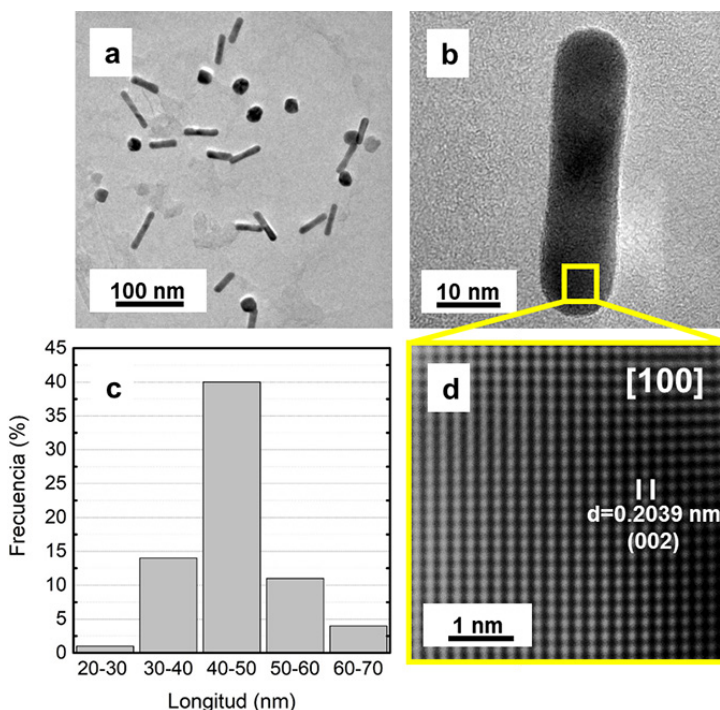


Fuente: Elaboración de los autores.

para el estudio de la morfología tridimensional de partículas que, analizadas a simple vista, lucen de forma similar.

En la figura 2, se observa otro ejemplo de caracterización típico para el estudio de nanopartículas en campo claro (BF). En la micrografía mostrada en (a) se observa la síntesis de nanobastones en una micrografía BF TEM a bajas magnificaciones. Este tipo de imagen es útil para realizar conteos estadísticos de partículas, tal y como se muestra en el histograma de frecuencias mostrado en la figura 2c. En el acercamiento mostrado en la micrografía (b) se puede observar un ejemplo de contraste por espesor, la barra mostrada, tiene contraste uniforme, dicha propiedad puede ser relacionada con su espesor que, en consecuencia, debe ser constante. Si el perfil del plato no tuviese estas características observaríamos “líneas de extinción”, las cuales son ejemplificadas en la figura 3e y 3f, para partículas decaedrales con perfil tipo acunado.

Figura 2. En (a) se observa la dispersión en tamaño y forma de la síntesis obtenida para la preparación de nanobastón. En (b) puede observarse la morfología típica de un nanobastón, el contraste uniforme en la micrografía es un indicativo de un espesor uniforme. En el histograma mostrado en (c) se muestra que la longitud típica de las barras es de 40-50 nm en el 40% de las partículas medidas; finalmente, se muestra un acercamiento a la partícula (d) en el cual es posible observar una imagen en alta resolución, los planos observados en esta imagen pueden relacionarse con los planos {002} de Au con distancia interplanar $d=0.2039$ nm.



Fuente: Elaboración de los autores.

Como se comentó en el párrafo anterior, la figura 3 ejemplifica resultados típicos obtenidos para partículas decaedrales, usando dos técnicas distintas: STEM (microscopía electrónica de transmisión en barrido) y TEM BF/DF.

