



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

---

---

POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

**“Estudio de los mecanismos de deformación de nanopartículas de oro embebidas en sílice, producida por irradiación con iones”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTOR EN CIENCIAS (FÍSICA)**

PRESENTA:

**Héctor Gabriel Silva Pereyra**

DIRECTOR DE TESIS: **Dra. Alicia María Oliver y Gutiérrez**

MIEMBRO DE COMITÉ TUTORAL: **Dr. Jesús Arenas Alatorre**

MIEMBRO DE COMITÉ TUTORAL: **Dr. Miguel Ávalos Borja**



posgrado en ciencias físicas  
u n a m

MÉXICO, D.F.

2011



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



A Ale, por conseguir que regrese a mi orientación científica.

A mis padres y hermanos por sembrarla.



## Agradecimientos

La conclusión de este trabajo se debe en gran medida a un esfuerzo colectivo de un equipo de investigación enfocado en el tema que esta tesis abarca, y que es liderado por la Dra. Alicia Oliver y Gutiérrez, quien siempre mantuvo confianza en que podría sacar adelante el trabajo encomendado, a quién también agradezco su paciencia y apoyo. Dentro de este grupo de trabajo con sigilo pero indispensables en la elaboración de los nanocompuestos se encuentran el Dr. Luis Rodríguez Fernández, y los técnicos Karim Uriel López Guzmán y Francisco Javier Jaimes, cuya magia en el uso del Acelerador Peletrón hace posible que podamos contar con ese tipo de muestras. A este grupo pertenece también Alejandro Crespo Sosa, cuyos comentarios permitieron enriquecer el desarrollo de esta tesis.

Un especial reconocimiento al Dr. Jesús Arenas Alatorre que siempre proporcionó una ayuda franca y abierta, que junto con la perspicacia de Luis Rendón Vázquez y la amabilidad de Roberto Hernández Reyes y del Dr. Carlos Ángeles Chávez, me permitieron comenzar a comprender el complejo universo de la Microscopía Electrónica de Transmisión.

Le agradezco también al Dr. Jorge Alejandro Reyes Esqueda y al Dr. Vladimir Rodríguez Iglesias por su colaboración en la parte de la medición de los espectros de extinción óptica y por su ayuda personal.

Un agradecimiento especial se merece el Dr. Eduardo Rangel Cortes, por su valiosa ayuda en la simulación numérica de DFT y a Jessica Huelgas Moreno por su inapreciable auxilio en la monumental tarea del procesamiento de las mediciones de TEM.

Agradezco a los técnicos Juan Gabriel Morales Morales y Diego Quiterio Vargas por su ayuda en la preparación de muestras.

También agradezco a mis sinodales, los doctores Enrique Sansores Cuevas, Juan Carlos Cheang Wong, Guillermo Santana Rodríguez, Jesús Arenas Alatorre, Jorge Alejandro Reyes Esqueda, Beatriz Elizabeth Fuentes Madariaga y Alicia Oliver y Gutiérrez por la revisión de este trabajo, sus comentarios y sugerencias.

Por último quiero agradecerle:

- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para la realización de mis estudios de posgrado.
- Al Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal (ICyT-DF) por el complemento de beca otorgado para la finalización de mis estudios de posgrado.
- Al Proyecto PICCT08-80 del ICyT-DF, al Proyecto DGAPA: IN103609-3, al Proyecto CONACyT: 102937 y finalmente al Proyecto CONACyT: 123143 por el financiamiento otorgado a esta investigación.



## Resumen

En las últimas décadas se han hecho grandes esfuerzos para lograr sustituir a la electrónica por la fotónica. Para alcanzar ese objetivo, se han creado nuevos materiales conformados por nanoestructuras, que tienen las propiedades ópticas adecuadas. En este trabajo, estudio nanopartículas de oro embebidas en sílice, ya que las nanopartículas de metales nobles incrustadas en sílice tienen una respuesta óptica que sólo depende de las características de las nanopartículas metálicas que se encuentran protegidas dentro de la sílice, lo que podría permitir una aplicación directa. Así se hace necesario conocer bien, no sólo las características que pueden tener las nanopartículas de oro dentro de la sílice, sino también el modo en que las podríamos alterar. Hasta antes de este trabajo, sólo se conocía la respuesta óptica que tenían estos nanocompuestos (dieléctricos con nanopartículas metálicas), pero se ignoraban por completo las características de las nanopartículas contenidas, sin embargo del estudio óptico se conocía que por medio de irradiación con haces iónicos de silicio, se habían logrado alargar de manera unidireccional a las nanopartículas de oro que originalmente tenían formas esféricas. En este trabajo al utilizar Microscopía Electrónica de Transmisión, obtengo una más información completa de las características, tanto de las nanopartículas esféricas como de las alongadas por la irradiación, que se encuentran dentro de la sílice. Además doy una explicación cualitativa de los mecanismos físicos de la deformación que infringe la irradiación con silicio, por medio del planteamiento y confirmación de modelos físicos.

## Abstract

In recent decades the researchers have made great efforts to replace the electronics by the photonics. In order to do so, new materials have been created consisting of nanostructures, with the appropriate optical properties. In this work, I study gold nanoparticles embedded in silica, because noble metal nanoparticles embedded in silica have shown an optical response which only depends on the characteristics of metallic nanoparticles that are protected within the silica, which could result in a direct application. It is then necessary to understand not only the characteristics of the silica-embedded gold nanoparticles, but also the ways in which they could be altered. Prior to this work, only the optical response of these nanocomposites (dielectric with metal nanoparticles) were known, while the characteristics of the contained nanoparticles had not been studied. However, optical studies had proven that the particles were unidirectionally elongated from its original spherical form, by irradiation with silicon ion beam. In this work, transmission electronic microscopy allows gathering comprehensive information of the features of spherical and elongated both silica nanoparticles. I also give a qualitative explanation of the physical mechanisms of the deformation induced by silicon irradiation, through the proposal and confirmation of physical models.

# ÍNDICE

<b>Introducción</b> .....	5
<b>Capítulo 1. Antecedentes y conceptos básicos</b> .....	9
1.1 Nanopartículas y nanocúmulos (clusters) .....	11
1.1.1 Desarrollo teórico actual .....	13
1.1.1.1 <i>La interacción energética</i> .....	14
1.1.1.2 <i>Los efectos termodinámicos</i> .....	14
1.1.1.3 <i>Los efectos cinéticos</i> .....	15
1.1.2 Nanocúmulos libres .....	15
1.1.3 Nanopartículas sintetizadas por procesos químicos .....	16
1.1.4 Nanopartículas depositadas en un sustrato .....	16
1.1.5 Nanopartículas contenidas dentro de una matriz dieléctrica .....	17
1.1.5.1 <i>Implantación de iones</i> .....	17
1.1.5.2 <i>La sílice (SiO<sub>2</sub>)</i> .....	20
1.1.5.3 <i>Formación de las nanopartículas</i> .....	21
1.1.5.4 <i>Deformación de las nanopartículas por irradiación iónica</i> .....	21
1.2 Cristalografía .....	24
1.2.1 Nanopartículas con estructura FCC .....	24
1.2.1.1 <i>Formas de nanocúmulos</i> .....	25
1.2.1.2 <i>Ejes de Zona</i> .....	25
1.2.1.3 <i>Estabilidad de los ejes de zona</i> .....	28
1.2.1.4 <i>Nanopolicristales</i> .....	30
1.2.2 Nanopartículas con estructura pentasimétrica (pseudo-FCC) .....	32
1.2.2.1 <i>Formas de nanocúmulos</i> .....	34
1.2.2.2 <i>Ejes de Zona</i> .....	35
<b>Capítulo 2. Algunos cálculos preliminares</b> .....	37
2.1 La distribución de los átomos dentro de la sílice .....	39
2.2 Densidad de la distribución de las nanopartículas de oro dentro de la sílice .....	40
2.3 Cálculo de las transiciones de fase de las NPs, como consecuencia del paso de los iones de Si .....	42
2.4 Aplicación de los resultados al modelo de D'Orleans .....	44
<b>Capítulo 3. Plasmones de Superficie de las nanopartículas de oro embebidas en la sílice</b> .....	47
3.1 Plasmones de Superficie de las nanopartículas de oro embebidas en sílice .....	49
3.1.1 Extinción óptica .....	49
3.1.2 Resonancia del plasmón de superficie .....	50
3.2 Un modelo teórico para el estudio de la extinción óptica (La Matriz T) .....	53
3.3 Influencia de algunos parámetros en las resonancias del Plasmón de Superficie .....	55
3.3.1 Nanopartículas esféricas .....	56
3.3.2 Nanopartículas con forma de elipsoides de revolución prolatos .....	59
<b>Capítulo 4. Procedimiento experimental</b> .....	61
4.1 Método de preparación de los Nanocompuestos .....	63
4.1.1 Implantación .....	63
4.1.2 Recocido .....	64
4.1.3 Deformación de las nanopartículas de oro .....	64
4.1.4 Banco de muestras .....	65
4.2 Método de medición de la extinción óptica .....	65
4.3 Medición de tamaños de las nanopartículas utilizando micrografías .....	67

<b>Capítulo 5. Resultados y discusión</b> .....	69
5.1 Medición de las nanopartículas de oro utilizando TEM .....	71
5.1.1 Distribuciones de tamaños y de elongaciones de las NPs .....	72
5.1.2 Características de la deformación de las NPs .....	77
5.2 Sección transversal .....	82
5.3 Plasmones de superficie de las nanopartículas de oro embebidas en la sílice .....	82
5.4 Comparación de los espectros de extinción óptica obtenidos por simulación numérica y los que se miden de los nanocompuestos .....	88
5.4.1 Medición del espectro de extinción óptica .....	88
5.4.2 Procesamiento de datos para la simulación numérica de los espectros de extinción óptica .....	90
5.4.2.1 Entradas tomadas directamente de los datos .....	90
5.4.2.2 Entradas tomadas de distribuciones de datos .....	90
5.4.3 Simulación numérica de los espectros de extinción óptica .....	93
5.4.3.1 Análisis detallado de los espectros de extinción .....	96
<b>Capítulo 6. Análisis de los resultados de HRTEM</b> .....	101
6.1 Cristalografía de las nanopartículas de oro embebidas en sílice .....	103
6.2 Nanopartículas de oro monocristalinas .....	104
6.2.1 Eje de zona [011] .....	104
6.2.2 Eje de zona [001] .....	107
6.2.3 Eje de zona [012] .....	108
6.2.4 Eje de zona [013] .....	109
6.2.5 Eje de zona [112] .....	112
6.2.6 Eje de zona [123] .....	116
6.2.7 Eje de zona [133] .....	120
6.3 Nanopartículas de oro policristalinas .....	121
6.3.1 Eje de zona [011] .....	121
6.3.2 Eje de zona [013] .....	129
6.3.3 Eje de zona [123] .....	129
6.4 Relajación de las NPs de oro con el haz de electrones del microscopio .....	132
<b>Capítulo 7. Conclusiones</b> .....	139
7.1 Los nanocompuestos conformados por las NPs de oro embebidas en sílice .....	141
7.2 Analogía con el Modelo de D'Orleáns para nuestras muestras .....	141
7.3 Modelo de la influencia térmica del ión cercano .....	141
7.4 Los espectros de extinción de las NPs de oro embebidas en sílice .....	142
7.5 La estructura cristalina de las nanopartículas de oro dentro de la sílice .....	143
7.6 Una hipótesis de la Nucleación de Nanopartículas dentro de la sílice .....	143
7.7 Recomendaciones .....	144
<b>Apéndice A. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)</b> .....	145
A.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) .....	147
A.1.1 Sistema de iluminación .....	147
A.1.2 El modo de operación TEM .....	149
A.1.3 Detectores de electrones en un TEM .....	151
A.1.4 Formación de imágenes .....	151
A.1.4.1 Imágenes de alta resolución (HRTEM) .....	152
A.1.4.2 Imágenes de contraste Z (HAADF) .....	153
A.1.5 Preparación de especímenes .....	154
<b>Apéndice B Una primera aproximación a la conformación de las nanopartículas dentro de la sílice</b> .....	157
B.1 Relajación de nanocúmulos (clusters) de diversas formas geométricas .....	159
B.1.1 Monómeros .....	159
B.1.2 Dímeros .....	160

B.2 Construcción de los potenciales atractivos para los átomos de oro .....	164
B.3 Dinámica molecular de seis átomos de oro distribuidos dentro de una matriz de cuarzo .....	165
B.4 Estudio de la estabilidad de un átomo de oro en el cuarzo .....	166
B.4.1 Estudio dentro de la matriz de cuarzo .....	166
B.4.2 Estudio en la superficie del cuarzo .....	168
B.5 Formación de las nanopartículas de oro dentro de la sílice .....	168
<b>Apéndice C Programas para construir nanopartículas pentasimétricas</b> .....	171
C.1 Nanopartículas icosaedrales .....	173
C.2 Nanopartículas decaedrales .....	177
C.3 Nanopartículas con formas de decaedros truncados .....	179
<b>Referencias</b> .....	185



## Introducción

Aunque desde la edad media se contaminaban a los vidrios con metales para colorearlos, se desconocía la explicación de dicho efecto. Ahora sabemos que nanopartículas de oro tiñen de rojo a un vidrio, debido a que las nanopartículas de ese metal absorben a la luz de color verde, por lo que dejan pasar a todos los demás colores complementarios, en particular al rojo que no se puede reproducir con los colores que componen al verde, como lo explica la teoría de color desarrollada para la fotografía.

En los años ochenta se descubre experimentalmente que cuando incide una onda electromagnética sobre una interfase entre un metal y un dieléctrico, los electrones de la superficie del metal comienzan a resonar elásticamente siguiendo la frecuencia de la onda electromagnética pero con una longitud de onda más corta, a esa oscilación se le denomina plasmón de superficie. Mientras que dentro del metal los electrones pierden energía rápidamente, sobre la superficie metálica gracias al dieléctrico, la onda de electrones se conserva y por tanto es posible transmitir la información de la onda electromagnética a través de la interfase con una longitud de onda comprimida. Esta longitud de onda comprimida quita una barrera que existía para la construcción de pequeños dispositivos fotónicos, puesto que las fibras ópticas deben de ser de al menos media longitud de onda de espesor para poder transmitir la información lumínica, es decir que deben tener diámetros mayores a los 200 nm, en comparación con los dispositivos electrónicos que andan en el orden de los 50 nm. Así que esa compresión de la longitud de onda, da pie a la posibilidad de tener dispositivos ópticos de menor tamaño. Es en este contexto que surge la “*plasmónica*”, como una nueva esperanza de miniaturización que pueda tener la fotónica, que pueda competir con la ya muy desarrollada que tiene la electrónica. La idea de usar la luz como elemento transmisor de la información se inspira en que la fotónica podría tener una velocidad de procesamiento de 400,000 GHz que es 100,000 mayor a la que actualmente tiene la electrónica [1].

Otro descubrimiento que se dio en las dos últimas décadas en el campo de la plasmónica, es que pequeñas partículas metálicas de tamaños nanométricos (nanopartículas) contenidas en dieléctricos, pueden tener a todos sus electrones de conducción resonando al aplicar una onda electromagnética. Como las oscilaciones electrónicas están confinadas al tamaño de la nanopartícula y no viajan como las que aparecen en las extensas superficies metálicas, se les denominan plasmón de superficie local. Aunque aquí no podemos hablar de una compresión de la longitud de onda, sí podemos hablar de frecuencias de resonancia de los electrones de las nanopartículas metálicas que siguen elásticamente a las ondas electromagnéticas y que radian a su vez ondas electromagnéticas como consecuencia de las resonancias electrónicas dipolares o multipolares inducidas. Las frecuencias de las resonancias de los plasmones de superficie locales se modifican al modificar el tamaño y la forma de la nanopartícula metálica. Esto permite sintonizar las frecuencias de resonancia de los plasmones de superficie locales para poder implementar dispositivos con diversas aplicaciones [1, 2 y 3]. Una de ellas consiste en producir una cadena de nanopartículas metálicas que pueden trasladar luz de un extremo a otro a través de acarrear la radiación electromagnética producida por la resonancia de su plasmón de superficie local. Esto permite confinar a la luz de una determinada frecuencia a lo largo de la línea que conforma la cadena de nanopartículas, es decir, este arreglo constituye un nanoalambre de luz cuyo espesor depende del tamaño de las nanopartículas que lo constituyen y no de la longitud de onda transmitida. Otra aplicación que se obtiene de construir nanopartículas de oro con un núcleo de sílice, permite ajustar la frecuencia de resonancia de su plasmón en el infrarrojo, así al incrustarlas en tumores cancerígenos permite irradiarlas con luz infrarroja que atraviesa los tejidos vivos, originando que esas nanopartículas emitan esa radiación electromagnética directamente sobre el tejido cancerígeno, destruyéndolo por la elevación de su temperatura. Finalmente se pueden utilizar nanopartículas metálicas para amplificar la luminiscencia de ciertos compuestos utilizados en los diodos emisores de luz para aumentar su eficiencia lumínica. Recientemente esa amplificación de la luminiscencia inducida por las nanopartículas metálicas se ha utilizado para aumentar la luminiscencia de puntos cuánticos o nanopartículas pequeñas de silicio, que pueden aplicarse de igual forma en dispositivos ópticos. En teoría esa amplificación inducida podría utilizarse para construir algo semejante a un láser cuyo nombre ya se acuñó en la literatura SPASER (emisión estimulada de radiación amplificada por el plasmón de superficie, de sus siglas en inglés) [1].

Aunque se ha experimentado con las formas y los tamaños de las nanopartículas, no se había logrado obtener una sola orientación para alguna morfología particular de nanopartícula, hasta que en la última década se logró

deformar a nanopartículas metálicas contenidas en dieléctricos, que originalmente tenían simetrías esféricas, al irradiarlas con iones muy energéticos [4 a 10]. Así se obtienen elipsoides de revolución en algunos casos muy alargados, cuyos ejes mayores se encuentran todos orientados en la dirección del haz de la irradiación deformadora. Estos materiales permiten sintonizar la resonancia del plasmón de superficie con la variación de la polarización de la luz incidente y como están constituidos como una microestructura anisotrópica permiten alterar la respuesta óptica no lineal y la birrefringencia. A esto se agrega que las nanopartículas metálicas alargadas permiten aumentar la eficiencia de la amplificación de la luminiscencia inducida en puntos cuánticos que se encuentren en su cercanía.

La óptica no lineal se basa en estudiar las características de las susceptibilidades  $\chi^{(2)}$  y  $\chi^{(3)}$  de la polarización no lineal.  $\chi^{(2)}$  prácticamente se anula en los materiales isótropos como en la sílice ( $\text{SiO}_2$ ) que contiene nanopartículas metálicas esféricas, que además tiene una  $\chi^{(3)}$  grande que aumenta para longitudes de onda cercanas a la resonancia del plasmón de superficie local. Sin embargo cuando se tienen nanopartículas alargadas la  $\chi^{(3)}$  crece para ciertos ángulos de polarización de la luz incidente, mientras que la  $\chi^{(2)}$  aparece con un valor distinto de cero [11 y 12]. La importancia de tener una  $\chi^{(3)}$  grande radica en que nos permite modificar el índice de refracción del material, cuando se varía la Intensidad del campo eléctrico que incide en el mismo [11 y 12], que es una propiedad que se puede explotar para aplicaciones tecnológicas. Estas propiedades ópticas tienen una relación directa con la estructura cristalina de las nanopartículas metálicas que se encuentran en estos materiales [12]. Así que al tener la posibilidad de controlar estas características ópticas, a través de la manipulación adecuada de las nanopartículas metálicas de estos materiales, nos permitirá construir guías de onda adecuadas, que podrán ser los elementos constitutivos para diseñar conmutadores ópticos y multiplexores. Puesto que uno de los principales objetivos de la plasmónica es el de reproducir las funciones que originalmente realizan los transistores, como son los operadores lógicos fundamentales, conmutadores y multiplexores, pero que al ser realizadas con luz permitirían aumentar la velocidad de procesamiento 100,000 veces. En la literatura existen algunas propuestas tecnológicas que funcionarían de alguna de estas maneras [1].

Es por esto que es importante poder controlar los tamaños y los alargamientos de las NPs metálicas cristalinas. En el Instituto de Física se han logrado crecer nanopartículas metálicas dentro de sílice por medio de implantación iónica profunda. Esto permite tener encapsuladas a las nanopartículas metálicas dentro de un material transparente al espectro visible, que tiene propiedades mecánicas adecuadas para la posible implementación tecnológica directa. No solo para nanopartículas con simetrías esféricas, sino que se ha logrado deformarlas con irradiación con iones de silicio que nos permiten tener nanopartículas metálicas alargadas sostenidas por esa matriz transparente. Los iones de silicio que deforman a las nanopartículas metálicas se incorporan a la sílice sin que la matriz altere su respuesta óptica. A pesar de que sabemos que tenemos nanopartículas metálicas con simetría esférica y alargadas por la irradiación subsiguiente, antes de este trabajo de tesis se desconocía por completo la distribución de tamaños, la distribución de alargamientos, el grado de los alargamientos y la cristalografía de las nanopartículas metálicas para el cobre, la plata y el oro, que se manufacturan en este Instituto. Por lo que tener un conocimiento de los mecanismos de la formación y de la deformación de nuestras nanopartículas se encuentra todavía más lejano. La única información que se tiene de las nanopartículas metálicas es la respuesta óptica dada por las resonancias de los plasmones de superficie locales y un estudio realizado por espectroscopia de rayos X rasantes (GISAXS) [11], que arrojaban una información muy general de las nanopartículas y por lo tanto insuficiente.

*Así que el objetivo de esta tesis doctoral es obtener un estudio completo de las características morfológicas y de tamaños de nanopartículas de oro contenidas dentro de sílice, de un conjunto de muestras donde tenemos tanto nanopartículas con simetrías esféricas como con formas alargadas. Aunado a esto se hace indispensable determinar la estructura interna (cristalina o no) de esas nanopartículas. Con la ayuda de la información que así se obtenga, es posible proponer o confirmar modelos físicos que expliquen la deformación de esas nanopartículas de oro.*

En este trabajo se utilizan nanopartículas de oro para reducir al máximo las variables que están en juego durante los procesos de formación y de deformación de las nanopartículas metálicas, puesto que además de que el oro presenta muy pocos compuestos químicos, la posibilidad de que se obtengan éstos dentro de la matriz de sílice es muy difícil, además de que el oro tiene una movilidad atómica pequeña dentro de la misma.

La justificación de nuestro objetivo es clara, pues obedece a la carencia tácita de información específica de las NPs metálicas que se manufacturan en el Instituto. Una vez obtenida esta información para los materiales que se estudian, permitirán explorar tres hipótesis que se habían planteado desde antes en otros trabajos [11]:

- De acuerdo a la evidencia encontrada en la literatura y en trabajos anteriores se propone que la deformación de las nanopartículas como consecuencia de la irradiación iónica, obedece al modelo de D'Orléans.
- Que los espectros de extinción donde aparecen las resonancias de los plasmones de superficie locales, no nos pueden dar una información completa de las características de las nanopartículas que los producen.
- Que la estructura cristalina de las nanopartículas de oro debe permanecer inalterada a la que posee el oro en bulto.

Si se logran cumplir los objetivos planteados y verificar estas hipótesis, entonces tendremos herramientas para controlar de una manera más adecuada las características de las nanopartículas de oro contenidas en sílice, lo que nos permitirá pasar a otro nivel, siendo optimistas al nivel de las aplicaciones. Además de que los resultados de esta tesis podrían en algunos casos extrapolarse a nanopartículas compuestas de otros metales que se encuentren dentro de la sílice.



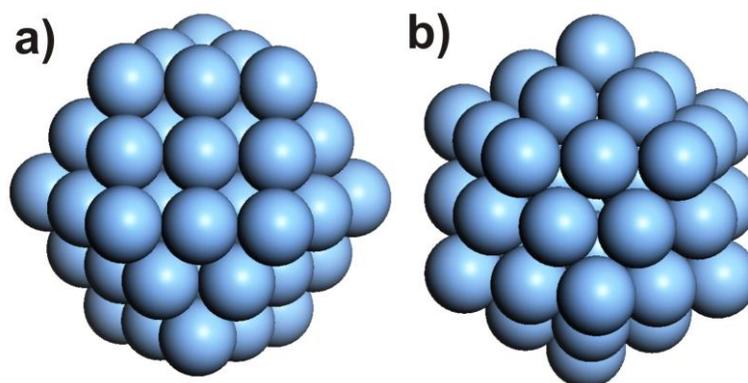
## Capítulo 1 Antecedentes y conceptos básicos

Capítulo 1 Antecedentes y conceptos básicos .....	9
1.1 Nanopartículas y nanocúmulos (clusters) .....	11
1.1.1 Desarrollo teórico actual.....	13
1.1.1.1 <i>La interacción energética</i> .....	14
1.1.1.2 <i>Los efectos termodinámicos</i> .....	14
1.1.1.3 <i>Los efectos cinéticos</i> .....	15
1.1.2 Nanocúmulos libres .....	15
1.1.3 Nanopartículas sintetizadas por procesos químicos.....	16
1.1.4 Nanopartículas depositadas en un sustrato .....	16
1.1.5 Nanopartículas contenidas dentro de una matriz dieléctrica .....	17
1.1.5.1 <i>Implantación de iones</i> .....	17
1.1.5.2 <i>La sílice (SiO<sub>2</sub>)</i> .....	20
1.1.5.3 <i>Formación de las nanopartículas</i> .....	21
1.1.5.4 <i>Deformación de las nanopartículas por irradiación iónica</i> .....	21
1.2 Cristalografía.....	24
1.2.1 Nanopartículas con estructura FCC .....	24
1.2.1.1 <i>Formas de nanocúmulos</i> .....	25
1.2.1.2 <i>Ejes de Zona</i> .....	25
1.2.1.3 <i>Estabilidad de los ejes de zona</i> .....	28
1.2.1.4 <i>Nanopolicristales</i> .....	30
1.2.2 Nanopartículas con estructura pentasimétrica (pseudo-FCC) .....	32
1.2.2.1 <i>Formas de nanocúmulos</i> .....	34
1.2.2.2 <i>Ejes de Zona</i> .....	35



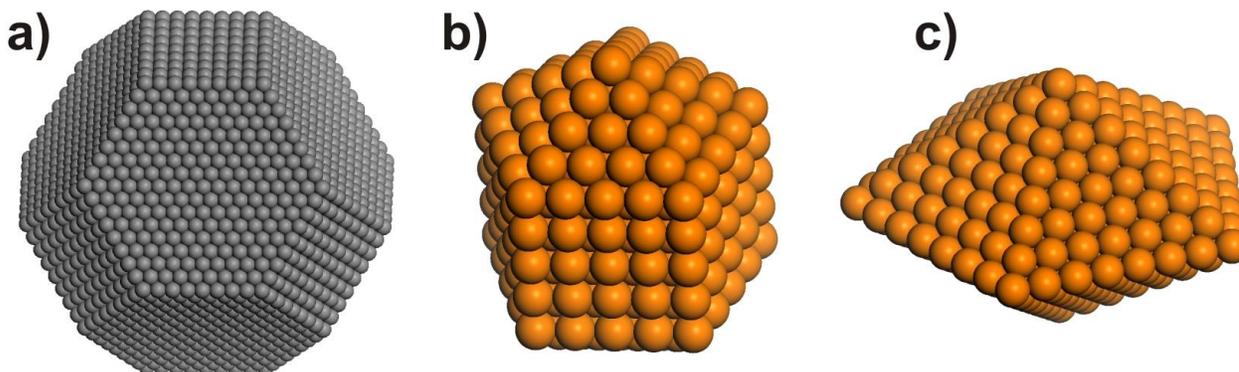
## 1.1 Nanopartículas y nanocúmulos (clusters)

Las “nanopartículas” (NPs) son agregados de átomos o moléculas que conforman conglomerados de tamaño nanométrico (menores a 100 nm), que contienen un número aproximado entre 10 y 1 millón de constituyentes. Cuando esos conglomerados tienen un número menor a 1,000 constituyentes, se les suelen llamar “clusters”, nosotros lo castellanzaremos como “nanocúmulos” (NCs). En contraste con las moléculas, los NCs no tienen un tamaño y configuración fija. Por ejemplo para un NC de un número determinado de partículas constituyentes, existen varios arreglos geométricos diferentes, a los que se les llama “isómeros” [13] (Figura 1.1). En la Tabla 1.1 se tabulan en la primera columna el número de constituyentes por arista, en la segunda el número total de constituyentes para cada NP cúbica, en la tercera columna el total para los tetraedros, en la cuarta para los icosaedros, le siguen los decaedros, decaedros truncados con cara cuadrada, los octaedros, los cuboctaedros y los cuboctaedros de caras hexagonales. Las columnas señaladas en azul, muestran que los icosaedros, los decaedros truncados y los cuboctaedros son todos ellos isómeros, es decir, comparten el mismo número de constituyentes, pero distintas formas geométricas. En la Figura 1.2 se muestran tres de esas formas geométricas.