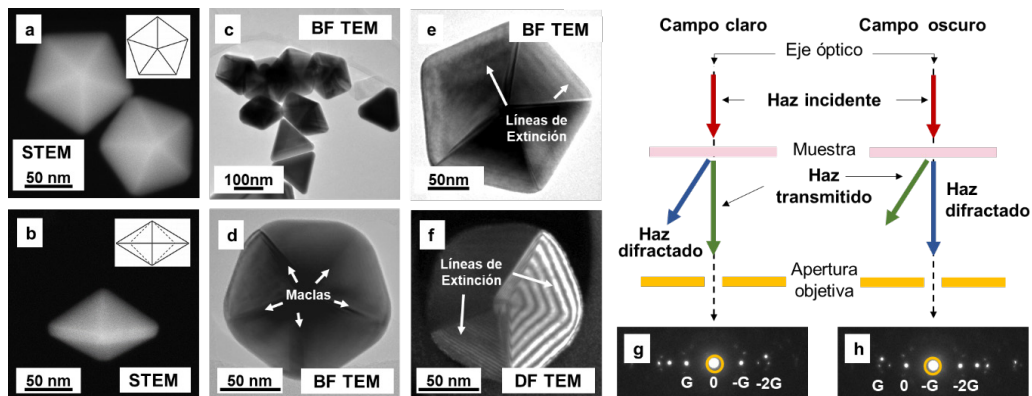
Las imágenes STEM-HAADF (figura 3 a y b) minimizan el contraste por espesor y difracción, maximizando el contraste por masa, siendo conocida también como técnica de contraste-Z, cuyo nombre hace referencia a la sensibilidad de la técnica ante el número atómico de los elementos analizados. Operacionalmente, esta técnica se caracteriza porque emplea haz convergente, además de sonda muy pequeña conocida como “nanoprobe”, la cual barre la muestra para formar una imagen que es detectada por un detector anular. El contraste de este tipo de imágenes se caracteriza por tener un fondo oscuro con muestras contrastadas en tonos de gris, cuya intensidad depende del número atómico. En la figura 3, se pueden apreciar las claras diferencias entre STEM HAADF (a, b) y TEM BF (c-d) para el mismo tipo de partícula. Aunque en el presente escrito únicamente se ilustra la técnica de STEM HAADF, STEM es utilizado ampliamente en otros modos de operación tanto en campo claro como aplicando adquisición tomográfica.

En las imágenes de la figura 3 a y b, puede apreciarse claramente la morfología de las partículas, tanto en vista frontal como en vista transversal, esta forma se muestra también esquemáticamente insertada en las micrografías (a y b). Como puede observarse, las partículas en vista transversal muestran un perfil acuñado, el cual no puede ser inferido directamente en la vista frontal de las imágenes STEM. No obstante, en BF (figura 3e) puede observarse claramente la presencia de “líneas de extinción”, estas se muestran paralelas al borde exterior de cada uno de los tetraedros que forman la partícula decaedral, tanto en campo claro como oscuro, este tipo de contraste es característico de muestras con espesor no uniforme, su observación y análisis resulta útil para describir la morfología tridimensional de una partícula, además, otro tipo de defectos, conocidos como maclas (figura 3d) se aprecian claramente en este tipo de imagen.

En la figura 3, se compara un par de imágenes en BF (d) y DF (f), respectivamente. Ambas técnicas se realizan usando iluminación paralela convencional, como se muestra en el diagrama de rayos de la figura 3, siendo la diferencia principal entre estas técnicas, la alineación de los haces transmitidos o difractados con respecto al eje óptico de microscopio. Pues, para campo claro, se alinea el haz transmitido con el eje óptico del microscopio y se filtran las demás reflexiones mediante el uso de una apertura objetiva, obteniendo imágenes de fondo blanco con contraste en negro.

Mientras que para campo oscuro se alinea el eje óptico del microscopio con alguno de los haces transmitidos, generando una imagen de fondo negro con contraste en blanco. Una imagen en campo oscuro convencional (figura 3f) puede diferenciarse de una imagen de STEM (que también es campo oscuro) (figura 3a-b), gracias al contraste de difracción el cual se encuentra di-

Figura 3. En esta figura se analiza la morfología típica de partículas decaedrales usando HAADF (a y b) las partículas mostradas en (a) exhiben el mismo contraste debido a que tienen la misma composición. El contraste mostrado en las imágenes en campo claro (BF) puede relacionarse con la morfología y estructura cristalina. En (e) se observan líneas de espesor características de perfiles acunados. En campo claro y en campo oscuro pueden observarse claramente la presencia de planos maclados. Los cuales se forman por cinco cristales tetraédricos maclados y presentan el perfil acunado que se muestra en la figura (b). En (c) se observa una imagen en campo claro en donde pueden observarse varias partículas decaedrales y triangulares. A la derecha se observan diagramas de rayos simplificados que ejemplifican la adquisición de imágenes en campo claro y campo oscuro convencional.



Fuente: Elaboración de los autores.

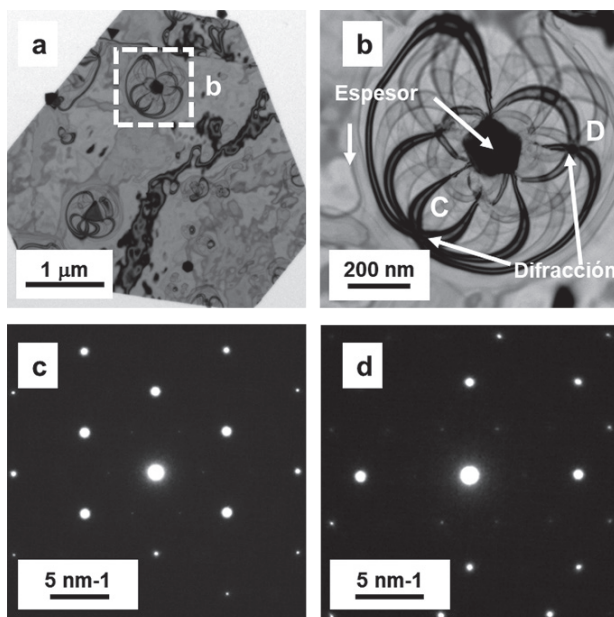
rectamente relacionado con los haces observados en patrón, lo que permite relacionar las imágenes DF con la estructura de un material.

La relación entre la simetría observada en un patrón de difracción y el contraste en BF puede ser apreciado también de forma clara en el ejemplo mostrado en la figura 4. En esta se muestra un plato de Au de espesor nanométrico (se puede saber que el plato es muy delgado debido a que luce “transparente” al haz de electrones) con morfología hexagonal, este plato delgado tiene una partícula decaedral (mucho más gruesa) que provoca que la partícula se doble, produciendo los contornos de doblado observados en la figura 4b, los contornos de doblado tienen su origen en la difracción de Bragg, debido a esta, la presencia de estos contornos, en ciertas condiciones de inclinación, mantienen una relación directa con los haces observados en difracción. En la práctica, este tipo de contraste puede ser diferenciado fácilmente pues aparece, desaparece o cambia si se reorienta la muestra.

Además de producir un contraste muy interesante, los contornos de doblado guardan relaciones simétricas que coinciden con los haces observados en difracción. Por ejemplo, en la figura 4b, se seleccionó el cruce de las seis bandas de doblado señalado con la letra (C) usando la apertura de “Área Selecta”, obteniendo el patrón de difracción (c) en el cual se observan seis haces difractados con un ángulo de 60 grados entre cada reflexión. De forma similar, al seleccionar el cruce generado por las bandas de doblado indicadas

con la letra (D) se observa el patrón de difracción (d) en donde se aprecian dos conjuntos de reflexiones principales, separadas a 90 grados. Después de este ejemplo, el lector podrá concluir fácilmente que los contornos de doblado no solo son una linda curiosidad, sino que también resultan muy útiles para orientar muestras en BF y obtener patrones alineados en ejes zonales.

Figura 4. En esta figura se observa un plato delgado y transparente al haz de electrones con espesor nanométrico. En (b) se muestra un acercamiento de la partícula decaedral b, esta se encuentra sobre el plato delgado y provoca que este se doble, produciendo “contornos de doblado”. Los patrones de difracción (c y d) fueron adquiridos en los puntos marcados como C y D, respectivamente en (b).



Fuente: Elaboración de los autores.

El contraste por contornos de doblado también puede ser relacionado por sus similitudes con las líneas de Bragg (dinámicas y cinemáticas) presentes en los patrones de difracción de amplio ángulo (LACBED), esta similitud puede ser apreciada en la figuras 7d y 8d, en donde se presentan algunos patrones de difracción adquiridos usando esta técnica.

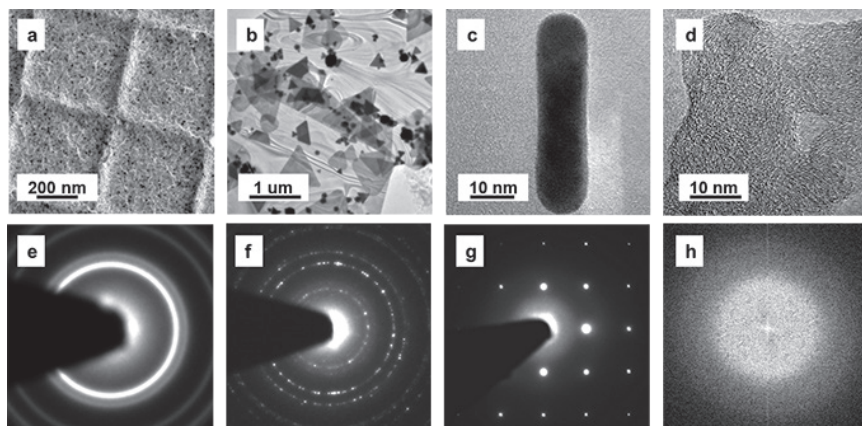
Difracción de electrones aplicada al estudio de muestras nanométricas

A continuación, se introducirán de forma breve las diferencias primordiales entre las principales técnicas de difracción empleados en TEM.