**Figura 1.1** Dos isómeros formados por 55 átomos. Si fuesen de oro o plata mediría cada uno aproximadamente 1 nm. a) Cuboctaedro e b) Icosaedro.

Además, los NCs pueden ser homogéneos cuando están compuestos de un solo tipo de átomos o de moléculas, o heterogéneos cuando poseen más de un tipo. También pueden existir NCs neutrales o cargados eléctricamente. Las fuerzas que mantienen unidos a los constituyentes de los NCs, son las mismas que mantienen unidas a los constituyentes de las moléculas, es decir, las fuerzas que tienen los enlaces químicos [13].



**Figura 1.2** a) Cuboctaedro de caras hexagonales con 9 constituyentes de arista, b) Decaedro truncado con 5 constituyentes de arista y c) Decaedro regular con 8 de arista.

Los NCs pequeños de unos cuantos cientos de partículas, que tienen un tamaño entre uno y tres nanómetros, tienen propiedades físicas y geométricas que son fuertemente dependientes de la variación de su tamaño. Mientras que los NCs más grandes de miles de partículas constituyentes y diámetros mayores a los 5 nm,

tienden a tener un comportamiento como el que tiene el sólido en bulto, es decir, que se comporta como si fuesen pedacitos del material macroscópico [13].

k	cubo	tetraedro	icosaedro	decaedro	decatrun	octaedro	cuboctaedro	cubocta6
1	8	4	13	7	13	6	13	38
2	27	10	55	23	55	19	55	201
3	64	20	147	54	147	44	147	586
4	125	35	309	105	309	85	309	1289
5	216	56	561	181	561	146	561	2406
6	343	84	923	287	923	231	923	4033
7	512	120	1415	428	1415	344	1415	6266
8	729	165	2057	609	2057	489	2057	9201
9	1000	220	2869	835	2869	670	2869	12934
10	1331	286	3871	1111	3871	891	3871	17561
11	1728	364	5083	1442	5083	1156	5083	23178
12	2197	455	6525	1833	6525	1469	6525	29881
13	2744	560	8217	2289	8217	1834	8217	37766
14	3375	680	10179	2815	10179	2255	10179	46929
15	4096	816	12431	3416	12431	2736	12431	57466

Tabla 1.1 Números Mágicos de diversas figuras geométricas.

Esas peculiaridades físicas que tienen los NCs pequeños con respecto a los fragmentos materiales de mayor tamaño, tienen que ver con que presentan una razón de superficie contra volumen muy grande. Por ejemplo, para dos figuras geométricas tridimensionales que se enlistan en la Tabla 1.2 podemos ver lo que pasa con su proporción superficie/volumen:

Figura	Superficie	Volumen	Superficie/Volumen
Esfera	$4\pi r^2$	$(4/3)\pi r^3$	$3/r$
Cubo	$6L^2$	$L^3$	$6/L$

Tabla 1.2 Características dimensionales de la razón superficie/volumen, de dos figuras geométricas.

Así, sin importar la forma geométrica que se tenga, la proporción superficie/volumen será del tipo “C/x”. Donde “C” es un número o constante, y “x” es una variable dimensional, que tiene que ver con el tamaño del cuerpo. Sabemos que cuando “x” decrece, “C/x” crece considerablemente. En otras palabras, mientras el cuerpo sea más pequeño, la proporción superficie/volumen del cuerpo crece desmesuradamente.

Numero de cáscaras	Numero de átomos en un NC	Átomos superficiales %
1	13	92
2	55	76
3	147	63
4	309	52
5	561	45
6	923	
7	1415	3.6 nm de diámetro

Tabla 1.3 Números Mágicos y porcentaje de átomos superficiales [14].

Esa característica que tienen los NCs pequeños, de tener más superficie que volumen, altera la disposición cristalográfica de sus constituyentes y por lo tanto algunas de sus propiedades físicas. Existe una contracción en la red cristalina debido al mayor efecto que tiene la tensión superficial sobre estos conglomerados, y que en la literatura lo expresan con un modelo mecánico muy simple, llamado de “la gota” [14 a 16]. De esta forma la contribución de la “energía potencial superficial” no es despreciable, como sucede con cuerpos de mayor tamaño, en donde domina la “energía potencial volumétrica”. Esa energía superficial, que está relacionada con la gran proporción superficie/volumen para esos NCs, es fuertemente dependiente del tamaño de ellos.

Pero en función de estas consideraciones, que tienen origen en el hecho de que existen más constituyentes en la superficie del NC que dentro de éste, cabría preguntarse ¿Hasta que tamaños de NCs se cumple ese dominio

numérico de constituyentes superficiales? Para contestar a esta pregunta basta con un breve vistazo a la Tabla 1.1 y a la Tabla 1.3, para poder concluir que a partir de  $k=5$  ese dominio superficial ya no es válido. Por lo que podemos esperar que para NCs con una arista mayor a 5 constituyentes, ya no se cumpla la hegemonía de las superficies. Usando el modelo de la “gota” como lo hace Pomogailo *et al* [14], es posible tabular los radios, en donde termina el dominio de los átomos superficiales (Radios críticos) para diferentes metales, como se muestra en la Tabla 1.4. Así, se pone un límite en tamaño, al concepto de “nanocúmulo” (“Cluster”) referido cuando existe una mayoría de constituyentes en la superficie, pasando ese tamaño límite sólo podemos utilizar el término de nanopartícula (NP) para describirla.

Metal	$\gamma \cdot 10^7$ , J/cm <sup>2</sup> [8]	$\Delta H_m/T_0$ , J/(mol·K) [8]	$\Delta T_{cr}$ , K [8]	$\Omega \cdot 10^{23}$ , cm <sup>3</sup>	$R_{j,cr}$ , nm	$j_{cr}$
Fe	204	8.6	295	1.21	1.17	553
Co	234	8.9	330	1.12	1.07	457
Ni	255	10.1	319	1.13	1.07	453
Pd	209	8.4	332	1.51	1.36	696
Pt	240	10.45	370	1.54	1.15	418
Cu	177	9.6	236	1.21	1.14	512
Ag	126	9.2	227	1.75	1.27	489
Au	132	9.5	230	1.73	1.26	483
Pb	3.33	7.95	80	3.08	1.94	991
Sb	101	22.1	135	3.39	1.38	324
Al	93	11.65	130	1.67	1.23	466
Sn	54.4	14.1	105	2.76	1.22	275
Hg	31.2	9.7	79	2.52	1.24	316

**Tabla 1.4** Radio crítico  $R_{j,cr}$  y número de átomos constituyentes  $j_{cr}$  durante la cristalización metálica. Ese número y ese radio corresponden a la validez de la fórmula de Gibbs–Thompson:  $P_j = P_\infty \exp(2\gamma \Omega/k_B T R_j)$  denominado de la “gota” [14].

En este trabajo trataremos sólo con NPs metálicas, cuyos constituyentes son átomos metálicos. Ya que como los metales son conductores eléctricos, muchas de las propiedades físicas peculiares de las NPs, tienen origen en la respuesta que tienen los metales a la radiación electromagnética, por lo que tienen una mayor aplicación tecnológica. En particular trataremos con NPs de oro, ya que este metal difícilmente forma óxidos u otros compuestos que podrían dificultar su estudio estructural. De acuerdo al límite en tamaño antes mencionado, tendremos NCs de oro cuando las NPs de ese metal sean de tamaños menores a 2.6 nm de diámetro. Esto lo comprueba de manera experimental Ridgway *et al* [15 a 17], por medio de técnicas de espectroscopia de rayos X (EXAFS), donde los resultados indican que a partir de 3 nm de diámetro la cristalografía comienzan a coincidir con la del oro en bulto. Lo mismo reporta Dubiel *et al* [18] para NPs de plata, en donde NPs menores a ese tamaño, registran una contracción de sus parámetros de red<sup>1</sup>.

### 1.1.1 Desarrollo teórico actual

El más completo desarrollo teórico que se tiene actualmente, gira alrededor de los NCs aislados. Sabemos que los NCs en sí mismos, presentan propiedades físicas que varían drásticamente con la variación de su forma y su tamaño. Esto tiene que ver, como antes se describió, con que existe un mayor número de átomos sobre la superficie de ese conglomerado atómico que átomos dentro de su volumen. Por lo que para un NC, la Energía Potencial Superficial (PES) domina notablemente a la volumétrica, y como consecuencia gobierna a la física de la nanopartícula.

<sup>1</sup> Ver sección 1.2 de este capítulo y sección 2.6 del Capítulo 2.

Las causas estructurales que intentan explicar a la conformación de los nanocúmulos las podemos englobar en general, en tres tópicos [13]:

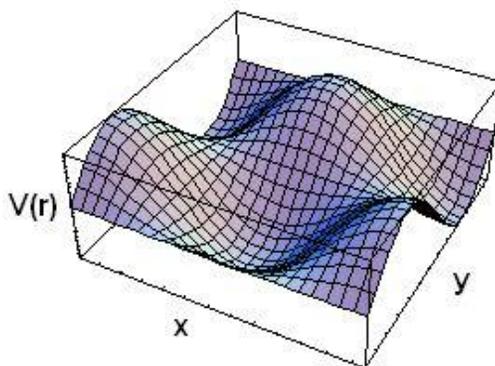
1. La interacción energética.
2. Los efectos termodinámicos.
3. Los efectos cinéticos.

#### 1.1.1.1 La interacción energética

Para muy bajas temperaturas, idealmente en el cero absoluto, la estructura más favorable de un conglomerado de  $N$  partículas, es aquella que minimice su energía total<sup>2</sup>.

Sabemos que en general sin importar el modelo teórico la PES es una hipersuperficie, cuya dimensionalidad depende del número de constituyentes que posea el NC (en la Figura 1.3 se muestra la PES como una superficie de dos dimensiones). Para encontrar métodos analíticos confiables, para calcular la PES y para encontrar sus mínimos, se desarrolla la metodología siguiente:

- a) Se construye un modelo teórico de interacciones entre los constituyentes elementales del conglomerado; esto puede ser realizado, al tratar de resolver la ecuación de Schrödinger (método de primeros principios), o al construir potenciales semiempíricos para la interacción de los constituyentes.
- b) Para el más favorable isómero, se rastrea algún algoritmo de optimización global, que permita encontrar el mínimo de la PES.



**Figura 1.3** Esquema de la energía potencial superficial (PES) en dos dimensiones.

Para lograr resolver los dos puntos que se enlistan arriba, por la dificultad del problema surgen una gran cantidad de algoritmos y modelos que requieren un gran esfuerzo de cómputo, además que esto se complica entre más constituyentes tengan los conglomerados; por lo que en general se comienza tomando consideraciones geométricas, o basándose sobre los efectos que tienen las capas electrónicas.

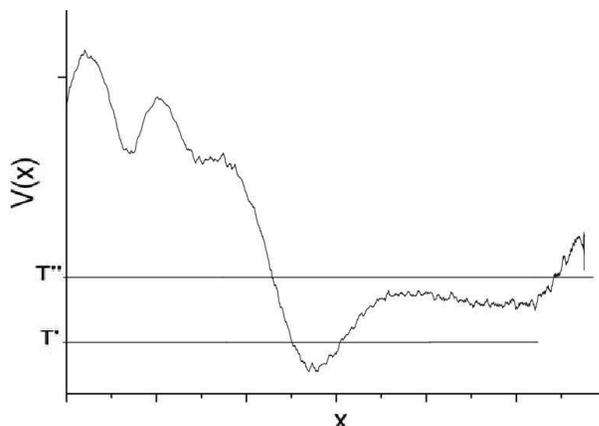
#### 1.1.1.2 Los efectos termodinámicos

Se refiere a lo efectos que sufre un NC al aumentarle la temperatura<sup>3</sup>. Estos efectos pueden incluir las transiciones estructurales sólido-sólido o la fusión del conglomerado si la temperatura es suficientemente alta. Lo que hacemos al aumentarle la temperatura al NC es inyectarle energía, para que el sistema explore nuevos mínimos de la PES<sup>4</sup>, y por lo tanto alcance nuevas formas con cierta estabilidad. En la Figura 1.4 se esquematiza este punto.

<sup>2</sup> Por lo anterior, sabemos que basta con minimizar la PES.

<sup>3</sup> Esto corresponde al controversial campo de la "Termodinámica de los sistemas finitos".

<sup>4</sup> Cada mínimo representa una forma geométrica del NC.



**Figura 1.4** Una proyección de la PES para un nanocúmulo, que muestra dos temperaturas:  $T'' > T'$ . Aquí “x” representa la distancia interatómica entre dos de sus constituyentes.

### 1.1.1.3 Los efectos cinéticos

Tiene que ver con la escala de tiempo que tarda en formarse o crecer un NC<sup>5</sup>. Puesto que en esta escala de tiempo, el NC puede no ser capaz de alcanzar el mínimo global de la PES, y puede caer en otro mínimo, quedándose atrapado en una configuración metaestable, cuyo tiempo de vida puede ser muy largo, sobretodo cuando alcanzó a sobreenfriarse a su solidificación.

El estudio del crecimiento cinético de un NC, es un campo que está apenas comenzando a desarrollarse, y que representa un reto teórico importante. El panorama teórico aquí expuesto, se refiere al estudio de las posibles causas que explican la conformación de sólo un NC, es decir, se ha hecho un bosquejo general del estudio de NCs libres que se reporta en la literatura, aunque lejanamente acabado. Un estudio más amplio que inclusive explique la conformación de NCs que interaccionen con algún medio, está prácticamente en pañales.

## 1.1.2 Nanocúmulos libres

Baletto *et al* [13] resume que en general los NCs libres de metales nobles se obtienen por agregación de fuentes de vapor sobresaturados del metal que conformará a los conglomerados. El vapor metálico se puede obtener de varias maneras: calentando directamente el metal en un crisol, evaporándolo con pulsos de láser o arrancando material atómico con haces iónicos. Para obtener supersaturación el vapor se enfría rápidamente, jugando con la presión o mezclándolo con gases inertes fríos. Una vez crecidos los NCs son recalentados y enfriados con gases inertes para modificar los estados de energía, y por lo tanto lograr la reconfiguración de nuevas estructuras. Estos gases de NCs metálicos se manipulan para lograr tener un haz, al que en su trayecto de vuelo se le puede realizar una espectroscopia de masa. Así es posible estimar los tamaños de las nanopartículas del haz, aunque no sus formas. Finalmente cuando el haz comienza a perder su energía, los NCs se depositan en un sustrato<sup>6</sup> o se pasivan<sup>7</sup> para intentar conservar su estructura. La escala de tiempo para la producción de NCs es extremadamente importante, puesto que el tiempo de vida finito de un NC en vuelo, puede causar que quede atrapado en una estructura metaestable no esperada.

La comparación entre las predicciones teóricas y los resultados experimentales es muy complicada por el hecho de que los NCs metálicos, muy frecuentemente al ser pasivados o depositados sobre sustratos, modifican considerablemente sus estructuras. Además los distintos métodos de observación interaccionan con los NCs y pueden influir en su estructura debido a la alta inestabilidad de los NCs libres.

<sup>5</sup> Un NC de  $10^3$  átomos tarda en crecer una fracción de milisegundo (según la teoría cinética de los gases).

<sup>6</sup> El sustrato es de un material conocido y puro.

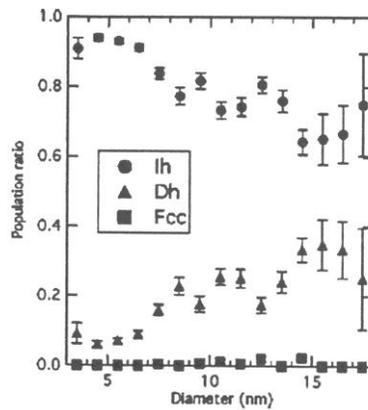
<sup>7</sup> Se les agregan moléculas, generalmente orgánicas a los nanocúmulos para que sostengan su estructura, como si lo amarrasen.

### 1.1.3 Nanopartículas sintetizadas por procesos químicos

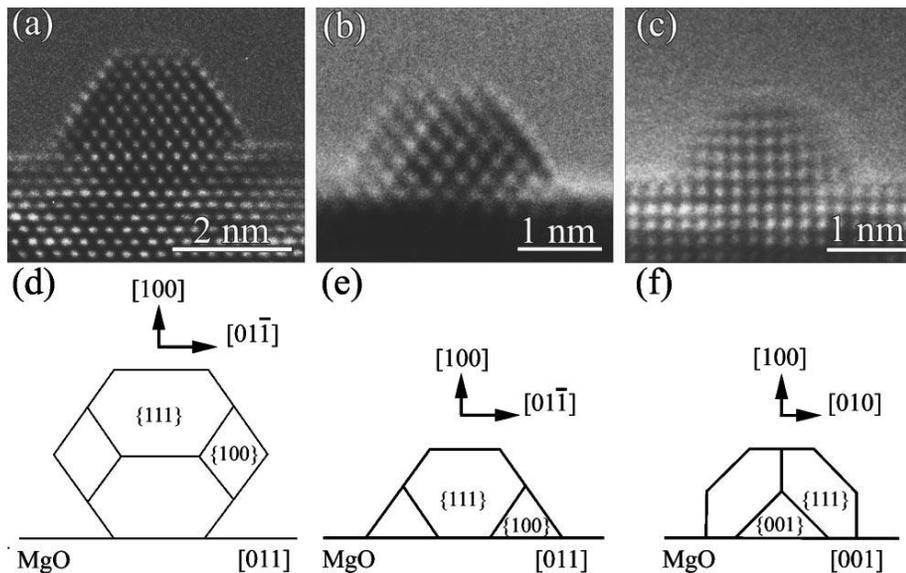
En general se preparan NPs metálicas en suspensión. El método más común para su preparación es el de reducción química. Se usan soluciones diluidas de sales metálicas, se hacen reaccionar con un agente químico adecuado, que produce suspensiones coloidales que contienen las nanopartículas metálicas de diferentes tamaños, dependiendo del método de producción. Los parámetros más importantes de estos métodos de producción son la naturaleza del metal, los agentes reductores, la temperatura, los agentes estabilizadores y la concentración iónica del metal. Bajo este tipo de síntesis generalmente se obtienen NPs metálicas entre los 10 y 80 nm [19].

### 1.1.4 Nanopartículas depositadas en un sustrato

Un ejemplo de una distribución de formas de NPs de oro depositadas en un sustrato de carbón amorfo nos lo proporciona Baletto *et al* [13] y se ilustra en la gráfica de la Figura 1.5. En ese ejemplo los autores comentan que los resultados distan mucho de lo que teóricamente se esperaba encontrar para los NCs libres.



**Figura 1.5** Distribución experimental de población de nanopartículas depositadas en un sustrato [13]. “lh” se refiere a icosaedros, “Dh” a decaedros y finalmente “Fcc” a estructuras cristalinas de tipo FCC<sup>8</sup>.



**Figura 1.6** NCs de Au depositados sobre MgO: a) Imagen de HRTEM de un NC cuboctaedral de caras hexagonales con un eje de zona [011], b) un semicuboctaedro de caras hexagonales con eje de zona [011] y c) otro semicuboctaedro de caras hexagonales pero con orientación [001]. d), e) y f) muestran esquemáticamente las formas y la disposición de los NCs que se observaron con TEM.

<sup>8</sup> Ver sección 1.2 de este capítulo.

Otro ejemplo que se muestra en la Figura 1.6, corresponde al trabajo de Pauwels *et al* [20]. En ese último, además de que se hace un análisis poco riguroso de las formas de NCs de oro depositados en MgO, se aclara que se desconoce qué efecto podría tener el sustrato en la forma final que alcanzan los NCs depositados. Dicho en otras palabras, que no se tiene evidencia de la forma que tenían los NCs libres antes de ser depositados, de tal forma que sólo es posible estudiar los NCs ya depositados y olvidarse de su origen.

### 1.1.5 Nanopartículas contenidas dentro de una matriz dieléctrica

Este es el tipo de NPs estudiado en este trabajo y por lo tanto es medular detallarlo más extensamente. Además de que tiene una mayor importancia en aplicaciones tecnológicas, puesto que este tipo de NPs quedan protegidas del medio ambiente por la propia matriz vítrea, que retiene sus características morfológicas y por lo tanto sus propiedades físicas.

Existen diferentes métodos de preparación de NPs metálicas embebidas en un vidrio:

- *Por intercambio iónico.* Esto se hace, aprovechando que el vidrio “soda-lime-silica” contiene mayoritariamente un óxido de sodio muy reactivo, además de otras muchas impurezas. Así, para el caso de la plata que se introduciría dentro del vidrio, se calientan los materiales a temperaturas mayores a los 300°C en atmósferas reductoras, para lograr un intercambio iónico entre la plata y el sodio [18].
- *Por multicapas.* Se deposita una película metálica sobre un sustrato de SiO<sub>2</sub> y se hornea durante varios minutos para formar diferentes tamaños de NPs, de acuerdo a la temperatura que se aplique. Después se le deposita una capa de SiO<sub>2</sub> por medio de sputtering de un blanco de sílice utilizando irradiación de Argón [22].
- *Por implantación iónica.* La técnica consiste en implantar iones metálicos en blancos de sílice de alta pureza (SiO<sub>2</sub> amorfo), con energías que van desde varias decenas de keV [23] hasta MeV, de acuerdo a la profundidad a la que se quiera tener una distribución de átomos metálicos contenida dentro de la matriz de sílice. Luego se recuece ese material a temperaturas cercanas al punto de fusión del metal, dentro de atmósferas reductoras (sin oxígeno) u oxidantes, según se requiera. Permitiendo de este modo la difusión y aglutinación de los átomos del material metálico (nucleación) dentro de la matriz vítrea. Y de este modo lograr la conformación de las NPs metálicas dentro de la sílice [24].

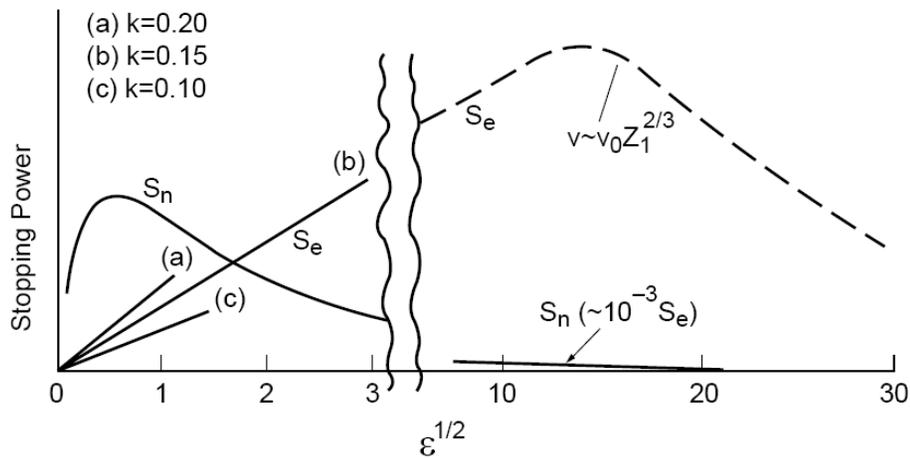
Existe mucho trabajo en la literatura de NPs metálicas embebidas en un dieléctrico, a tal grado, que sería ocioso intentar enumerar todos los artículos que existen sobre ese tópico, así que aquí sólo se mencionarán algunos de ellos, que consideramos necesarios para la discusión en este trabajo.

#### 1.1.5.1 Implantación de iones

La implantación de iones es un método utilizado para introducir átomos a la fuerza en el interior de una matriz. Esto permite dopar un material fuera del equilibrio termodinámico. Así, al hacer incidir iones con alta velocidad sobre materiales sólidos, éstos penetran en el interior del material y quedan implantados a cierta profundidad, como consecuencia de una sucesión de procesos estocásticos de colisiones. En un principio, al penetrar en el material con alta energía, los iones pierden inmediatamente los electrones que acompañan al núcleo, quedando una partícula fuertemente cargada. Esta partícula interacciona electrodinámicamente con las nubes electrónicas y con los núcleos del material. Ya que los electrones del material se encuentran distribuidos en todo el volumen, las interacciones con los electrones son mucho más frecuentes que con los núcleos que se encuentran más localizados. La energía del ión incidente se va depositando en el material principalmente a través de ionización y excitación de los electrones de la matriz, hasta que finalmente interacciona con los núcleos de la matriz [25]. De esta manera tenemos dos procesos de frenado del ión implantado, el que ejercen las nubes electrónicas del blanco, y el frenamiento nuclear que ejercen los núcleos de la red del blanco.

En la Figura 1.7, se muestran en general las gráficas del frenamiento electrónico ( $S_e$ ) y del frenamiento nuclear ( $S_n$ ) con respecto a la energía reducida del sistema  $\mathcal{E}$ :

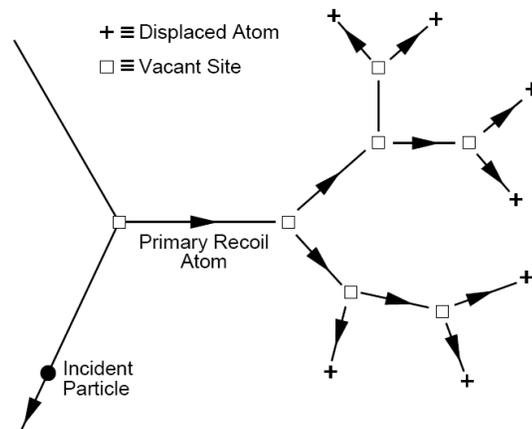
$$\varepsilon = \frac{M_2}{M_1 + M_2} \frac{a_{TF}}{Z_1 Z_2 e^2} E.$$



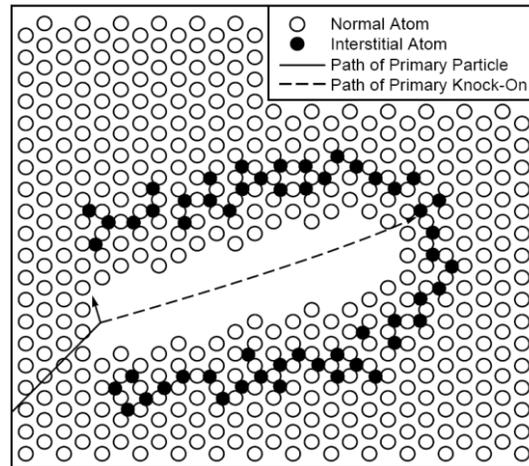
**Figura 1.7** Frenamiento nuclear  $S_n$  y frenamiento electrónico  $S_e$  como función de  $\varepsilon^{1/2}$ . La variable  $k$ , referente al poder de frenamiento electrónico es dependiente de la masa y número atómico, tanto del ión como del blanco [26].

Aquí los subíndices “1” se refieren a las características del proyectil, mientras que los subíndices “2”, se refieren a las del blanco. La energía del ión en el laboratorio es  $E$  y finalmente  $a_{TF}$  es el radio de apantallamiento de Thomas-Fermi [26]. En ese esquema se muestra que predomina por completo, el frenamiento electrónico para altas energías del ión, mientras que para bajas energías, el frenamiento nuclear es el preponderante sobre el ión.

Durante el trayecto del ión el proyectil va expulsando átomos del material blanco, dejando vacancias y a su vez creando nuevos proyectiles, es decir los átomos expulsados repiten el proceso de desplazar átomos del material. De esa forma es que se crean las cascadas colisionales dentro del material como se ilustra en la Figura 1.8. Estas colisiones crean desplazamientos de materia que se identifican como daño al material. En particular existen cascadas de alta densidad, que poseen un limitado volumen, en la cual la mayoría de los átomos están temporalmente en movimiento. A ese tipo de cascadas se les denominan *Spikes*. El mayor daño ejercido sobre el material blanco, lo ocasionan los *displacement Spikes*, en donde muchos de los átomos arrojados en una cascada colisional ocupan lugares intersticiales. Esto último se ilustra en la Figura 1.9 [26].

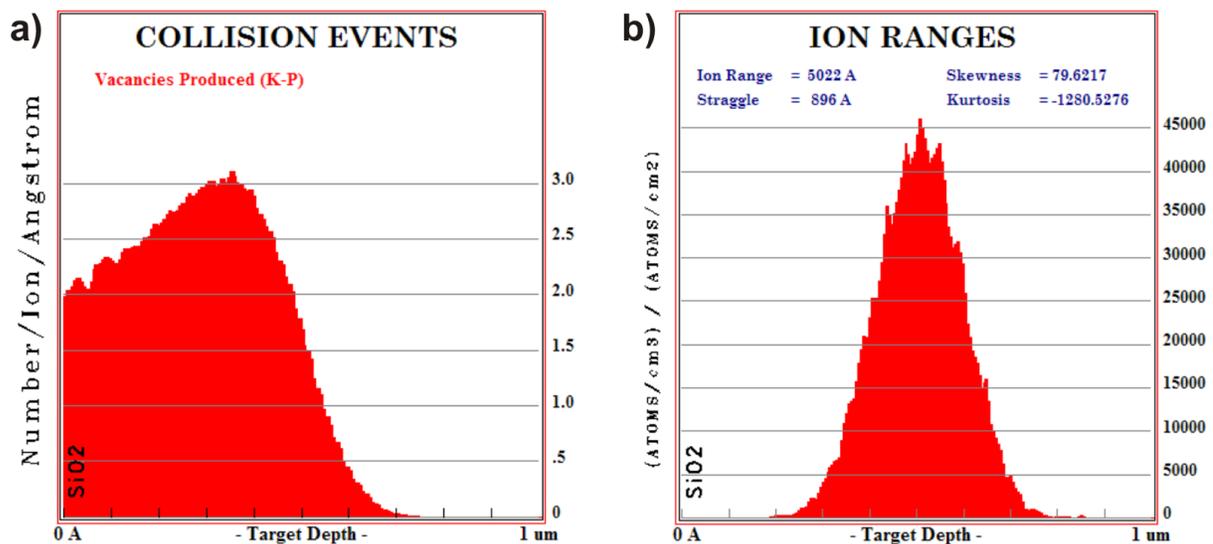


**Figura 1.8** Esquema de la formación de una cascada colisional, debido a un átomo primario que choca con el material [26].



**Figura 1.9** Esquema de la formación de un volumen altamente dañado de material, debido a una densa cascada colisional, referida como un “Displacement Spike”

Globalmente es posible obtener la información del daño que produce la irradiación iónica, sobre el material irradiado, utilizando simulaciones de Monte Carlo. En particular, utilizando el código SRIM-2000<sup>9</sup> se pueden realizar simulaciones de este tipo. En la Figura 1.10 se muestra una de esas simulaciones, donde se utilizan iones oro que inciden normales a la superficie del cuarzo, que es el blanco.



**Figura 1.10** Simulación numérica de implantación de iones de Au de 2 MeV en SiO<sub>2</sub> normal a la superficie, utilizando el código SRIM-2000. a) Distribución de daños producidos por la implantación y b) distribución de los átomos de oro.

Una característica importante que hay que notar en esta figura, es que el máximo de concentración de daños y el alcance medio de los iones de Au, no coinciden en profundidad. Tampoco la concentración de daños es simétrica respecto a su máximo. Esas características son inherentes a la implantación de iones en sólidos dieléctricos.

Cabe agregar que las trazas dejadas por las implantaciones o por irradiaciones iónicas, son en si mismas nanoestructuras, si es que éstas se encuentran alineadas en dirección al haz iónico. La formación de trazas con una simetría cilíndrica, requiere que el nivel de frenamiento electrónico ( $S_e$ ) sobrepase al umbral de frenamiento electrónico propio del material ( $S_{e0}$ ). Sabemos que para la sílice  $S_{e0}$  se encuentra entre 1 y 4 keV/nm [27]. De este modo si consideramos la distribución en profundidad para el oro obtenida en la Figura

<sup>9</sup> Este código se encuentra libre al público en Internet.

1.10, donde se tiene una profundidad promedio de implantación  $\langle R_p \rangle = 502.2$  nm, tendríamos que el frenamiento electrónico promedio para el oro es

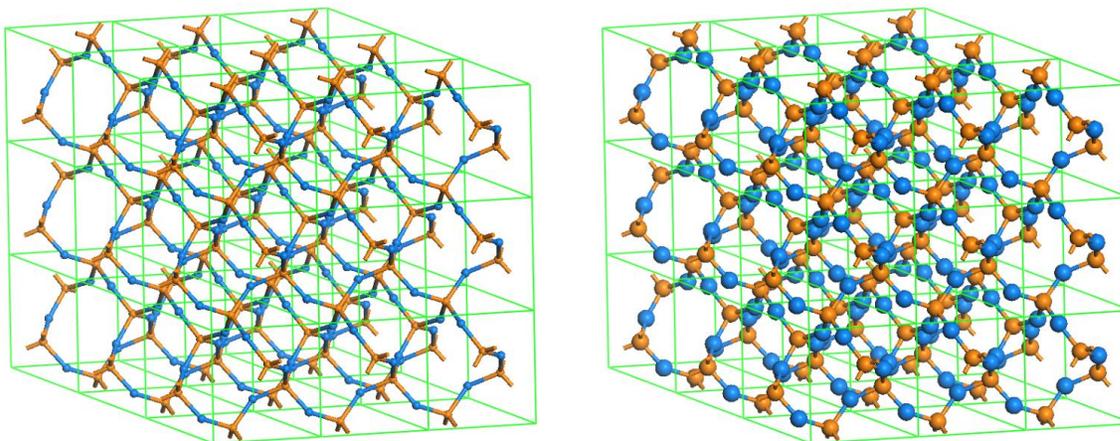
$$\langle S_e \rangle = \frac{E_{ión}}{\langle R_p \rangle} = 3.98 \frac{KeV}{nm}.$$

Que según Klaumünzer *et al* [27], sería suficiente para despreciar el efecto del frenamiento nuclear  $S_n$ , que se restringiera a la parte final de las trazas iónicas. Sin embargo, aún teniendo la ambigüedad en la precisión en el dato del  $S_{e0}$  para la sílice, podemos asegurar que los iones de oro implantados con 2 MeV, conservarían estructuras cilíndricas para cada traza y alineadas en dirección del haz de implantación, hasta una profundidad menor a los 500 nm, para este caso.

### 1.1.5.2 La sílice ( $SiO_2$ )

La sílice es un excelente aislante que se utiliza ampliamente en dispositivos electrónicos. La enorme franja prohibida de 9 eV, que existe entre la banda de valencia y la banda de conducción, es responsable de su alta transparencia en el espectro visible y en el ultravioleta, a la vez que le confiere su cualidad de excelente aislante. Estas características, junto con su alta compatibilidad con el silicio de los dispositivos electrónicos, además de excelentes propiedades mecánicas, son precisamente lo que la hacen tan atractiva para la industria microelectrónica actual y motivo para fungir como matriz contenedora de NPs metálicas.

Existen más de 100 tipos de dióxido de silicio con estructura cristalina, el más conocido es el cuarzo común que tiene una red hexagonal, aunque existen muchos otros tipos de cuarzo. Otros menos conocidos son la chabazita, tridymita, cristobalita, coesita, ferrierita (siliceous), stishovita, moganita, keatita, y la melanophlogita, con todas sus variantes cristalinas<sup>10</sup>. Para este trabajo se utiliza el dióxido de silicio amorfo o poroso, llamado "sílice". Las densidades del dióxido de silicio cristalino, van desde  $2 \times 10^3$  hasta  $3 \times 10^3$  kg/m<sup>3</sup>. La del cuarzo está alrededor de  $2.5 \times 10^3$  Kg/m<sup>3</sup>, mientras que la de la sílice se encuentra entre  $2.21 \times 10^3$  y  $2.26 \times 10^3$  kg/m<sup>3</sup> [28]. Esto nos muestra que la sílice tiene una estructura interna ligeramente más abierta que la del cuarzo, lo que nos hace pensar que metales implantados en sílice, tendrían una mayor difusión en este material a la hora de aplicar energía térmica. Además, la sílice tiene una distribución aleatoria de moléculas y enlaces que la hacen ser un material isotrópico, lo que disminuye la posibilidad de tener direcciones preferenciales que podrían afectar la difusión de los átomos metálicos, y por lo tanto el tamaño y la forma de las nanopartículas crecidas dentro de medios anisotrópicos. Por otro lado las matrices cristalinas, dificultan el trabajo de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), debido a la superposición entre las redes cristalinas de la matriz y las de las NPs.



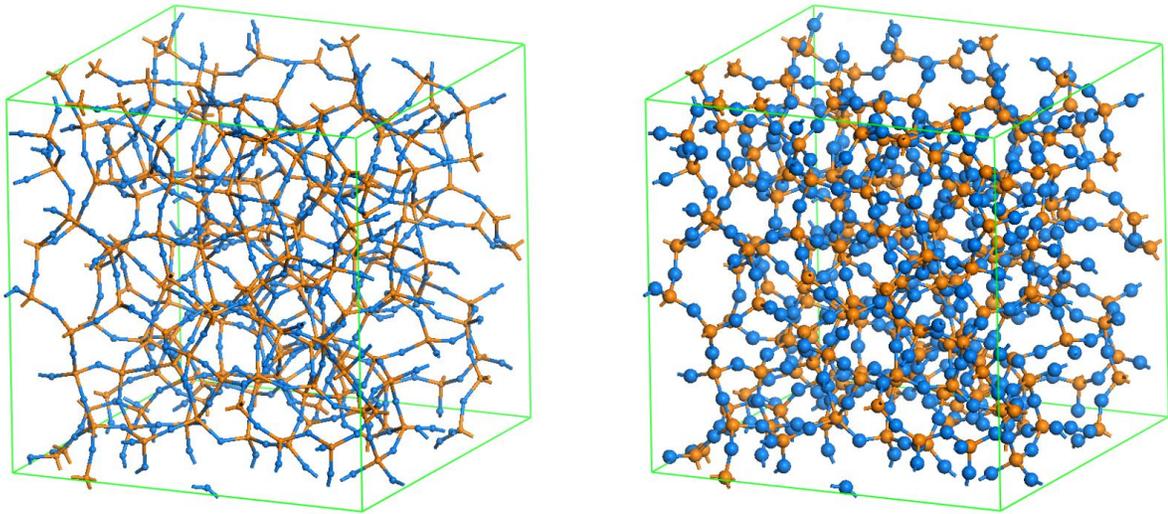
**Figura 1.11** Representaciones estructurales de un fragmento de cuarzo tipo  $\alpha$ , en donde se pueden apreciar en cada una de ellas las 27 celdas primitivas, que conforman al fragmento.

<sup>10</sup> Esta información fue obtenida del banco de datos cristalográfico PCPDFWIN versión 2.2, JCPDS-ICDD.

En la Figura 1.11 se muestra un fragmento de un cristal de cuarzo, en donde puede apreciarse la periodicidad estructural, por lo que se tiene una distribución anisotrópica de los átomos que lo conforman. En cambio, en la Figura 1.12, se puede apreciar la distribución aleatoria del material atómico que tiene la sílice, de tal forma que no es posible identificar algún orden que nos permita generar alguna celda cristalográfica para este material.

Estas últimas figuras se construyeron utilizando el programa MS Modeling versión 4.0, Lo que nos permite tener las coordenadas tridimensionales de cada uno de los átomos que componen a la sílice y al cuarzo. Esta información será útil a futuro para realizar estudios de simulación de dinámica molecular, para determinar la difusión de átomos metálicos dentro de  $\text{SiO}_2$  y la nucleación de NPs metálicas dentro de estas matrices.

A pesar de la aleatoriedad que existe en la distribución del material atómico para la sílice, existen estudios de espectroscopia de rayos X [29], que muestran preponderantemente dos distancias atómicas promedio entre silicios, una en los 5.2 Å y otra de menor magnitud en los 3.2 Å. Estas mediciones nos dan una idea del tamaño promedio de las “burbujas” que existen en la sílice, que nos proporciona la mayor de estas distancias.



**Figura 1.12** Representaciones estructurales de un fragmento de sílice.

### 1.1.5.3 Formación de las nanopartículas

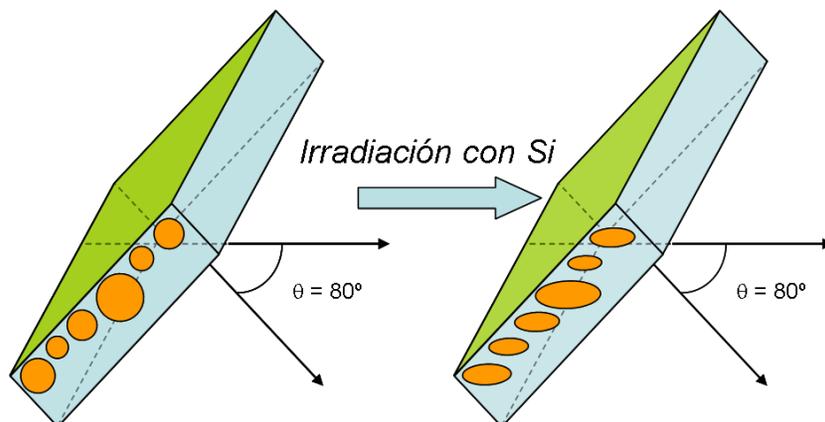
Se tiene mucho trabajo experimental para lograr nuclear NPs a partir del material metálico implantado dentro de la matriz de sílice [24]. Los parámetros que se manipulan son la temperatura y el tiempo del horneado (recocido), y la composición de la atmósfera en el que se realiza éste. Variando estos parámetros es posible maximizar la mejor nucleación para cada uno de los metales que se suelen manejar. Para el caso de nuestras muestras, las NPs de oro se nuclean mejor recociéndolas a 1100°C al menos durante 1 hora dentro de una atmósfera oxidante (aire). Sin embargo la explicación física del fenómeno de nucleación aún no es clara, aunque existen varios textos que intentan describirlo utilizando las ecuaciones, tanto de difusión como de campo o termodinámicas [14, 30 a 32]. Las altas diluciones que tenemos del material metálico dentro de la sílice, nos impiden aplicar directamente las leyes de difusión o las de nucleación que aparecen en esos textos, porque el sistema ni siquiera se encuentra al comienzo en el régimen de supersaturación [33], que es el punto de partida de todos esos textos. Así que para este tipo de NPs que se obtienen por implantación dentro de sílice, hasta este momento no se tiene una explicación clara del proceso de nucleación que se efectúa dentro de la matriz.

### 1.1.5.4 Deformación de las nanopartículas por irradiación iónica

Para deformar NPs metálicas embebidas en sílice, se requiere irradiar a la muestra con iones muy energéticos. Existen varios grupos [22, 5 y 6 a 10] que están deformando NPs metálicas embebidas en dieléctricos

irradiando con variados tipos de iones como Au, Sn, Cu, In, Br, Cl, Xe y I, con diversas afluencias y energías. Sin embargo para nuestros fines, estos elementos contaminarían ópticamente a la muestra. Nosotros utilizamos silicio, ya que éste se incorpora a la matriz de sílice y por tanto no afecta a la respuesta óptica del material completo, que en otro momento se aplicará directamente como un nanocompuesto óptico.

Así, al someter a las NPs metálicas embebidas en sílice a la irradiación con iones energéticos de Si, algunas de las NPs se deforman, de manera que quedan alargadas en la dirección del haz de Si, obteniendo una forma elipsoidal. Es sabido que el grado de elongación o excentricidad de las NPs, depende de la afluencia y de la energía de la irradiación [22, 9, 10 y 4]. De esta forma, tenemos un nanocompuesto anisotrópico creado por la irradiación que depende de esos dos parámetros. En la Figura 1.13 se ilustra esquemáticamente el proceso de irradiación y deformación de las NPs metálicas.



**Figura 1.13** Representaciones del proceso de irradiación con Si a un ángulo de  $80^\circ$  con respecto a la normal de la placa de sílice.

Antes de detallar los modelos que intentan explicar la deformación de NPs por irradiación, es necesario tener una imagen de la cantidad de los iones deformadores y la frecuencia de choque de éstos.

Para nuestras muestras, antes de la irradiación tenemos NPs esféricas, cada una de ellas con una superficie expuesta a la irradiación de  $45 \text{ nm}^2$  en promedio<sup>11</sup>. Podemos considerar que la irradiación con silicio tiene una afluencia del orden de  $1 \times 10^{16}$  iones/ $\text{cm}^2$ , que correspondería a 4500 iones/ $(45 \text{ nm}^2)$ . Esto querría decir que a cada NP promedio, le llegaría una irradiación de 4500 iones de silicio, que por los mecanismos de la irradiación, no llegarían al mismo tiempo. Ahora averiguaremos qué tan escasa es la simultaneidad iónica, calculando la frecuencia con la que inciden los iones de silicio a la NP. Consideremos la corriente iónica promedio de  $I=800 \text{ nA}$  y una sección de barrido cercana a  $1 \text{ cm}^2$ , con lo que tendríamos una densidad de corriente de  $J=800 \text{ nA/cm}^2$ . Como a los iones de silicio, se les quitaron tres electrones para irradiarlos, esa densidad de corriente equivaldría a  $J=1.67 \times 10^{12}$  iones/ $(\text{seg} \cdot \text{cm}^2)$ , que se enfrentaría a la misma superficie de  $45 \text{ nm}^2$  para cada NP. Con lo que tenemos una frecuencia de incidencia a cada nanopartícula de  $\nu = 0.765$  iones/seg. Claro que todas estas estimaciones son promediadas, pero nos dan un panorama de las características de la irradiación.

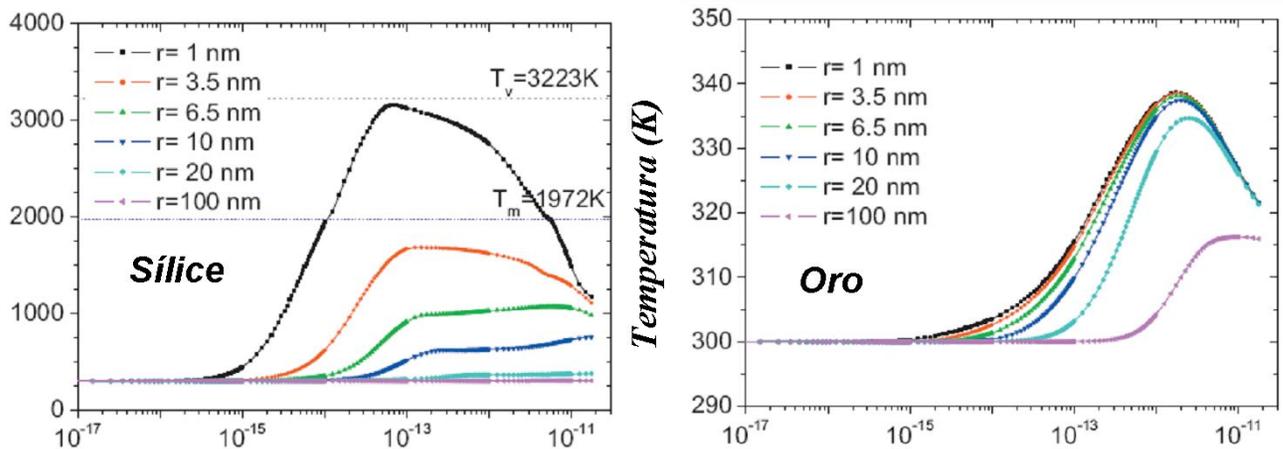
Eso quiere decir que cada vez que llega un ión de Si a una NP, hay que esperar más de un segundo para que llegue el otro, hasta completar los 4500 iones. Por lo que los efectos de la deformación, se deberían a un proceso acumulativo.

En la literatura existen dos modelos que intentan explicar los mecanismos de deformación de las NP metálicas:

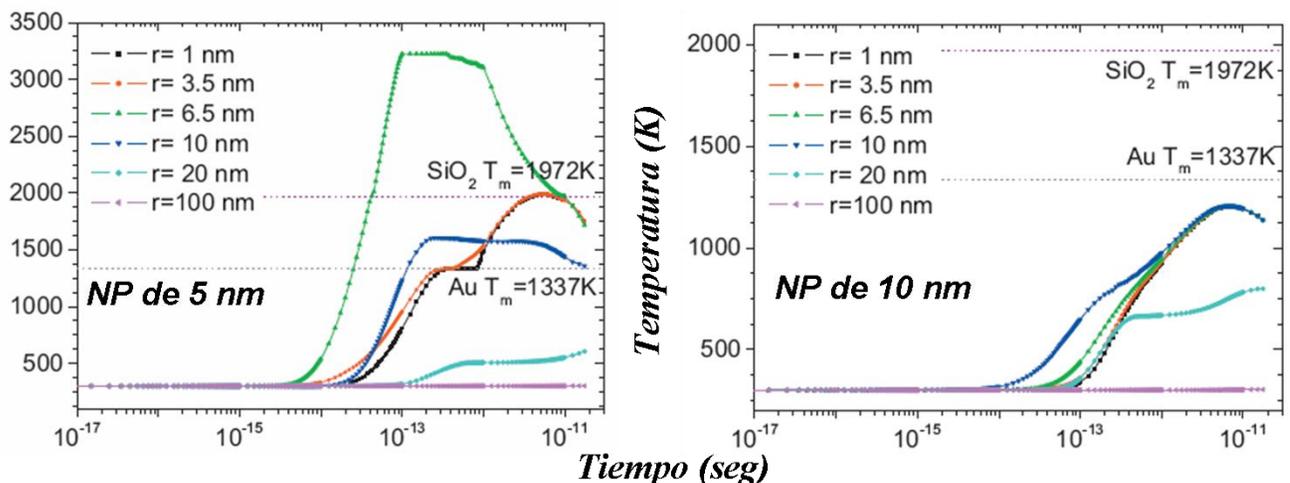
1. *El modelo de flujo plástico.* En el que el ión deformador a su paso por la matriz, crea un flujo viscoelástico que expande a la sílice en dirección perpendicular a la trayectoria del haz, por lo que la trayectoria de un

<sup>11</sup> Según los resultados mostrados por la microscopía electrónica de transmisión (TEM), ya que se obtuvo un tamaño promedio de NP de  $7.5 \text{ nm}$  de diámetro.

- ión a uno de los costados de una NP pueden comprimirla. En otras palabras, la NP metálica es apachurrada por la matriz, que a su vez es empujada por el ión deformador al abrirse paso a través de ésta [27, 34 y 35].
2. *El modelo de D'Orléans.* En una serie de artículos el autor que da nombre a ese modelo, combina el modelo anterior con el de formación de trazas. En este último, se supone que las NPs metálicas se funden como consecuencia del ión deformador y fluyen a través de la traza del ión. Aquí se tienen tres posibles casos. El primer caso es cuando la NP tiene un tamaño por debajo del cual, con el paso del ión a través de ella, se deposita la energía suficiente para evaporarla. Por lo que, la NP explota y los fragmentos o átomos pueden incorporarse a otras cercanas a su vecindad si las hay, o quedar dispersas dentro de la matriz. El segundo caso es para tamaños donde la energía depositada por el ión es suficiente para fundir a la NP y ésta fluye a través de la traza del ión como consecuencia de que entre la NP metálica y la sílice, existen diferencias entre los coeficientes de expansión térmica y entre la conductividad térmica durante el proceso. Por último para NPs de gran tamaño, donde el paso del ión no le deposita suficiente energía para que ocurra la fusión, entonces no ocurre ninguna deformación [10].



**Figura 1.14** Evolución de la temperatura en los dos materiales para seis diferentes distancias ( $r$ ) desde la ruta del ión, cuando se irradia con Br a 110MeV.  $T_v$  es la temperatura de evaporación y  $T_m$  es la de fusión.



**Figura 1.15** Evolución de la temperatura para dos tamaños de radios de NPs de oro embebidas en sílice, donde se grafican seis diferentes distancias ( $r$ ) desde la ruta del ión, cuando se irradia con Br a 110 MeV.  $T_v$  es la temperatura de evaporación y  $T_m$  es la de fusión.

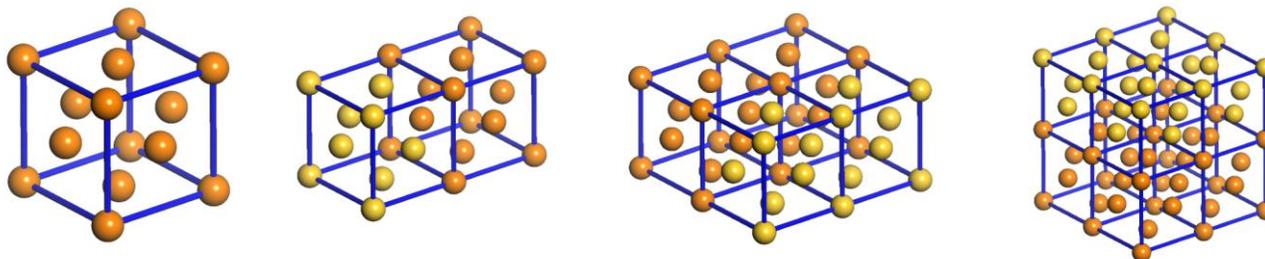
Para poder comprender con más detalle lo que pasaría en el caso cuando consideramos que la NP se escurre por la traza como consecuencia del paso de un ión que la funde, podemos valerlos de simulaciones numéricas realizadas por Koichi *et al.* [22]. Ahí se reproducen las condiciones térmicas que sufren la sílice y el oro como consecuencia de ser atravesadas por un ión muy energético. En la Figura 1.14 se muestran dos simulaciones

que se realizan sobre la sílice y el oro en bulto por separado. Aquí notamos que en términos generales, por un lado la respuesta térmica de la sílice es más dependiente de la distancia al eje axial de la trayectoria del ión que atraviesa al material, que la que tiene el oro en bulto. Esto no es de extrañar debido a que el oro es un buen conductor térmico, pero por el otro lado los efectos térmicos comienzan a notarse primero en la sílice. Uno esperaría que cuando se tienen los dos materiales mezclados se tenga un comportamiento intermedio, tanto en las temperaturas como en el tiempo de la respuesta térmica. Esto lo ilustra otra simulación realizada por el mismo autor, mostrada en la Figura 1.15 para dos tamaños de NP de oro. Entre más grande es la NP de oro más se acerca al comportamiento del oro en bulto al ser atravesado por el ión y mientras más pequeña es la NP más se acerca al comportamiento de la sílice pura. Con este razonamiento, aunado a que el oro tiene un coeficiente de expansión térmica mayor que la de la sílice, podemos concluir para el caso de la deformación que cuando pasa el ión, funde a los dos materiales (sílice y NP de oro) y el oro como un todo presiona a la sílice que se encuentra líquida en la dirección de la traza.

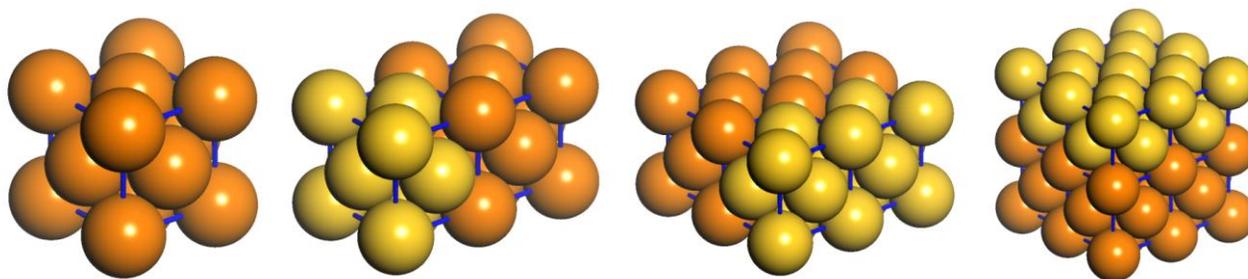
## 1.2 Cristalografía

### 1.2.1 Nanopartículas con estructura FCC

Sabemos que un cristal es “un arreglo tridimensional periódico de sus constituyentes” y también que para lograr construir cualquier tipo de periodicidad tridimensional es suficiente con utilizar cualquiera de los 14 tipos de ladrillos básicos. A esas estructuras básicas se les llama “redes de Bravais”. Además los constituyentes de esos arreglos periódicos pueden no ser necesariamente átomos, podrían ser moléculas o estructuras más complejas [36]. Para los cristales conocidos o estudiados, existen registros de los tipos y tamaños de la red de Bravais que le corresponde a cada uno de ellos<sup>12</sup>. Podríamos seguir hablando de Cristalografía en sí misma, pero nos llevaría mucho más de un capítulo. Basta con desarrollar sólo los conceptos básicos, necesarios para poder caracterizar la estructura cristalina del oro.



**Figura 1.16** Representación de la forma en que se apilan las celdas unitarias FCC, para lograr la periodicidad del oro. Cada esfera representa a un átomo de oro



**Figura 1.17** Representación del empaquetamiento compacto de la estructura FCC. Cada esfera representa a un átomo de oro<sup>13</sup>.

<sup>12</sup> Contamos el banco de las fichas cristalinas existentes, en forma digital en el programa PCPDFWIN, versión 2.2, 2001, JCPDS-ICDD.