Análisis de patrones SAED (difracción de electrones de área selecta)

SAED es la técnica más difundida y una de las más usadas, al permitir obtener calibraciones o identificar el carácter cristalino o amorfo de una muestra. Algunos ejemplos de los patrones típicos que se pueden obtener usando SAED se muestran en la figura 5.

Figura 5. En esta figura se observan distintos tipos de muestras, así como el tipo de patrón de difracción característico que se podría obtener para cada una de estas. (a) Muestra policristalina de calibración y su correspondiente patrón de anillos (e). En (b) se observa la difracción de policristales “no infinitos” como un patrón de anillos discontinuos (f). Cuando se selecciona un solo cristal (c) se puede obtener difracción de monocristal (g). Cuando se observa un material amorfo no se observan puntos intensos, sino que se observa un continuo en espacio recíproco, (la figura (h) es una transformada de Fourier de la imagen (d), equivalente al patrón de difracción).



Fuente: Elaboración de los autores.

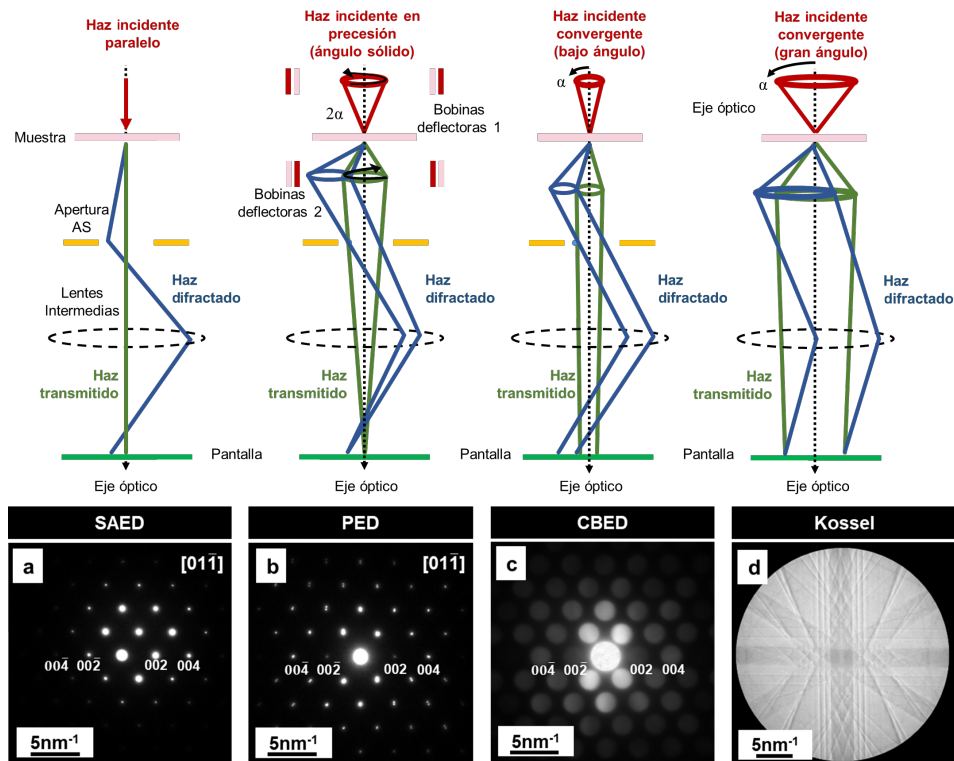
En la figura 5a, se observa una muestra policristalina cuyo patrón de difracción característico se presenta en la figura 5e, exhibiendo círculos concéntricos en donde cada círculo corresponde a una familia de planos de los cristales en cuestión. Cuando el número de cristales no es “infinito” como en el caso de la figura 5a, el patrón de difracción no muestra anillos continuos sino discontinuos (figuras 5b y 5f). Si nos es posible obtener difracción de monocristal, como en el caso de la figura 5c, entonces el patrón de difracción es de una sola “familia” de puntos, como se ve en la figura 5g. Y, por último, si la muestra es amorfa, entonces no hay ni puntos ni anillos, tal como se observa en la figura 5h.

Para la forma técnica en la obtención de un patrón SAED es preciso iluminar la muestra con un haz de electrones colimado de forma paralela al eje óptico del microscopio (figura 6a). El área a analizar se selecciona por medio de una apertura llamada de “área selecta”, la cual se localiza en un plano ópticamente equivalente al plano sobre la muestra, finalmente el patrón se visualiza en la pantalla fluorescente al realizar ajustes en las lentes intermedias.

A pesar de la belleza de los patrones adquiridos con SAED, su utilidad técnica ha quedado relegada al ser esta técnica muy sensible a efectos dinámicos de “doble difracción”, lo cual produce que haya puntos falsos (que no deberían existir) en el patrón de difracción (también llamados “reflexiones prohibidas”). Es por eso que se considera al SAED como una técnica no adecuada para ser relacionada con la estructura cristalina (a través del factor de estructura).

Para ejemplificar este caso, se obtuvo un patrón de difracción SAED en Si (figura 6a); como es sabido, este material tiene grupo espacial 227 con condiciones de reflexión $h00: h = 4n$. De acuerdo con estas características, la primera reflexión observable en el patrón mostrado en la figura 6a, debería ser la $\{004\}$, sin embargo, se observa que las “reflexiones prohibidas” por grupo espacial $\{002\}$ (que no deberían percibirse) están fuertemente excitadas, debido a efectos dinámicos. Además, puede advertirse que el patrón luce ligeramente desalineado.

Figura 6. En esta figura se ejemplifican (usando diagramas de rayos simplificados) las diferencias en el haz incidente que permiten la obtención de distintos patrones de difracción. (a) Patrón SAED; (b) Patrón PED; (c) CBED, y, (d) Patrones de Kossel.



Fuente: Elaboración de los autores.

Ventajas del uso de PED (difracción de electrones en precesión)

En esta técnica se hace incidir un haz de electrones con cierta inclinación (menor a 5 grados) y de manera cíclica (precesión). Esto se logra modificando las tarjetas electrónicas que controlan la iluminación, a través de dispositivos externos, para nuestro caso se empleó una unidad SpinnigStar P-20. Con este procedimiento se logran minimizar los efectos de difracción dinámica observados en el método SAED. La diferencia principal entre un patrón PED y uno SAED, es que los primeros tienen intensidades adecuadas para ser utilizados en la determinación de estructuras, siendo comparable a la intensidad medida en la difracción de rayos X convencional. Otra ventaja adicional es que los patrones “lucen” perfectamente alineados, aunque la orientación no sea tan precisa, este detalle puede observarse comparando los patrones a y b de la figura 6, los cuales fueron adquiridos en las mismas condiciones de orientación. También se observa que en el patrón de difracción PED de la figura 6b se disminuye la intensidad de los puntos “prohibidos”, cumpliendo con las condiciones de reflexión esperadas para este tipo de cristal.

El uso de técnicas CBED (difracción de electrones con haz convergente)

En este caso la iluminación del haz de electrones no es paralela (como en el caso de SAED), sino que es convergente (como se ilustra en la figura 6c). Debido a la convergencia del haz, los “puntos” de difracción no se ven pequeños como en el caso de SAED, sino que lucen como discos. El diámetro de los discos cambia de forma proporcional al ángulo de convergencia de haz. Las técnicas de haz convergente se dividen en técnicas de bajo ángulo, en donde los discos no se superponen y de amplio ángulo, en donde los discos difractados crecen tanto que se superponen con el haz transmitido.

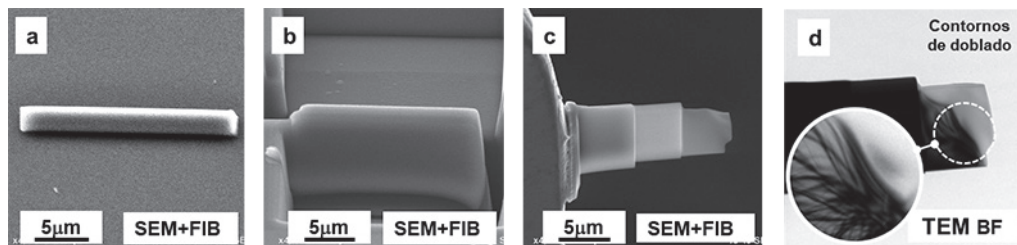
Usando iluminación convergente también es posible disminuir los efectos dinámicos de la difracción de electrones (similar al modo PED), por lo que las reflexiones prohibidas reducen su intensidad. Los cambios en intensidad entre reflexiones hacen de la técnica CBED una herramienta mucho más útil en comparación a la técnica SAED convencional. Sin embargo, la principal limitación de las técnicas de haz convergente es que se precisan muestras lo suficientemente grandes y gruesas.