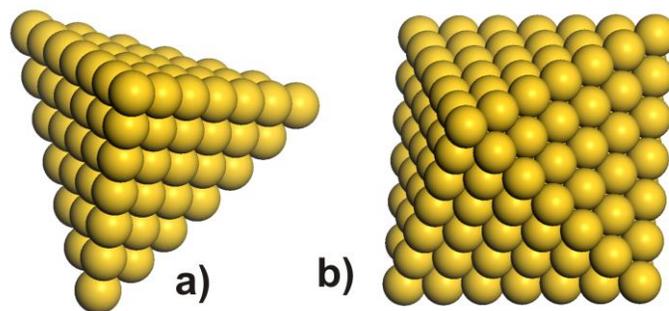
<sup>13</sup> Todas estas figuras se construyeron, utilizando el programa MS Modeling versión 4.0.

Sabemos que la red de Bravais correspondiente al oro es la “Cúbica centrada en las caras”, que en cristalografía se abrevia FCC por sus siglas en inglés. También es conocido, que cada átomo del oro ocupa cada punto de la red FCC. Así, podemos apilar cada una de las celdas unitarias FCC, para conformar todo el cristal. Este proceso de apilamiento se ilustra en la Figura 1.16. Si modelamos a cada átomo de oro como una esfera, cuando cada uno de ellos se enlaza, ese modelo originaría esferas que se tocan. Así, a ese ordenamiento se le denomina empaquetamiento compacto y se muestra en la Figura 1.17 para el proceso indicado en la figura anterior. De ese tipo de empaquetamiento es como se determina el tamaño de los átomos cuando se encuentran en un arreglo cristalino. Esta es la estructura interna o atómica del oro en bulto, que aunado a la discusión que se dió en la sección 1.1 de este capítulo, se convierte en la base de la conformación de las NPs de oro.

### 1.2.1.1 Formas de nanocúmulos

En el desarrollo de la cristalografía, se observa que las formas macroscópicas de los cristales, bajo condiciones muy especiales, pueden tener vértices o caras planas que se relacionan directamente con su estructura cristalina interna. Pero en general, sin importar su tamaño, los cristales pueden tener cualquier forma externa. Sin embargo, cuando tenemos NPs muy pequeñas, es decir NCs, surgen necesariamente formas relacionadas con su estructura cristalina, como consecuencia de su estabilidad energética, que en principio cuidando su crecimiento podrían alcanzar tamaños que exceden a la nanociencia. Para la estructura FCC, para NCs existen formas cuboctaédricas, con caras hexagonales y cuadradas como el que aparece en la Figura 1.2, o con caras triangulares y cuadradas como el que aparece en la Figura 1.1. También existen las formas tetraédricas y las octaédricas, como las que se ilustran en la Figura 1.18.

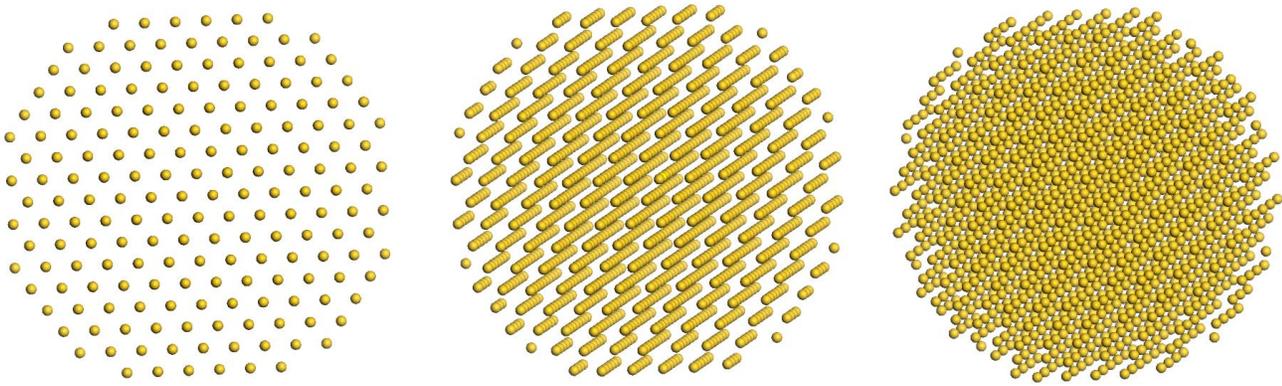
Cabe aclarar que para NCs de muy pocos átomos, no se obtienen estructuras cristalinas, sino en general estructuras planas o sin estructura ordenada “amorfos” [37 y 38]. Cuando alcanzan el número adecuado de átomos para conformar un cristal adoptan formas tetraédricas o cuboctaédricas de caras triangulares y cuadradas. En la sección 1.1 se completó la discusión de este punto.



**Figura 1.18** Tetraedro y octaedro con estructura FCC con empaquetamiento compacto.

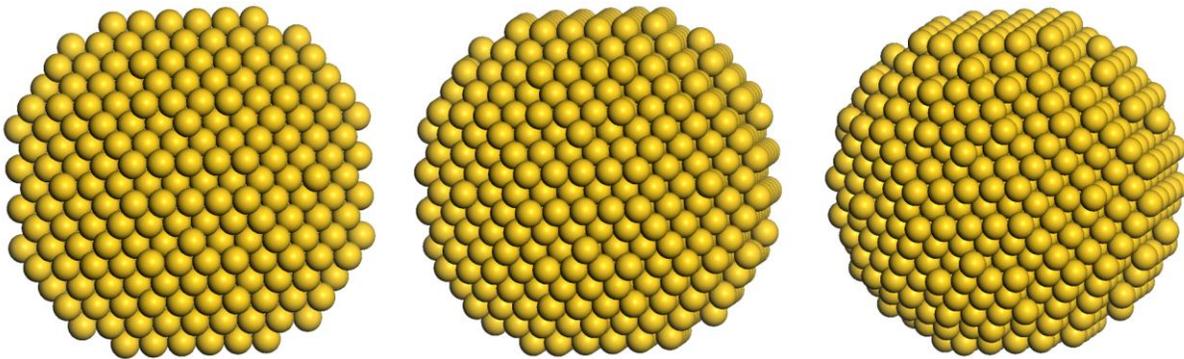
### 1.2.1.2 Ejes de Zona

Cualquier arreglo periódico es posible alinearlo con respecto a un eje, para lograr que todos sus constituyentes queden alineados con respecto a ese eje, es decir, que se tengan columnas de constituyentes alineadas a ese eje. Cuando eso sucede se pueden observar las simetrías que poseen dichos arreglos periódicos con respecto a ese eje. En cristalografía, a ese eje se le denomina “eje de zona” ( $[uvw]$ ). En la Figura 1.19 se muestra una representación de una NP esférica de oro (con estructura FCC) que se gira hasta alcanzar un eje de zona. En este caso el eje de zona es perpendicular a la página. Ahí se representa cada átomo con una pequeña esfera, cuando la NP se encuentra en su eje de zona, cada “esferita” representa una columna de átomos que se proyecta hacia adentro de la página. No se usa la representación de empaquetamiento compacto, pues este último podría dificultar la observación del eje de zona, como lo ilustra la Figura 1.20, que representa este empaquetamiento referente a la Figura 1.19.



**Figura 1.19** NP esférica en eje de zona [011] y dos ejemplos de la misma con un giro pequeño para la primera y con uno mayor para la segunda, de unos cuantos grados fuera de ese eje de zona.

En las figuras anteriores se utilizan NPs esféricas para hacer énfasis que los ejes de zona, no dependen de que la estructura tenga caras planas, ya que a menudo se confunden los ejes de zona con la denominación de ciertas caras, que se pueden conformar en esos arreglos periódicos.



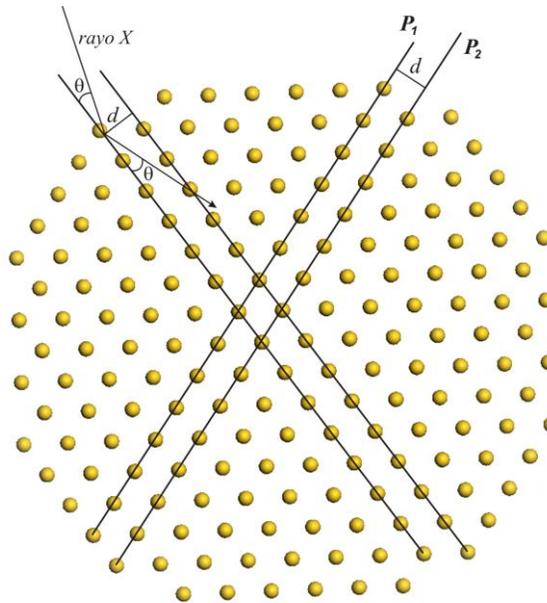
**Figura 1.20** NP esférica en eje de zona [011], ahora en empaquetamiento compacto, y dos ejemplos de la misma con distintas desviaciones fuera de ese eje de zona, correspondientes a las de la figura anterior.

En el caso del eje de zona [011] mostrado en el ejemplo, podemos observar que se presenta una cierta simetría que aparenta ser hexagonal<sup>14</sup>. Además, a las distancias entre las filas de columnas atómicas, en cristalografía se les denominan espaciados interplanares, los cuales es posible determinar para diferentes direcciones de esas filas. Las filas de columnas atómicas forman planos reticulares paralelos al eje de zona. Cuando se le hace incidir Rayos X, “no importa cómo los átomos o centros dispersores se encuentren distribuidos en dos de esos planos contiguos, la dispersión para cualesquiera dos puntos sobre esos planos, producirá la misma diferencia de camino óptico:  $2d\sin\theta$ ” [40]. Esta es la ley de Bragg y es consecuencia de la interferencia constructiva que se da entre los planos dispersores. Por eso es que cuando un cristal se encuentra en un eje de zona, se dice que se encuentra en condiciones de Bragg. Esto último se ilustra en la Figura 1.21. En donde los bordes de los planos reticulares o dispersores se señalan con líneas ( $P_1$  y  $P_2$ ).

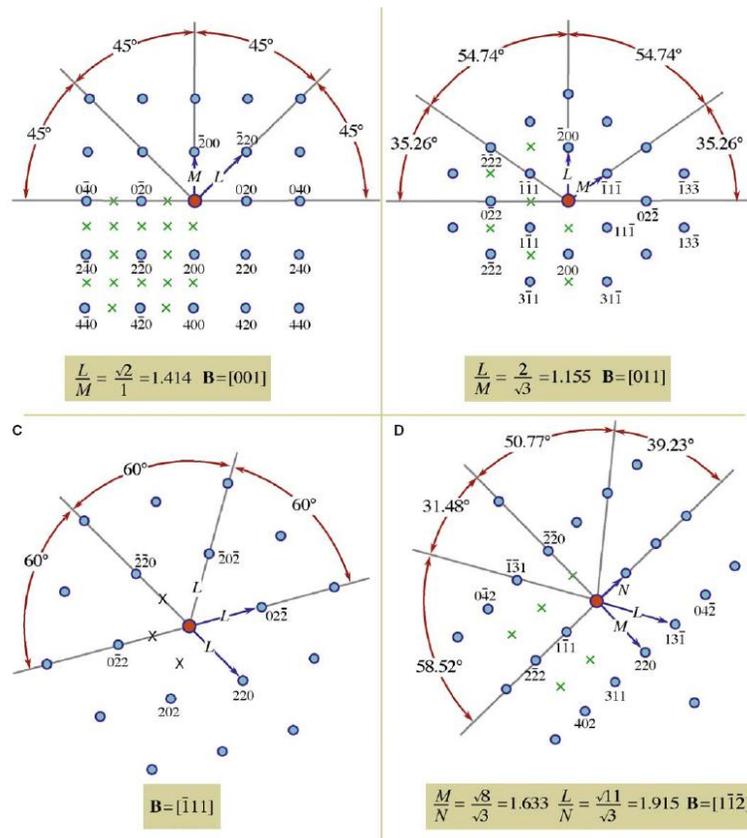
Teóricamente se pueden encontrar cientos de ejes de zona sólo basta girar adecuadamente el cristal o la nanopartícula. Sin embargo en general solo es posible encontrar los ejes de zona que presenten espaciados interplanares suficientemente grandes como para ser detectados. En otras palabras, aquellos que tengan índices pequeños, ya que en cristalografía se utilizan los índices de Miller para clasificarlos:  $[uvw]$ . En general se trabaja en el espacio recíproco para determinar los espaciados interplanares y los ejes de zona  $[uvw]$ . El espacio recíproco está formado por vectores con la dirección de las distancias interplanares y con una magnitud recíproca a las magnitudes de esas distancias, por eso se le denomina espacio recíproco, aunque también se le denomina difractograma. Así el producto cruz de dos de esos vectores determina al eje de zona, como un vector

<sup>14</sup> Sin embargo esta lejos de ser hexagonal.

perpendicular al plano que conforman los vectores correspondientes a las distancias interplanares. La forma de obtener el espacio recíproco es haciendo patrones de difracción de los cristales u obteniendo la transformada de Fourier de una imagen con resolución cristalina. En la Figura 1.22, se muestran los difractogramas de los cuatro ejes de zona con los menores índices para una estructura cristalina FCC.



**Figura 1.21** NP esférica en eje de zona [011].  $P_i$  representa a los planos dispersores,  $d$  a la distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo de la ley de Bragg. El rayo X, en realidad llega de “abajo hacia arriba” o viceversa, aunque en el esquema se represente sobre la página; por las dificultades del dibujo.



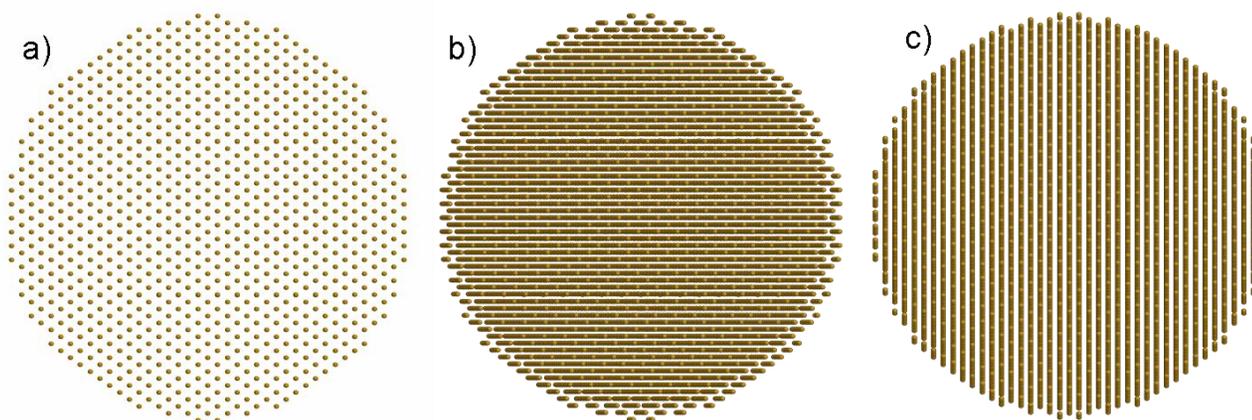
**Figura 1.22** Difractogramas indexados de los cuatro ejes de zona con los menores índices para una estructura cristalina FCC [39].

### 1.2.1.3 Estabilidad de los difractogramas

Los ejes de zona que tienen índices pequeños presentan en todas las direcciones del plano perpendicular a ese eje distancias interplanares claramente definidas. Esto hace que si se balancea un poco el cristal o el nanocrystal, con respecto a su eje de zona, todavía es posible observar las distancias interplanares. Cuando se tiene un eje de zona con índices mayores, se comienza a perder información de algunas de las distancias interplanares, como consecuencia de la misma variación del eje de zona. Así los ejes de zona más estables a una variación en su orientación, con respecto a ese eje, son los aquellos con índices menores, como lo son:  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 011 \rangle$  y  $\langle 111 \rangle$ , para una estructura FCC.

En la Figura 1.23, con un nanocrystal FCC esférico, se muestra el argumento anterior para cuando el eje de zona  $[011]$  es perpendicular a la página. Ahí, basta con balancear  $5^\circ$  alrededor del eje de zona en dos direcciones: una girando el nanocrystal con respecto a un eje vertical y otra con respecto a uno horizontal, para notar como se pierde información de ciertas distancias interplanares.

Así, los argumentos anteriores se trasladan directamente a las imágenes de los nanocrystal obtenidos por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Puesto que en un microscopio de transmisión, como su nombre lo dice, los electrones tienen que atravesar al nanocrystal, tal y como lo harían los rayos X en las condiciones de Bragg, por lo que sólo sería posible ver la estructura cristalina cuando el eje de zona del nanocrystal se encuentre alineado con el haz de electrones. Sólo entonces será posible ver franjas periódicas que representan el perfil de los planos reticulares que se encuentran en condiciones de Bragg. Así, cuando un cristal está orientado en su eje de zona, aparecen varias franjas de puntos en su imagen de alta resolución y cada punto representa una columna de átomos que se proyecta hacia adentro de la página.



**Figura 1.23** Nanocrystal esférico de estructura cristalina FCC. a) En el eje de zona  $[011]$ , b) girado  $5^\circ$  en la dirección horizontal fuera de la orientación  $[011]$  y c) girado  $5^\circ$  en la dirección vertical fuera del eje  $[011]$ .

Con la ayuda de una simulación de la forma en que se verían las micrografías de HRTEM, y el patrón de difracción del nanocrystal esférico de la figura anterior<sup>15</sup>, es posible mostrar cómo se traslada a las imágenes de HRTEM esta susceptibilidad, utilizando el nanocrystal de la Figura 1.23 y sus respectivas orientaciones, se puede observar en dicha simulación mostrada en la Figura 1.24 el cambio que existe en su patrón de difracción, como efecto de la pequeña desviación de  $5^\circ$  en las dos direcciones perpendiculares. En la Figura 1.23 b) se pierde información de todas las distancias interplanares, menos la que corresponde a la existe entre las franjas o planos reticulares horizontales, que trasladado a la Figura 1.24 b), correspondería a mantener los puntos de difracción verticales correspondientes a esas distancias interplanares. Para el inciso c) de esa Figura se podría argumentar lo mismo pero para la distancia interplanar horizontal. Nótese que las distancias interplanares de la

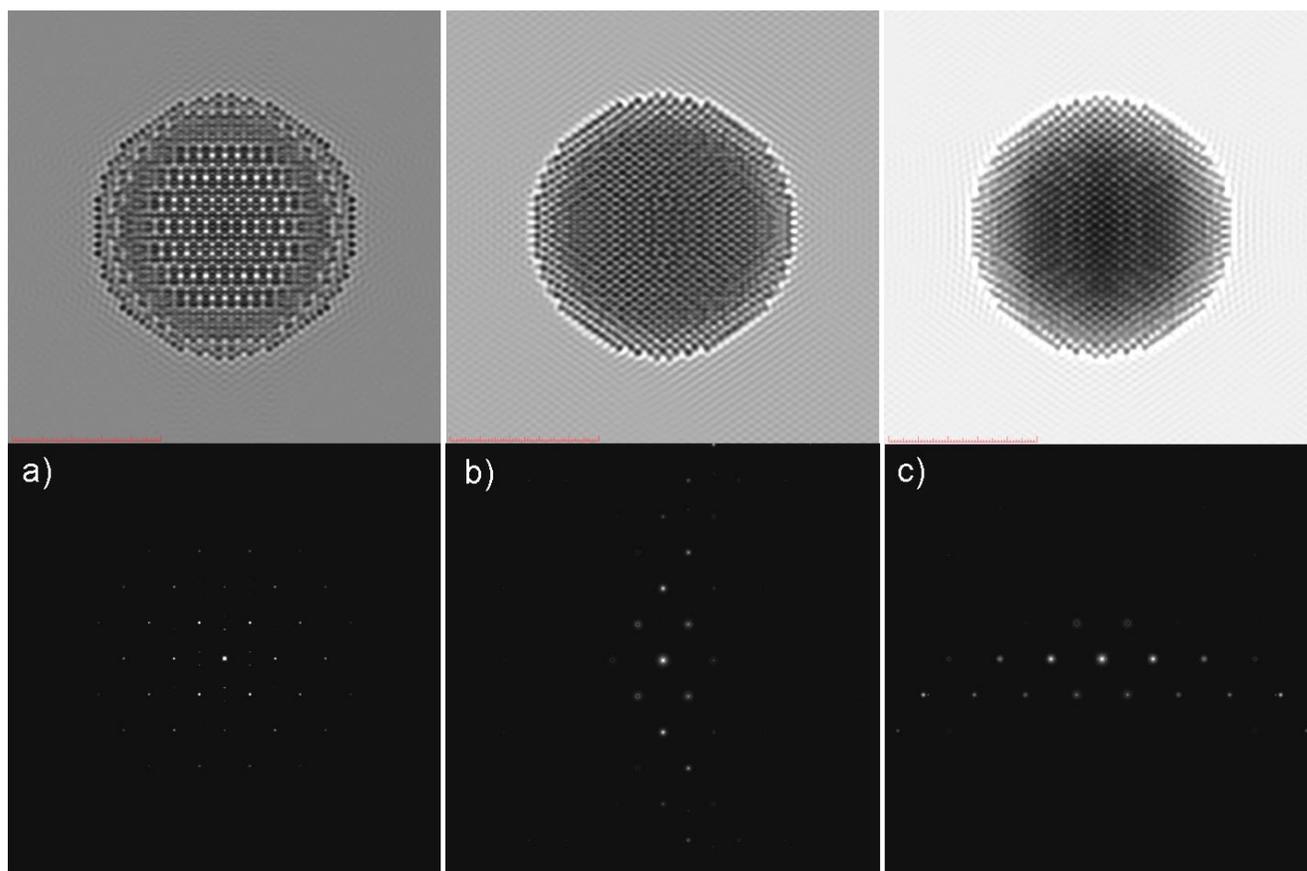
<sup>15</sup> La simulación se realizó con el programa SimulaTEM para windows95/NT

Figura 1.23 b) son menores que las del inciso c) de la misma figura, que es lo opuesto a lo que se observa en los difractogramas respectivos de Figura 1.24. Esto se debe a las propiedades del espacio recíproco.

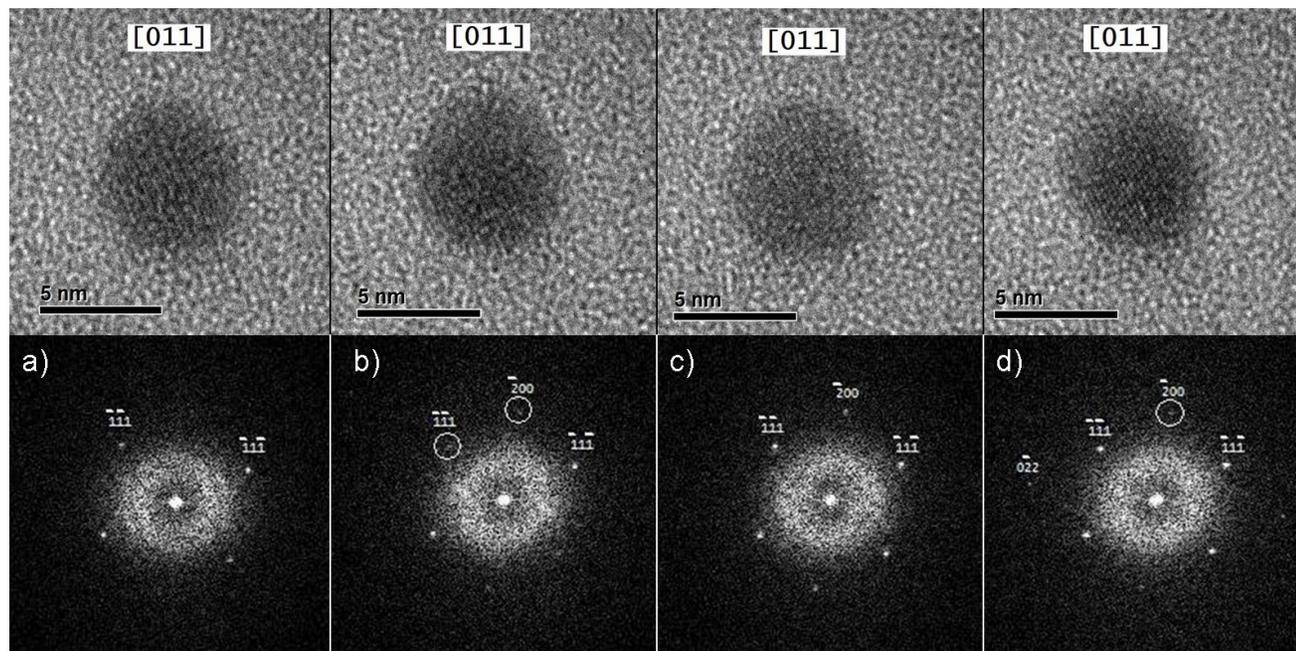
Así, es posible afirmar que si la partícula gira ligeramente en una dirección fuera de su eje de zona, entonces los puntos del espacio recíproco que se encuentran en la dirección de la desviación disminuyen en su intensidad; mientras que los puntos, principalmente perpendiculares a esa dirección se intensifican [39 y 40].

Esta afirmación es importante para interpretar las imágenes de nuestras nanopartículas de oro contenidas dentro de la sílice, porque nos permite seguir el efecto que el haz de electrones ejerce sobre la red cristalina de una nanopartícula, mientras es “vista” con el microscopio electrónico. Así lo ilustra la Figura 1.25, en donde la variación de la intensidad de los puntos de los difractogramas, que resultan de obtener la transformada rápida de Fourier (FFT) de las micrografías de HRTEM de una misma nanopartícula de oro, nos hace pensar que es consecuencia principalmente de pequeños giros de la nanopartícula, como respuesta al haz electrónico del microscopio. En los difractogramas de esa figura es posible ver como los principales puntos correspondientes al eje de zona [011] cambian de intensidad, e incluso desaparecen sin que las posiciones de los mismos cambien, manteniendo de esta forma el mismo patrón.

Este comportamiento es el que se observa en todas las nanopartículas de oro contenidas en la sílice de nuestras muestras, por lo que podemos afirmar que uno de los efectos del haz electrónico del microscopio sobre nuestros especímenes, es el de hacer tambalear ligeramente a la nanopartícula de oro fuera de su eje de zona.



**Figura 1.24** Simulación de la Imagen de HRTEM y de su patrón de difracción de una nanopartícula esférica de oro con diversas orientaciones cristalográficas: a) [011], b) alejado 5° de la orientación [011] en dirección horizontal y c) 5° fuera del eje [011] en la dirección vertical.



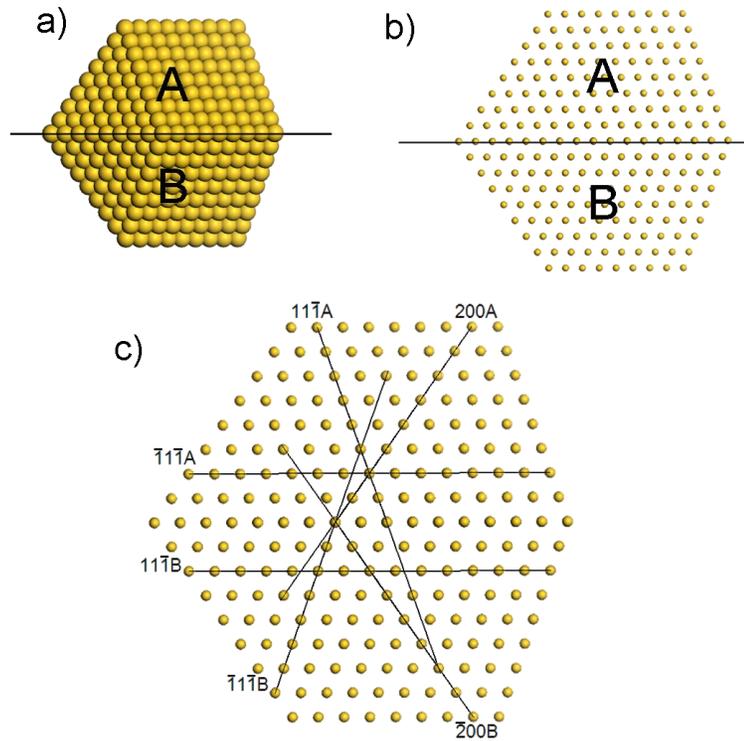
**Figura 1.25** Diferentes micrografías de HRTEM de una nanopartícula de oro no irradiada con silicio, de la muestra implantada a  $80^\circ$  y sus respectivos difractogramas correspondientes al eje de zona [011]. Cada micrografía de cada incís, fue capturada en distintos tiempos bajo la irradiación electrónica del microscopio.