Preparación de muestras por FIB (haz de iones enfocados)

La preparación de lamelas empleadas para las diversas técnicas con haz convergente se ilustra a continuación. La figura 7 (a-d) muestra el proceso de preparación de muestras delgadas (lamelas) preparadas utilizando iones, en un microscopio especial llamado microscopio de iones enfocados o FIB (por sus siglas en inglés). La figura 7a muestra la superficie de silicio con una protección de platino de manera horizontal. En la parte superior y posterior de la protección se hacen “trincheras” utilizando iones de Ga (figura 7b), finalmente, dicha lamela se corta de la placa de silicio utilizando el mismo cañón de iones. Dicha lamela se monta en una rejilla especial utilizando un nano

manipulador (figura 7c) y se pule y adelgaza con el cañón de iones de Ga, hasta hacerla transparente a los electrones, como puede verse en la imagen de TEM de la figura 7d.

Figura 7. En esta figura se ejemplifica el proceso de preparación de lamelas. Las micrografías (a-c) fueron obtenidas en SEM; (a) muestra el sustrato de Si con Pt; (b) muestra el corte de la lamela, y, (c) La lamela terminada después del desbaste iónico. El borde de la lamela es tan delgado que se dobla. Este detalle se ve claramente en transmisión, pues esta técnica es sensible al contraste de difracción el cual claramente se aprecia en (d) como contornos de doblado.



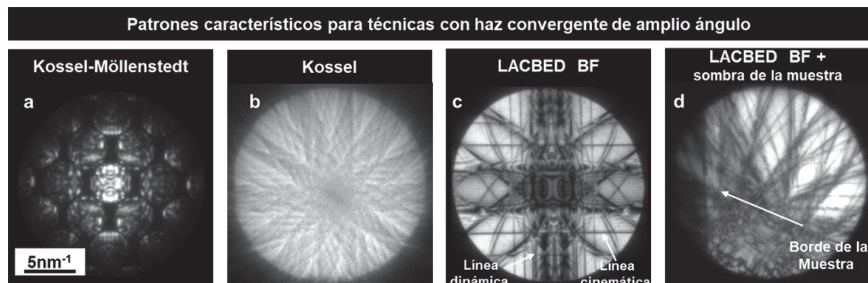
Fuente: Elaboración de los autores.

Difracción LACBED (difracción de electrones con haz convergente de amplio ángulo)

Usando las técnicas de haz convergente es posible ver información cristalina en cada uno de los círculos observados en el patrón (siempre y cuando la muestra sea lo suficientemente gruesa). Los círculos de difracción observados contienen información referente a la estructura, este fenómeno es conocido como “contraste dinámico” y puede ser observado en el patrón mostrado en la figura 8a. Si un patrón en haz convergente muestra círculos que no se superponen se le conoce como patrón de Kossel-Möllenstedt (figura 8a); no obstante, si el ángulo de convergencia de haz aumenta, los círculos comenzarán a superponerse, si un patrón llega al punto tal en el que todos los círculos se superponen completamente, se conocerá como patrones de Kossel (figuras 6d y 8b). En este tipo de patrones se presenta toda la información difractada en un solo disco; aun así, de esta manera es imposible su análisis. Para obtener información útil es preciso, seleccionar únicamente un disco de interés mediante el uso de aperturas, si se selecciona el haz transmitido se obtiene un patrón LACBED BF (en campo claro) como se muestra en las figuras 8a y 8d, por el contrario, si se selecciona alguno de los haces transmitidos se obtiene, un patrón LACBED DF (en campo oscuro).

Debido a que el método de obtención de patrones de amplio ángulo de convergencia (LACBED) es complejo no se discute a profundidad. Sin embargo, sí se resaltan algunas de las maravillas de esta técnica. En la figura 8c, se muestra el haz transmitido filtrado para el patrón de Kossel observado en la figura 6d, en este patrón se observa intenso contraste de “líneas de Bragg”, las cuales pueden originarse por eventos de difracción dinámica y cinemá-

Figura 8. En los patrones de difracción (a-d) se muestran varios patrones de difracción con haz convergente. (a) patrón de discos separados (K-M); (b) patrón de discos completamente sobrepuestos o patrón de Kossel; (c) patrón LACBED en campo claro; (d) patrón LACBED, en este último patrón puede observarse de forma simultánea el patrón de difracción y la “sombra de muestra” (lamela mostrada en figura 7d).