#### 1.2.1.4 Nanopolicristales

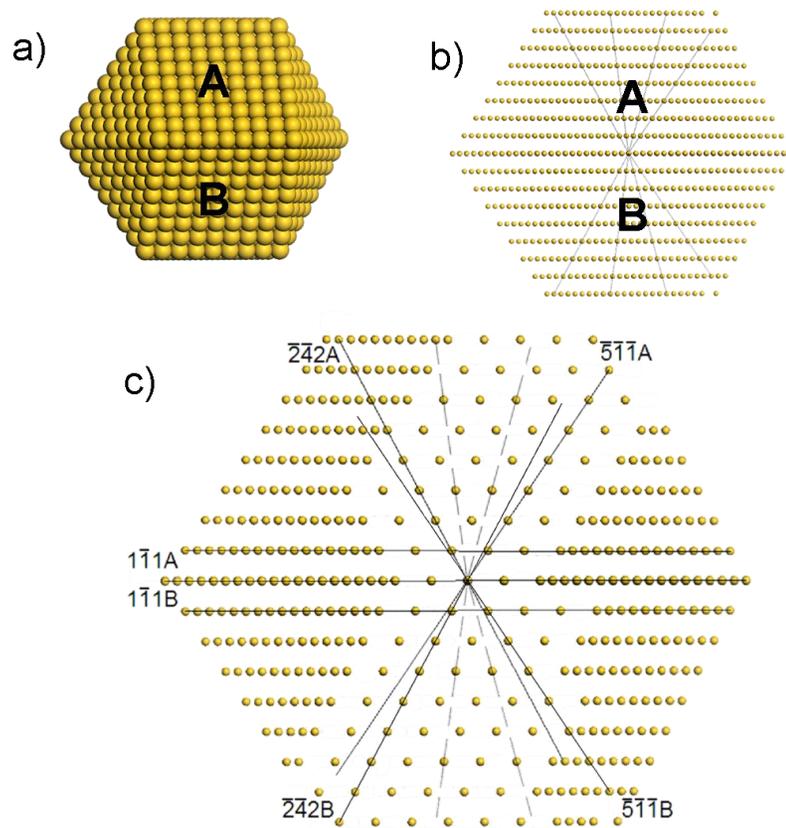
Un “*policristal*” es un cristal formado por la unión de uno o más monocristales. Un “*monocristal*” es un cristal simple, que en cualquier punto de su red sigue manteniendo su misma estructura cristalina. Las uniones de los policristales tienen que cumplir con características muy especiales. Los constituyentes del policristal que se encuentran en una unión o juntura deben embonar de tal forma que respeten la periodicidad a ambos lados de la unión y que al mismo tiempo, mantengan el tipo de enlace químico que tienen los constituyentes del cristal. Es decir, tienen que mantener el empaquetamiento compacto de los constituyentes. Para lograrlo de esa forma, las uniones tienen que ser superficies planas, llamadas “*maclas*”. En general las maclas son, por decirlo así, planos espejo que a ambos lados reflejan la estructura periódica de sus constituyentes, por lo que se les suelen llamar planos especulares.

Aquí llamamos nanopolicristal cuando tenemos NPs policristalinas. Es fácil identificar una macla en un nanopolicristal cuando se logra tener a la macla paralela a un eje de zona. Recuérdese que un eje de zona siempre es referido a un observador, o más en particular a un eje óptico. En la Figura 1.26 se muestra una NP cuboetaedral bicristalina con eje de zona  $\langle 011 \rangle$ , es decir compuesta por dos monocristales y un plano especular, por lo que se le denomina cuboetaedro gemelado. En esa figura aparece el perfil de un plano especular horizontal, que divide a la NP en dos cristales que se etiquetan con A y B, correspondientes a cada parte monocristalina que conforma al bicristal. En el inciso b) de esa figura, se muestran con cada punto las columnas de átomos que aparecen en ese eje de zona y en el inciso c) se etiquetan las franjas de átomos que corresponden a los bordes de los planos cristalinos que aparecen. Nótese, como el plano especular cumple con su nombre, ya que el monocristal A es un reflejo fiel del monocristal B.

En la Figura 1.27 tenemos al mismo nanopolicristal, pero ahora orientado en el eje de zona  $\langle 123 \rangle$ . Nótese que prácticamente sólo se notan las distancias interplanares entre los planos del tipo  $\{011\}$ , tal y como era de esperarse para este eje de zona con índices de valor alto, por lo discutido en la sección anterior.

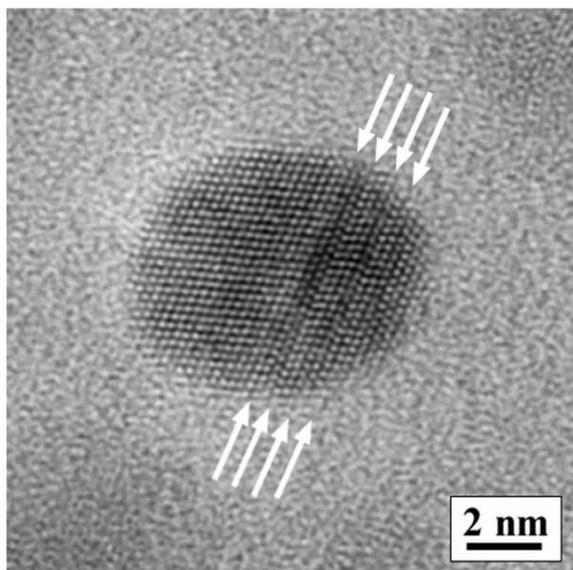


**Figura 1.26** a) Cuboctaedro gemelado conformado por dos monocristales: A y B, en los ejes de zona  $[011]$  y  $[0\bar{1}1]$  respectivamente, b) red puntual del cuboctaedro gemelado y c) los perfiles de algunos planos cristalográficos.



**Figura 1.27** a) Cuboctaedro gemelado conformado por dos monocristales: A y B, en los ejes de zona  $[\bar{1}23]$  y  $[12\bar{3}]$  respectivamente, b) red puntual del cuboctaedro gemelado y c) los perfiles de algunos planos cristalográficos.

Pueden existir combinaciones de planos especulares. En particular si se tienen dos planos especulares contiguos, es decir, si los separa una o dos hileras de planos reticulares, el segundo plano especular corrige la reflexión del primero, manteniendo así al nanocrystal completo con la misma estructura cristalina o dicho en otras palabras, invariante su eje de zona. Cuando se apilan de esa manera dos o más planos especulares se dice que se tiene “*gemelamiento laminar*”. Hofmeister *et al.* [40] reporta este tipo de maclas en NPs de plata, que nosotros mostramos en la Figura 1.28.



**Figura 1.28** NP de plata con gemelaciones laminares, formadas por cuatro planos especulares apilados [40].

### 1.2.2 Nanopartículas con estructura pentasimétrica (pseudo-FCC)

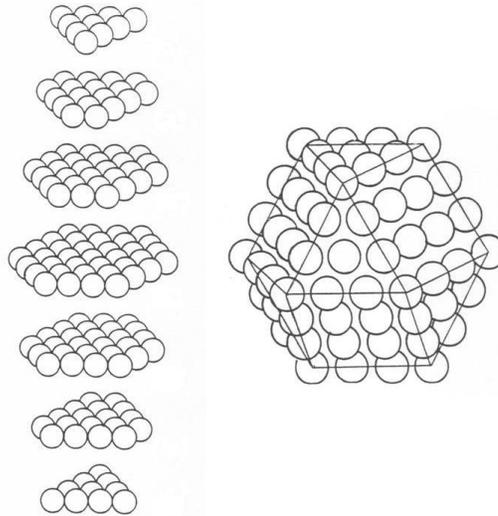
De la definición de cristal, para que el arreglo sea periódico en las tres dimensiones, si se toma de manera literal, nos obligaría a suponer que cuando se habla de un cristal, no se habla de un objeto finito, puesto que en sus límites, se rompería la periodicidad. Sabemos que ésta es una definición formal y que existen los cristales como objetos finitos. Sin embargo, cuando los objetos son tan pequeños como los NCs, la invariancia traslacional que presupone la definición de cristal, ya no aplica, por lo que en algunos casos se llegan a presentar estructuras no cristalinas. A estas estructuras se les denomina “*cuasicristales*” y son las que tienen simetría cinco, como los icosaedros y decaedros con todas sus variantes geométricas. Estos cuasicristales no se presentan en la naturaleza y en general se necesitan al menos dos tipos de átomos para conformarlas [41]. Sin embargo como lo reportan Baletto *et al.* [13], no solo se pueden construir NP pentasimétricas de un solo constituyente, sino que además, muchas de ellas poseen esa simetría como una consecuencia necesaria de estabilidad energética.

Desde 1979, C. Y. Yang [42 y 43] para poder explicar patrones de difracción de pequeñas partículas metálicas obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM), construyó un modelo para explicar geoméricamente cómo un cristal FCC se convertía en un cuasicristal pentasimétrico. Él comenta que con muy pequeñas distorsiones en el crecimiento de la estructura FCC se podrían generar unidades básicas tetraédricas con estructura cristalina ortorrómbica centrada en el cuerpo, para conformar decaedros, o con una estructura rombohedral para los icosaedros. Esto correspondería a un nanopolicristal conformado por cinco de estos cristales “tetraédricos”. Esto lo confirmarían décadas después algunos microscopistas [44].

Pero en aquella explicación quedaba un hueco. Pues no se podía explicar cuál era el proceso físico por el cual cinco de estos “tetraedros”<sup>16</sup> o 20 “tetraedros”, podrían embonar de manera tan perfecta para conformar

<sup>16</sup> En realidad no son tetraedros, puesto que con la estructura cristalina correspondiente, no son regulares en sus dimensiones.

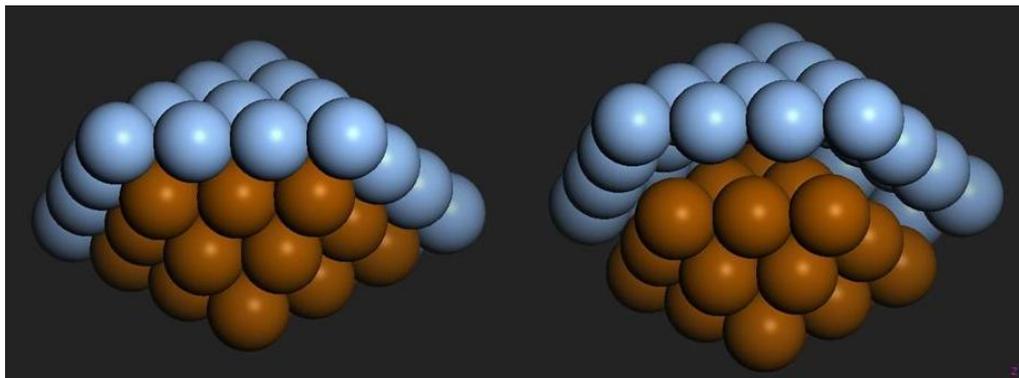
respectivamente, a un decaedro o a un icosaedro. Fue entonces que en 1996 T. P. Martin [45], propuso que la formación de las nanopartículas pentasimétricas se podría llevar a cabo a través del crecimiento de cáscaras de átomos, sin alterar la estructura cristalina propuesta por Yang. Para explicar esto, comparó el crecimiento de una NP cristalina FCC contra el crecimiento de las NPs pentasimétricas.



**Figura 1.29** Apilamiento ideal de capas atómicas para conformar un empaquetamiento compacto cristalino FCC, de una NP cuboctaédrica.

En cristalografía se espera que un cristal crezca por la deposición atómica de capa tras capa. Cada uno de los átomos de cada capa, encajaría en el hueco que queda entre los átomos de la capa contigua, hasta completar el cristal, tal y como se indica en la Figura 1.29. Sin embargo es poco probable que una NP cristalina FCC, digamos cuboctaédrica crezca de esta forma, es más probable que los átomos comiencen conglomerándose en una semilla con estructura cristalina y después los nuevos átomos que se van agregando vayan envolviéndola, respetando la estructura cristalina original, formando de esta forma, nuevas capas a la NP cristalina. Este último razonamiento se podría aplicar a la conformación de NPs pentasimétricas. Limitaciones geométricas nos obligan a tener que explicar por separado el tipo de crecimiento que se daría, en las formas decaedrales y en las icosaedrales.

En las formas decaedrales partimos de una unidad básica decaedral, conformada por siete átomos, un átomo en cada vértice. A ese decaedro le corresponde una  $k=1$ , recuérdese la discusión de la Sección 1.1. Si quisiésemos construir el decaedro del siguiente tamaño  $k=2$ , a esa unidad básica le debemos poner un “sombbrero” adecuado. Aquí la cáscara será la superficie superior de un decaedro con  $k=2$ , que se asemejaría a una sombrilla pentasimétrica, colocada a la distancia adecuada. Por eso es que a este tipo de cáscaras, el autor las llama “*umbrella-shaped*”. Este proceso se repite para la siguiente capa  $k=3$ , etc. En la Figura 1.30 se ilustra este proceso.



**Figura 1.30** Apilamiento de cáscaras en forma de sombrillas para conformar un decaedro.

Para las formas icosaedrales también partimos del icosaedro más básico, consistente de trece átomos, uno en cada vértice y uno en el centro. La cáscara que aquí se agrega, es la superficie del siguiente icosaedro con  $k=2$ , centrado sobre el icosaedro básico. Como antes, el procedimiento se repite para los siguientes tamaños de icosaedros. Aquí las cáscaras se van agregando como si fuesen cebollas. Este proceso se ilustra en la Figura 1.31.

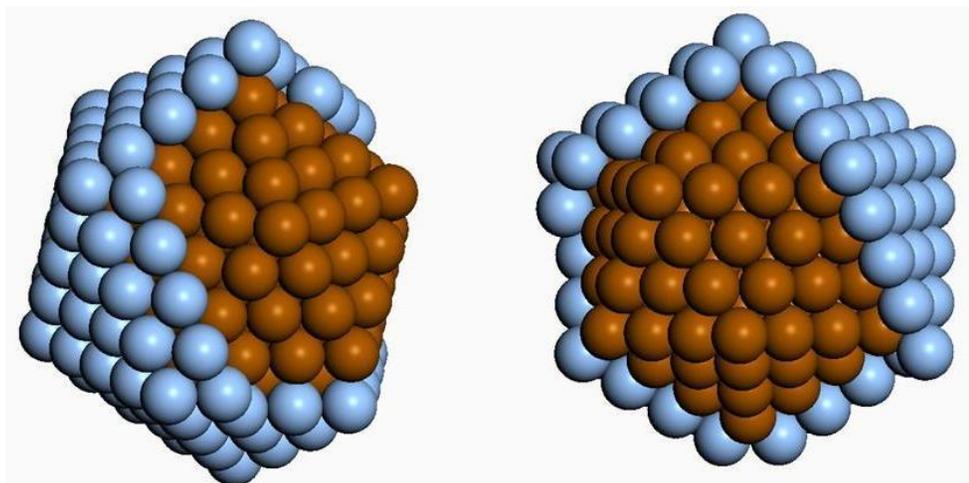


Figura 1.31 Hacinamiento de cáscaras como si fuese cebolla para conformar un icosaedro.

Es cierto que en la naturaleza es poco probable que el proceso de crecimiento de NPs pentasimétricas se realice conformando este tipo de cáscaras tan complejas. Sin embargo, basta con tener el NC básico con  $k=1$ , para que cada átomo se vaya agregando, de modo que preserve la simetría y así ir conformando de manera gradual la cáscara que le corresponda.

### 1.2.2.1 Formas de nanocúmulos

Las formas básicas de los NCs pentasimétricos son decaedros e icosaedros. Existen muchas variantes de estas formas básicas, que en general surgen de truncarlas de alguna forma. Montejano *et al.* [46] reportan un tipo de icosaedro truncado que resulta de eliminar algunas capas de átomos perpendiculares a cualquiera de los ejes pentasimétricos. Por otro lado, para los decaedros se tienen bien identificadas sus principales variantes: la de Ino, cuando lo truncamos de manera regular paralelo a su eje pentasimétrico y la de Marks, cuando le truncamos las esquinas. En la Figura 1.32, se ilustran esas dos variantes.

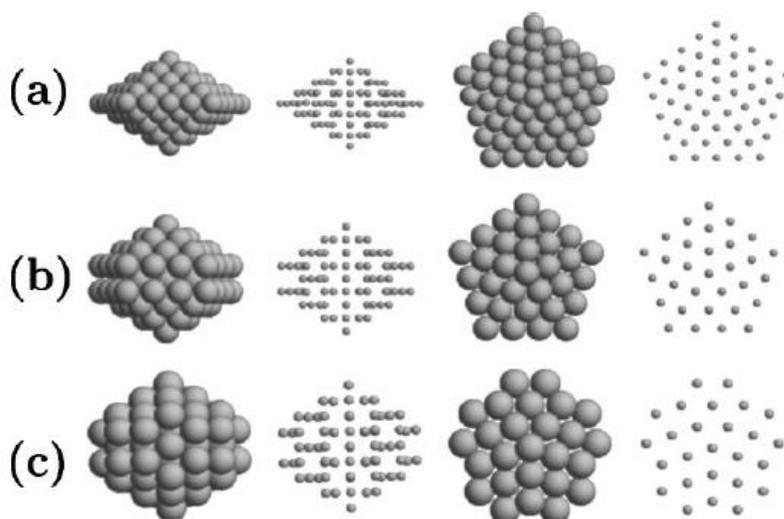
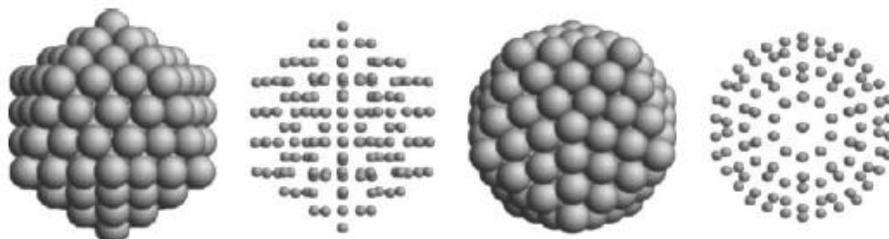


Figura 1.32 Dos vistas de diversos tipos de decaedros, y sus respectivas representaciones puntuales. a) Decaedro regular, b) decaedro truncado de Ino (Ino 1969) y c) decaedro truncado de Marks [13].

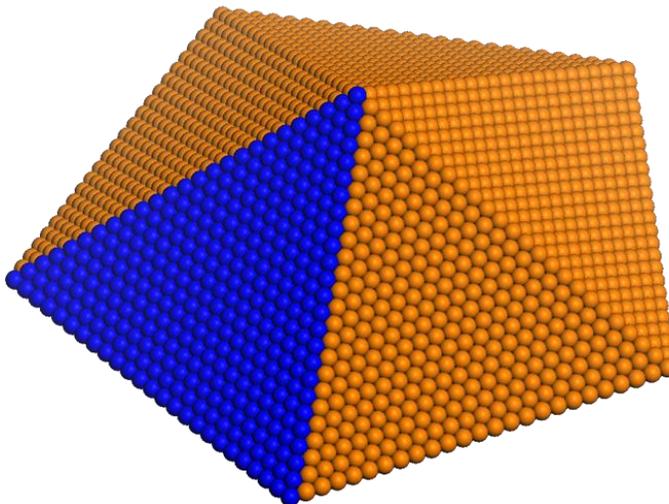
### 1.2.2.2 Ejes de Zona

Si pensamos en que el icosaedro tiene seis ejes de simetría cinco, podríamos pensar ingenuamente que cualquiera de ellos podrían ser ejes de zona. Sin embargo, si observamos la representación puntual que aparece en la Figura 1.33, a la que le corresponde ese eje de simetría, notaremos que no corresponde a un patrón periódico, al que se le pueda asignar un eje de zona. Esto no es de extrañar por lo discutido en la sección anterior, ya que el icosaedro tiene una estructura cristalina romboédrica, que se podría interpretar como la unión forzada de 20 “tetraedros”. Sin embargo, por separado cada uno de esos “tetraedros” aparentaría una estructura FCC.



**Figura 1.33** Dos vistas del Icosaedro de  $k=4$ , y sus representaciones puntuales [13].

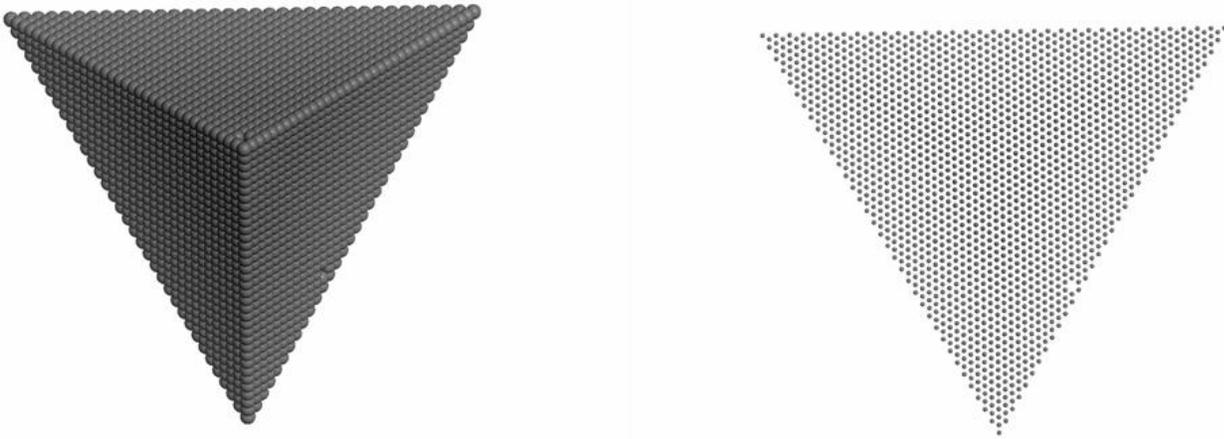
Algo similar sucede con el decaedro, sin embargo en su único eje de simetría cinco, es posible apreciar algo semejante a un eje de zona, como se indican en las representaciones puntuales sobre ese eje, que aparecen en la Figura 1.32. Pero en realidad no es un eje de zona. Para mostrar esto tomaremos prestado uno de los “tetraedros” de un decaedro, como se indica en la Figura 1.34, para explicar cómo es que se tiene un falso eje de zona FCC.



**Figura 1.34** Uno de los “tetraedros” que conforman al decaedro.

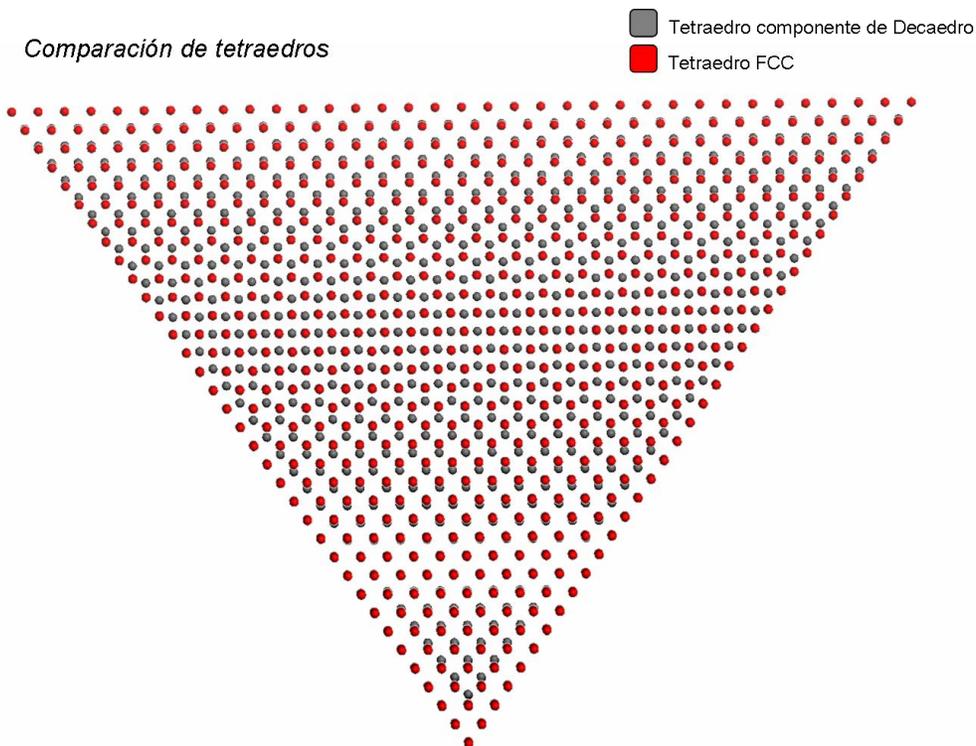
En la Figura 1.35, se muestra uno de los ejes de zona que posee uno de los “tetraedros” del decaedro, que es muy semejante a uno de los ejes de zona de un cristal con estructura FCC. Pero si lográsemos medir con más detalle, encontraríamos que difiere ligeramente de este último. Para lograr mostrar eso, vamos a sobreponerle, en su representación puntual un verdadero decaedro FCC, para poder notar la pequeña diferencia. Esto se ilustra en la Figura 1.36.

Además de que el “tetraedro” tiene una estructura cristalina diferente a la de la FCC, el eje de zona de cada uno de esos “tetraedros”, está ligeramente desviado del eje de simetría cinco del decaedro. Es por esto, que hablar de la estabilidad del difractograma para ese eje de zona, en esta sección no tendría ningún sentido.



**Figura 1.35** Uno de los “tetraedros” que conforman al decaedro orientado en uno de sus ejes de zona.

Finalmente cabe agregar que basándose en las ideas de Martin y Yang [42 y 45], se logró realizar un conjunto de programas que nos permiten generar archivos de las coordenadas tridimensionales de NPs pentasimétricas. Uno para los icosaedros, otro para los decaedros y el último para los decaedros truncados. Estos programas fueron realizados utilizando código de Lenguaje C y con ellos es posible construir esas NPs de cualquier tamaño y para tres distintos materiales: cobre, oro y plata. Los códigos de esos programas se anexan en el Apéndice B.



**Figura 1.36** Comparación de los ejes de zona, entre un “tetraedro” del decaedro y un tetraedro real FCC.

## **Capítulo 2 Algunos cálculos preliminares**

Capítulo 2 Algunos cálculos preliminares.....	37
2.1 La distribución de los átomos dentro de la sílice .....	39
2.2 Densidad de la distribución de las nanopartículas de oro dentro de la sílice .....	40
2.3 Cálculo de las transiciones de fase de las NPs, como consecuencia del paso de los iones de Si.....	42
2.4 Aplicación de los resultados al modelo de D'Orleans .....	44



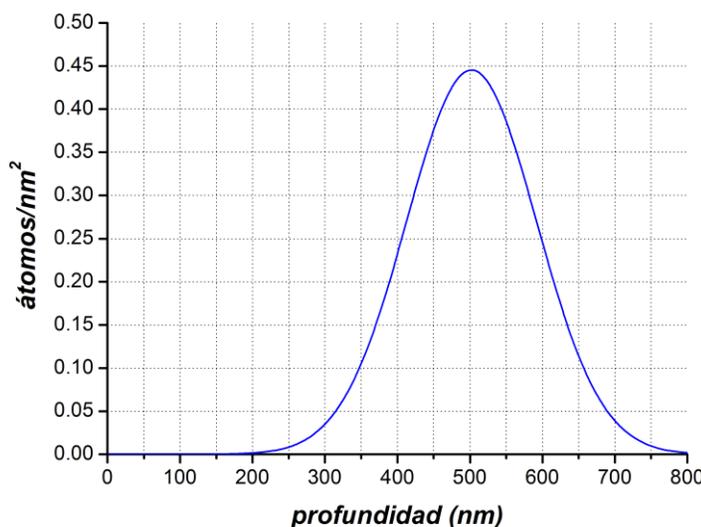
## 2.1 La distribución de los átomos dentro de la sílice

En la primera etapa se introduce el oro dentro de la matriz de sílice en forma de implantación iónica con una energía de 2 MeV, utilizando dos ángulos de la implantación, una con un haz normal a la superficie de la placa de sílice, es decir a  $0^\circ$  y la otra con un haz a  $80^\circ$  a la normal casi rasante a la superficie, con lo que se obtuvieron dos tipos de muestras con distintas distribuciones espaciales del material metálico. Una vez que los iones de oro quedan incrustados dentro de la matriz quedan como átomos neutros, pues toman de la misma matriz los electrones que les faltan.

Si tomamos la simulación numérica de la implantaciones mostrada en la Figura 1.10 del primer Capítulo correspondiente al tipo de muestra con la implantación normal, obtenemos que la distribución de oro dentro de la matriz, tiene una forma gaussiana. Sabemos que para ese primer tipo de muestra con la implantación realizada a  $0^\circ$ , que tiene una afluencia de  $1.0 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup>, su pico quedará a 502.2 nm de profundidad y tendrá un ancho de  $\sigma = 89.6$  nm. Para esa afluencia tenemos 100 iones/nm<sup>2</sup> distribuidos en profundidad con las características de la gaussiana mencionada. Sabemos que la ecuación de una gaussiana normalizada es

$$g(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-x_0}{\sigma}\right)^2}.$$

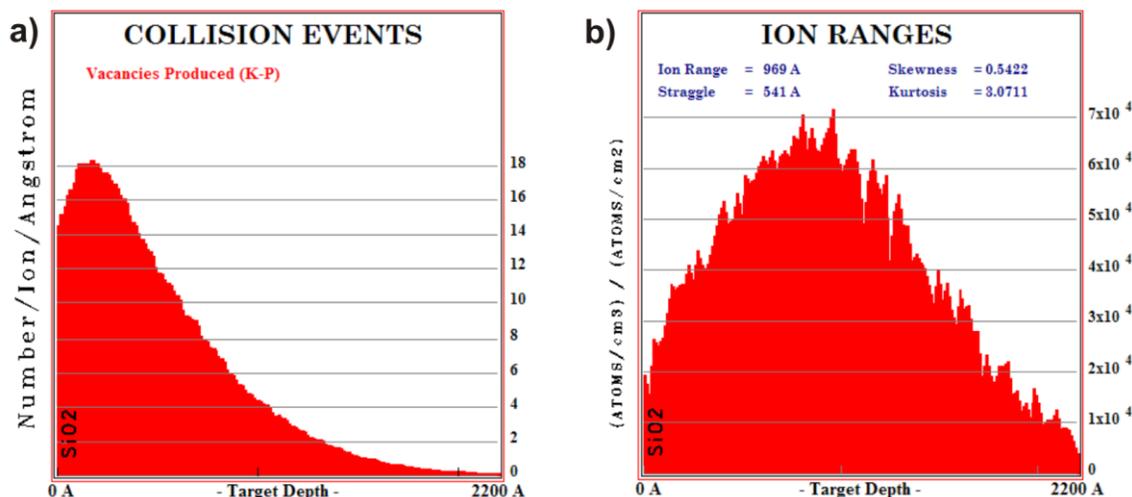
De esta forma podemos calcular la distribución espacial del oro atómico para el primer tipo de muestra, que se indica en la gráfica de la Figura 2.1. Ahí en los 502.2 nm de profundidad tenemos el máximo de la distribución del material metálico que es de menos de 0.5 átomos por nm<sup>3</sup>, mientras que a una distancia de  $\sigma$  tenemos más de 0.25 átomos por nm<sup>3</sup>.



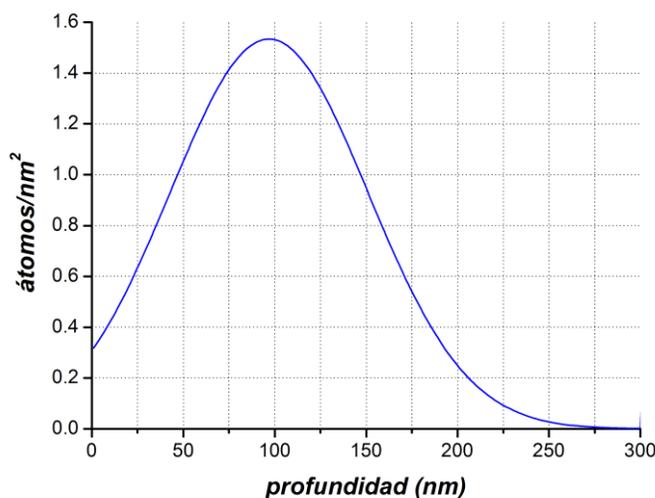
**Figura 2.1** Distribución de los átomos de oro en función de la profundidad dentro de la sílice. Para con una implantación normal a la superficie de la placa de sílice, con una afluencia de  $1 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup> de oro.

Para el caso de la implantación realizada a  $80^\circ$  con respecto a la normal, podemos utilizar nuevamente una simulación con el programa SRIM<sup>17</sup> para conocer su distribución en profundidad, así que manejando el doble de la afluencia que se usó para la muestra anterior, tal y como tenemos en nuestra muestra, resulta una distribución como la que se ilustra en la Figura 2.2, donde la distribución espacial de los átomos de oro no parece ser gaussiana. Sin embargo para darnos una idea de la densidad del metal dentro de la sílice, podemos adaptarle una distribución gaussiana como la que se indica en la Figura 2.3. Ahí se muestra que la densidad es mayor a la del caso anterior, puesto que los átomos de oro se concentran especialmente cerca de la superficie, con una dispersión de  $\sigma = 54$  nm y con un máximo cercano a 1.5 átomos por nm<sup>3</sup> que se encuentra a una profundidad de 97 nm.

<sup>17</sup> El SRIM-2000, se encuentra libre en Internet.



**Figura 2.2** Simulación numérica de implantación de iones de Au de 2 MeV en  $\text{SiO}_2$  a  $80^\circ$  de la normal a la superficie, utilizando el código SRIM-2000. a) Distribución de vacancias producidas por la implantación y b) distribución de los átomos de oro.



**Figura 2.3** Distribución de los átomos de oro en función de la profundidad dentro de la sílice, con una implantación a  $80^\circ$  a la normal de la superficie de la placa de sílice y una afluencia de  $2 \times 10^{16}$  iones/ $\text{cm}^2$  de oro.

Las distribuciones de densidad que se han obtenido en esta sección arrojan como resultado que la mayoría de **los átomos de oro mantienen una distancia mayor a un nanómetro entre sus primeros vecinos**. Comparando este dato con la distancia promedio dominante de la sílice, que se menciona en la sección 1.1.5.2 del Capítulo 1, podríamos establecer que en la zona de implantación, tenemos una concentración menor de un átomo de oro por cada “burbuja” de sílice.

Finalmente gracias a estudios anteriores con NPs dentro de matrices de silicio [47], sabemos que la distribución espacial de NPs se corresponde directamente a las distribuciones de los átomos de oro dentro de la matriz de sílice. Es decir que durante el proceso de recocido, cuando se forman de las NPs de oro no existe un desplazamiento general o direccional de la distribución del material dentro de la matriz, a pesar de que los daños infringidos durante la implantación se encuentran más cercanos a la superficie.

## 2.2 Densidad de la distribución de las nanopartículas de oro dentro de la sílice

En esta sección vamos a hacer una estimación de la densidad promedio de NPs, para lo cual vamos a utilizar el tamaño promedio de nanopartículas de oro que tenemos en nuestras muestras, que como se indica en la sección

5.2.1 del Capítulo 5 de esta tesis resulta ser de 7.5 nm de diámetro, para lo cual necesitamos saber cuántos átomos de oro posee una NP de ese tamaño. Para ese fin podemos utilizar la densidad del oro en bulto que es  $\rho=19300 \text{ kg/m}^3$ . Puesto que sabemos que la masa de una NP es  $m_{NP} = \rho V_{NP}$ , entonces el número de átomos que tiene una NP es el cociente de la masa de una NP entre la masa de un átomo de oro, es decir que

$$N_{NP} = \frac{m_{NP}}{m_{Au}} = \frac{\rho \pi d^3}{6m_{Au}} \quad (2.1),$$

donde  $d$  es el diámetro de la NP en nm. Así de sustituir valores en la Ecuación 2.1, obtenemos la Ecuación 2.2:

$$N_{NP} = 30.897 d^3 \quad (2.2).$$

Esta ecuación será muy útil para calcular el número de átomos que tiene una NP dado el diámetro de la misma, siempre y cuando sean NPs de oro. De esta forma al utilizar esta ecuación tenemos que la NP del tamaño promedio posee 13035 átomos.

Dado que para el primer tipo de muestra cuando el oro es implantado a  $0^\circ$ , tenemos una distribución como la mostrada en la Figura 2.1, entonces la mayor densidad de nanopartículas corresponde a la que existe en el punto de mayor densidad atómica  $\rho_{atm} = 0.445 \text{ iones/nm}^3$ , por lo que

$$\rho_{NP} = \frac{\rho_{atm}}{N_{atm}} = 3.414 \times 10^{-5} \frac{NP}{\text{nm}^3} = 34,140 \frac{NP}{\mu\text{m}^3}.$$

Para poder estimar la separación que guardaría cada una de estas nanopartículas, podemos considerar una de las dimensiones de esta densidad al obtener la raíz cúbica del resultado anterior

$$\lambda_{NP} = 32.44 \frac{NP}{\mu\text{m}}.$$

Esto nos dice que tenemos cerca de 32 NPs de 7.5 nm de diámetro, distribuidas en una línea con una longitud de una micra. De tal forma que si las juntáramos formando una collar de nanopartículas, este mediría 243.3 nm, así que nos quedarían 756.7 nm de espacio libre en esa micra. Por lo que la estimación de la separación de estas nanopartículas resulta ser de **23.33 nm** entre cada una, si estuviesen uniformemente separadas. Ese resultado se encuentra en el punto de mayor densidad, para las zonas de menor densidad podemos utilizar el mismo razonamiento, pero utilizando digamos una densidad que se encuentre en los extremos de la gaussiana, digamos de  $\rho_{atm} = 0.05 \text{ iones/nm}^3$ , con lo que obtendríamos una separación de **56.38 nm**.

Para el segundo tipo de muestra el implantado a  $80^\circ$  a la normal, nos basamos en la distribución que se muestra en la Figura 2.3. Ahí en el punto de mayor densidad de la implantación tenemos un valor de  $\rho_{atm} = 1.534 \text{ iones/nm}^3$ , por lo que al considerar el tamaño promedio anterior para las NPs, tendremos una separación de **12.91 nm**, mientras que en el punto de la cara superficial de la placa de sílice, donde se tiene una densidad de material  $\rho_{atm} = 0.319 \text{ iones/nm}^3$ , obtenemos una separación de **26.94 nm** entre las NPs.

Recuérdese que todas esas distancias fueron estimadas suponiendo que todas las NPs tuviesen un tamaño de 7.5 nm, que es el tamaño promedio encontrado por medio de las micrografías de TEM para los dos tipos de muestras, de tal forma que si las NPs fuesen de menor tamaño entonces se encontrarían más separadas entre sí.

### 2.3 Cálculo de las transiciones de fase de las NPs, como consecuencia del paso de los iones de Si

Al decir transiciones de fase de las NPs nos referimos a la determinación de la energía necesaria para lograr que se vaporice o que se funda una NP como consecuencia de un ión que la atraviesa. Antes necesitamos obtener información de las características que tienen los iones de la irradiación al penetrar en la sílice. Para esto podemos hacer uso de una simulación numérica realizada con el programa SRIM. En la Figura 2.4 se ilustra el resultado de la simulación que se realiza cuando la sílice es irradiada con *Si* de 10 MeV a un ángulo de 80° con respecto a la normal a su superficie. La distribución de los átomos de silicio alcanza una profundidad media de 869 nm con una dispersión de 357 nm, lo que muestra que apenas es suficiente, para que la mayoría de las NPs de oro sean atravesadas por la irradiación con los iones de *Si* que son los responsables de la deformación.

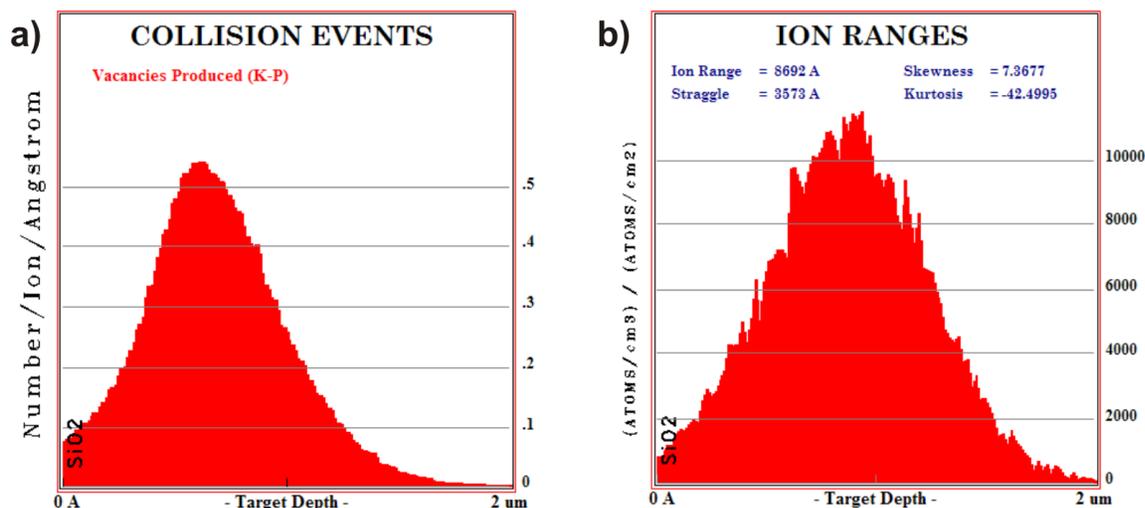


Figura 2.4 Simulación numérica de la irradiación de Si de 10 MeV en SiO<sub>2</sub> a 80° de la normal a la superficie, utilizando el código SRIM-2000. a) Distribución de vacancias producidas por la irradiación y b) distribución de los átomos silicio.

Por lo discutido en la sección 1.1.5.1 del Capítulo 1, sabemos que con las condiciones que mostramos aquí, el frenamiento electrónico sobre la irradiación es el responsable de la energía que se le pueda depositar a las NPs de oro. Es por esto que necesitamos la información detallada del frenamiento electrónico que tienen los iones de *Si* al atravesar la matriz de sílice. Para lo cual utilizamos la información que nos proporcionan las tablas de frenamientos del mismo programa SRIM, lo que nos permite calcular la variación del frenamiento electrónico mientras el ión de *Si* atraviesa la muestra, cuando es irradiada a 80° de la normal a la superficie. En la Figura 2.5, se grafican los resultados de dichos cálculos. La misma información del SRIM nos dice que mientras el ión de *Si* viaja a esas profundidades, el frenamiento nuclear es despreciable.

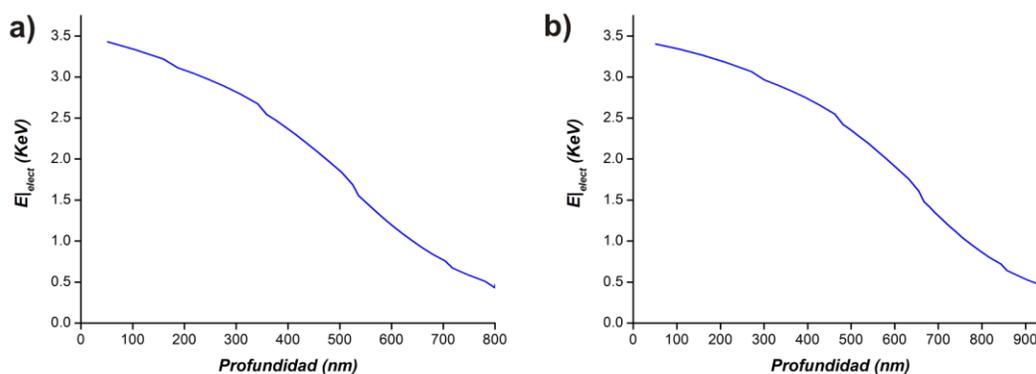
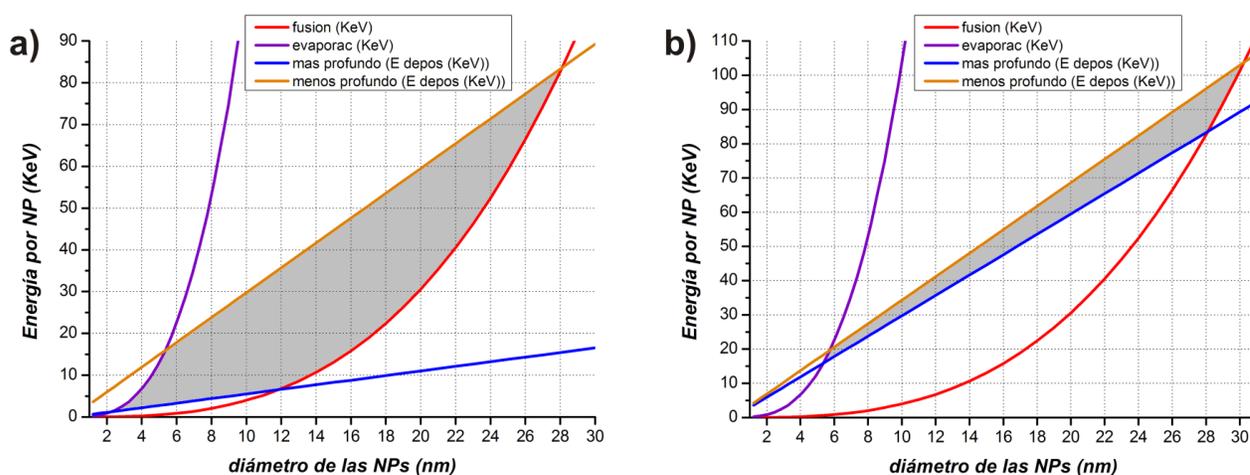


Figura 2.5 Gráfica de la variación de la energía cinética que pierde el ión por el frenamiento electrónico con respecto a la profundidad, considerando la inclinación de la irradiación de 80°. a) Para irradiaciones con Si a 10 MeV y b) para irradiaciones con Si a 12 MeV.

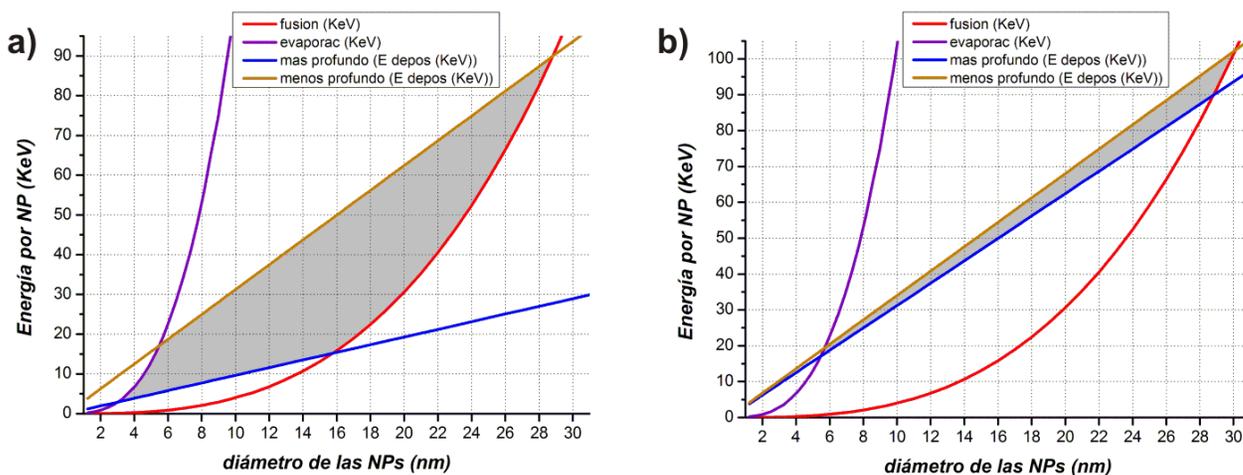
Así utilizando los resultados mostrados en las gráficas de la Figura 2.5 y de la Ecuación 2.2, podemos calcular la energía que deposita el ión de Si, al atravesar NPs de diferentes tamaños y en diferentes zonas, considerando que el ión deposita la energía del frenamiento electrónico sobre cada NP. Las rectas de color naranja y azul que se grafican en la Figura 2.6, representan los resultados de dichos cálculos para los dos tipos de muestras que se irradian con 10 MeV de Si y en la Figura 2.7 se obtienen los resultados análogos para una irradiación con Si de 12 MeV. Las rectas de color naranja indican la energía depositada por la irradiación para distintos tamaños de NPs que se encuentran a  $2.5\sigma$  a la izquierda del máximo de la distribución, es decir las que se encuentra a la menor profundidad, mientras que las rectas de color azul corresponden al cálculo que se realiza sobre las NPs que se encuentran a una mayor profundidad a  $2.5\sigma$  a la derecha del máximo de la gaussiana.

Para poder comparar la energía depositada por el ión, con la energía necesaria para que las NPs tengan una transición de fase, es necesario calcular las energías de fusión y de evaporación para los diversos tamaños de las NPs. Así que primero necesitamos conocer las entalpías de fusión y vaporización del oro en bulto, reportadas en las tablas de las propiedades de los elementos químicos [22], dadas por

$$\Delta H_{vap} = 1644.95 \frac{J}{g} \quad \text{y} \quad \Delta H_{fus} = 63.7164 \frac{J}{g}.$$



**Figura 2.6** Resumen de todos los resultados de las energías calculadas por tamaños de NPs. En la zona gris, se tienen las NPs que se funden como consecuencia del paso del ión de Si, para las muestras irradiadas a 10 MeV. a) Con implantación de oro, normal a la superficie y b) con implantación de oro a  $80^\circ$  a la normal a la superficie.



**Figura 2.7** Resumen de todos los resultados de energías calculadas por tamaños de NPs. En la zona gris, se tienen las NPs que se funden como consecuencia del paso del ión de Si, para las muestras irradiadas a 12 MeV. a) Con implantación de oro, normal a la superficie y b) con implantación de oro a  $80^\circ$  a la normal a la superficie.

Realizando las conversiones adecuadas podemos transformar la información anterior, en el equivalente de las energías necesarias que se le tiene que transferir a cada átomo de oro, para que se realicen esas transiciones de fase

$$E_{vap} = 3.3585 \frac{eV}{átomo} \text{ y } E_{fus} = 0.13 \frac{eV}{átomo}.$$

Con estos resultados y utilizando los propios que se obtienen utilizando la Ecuación 2.2, podemos finalmente obtener el resto de la información que se presenta en las gráficas de la Figura 2.6 y la Figura 2.7. Ahí aparecen en morado, las curvas de evaporación para diferentes tamaños de nanopartículas y en rojo las de fusión. Asimismo en esas gráficas, obtenemos una zona coloreada en gris, en donde las NPs se fundirán por completo como consecuencia de absorción de la energía que los iones de *Si* les transfieren al atravesarlas. Cabe señalar que sobre las curvas moradas en la zona encerrada por las rectas naranja y azul, todas las NPs están vaporizadas, mientras que bajo las curvas rojas todas las NPs que se encuentran entre la zona limitada por las rectas, permanecen en su estado sólido.

## 2.4 Aplicación de los resultados al modelo de D'Orleans

Para conocer como se aplica el modelo de D'Orléans que se explicó en la sección 1.1.5.4 del Capítulo 1 a las muestras que estudiamos en esta Tesis, podemos utilizar directamente los resultados que se engloban en la Figura 2.6 y en la Figura 2.7. De esta información podemos simplificar de manera más general el efecto que sufren las NPs como consecuencia de la irradiación, para cada uno de los tipos de muestras con las que contamos, al construir las gráficas que se ilustran en la Figura 2.8 y en la Figura 2.9.

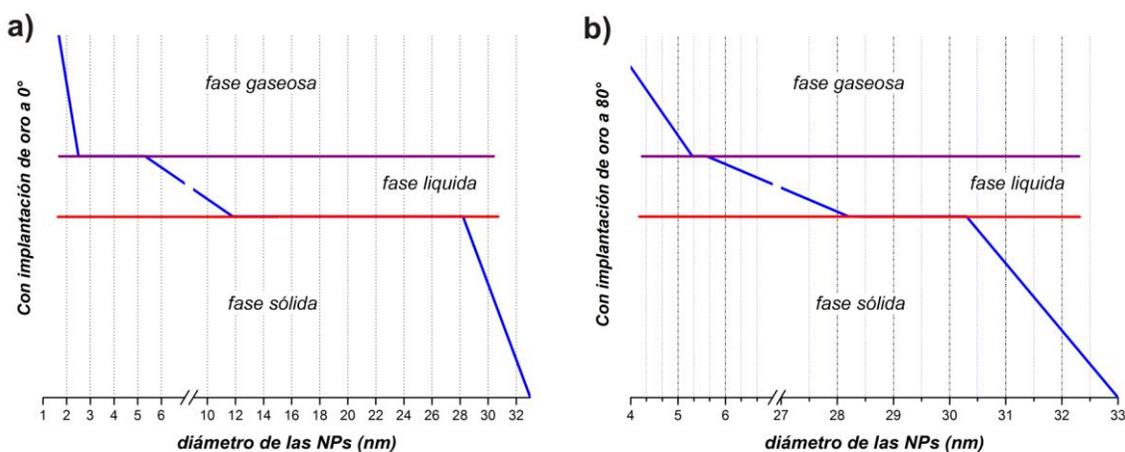


Figura 2.8 Representación de los tamaños críticos de las NPs para las transiciones de fase de las muestras irradiadas con *Si* a 10 MeV.

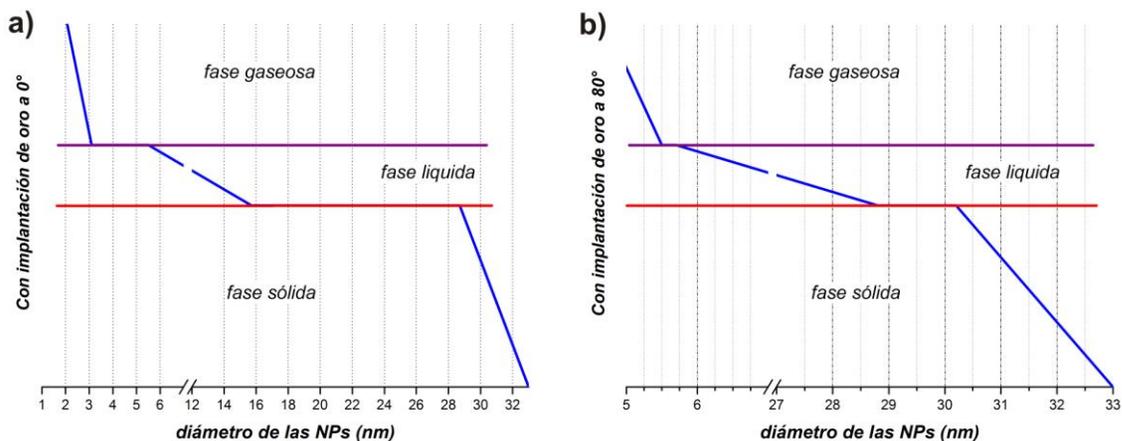


Figura 2.9 Representación de los tamaños críticos de las NPs para las transiciones de fase de las muestras irradiadas con *Si* a 12 MeV.

En las gráficas de la Figura 2.8 se resumen los resultados correspondientes al grupo de muestras que se irradiaron con  $Si$  a 10 MeV. Ahí se bosquejan dos gráficas, referentes a dos distribuciones del material metálico, una cuando el oro se implanta con incidencia normal ( $0^\circ$ ) y la otra cuando se hace a  $80^\circ$  a la normal a la superficie de la placa de sílice. Lo análogo se hace en las gráficas de la Figura 2.9, correspondientes al grupo de muestras de NPs que se irradiaron con  $Si$  a 12 MeV de energía.

En la Tabla 2.1 se presenta un resumen de los valores que se extraen de las gráficas de la Figura 2.8 y de la Figura 2.9. Ahí se indica que las NPs que se evaporan deben ser de tamaños menores a los valores que se tabulan en sus columnas, que a su vez le corresponden dos valores para dos profundidades distintas de NPs, debido a que para diferentes profundidades el ión deformador llega con diferente energía, puesto que conforme penetra al material la va perdiendo. Algo análogo sucede en el último par de columnas, pero en este caso las NPs de mayor tamaño al tabulado permanecerán en su estado sólido, puesto que el ión deformador no deposita la suficiente energía como para fundir a las NPs.

Estos resultados corresponden a la situación en donde a cada NP le llega al menos un ión de la irradiación, que por la magnitud de las afluencias que se manejan sabemos del Capítulo 1, que a cada NP le llegan miles de iones de la irradiación. Cabe señalar que las NPs que se evaporan se perderían casi por completo, quizá sobrevivan unos pequeñísimos fragmentos que no se alcancen a evaporar, lo que se resumiría en que tuviésemos NPs esféricas mucho más pequeñas que los tamaños que aparecen en las tercera y cuarta columnas de la Tabla 2.1. Por otro lado aparecerán NPs alargadas a partir de los límites en los tamaños reportados en esas mismas columnas hasta los tamaños reportados en las dos últimas columnas de esa tabla, que corresponden a las NPs que se funden. Finalmente tendríamos NPs esféricas más grandes que las reportadas en la penúltima columna. Esta última forma de ver los resultados obtenidos de la Tabla 2.1, que resultan del planteamiento del modelo de D'Orléans, se pueden plasmar en la Tabla 2.2.