Fuente: Elaboración de los autores.

tica. Estas líneas son particularmente útiles para la caracterización de defectos cristalinos, además, LACBED es la única técnica de difracción que puede mostrar (en ciertas condiciones de foco) la muestra y el patrón de difracción simultáneamente, como se observa en la figura 8d, dicho patrón fue adquirido de la lámina mostrada en la figura 7d, el borde de la lamela puede observarse de manera simultánea al patrón LACBED en BF.

Tal y como se ilustró a lo largo de este artículo, el microscopio electrónico de transmisión (TEM), provee de un variado grupo de “herramientas” para el estudio de la materia a nivel nanométrico. Con estas herramientas podemos estudiar la morfología de los materiales en 3D (aunque la información de la tercera dimensión la conozcamos de manera indirecta), la química de los materiales (a nivel cualitativo y también cuantitativo), así como la información cristalográfica en cuanto al arreglo de los átomos dentro de las muestras.

Conclusiones

Se mostró esquemáticamente y mediante el uso de micrografías didácticas la versatilidad del uso de la microscopía electrónica de transmisión para el estudio de nanopartículas y muestras con espesor nanométrico. Se resaltaron los alcances de esta técnica para el estudio de la composición química y la morfología. En la parte estructural se ejemplificaron las diferencias que pueden ser observadas en materiales, policristalinos, monocristalinos y amorfos por difracción de electrones, además de que se mostró como puede identificarse la presencia de ausencias sistemáticas por medio de distintas técnicas de difracción.

Se mostraron esquemáticamente las principales diferencias en la implementación de las técnicas de difracción, SAED, PED, CBED Y LACBED, además, se presentaron ejemplos del contraste característico esperado para cada una de estas técnicas

Referencias

- Avilov, A. *et al.* (2007). Precession technique and electron diffractometry as new tools for crystal structure analysis and chemical bonding determination. *Ultramicroscopy*, 107: 431-444. <https://doi.org/10.1016/j.ultramicroscopy.2006.09.006>
- Barmparis, G. D., *et al.* (2015). I. N. Nanoparticle shapes by using Wulff constructions and first-principles calculations. *Beilstein J. Nanotechnol.* 6: 361-368.
- Daniel, M.-C. *et al.* (2004). Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chem. Rev.* 104: 293-346. <https://doi.org/10.1021/cr030698>
- Das, M., *et al.* (2011). Review on gold nanoparticles and their applications. *Toxicol. Environ. Health Sci.* 3: 193-205. <https://doi.org/10.1007/s13530-011-0109-y>
- Egerton, R.F. (1986). *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*. Springer Science+Business Media.
- Eustis, S. y El-Sayed, M. (2006). Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chem. Soc. Rev.* 35: 209-217. <https://doi.org/10.1039/B514191E>
- Kan, C. *et al.* (2010). Synthesis of high-yield gold nanoplates: Fast growth assistant with binary surfactants. *J. Nanomater.* 2010: 1-9. <https://doi.org/10.1155/2010/969030>
- Major, T. A. *et al.* (2013). Optical and dynamical properties of chemically synthesized gold nanoplates. *J. Phys. Chem. C* 117: 1447-1452. <https://doi.org/10.1021/jp311470t>
- Midgley, P. A. y Eggeman, A. S. (2015). Precession electron diffraction – a topical review. *IUCrJ*, 2: 126-136. <https://doi.org/10.1107/S2052252514022283>
- Millstone, J. E., *et al.* (2008). A. Iodide ions control seed-mediated growth of anisotropic gold nanoparticles. *Nano Lett.*, 8: 2526-2529. <https://doi.org/10.1021/nl8016253>
- Morin, S. A. *et al.* (2011). Screw dislocation-driven growth of two-dimensional nanoplates. *Nano Lett.* 11: 4449-4455. <https://doi.org/10.1021/nl202689m>
- Morniroli, J. P. (2003). CBED and LACBED analysis of stacking faults and antiphase boundaries. *Mater. Chem. Phys.*, 81: 209-213.
- Morniroli, J. P. (2006). CBED and LACBED characterization of crystal defects. *J. Microsc.* 223: 240-245. [10.1016/S0254-0584\(02\)00564-3](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00564-3). <https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2006.01630.x>
- Nikoobakht, B. y El-Sayed, M. A. (2003). Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method. *Chem. Mater.*, 15: 1957-1962. <https://doi.org/10.1021/cm020732l>
- R. Vincent. P. A. Midgley. (1994). Double conical beam-rocking system for measurement of integrated electron diffraction intensities. *Ultramicroscopy*, 53: 271-282. [https://doi.org/10.1016/0304-3991\(94\)90039-6](https://doi.org/10.1016/0304-3991(94)90039-6)
- Sánchez-Iglesias, A. (2006). *et al.* Synthesis and optical properties of gold nanodeca-