Tipos de muestras con irradiación de $Si$	Tipos de muestras con implantación de oro	Tamaños de NPs que se evaporan (nm)		Tamaños de NPs que permanecen sólidas (nm)	
		NPs a Menor profundidad	NPs a Mayor profundidad	NPs a Menor profundidad	NPs a Mayor profundidad
Irradiadas con 10 MeV	Implantadas a $0^\circ$	< 2.5	< 5.3	> 11.8	> 28.2
	Implantadas a $80^\circ$	< 5.3	< 5.6	> 28.2	> 30.3
Irradiadas con 12 MeV	Implantadas a $0^\circ$	< 3.1	< 5.5	> 15.7	> 28.7
	Implantadas a $80^\circ$	< 5.5	< 5.7	> 28.8	> 30.2

*Tabla 2.1 Resultados de la energía que los iones de  $Si$  les depositan a las NPs de oro al atravesarlas.*

Esta última tabla nos indica el tipo y tamaño de NPs que tendríamos en las muestras. El lugar donde se encuentran éstas se puede deducir de la Tabla 2.1. Así que podríamos tener una población muy pequeña de NPs de tamaños minúsculos distribuidas en toda la zona de implantación y una población mayoritaria de NPs con algún grado de deformación en la misma zona, conviviendo con una pequeña población de NPs esféricas de grandes tamaños. Los tamaños de estos dos últimos tipos de NPs, aumenta conforme aumenta la profundidad. Cuando nos referimos a los tamaños de las NPs deformadas en la Tabla 2.2, hay que entender que corresponde al valor de la magnitud del diámetro equivalente.

Tipos de muestras con irradiación de $Si$	Tipos de muestras con implantación de oro	Tamaños de NPs esféricas (nm)	Tamaños de NPs deformadas (nm)		Tamaños de NPs esféricas (nm)
Irradiadas con 10 MeV	Implantadas a $0^\circ$	<< 2.5	>2.5	< 28.2	> 11.8
	Implantadas a $80^\circ$	<< 5.3	>5.3	< 30.3	> 28.2
Irradiadas con 12 MeV	Implantadas a $0^\circ$	<< 3.1	>3.1	< 28.7	> 15.7
	Implantadas a $80^\circ$	<< 5.5	>5.5	< 30.2	> 28.8

*Tabla 2.2 Resultados generales que se obtienen de considerar que a cada NP la atraviesa un ión de silicio de la irradiación.*



## Capítulo 3 Plasmones de Superficie de las nanopartículas de oro embebidas en la sílice

Capítulo 3 Plasmones de Superficie de las nanopartículas de oro embebidas en la sílice .....	47
3.1 Plasmones de Superficie de las nanopartículas de oro embebidas en sílice.....	49
3.1.1 Extinción óptica .....	49
3.1.2 Resonancia del plasmón de superficie .....	50
3.2 Un modelo teórico para el estudio de la extinción óptica (La Matriz T) .....	53
3.3 Influencia de algunos parámetros en las resonancias del Plasmón de Superficie .....	55
3.3.1 Nanopartículas esféricas.....	56
3.3.2 Nanopartículas con forma de elipsoides de revolución prolatos.....	59



### 3.1 Plasmones de Superficie de las nanopartículas de oro embebidas en sílice

#### 3.1.1 Extinción óptica

Sabemos que cuando hacemos incidir luz blanca<sup>18</sup> sobre alguno de nuestros nanocompuestos<sup>19</sup>, obtendremos después de que ésta lo atraviesa, un espectro lumínico alterado como respuesta. Esta respuesta necesariamente contiene la información de la interacción de la onda electromagnética con el nanocompuesto.

En general sabemos que la materia se compone de cargas eléctricas discretas, ya sean protones o electrones, y que cuando una onda electromagnética incide sobre un obstáculo, las cargas que lo componen comienzan a moverse debido al campo eléctrico de la onda incidente. Las cargas aceleradas radian energía electromagnética en todas direcciones, y es a esta radiación secundaria, a la que se le conoce como radiación *dispersada* por el obstáculo. Además, las cargas excitadas pueden transformar parte de la energía incidente en otras formas, que no necesariamente sea radiación electromagnética, como lo es la energía térmica, por lo que se le conoce como el proceso de *absorción* electromagnética. Así, el obstáculo dispersa o absorbe a la onda electromagnética incidente. De manera intuitiva, la potencia dispersada por el obstáculo es simplemente proporcional a la intensidad de la radiación incidente  $I_{inc}$ :  $P_{dis} = \sigma_{dis} I_{inc}$ , donde a la constante de proporcionalidad se le conoce como la *sección eficaz de dispersión* y tiene unidades de área. Por otro lado, decíamos que la radiación incidente puede ser absorbida por el obstáculo material, por lo que la potencia absorbida también sería de la forma:  $P_{abs} = \sigma_{abs} I_{inc}$ , donde  $\sigma_{abs}$  denota la *sección eficaz de absorción*. Los fenómenos de absorción y dispersión le restan potencia a la radiación incidente, por lo que al otro lado del obstáculo detectamos al efecto combinado de ambos fenómenos, que se le conoce como extinción. Directamente tendríamos que:  $P_{ext} = P_{abs} + P_{dis}$ , y por consiguiente [49]

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{dis} \quad (3.1).$$

Siguiendo con este esquema general, cuando realizamos los experimentos de extinción óptica, en donde se hace incidir un haz de luz monocromática de intensidad  $I_{inc}$ , sobre una muestra de espesor  $L$ , tras la interacción entre el haz y la muestra emerge una intensidad  $I_{ext}$ , que será menor a la del haz incidente.

En la Figura 3.1, se ilustra un esquema del experimento de *extinción óptica*. Ahí, cuando la reflexión es baja, se tiene que la relación entre ambas intensidades es de la forma

$$I_{ext} = I_{inc} e^{-\alpha L} \quad (3.2),$$

donde  $\alpha$  recibe el nombre de *coeficiente de extinción* [11] y  $L$  es el espesor de la muestra. Dicho coeficiente depende de los procesos de interacción entre el haz y la muestra, es decir, tanto de la longitud de onda de la radiación como de la estructura electrónica de la muestra. Por tanto, analizando el coeficiente de extinción en función de la energía del haz incidente se puede obtener información relevante sobre la estructura electrónica de la muestra. Dicho coeficiente  $\alpha$ , puede asociarse con la sección eficaz de extinción  $\sigma_{ext}$  como [11]

$$\alpha = C \sigma_{ext} = C(\sigma_{abs} + \sigma_{dis}) \quad (3.3),$$

donde  $C$  es una constante que depende de la densidad de inhomogeneidades de la muestra y que tiene necesariamente unidades del recíproco del volumen. En nuestro caso, esa constante será el número de NPs de oro por unidad de volumen que llamaremos  $N$  [50].

<sup>18</sup> Que tenga componentes del mismo orden, al menos en todo el espectro visible.

<sup>19</sup> Es decir, las NPs de oro conjuntamente con la matriz de sílice.

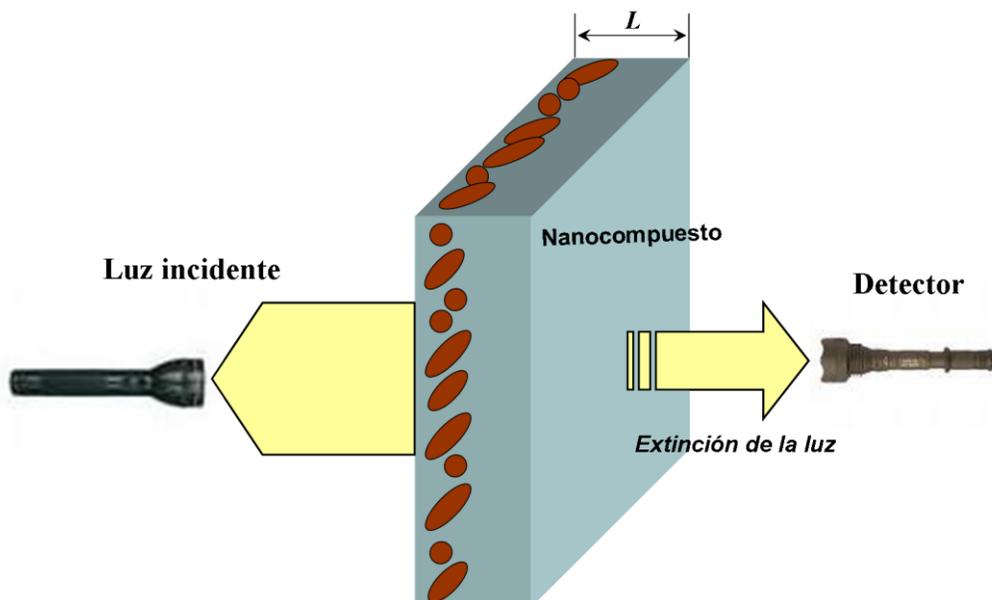


Figura 3.1 Experimento de extinción óptica.

En las mediciones de extinción óptica, la cantidad que suele medirse es la densidad óptica. Esta se define por [11]:

$$DO = \log \left( \frac{I_{inc}}{I_{ext}} \right) \quad (3.4),$$

donde como antes,  $I_{inc}$  es la intensidad de la luz incidente e  $I_{ext}$  es la intensidad después de atravesar la muestra. Como puede apreciarse, además de que la expresión la densidad óptica es adimensional, si sustituimos en ella (3.2) y (3.3) en (3.4), obtenemos que

$$DO = \alpha L \log(e) = \log(e) LN \sigma_{ext} \quad (3.5).$$

Hasta aquí hemos echado un vistazo fenomenológico a la relación que tiene la intensidad luminosa de entrada y la de salida, cuando se realizan mediciones de densidad óptica en nuestros nanocompuestos. Sin embargo, poco hemos dicho de las características que se obtienen de esas mediciones. De ellas obtenemos una función dependiente de la frecuencia de la luz, que está íntimamente relacionada con el plasmón de superficie y que éste a su vez está ligado con las características estructurales del nanocompuesto.

### 3.1.2 Resonancia del plasmón de superficie

Ahora vamos a explicar de manera general el por qué ese espectro de extinción está relacionado con el plasmón de superficie y lo que exactamente representa. Como sabemos, la sílice es prácticamente transparente a la luz, por lo que la respuesta óptica que se obtiene en los espectros de extinción, sólo puede deberse al material metálico que se tiene dentro de esta matriz vítrea, de ahí que se haya considerado  $N$  en la  $DO$ . Sin embargo antes de poder entrar en detalles en nuestros nanocompuestos, tenemos que dar una breve explicación de lo que significa el plasmón de superficie.

La resonancia del plasmón es un fenómeno óptico, que surge de las oscilaciones colectivas de los electrones de conducción en un metal, cuando los electrones son perturbados desde su equilibrio. Tales perturbaciones pueden ser inducidas por una onda electromagnética, con la cual los electrones libres de un metal son desplazados por el campo eléctrico alternante, hasta conseguir una oscilación en una frecuencia resonante a los iones positivos de la red, es decir, el comportamiento de las cargas negativas y positivas alcanzan una simetría. Para un metal en bulto, formalmente de tamaño infinito, la frecuencia de oscilación  $\omega_p$  de un particular metal,

depende sólo de su densidad de electrones libres, y para metales como la plata, oro y cobre, se encuentra en la región visible. Como la profundidad de penetración de una onda electromagnética sobre la superficie de un metal es limitada (<50nm para el Au y Ag), sólo los plasmones causados por los electrones superficiales son significantes y son comúnmente referidos como plasmones de superficie. La Figura 3.2, ilustra tal plasmón, el cual causa cargas negativas y positivas alternantes a lo largo de la superficie metálica, con la propagación de ondas de densidad electrónica del material [51].

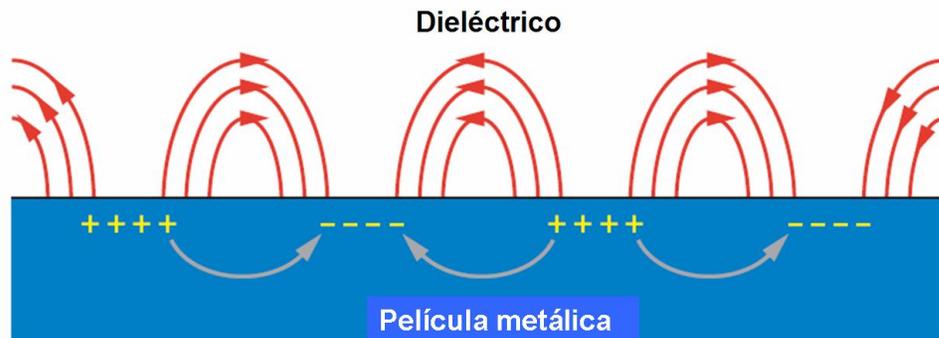


Figura 3.2 Plasmón que se transmite en una superficie metálica.

Pero si ahora, la oscilación colectiva de los electrones libres está confinada a un volumen finito como lo es una NP metálica, el correspondiente plasmón es llamado un plasmón de superficie localizado. En la Figura 3.3, se muestra la interacción entre el campo eléctrico de la luz incidente y los electrones libres de una esfera metálica cuyo tamaño es más pequeño que la longitud de onda de la luz. El campo eléctrico puede causar que los electrones libres se muevan hacia la superficie de la partícula metálica en una dirección, creando un dipolo que puede alterar su dirección con el cambio en el campo eléctrico. Cuando la frecuencia del plasmón dipolar es aproximadamente la misma que la de la luz incidente, se alcanza una condición de resonancia, produciendo interferencias constructivas y la más fuerte señal para el plasmón. Tal condición es referida como la resonancia del plasmón de superficie localizada, o simplemente la *resonancia del plasmón de superficie* (RPS) para el caso de una NP metálica. Principalmente la resonancia dipolar del plasmón está involucrada para NPs esféricas de oro y plata con diámetros menores a 40 nm, sin embargo para NPs más grandes, la resonancia del plasmón cuadrupolar desde dos polos cargados negativamente y dos polos cargados positivamente pueden ser observados [51].

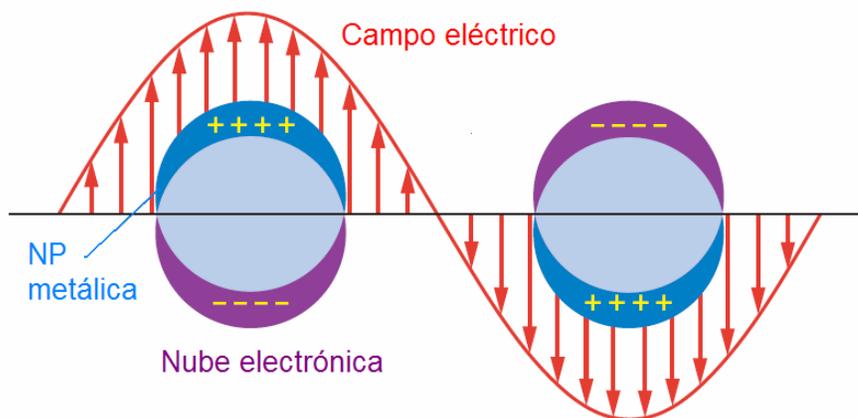


Figura 3.3 Plasmón dipolar producido por interacción entre el campo eléctrico y una NP metálica.

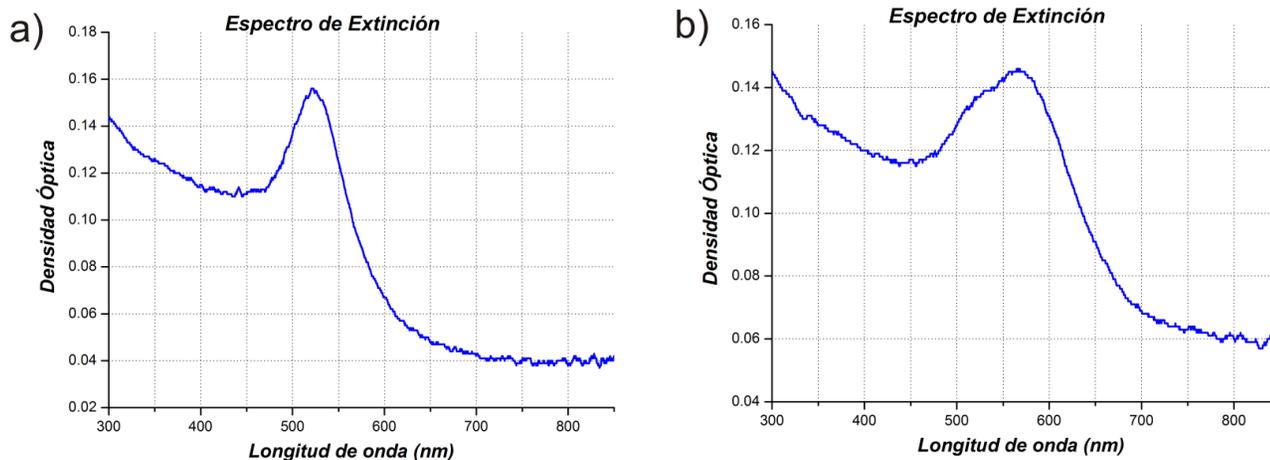
La frecuencia e intensidad de una resonancia del plasmón está determinada primordialmente por a) la propiedad dieléctrica intrínseca de un metal dado, b) la constante dieléctrica del medio en contacto con el metal, y c) el patrón de la polarización de superficie. Por lo tanto, cualquier variación en la forma o el tamaño de una NP metálica, puede alterar la causa de polarización de la superficie y por lo cual cambiar la resonancia del

plasmón. Esta dependencia ofrece la habilidad de entonar la RPS de NPs metálicas a través de síntesis que controlen su forma o su tamaño [51].

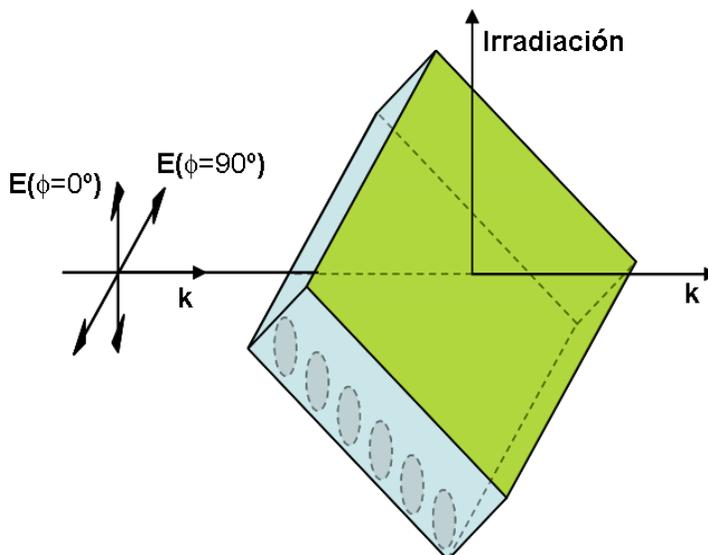
Las interacciones de una onda electromagnética con una NP pueden ser entendidas al resolver las ecuaciones de Maxwell. Aunque las soluciones exactas a las ecuaciones de Maxwell basadas sobre formulaciones analíticas tales como la Teoría de Mie son deseables, tales soluciones sólo son posibles para casos especiales como una esfera sólida o cáscaras esféricas concéntricas. Para otras partículas con formas geométricas arbitrarias, se requieren cálculos numéricos con algunas aproximaciones [51].

Así, el espectro de extinción medido por la densidad óptica representa la superposición de la respuesta de los plasmones de superficie locales de cada NP de oro contenida en el nanocompuesto. Por lo tanto ese espectro de extinción representa un efecto estadístico global de los plasmones de superficie de todas las NPs y por consiguiente nos proporciona una información general de la población de los tamaños y de las formas de las NPs que existen en el nanocompuesto. Como se mostrará más adelante es difícil extraer esa información de dichos espectros. Por lo que es necesario poder obtener cálculos adecuados que nos proporcionen las respuestas de los plasmones de superficie locales de las NPs de oro. Como en general nuestras NPs de oro toman distintas formas de acuerdo a la muestra que se tenga, se hace necesario desarrollar cálculos numéricos para las diferentes formas geométricas con las que contamos. Aquí utilizamos un método basado en la Matriz de Extinción que se obtiene a través de la Matriz de Dispersión, dado por el código de la Matriz de Transición [52], que se resume a continuación.

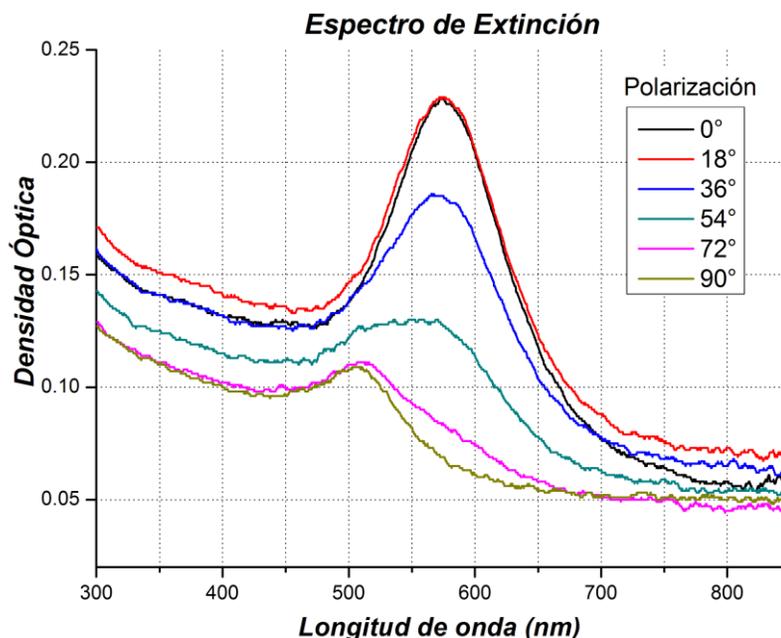
En los capítulos anteriores se ha mencionado que utilizamos muestras con NPs esféricas y deformadas por irradiación con *Si*. En la Figura 3.4, se ilustran dos tipos de espectros de extinción medidos para estos dos tipos de nanocompuestos. En el inciso a) una muestra no irradiada con silicio y en el inciso b) una de las muestras irradiada con *Si*, en donde se alcanzan a apreciar dos picos muy juntos de resonancia. En ambas se hizo incidir luz blanca. Pero si repetimos el experimento, ahora polarizando linealmente al haz incidente, para lograr que la dirección del campo eléctrico se encuentre desde una dirección perpendicular a la irradiación con *Si* ( $90^\circ$ ), hasta alcanzar una dirección paralela a la irradiación ( $0^\circ$ ), como se ilustra en la Figura 3.5, obtendremos el espectro de extinción que se muestra en la Figura 3.6. Al observar las polarizaciones que poseen ángulos extremos ( $0^\circ$  y  $90^\circ$ ), notaremos que cada una corresponde a cada uno de los picos de resonancia que existen en el nanocompuesto. Lo que eso nos dice es que el campo eléctrico está excitando a dos plasmones dipolares de las NPs metálicas. Eso sólo es posible si tenemos dos ejes de simetría de segundo orden perpendiculares entre sí, correspondientes a las diferentes dimensiones que poseen muchas NPs dentro del nanocompuesto. En otras palabras, tendríamos una gran cantidad de NPs con una geometría alargada. Si esas NPs no tuviesen una geometría de revolución, entonces podríamos tener tres picos para las adecuadas polarizaciones.



**Figura 3.4** Mediciones de Densidad óptica de un nanocompuesto con NPs de oro para a) una muestra no irradiada con *Si* y b) para una muestra irradiada con *Si*.



**Figura 3.5** Experimento de extinción óptica usando luz linealmente polarizada. Se muestran la polarización paralela a la irradiación (ángulo de  $0^\circ$ ) y la perpendicular a la misma (ángulo de  $90^\circ$ ).



**Figura 3.6** Mediciones de Densidad óptica usando luz linealmente polarizada a diversos ángulos con respecto a la irradiación con silicio.

### 3.2 Un modelo teórico para el estudio de la extinción óptica (La Matriz T)

De lo que se trata en este punto es el de poder reproducir los espectros de Densidad Óptica para una distribución específica de NPs de oro dentro de la matriz de sílice. Para lo cual debemos ser capaces de calcular el plasmón de superficie de una nanopartícula que tenga una forma específica. De las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) para nuestras muestras, sabemos que tenemos NPs de oro de dos tipos de formas, esféricas y elipsoides de revolución prolatos. Así que utilizamos una adaptación del método que desarrolló la NASA [52] para explicar la dispersión óptica que producen partículas suspendidas, llamado el método de la Matriz de Transición (T-Matrix en inglés), que permite obtener el campo electromagnético

dispersado por NPs con simetría plana o axial [53]. Esa adaptación la realizó Vladimir Rodríguez Iglesias en su trabajo de tesis doctoral [11]. Aquí explicamos brevemente la idea principal del método.

La idea general del método es expandir los campos eléctricos incidente  $\vec{E}_i$  y el dispersado  $\vec{E}_d$  en términos de funciones de armónicos esféricos y luego correlacionar estos armónicos esféricos por medio de una matriz de transición (*Matriz T*). La relación entre los coeficientes de expansión del campo dispersado y el incidente se obtiene utilizando una representación integral de los campos.

Los campos eléctricos con una longitud de onda  $\lambda$  en un medio deben satisfacer las ecuaciones de Maxwell, que expresados como ecuación vectorial de Helmholtz queda que

$$\nabla^2 \vec{E} - k^2 \vec{E} = 0 \quad (3.6),$$

donde  $k(\vec{r}) = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\vec{r}) \mu(\vec{r})$

Para un esferoide, las funciones que forman la base más apropiada son vectores de onda esféricos,  $\vec{M}_{mn}$  y  $\vec{N}_{mn}$  donde  $m$  y  $n$  representa a los subíndices de las funciones de armónicos esféricos. Cuando se utiliza  $e^{-i\omega t}$  como dependencia temporal, donde  $\omega = 2\pi c/\lambda$  ( $c$  es la velocidad de la luz en el vacío) las funciones están dadas por

$$\vec{M}_{mn} = \nabla \times \vec{r} \cdot \exp(-im\phi) P_n^m(\cos(\theta)) \times [j_n(kr) + in_n(kr)] \quad (3.7),$$

$$\vec{N}_{mn} = k^{-1} \nabla \times \vec{M}_{mn} \quad (3.8),$$

donde los parámetros geométricos se definen como en la referencia [52],  $P_n^m(\cos(\theta))$  asociadas de Legendre,  $j_n(kr)$  son las funciones esféricas de Bessel,  $n_n(kr)$  son las funciones de Neumann y los subíndices  $n=1, 2, 3, \dots$  y  $m=-n, -n+1, \dots, n-1, n$ . Estas son funciones que viajan hacia afuera y son singulares en el origen. Además satisfacen la ecuación vectorial de Helmholtz y forman un conjunto completo de funciones en la esfera unidad. Las funciones correspondientes que son regulares (finitas) en el origen se obtienen excluyendo la función de Neumann  $n_n(kr)$  en la ecuación 3.7 y 3.8, de esa forma los vectores de onda regulares  $\vec{M}_{mn}^r$  y  $\vec{N}_{mn}^r$ , solo dependen radialmente de las funciones de Bessel [11].

El campo incidente, en el medio que rodea el objeto, es regular en el origen y por tanto se expande en ondas regulares

$$\vec{E}_i(k_{medio}\vec{r}) = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n D_{mn} [a_{mn} \vec{M}_{mn}^r(k_{medio}\vec{r}) + b_{mn} \vec{N}_{mn}^r(k_{medio}\vec{r})] \quad (3.9),$$

donde  $E_0$  es la amplitud del campo incidente,  $D_{mn}$  es una constante de normalización. Finalmente,  $a_{mn}$  y  $b_{mn}$  son los coeficientes de expansión, los cuales se suponen conocidos y para una onda plana incidente se expresan en términos de las funciones asociadas de Legendre y sus derivadas [11].

Por otro lado el campo dispersado saliente, puede ser expresado en términos de ondas esféricas salientes  $\vec{M}_{mn}^s$  y  $\vec{N}_{mn}^s$  (conservando la función de Neumann en las ecuaciones 3.7 y 3.8) así

$$\vec{E}_d(k_{medio}\vec{r}) = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n D_{mn} [f_{mn} \vec{M}_{mn}^s(k_{medio}\vec{r}) + g_{mn} \vec{N}_{mn}^s(k_{medio}\vec{r})] \quad (3.10),$$

donde  $f_{mn}$  y  $g_{mn}$  son los coeficientes de expansión que caracterizan el campo dispersado [11].