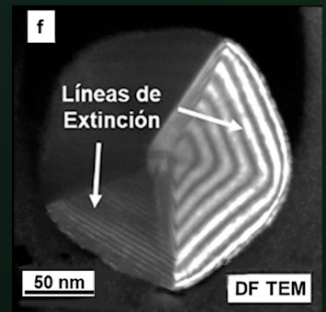
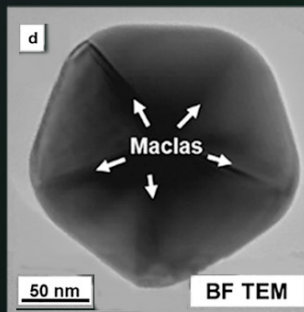
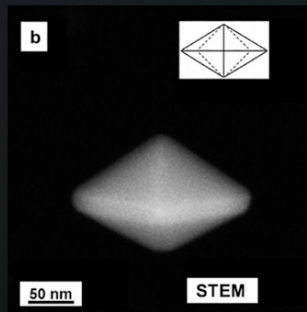
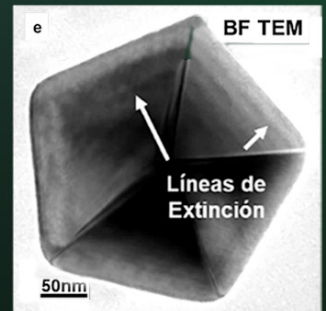
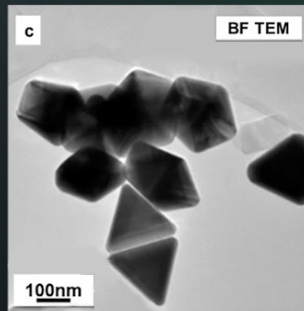
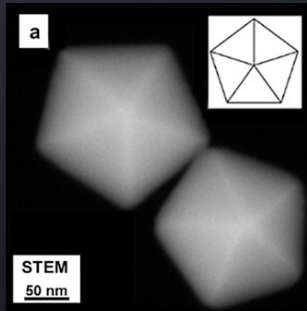
- hedra with size control. *Adv. Mater.*, 18: 2529-2534. <https://doi.org/10.1002/adma.200600475>
- Tanaka, M., *et al.* (1980). LACBED. *J. Electron Microsc.*, 29: 408-412.
- Tomar, A. *et al.* (2013). Short review on application of gold nanoparticles. *Glob. J. Pharmacol.* 7, 34–38. <https://doi.org/10.5829/idosi.gjp.2013.7.1.66173>
- Vigderman, L. *et al.* (2012). Functional gold nanorods: Synthesis, self-assembly, and sensing applications. *Adv. Mater.*, 24: 4811-4841. <https://doi.org/10.1002/adma.201201690>
- Yao, Q. *et al.* (2017). Understanding seed-mediated growth of gold nanoclusters at molecular level. *Nat. Commun.*, 8: 1-10. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00970-1>
- Zhang, J., *et al.* (2005). Surface enhanced Raman scattering effects of silver colloids with different shapes. *J. Phys. Chem. B*, 109: 12544-12548. <https://doi.org/10.1021/jp050471d>
- Zhou, S., *et al.* (2012). Highly active NiCo alloy hexagonal nanoplates with crystal plane selective dehydrogenation and visible-light photocatalysis. *J. Mater. Chem.*, 22: 16858-16864. <https://doi.org/10.1039/C2JM32397D>
- Zou, X., Hovmöller, S. y Oleynikov, P. (2012). *Electron crystallography: electron microscopy and electron diffraction*. Oxford: Oxford University Press.

ANEXO 3: Publicaciones

Portada de revista

Miriam Carolina Mendoza Ramírez, Miguel Avalos Borja. Portada en “La dimensión nano en la microscopia electrónica” *Mundo Nano*. **13**, 2020.

La dimensión nano en la **microscopía electrónica**



○ Cultivos 3D como una alternativa para las evaluaciones nanotoxicológicas