Debido a la linealidad de las ecuaciones de Maxwell y las relaciones constitutivas, la relación entre los coeficientes de expansión del campo dispersado  $f_{mn}$  y  $g_{mn}$  con los coeficientes de expansión del campo incidente  $a_{mn}$  y  $b_{mn}$ , también es lineal y está dada por la llamada matriz de transición.

$$f_{mn} = \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{m'=-n'}^{n'} (T_{mnm'n'}^{11} a_{n'm'} + T_{mnm'n'}^{12} b_{n'm'}) \quad (3.11)$$

$$g_{mn} = \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{m'=-n'}^{n'} (T_{mnm'n'}^{21} a_{n'm'} + T_{mnm'n'}^{22} b_{n'm'}) \quad (3.12)$$

Expresado en forma matricial tenemos que

$$\begin{bmatrix} f \\ g \end{bmatrix} = T \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T^{11} & T^{12} \\ T^{21} & T^{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} \quad (3.13).$$

La ecuación 3.13 es la principal expresión del método de la *Matriz T* [11]. Ahora el problema se reduce a calcular los coeficientes de expansión del campo incidente y de los elementos de la matriz de transición para obtener el campo dispersado. Esto nos permite obtener la matriz de dispersión [52], ya que

$$\vec{E}_d = \mathbf{S} \vec{E}_i \quad (3.14).$$

Sabemos que con esa matriz de dispersión  $\mathbf{S}$  podemos obtener la matriz de extinción  $\mathbf{K}$  con la que podemos obtener la sección eficaz de extinción [52] por medio de

$$\sigma_{ext} = \frac{1}{I_{inc}} [K_{11} I_{inc} + K_{12} Q_{inc} + K_{13} U_{inc} + K_{14} V_{inc}] \quad (3.15),$$

donde  $[I_{inc}, Q_{inc}, U_{inc}, V_{inc}]^T$  es el vector de Stokes. Para un haz de luz linealmente polarizado en un ángulo  $\gamma$  al plano de dispersión, el vector de Stokes toma la forma  $I_{inc} [1, \cos(2\gamma), \sin(2\gamma), 0]^T$  [47].

Una vez calculada  $\sigma_{ext}$  podemos utilizar la ecuación 3.5 para obtener el espectro de densidad óptica. Sin embargo falta considerar que  $LN = \frac{f}{Vd}$ , donde  $f$  es la afluencia de la muestra (átomos/cm<sup>2</sup>),  $d$  es la densidad atómica del metal (átomos/cm<sup>3</sup>) y  $V$  es el volumen de la NP.

La característica principal de la Matriz de Transición es que solo depende de las propiedades físicas y geométricas del objeto que dispersa (en nuestro caso de la NP) las cuales son: tamaño relativo del nanocúmulo con respecto a la longitud de onda del campo incidente, forma (morfología), índice de refracción relativo con respecto al de la matriz (medio que lo rodea) y la orientación del nanocúmulo con respecto al sistema de laboratorio. Por otro lado es totalmente independiente a las direcciones de propagación y la polarización tanto del campo incidente como del dispersado. Esto hace que la Matriz de Transición solo se calcule una vez para cada objeto y luego se puede usar para los cálculos de cualquier dirección o estado de polarización del campo incidente o dispersado, con su consecuente ahorro de tiempo de cálculo y eficiencia [11].

Cuando se utiliza el método de la *Matriz T* para simular la densidad óptica de nanopartículas esféricas, el campo eléctrico dispersado se reduce al que se obtiene usando Teoría de Mie<sup>20</sup>, mientras que para NPs suficientemente alargadas o aplanadas, el método de la *Matriz T* es fuertemente dependiente del número de términos de las series de las expansiones de los campos electromagnéticos que se consideren para los cálculos numéricos, sobre todo para objetos dispersores muy alargados o muy aplanados [53].

### 3.3 Influencia de algunos parámetros en las resonancias del Plasmón de Superficie

Para el estudio de la influencia de algunos parámetros en las resonancias del plasmón de superficie en los espectros de extinción óptica se hicieron varias simulaciones. Se realizaron para NPs de oro esféricas y para elipsoides de revolución prolatos. Esto pudo llevarse a cabo gracias al programa de simulación numérica desarrollado por Vladimir Rodríguez Iglesias en su trabajo de tesis doctoral [11]. Él logró adaptarlo para

<sup>20</sup> La Teoría de Mie proporciona soluciones exactas para la radiación electromagnética dispersada por NPs esféricas sin importar su tamaño.

utilizar campos eléctricos polarizados linealmente a sistemas polidispersos en el tamaño de las NPs ( $r_{equiv}$ ) y en los valores de la excentricidad  $\varepsilon$  (la razón de proporcionalidad entre el eje mayor y menor de los elipsoides de revolución), dentro de un dieléctrico con índice de refracción conocido para diferentes longitudes de onda. Ese programa utiliza los valores de índices de refracción reportados por Johnson y Christy [54], a los cuales se les aplicó la corrección adecuada para tener en cuenta los efectos de tamaño, aportados por la dispersión de los electrones en la frontera de la NP. Resta recordar que este programa está basado en el código libre de la *Matriz T* desarrollado por Mischenko y Travis [52].

En resumen, con este programa de simulación numérica podemos variar la geometría de los nanocúmulos que se ingresan al código de entrada, a través de los siguientes parámetros: radio equivalente  $r_{equiv}$ , que es el radio de una esfera con igual volumen al de la NP, excentricidad  $\varepsilon$ , que es la relación entre el eje mayor y el menor del elipsoide de revolución. Para el caso en que se simulen distribuciones de  $r_{equiv}$  o de  $\varepsilon$  también se tienen que introducir los datos de distribuciones gaussianas, como son el radio inicial, radio final y varianza del radio para las distribuciones del  $r_{equiv}$  y  $\varepsilon$  inicial,  $\varepsilon$  final y varianza de  $\varepsilon$  para distribuciones de la excentricidad. También podemos variar el índice de refracción de la matriz y la afluencia de la implantación metálica que se tenga, que tiene que ver directamente con el número de NPs por unidad de volumen que se tengan en el nanocompuesto.

### 3.3.1 Nanopartículas esféricas

En la Figura 3.7 se ilustran dos diferentes espectros de extinción simulados con el código de la *Matriz T* para NPs de oro esféricas contenidas dentro de una matriz que tiene un índice de refracción de 1.46 (equivalente al valor que tiene la sílice). Cada espectro corresponde a dos diferentes tamaños de NPs, uno para las de 5 nm de radio y el otro para las de 100 nm. En las NPs de 5 nm de radio aparece una resonancia en 530 nm, correspondiente al plasmón de superficie dipolar, mientras que en el espectro de las NPs de 100 nm de radio se presentan dos picos de resonancia; el primero en 553 nm correspondiente al plasmón cuadrupolar y el segundo en 658 nm para el dipolar. Se considera una cantidad de NPs esféricas de oro equivalente a que todos los átomos de oro de la afluencia de  $1 \times 10^{16}$  at/cm<sup>2</sup>, se conviertan en NPs de ese respectivo tamaño. Por otro lado, en dichas gráficas aparecen los indicadores de las polarizaciones del campo eléctrico incidente, obteniéndose para todas ellas el mismo espectro de extinción (espectros superpuestos). Esto es de esperarse, pues como las NPs son esféricas, las diferentes orientaciones del campo eléctrico incidente no interactúan con nuevas simetrías.

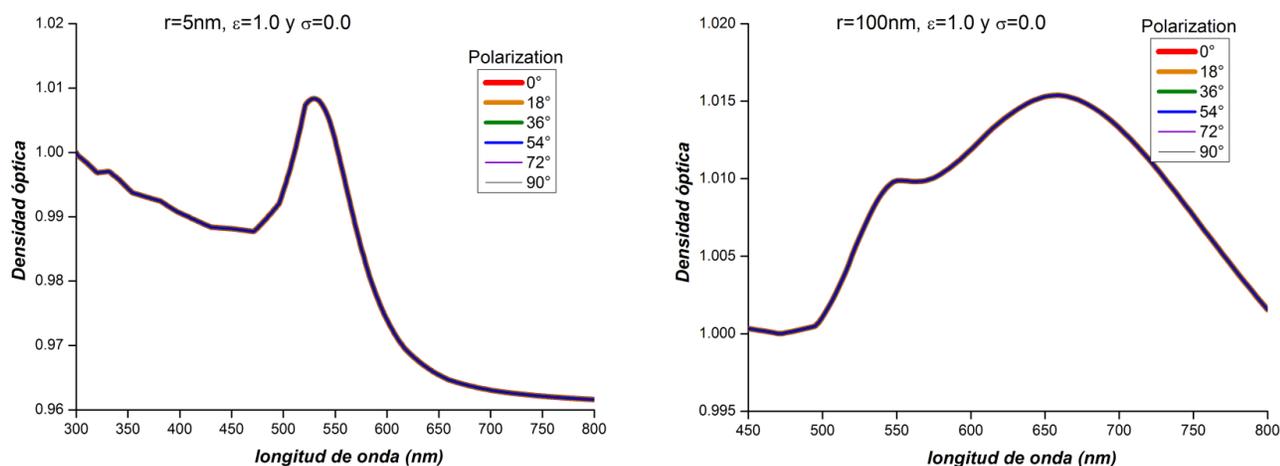


Figura 3.7 Plasmones de superficie de NPs esféricas de oro embebidas en sílice, de dos diferentes tamaños: de 5 nm y de 100 nm de radio, respectivamnete.

De la misma manera, variando sólo los tamaños de las NPs, obtenemos los resultados que se muestran en la Figura 3.8, donde cada punto representa una simulación. En el inciso a) de esa figura, se muestran las posiciones de cada pico de la resonancia dipolar, para cada respectivo tamaño de las NPs. La resonancia cuadrupolar comienza a hacerse notar en las NPs de 85 nm de radio y prácticamente permanece invariante en su posición. La resonancia dipolar es una función monótona creciente en la posición de la resonancia, que para las NPs menores a 20 nm de radio se mantiene constante. En el inciso b) de esa misma figura se grafican las alturas de los picos de las resonancias dipolares: para las NPs de tamaños pequeños, las alturas crecen mucho y después comienzan a decrecer cuando las NPs son más grandes. En nuestros nanocompuestos tenemos NPs menores a los 20 nm de radio, por lo que es posible estimar su tamaño sólo con la altura del pico de resonancia dipolar. Puesto que para NPs menores a 24 nm de radio no existe variación en el ancho de la resonancia, como lo ilustra la Figura 3.9, ya que sabemos que un ensanchamiento en la resonancia dipolar sería resultado de una distribución de tamaños contenida en nuestros nanocompuestos, lo que aquí no se analiza.

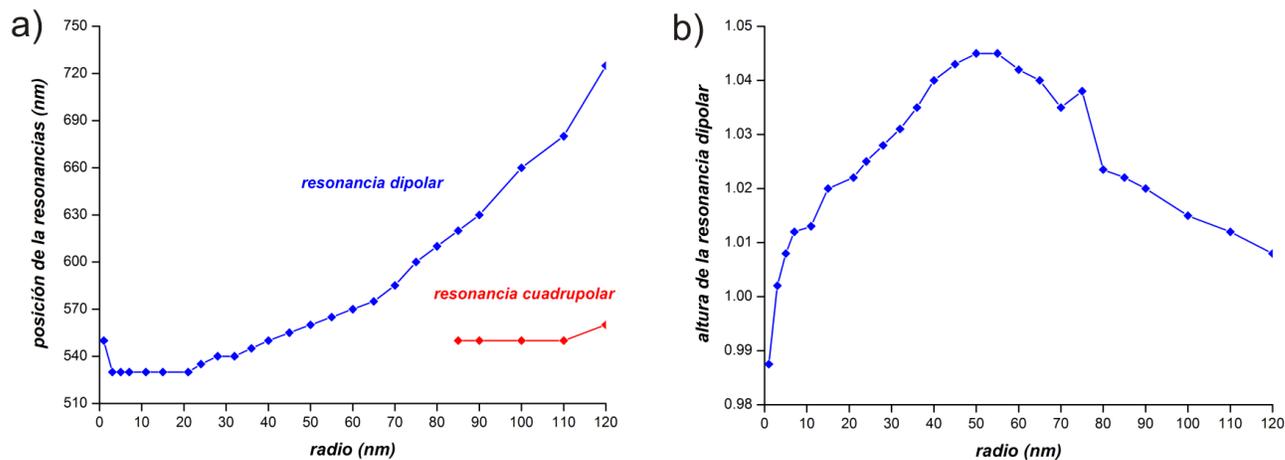


Figura 3.8 Características de las resonancias de los plasmones de superficie, para diversos tamaños de las NPs de oro contenidas en sílice.

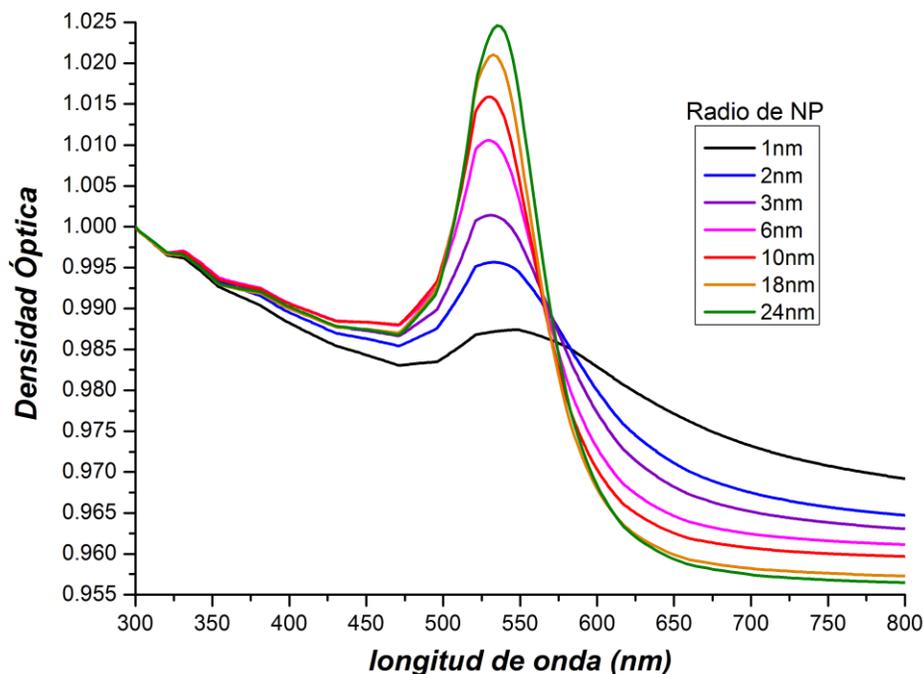


Figura 3.9 Modificación del espectro de extinción óptica con la variación del tamaño de las NPs esféricas de oro dentro de la sílice.

Por otro lado, al aumentar el índice de refracción de la matriz que contiene a las NPs de oro, podemos notar que el pico de la resonancia dipolar del plasmón de superficie se recorre hacia el infrarrojo del espectro, mientras que su altura se va incrementando, como lo indican las gráficas de la Figura 3.10. Ahí se ilustra el espectro que tendrían NPs esféricas en el vacío ( $n=1$ ), lo que confirma que la resonancia del plasmón de superficie no depende de la existencia de un medio material que contenga a las NPs, sino de la frontera que presenta, debido a su pequeño tamaño.

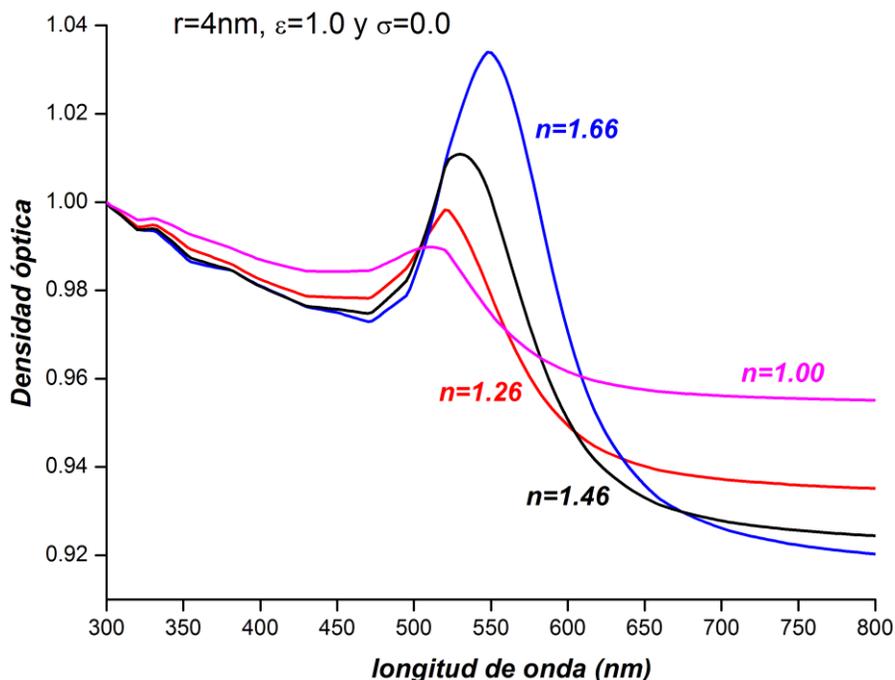


Figura 3.10 Modificación del espectro de extinción, con la variación del índice de refracción de la matriz que contiene NPs esféricas de oro.

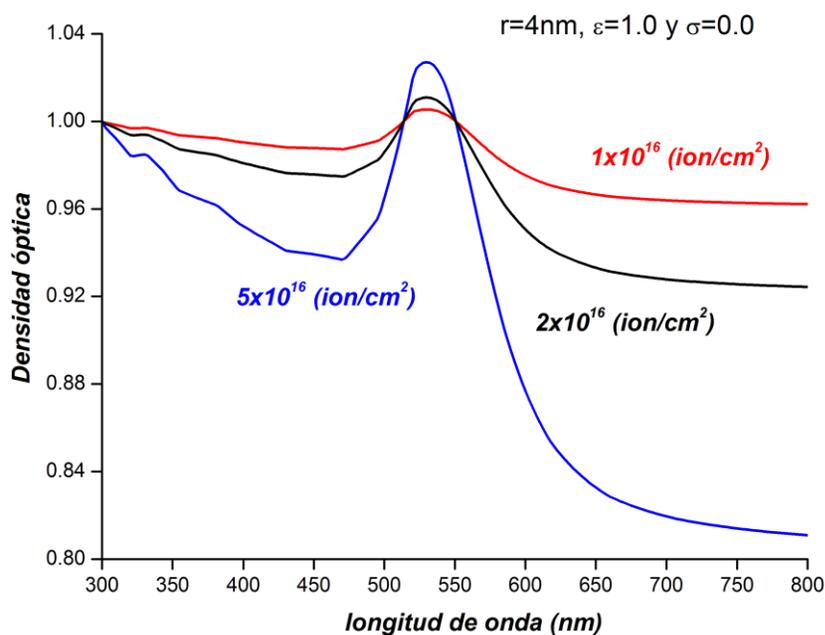


Figura 3.11 Modificación del Plasmón de Superficie con la variación de la afluencia del oro implantado, que compone a las NPs esféricas.

Finalmente, sabemos que la afluencia de implantación del material metálico, como se indicó en el Capítulo 2, repercute en el tamaño y la densidad de NPs que se conforman en el proceso de nucleación. En este caso, si consideramos un tamaño de 4 nm de radio para cada NP, la variación de la afluencia sólo variará la cantidad de las NP dentro de la matriz, por lo que esperaríamos que la resonancia del plasmón de superficie aumente al aumentar la afluencia, debido a que serán más plasmones con las mismas características superpuestos. Esto es lo que se obtiene de las simulaciones numéricas, como se ilustra en la Figura 3.11.

Podemos ir más allá, para explorar con más detalle cómo el método de la Matriz T considera las afluencias, sabiendo que el programa considera la densidad del oro para interpretar a las NPs. De esta manera si tenemos una NP de 2 nm de radio que tiene 1977 átomos, y que una de 8 nm de radio está compuesta por 126600 átomos aproximadamente, entonces 64 NPs de 2 nm tienen un número aproximado de átomos similar al de una NP de 8 nm de radio, por lo que esperaríamos que los espectros de extinción tuviesen una magnitud comparable, aunque sus resonancias dipolares difieran debido a la diferencia de tamaño de los dos tipos de NPs. Esta prueba se ilustra en la Figura 3.12, comparando la simulación de los espectros de extinción de 64 NPs de 2 nm de radio contra una NP de 8 nm. Es clara la semejanza en las magnitudes del espectro de extinción, por lo que el T-Matrix está ponderando adecuadamente por cantidad de materia.

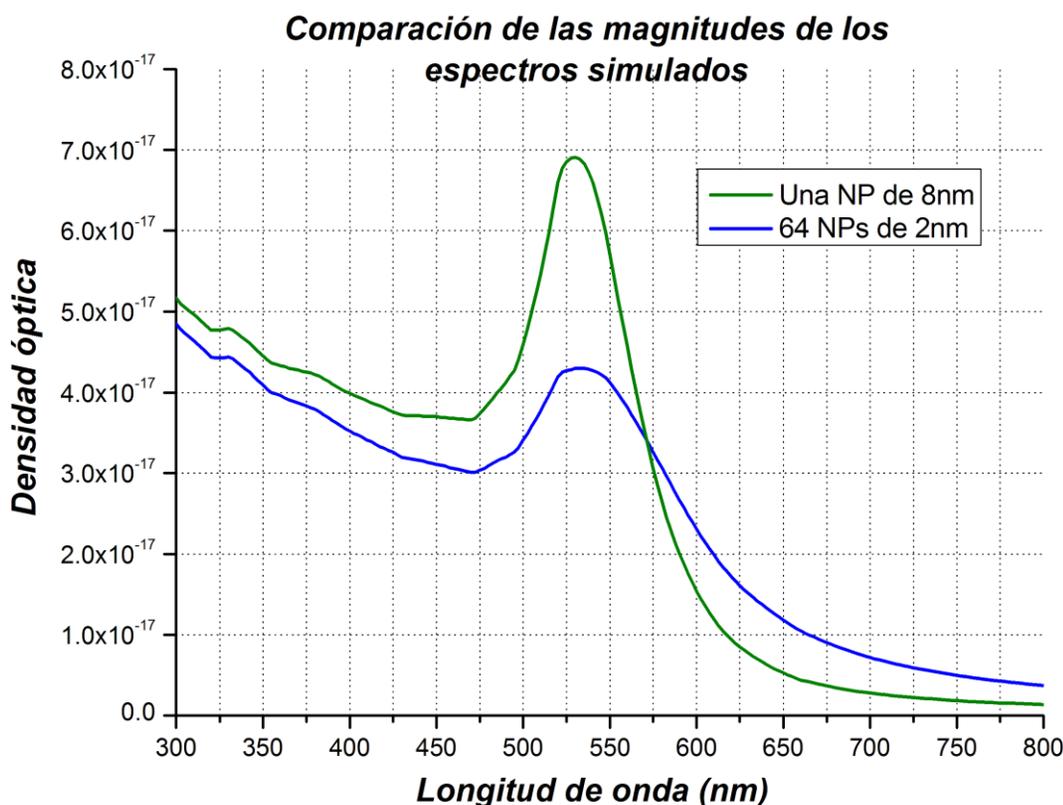


Figura 3.12 Comparación de los espectros de extinción óptica de una NP de 8 nm de radio contra el de 64 NPs de 2 nm de radio.

### 3.3.2 Nanopartículas con forma de elipsoides de revolución prolatos

Estas formas de NPs son consecuencia de irradiar con silicio a los nanocompuestos que contienen NPs esféricas. Dicho de otra forma, algunas NPs esféricas adquieren la forma de elipsoides de revolución prolatos como consecuencia de la irradiación con silicio, es decir se alargan en la dirección del haz iónico, por lo que les llamaremos NPs alargadas. Para simular a las NPs alargadas se pueden variar los parámetros que se describen al comienzo de la sección 3.3 de este Capítulo, que gracias a la adaptación realizada por el Dr. Vladimir Rodríguez, automáticamente arroja seis de las polarizaciones lineales del campo eléctrico, que se utilizan para caracterizar los espectros de extinción de los nanocompuestos con NPs alargadas. Dichas polarizaciones son 0°,

18°, 36°, 54°, 72° y 90°, siendo la polarización de 0° aquella a la cual el campo eléctrico se alinea con el eje mayor de las NPs deformadas, tal y como se ilustra en la Figura 3.5.

En la Figura 3.13 se ilustra un ejemplo del espectro de extinción que se obtiene para las polarizaciones del campo eléctrico mencionadas, para una distribución gaussiana en las excentricidades de las NPs de oro dentro de la sílice, para un único tamaño de las NPs, con los valores que se indican en esa Figura.

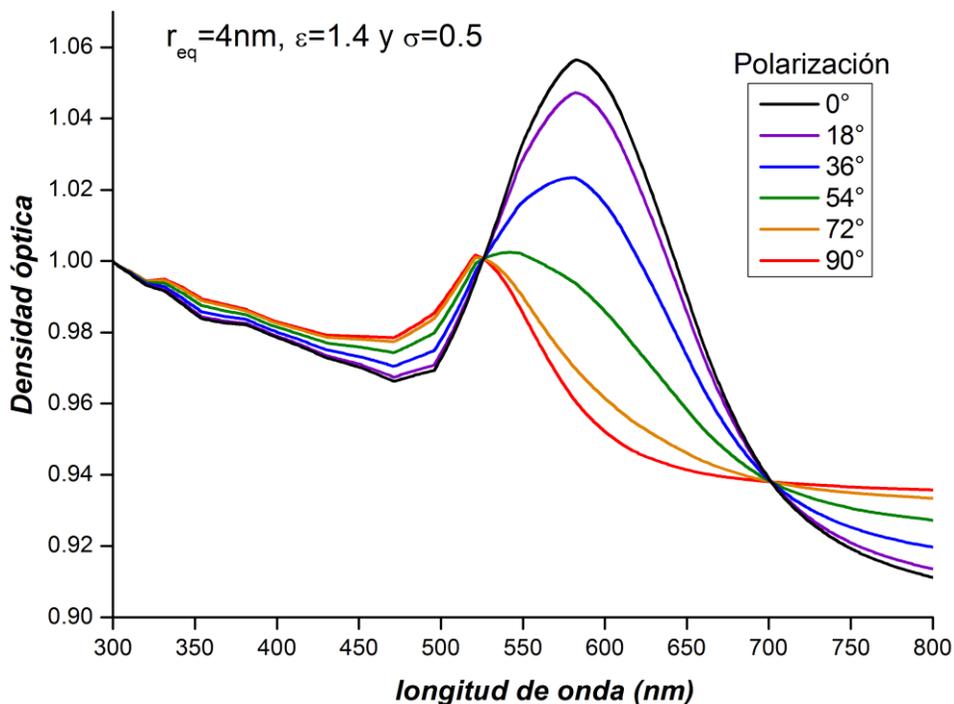


Figura 3.13 Simulación numérica de una distribución gaussiana de NPs de oro prolatas dentro de la sílice, con las características especificadas en el borde superior de la figura.

## Capítulo 4 Procedimiento experimental

Capítulo 4 Procedimiento experimental .....	61
4.1 Método de preparación de los Nanocompuestos.....	63
4.1.1 <i>Implantación</i> .....	63
4.1.2 <i>Recocido</i> .....	64
4.1.3 <i>Deformación de las nanopartículas de oro</i> .....	64
4.1.4 <i>Banco de muestras</i> .....	65
4.2 Método de medición de la extinción óptica .....	65
4.3 Medición de tamaños de las nanopartículas utilizando micrografías.....	67



En el presente Capítulo se describen de manera sucinta tres técnicas que se utilizan, aunque la última de ellas no necesariamente podría catalogarse como experimental. La primera es la descripción del procedimiento que se realiza para obtener NPs de oro dentro de la sílice, incluyendo la técnica con la que se deforman, con lo que es posible obtener un banco de muestras o nanocompuestos con diversas características. La segunda es la técnica a partir de la cual se miden los espectros de extinción óptica que se obtiene para cada uno de los nanocompuestos que se fabricaron. Finalmente se utiliza una técnica de la microscopía electrónica de transmisión (TEM), que nos permitirá obtener la información principal de las características particulares de las NPs que componen a los nanocompuestos con que se cuentan.

## 4.1 Método de preparación de los Nanocompuestos

La preparación de los nanocompuestos consta de tres etapas: la implantación del oro dentro de la sílice, el recocido u horneado para que se formen las NPs dentro de la sílice y por último la irradiación iónica para deformarlas.

### 4.1.1 Implantación

Para conseguir tener NPs de oro dentro de la matriz de sílice primero se debe introducir ese material metálico dentro de la sílice. La forma de hacerlo es por medio de la implantación iónica que consiste en introducir átomos a la fuerza en el interior de una matriz. Esto permite tener la posibilidad de contaminar a un material fuera del equilibrio termodinámico a bajas temperaturas, superando el límite de solubilidad del elemento contaminante en casi cualquier matriz sólida y posibilita la manufactura de estructuras con patrones preestablecidos [55].

Cuando se implantan metales a energías mayores a 1 MeV, la gran mayoría de los iones penetran dentro de la matriz de sílice y no quedan en la superficie, por lo que a ese tipo de implantación se le denomina “*implantación profunda*”. Así que después de que se forman las NPs metálicas, éstas quedan protegidas del medio ambiente por la propia matriz. Además resulta ser una técnica muy limpia, pues sólo los iones deseados se depositan en el interior de la matriz.

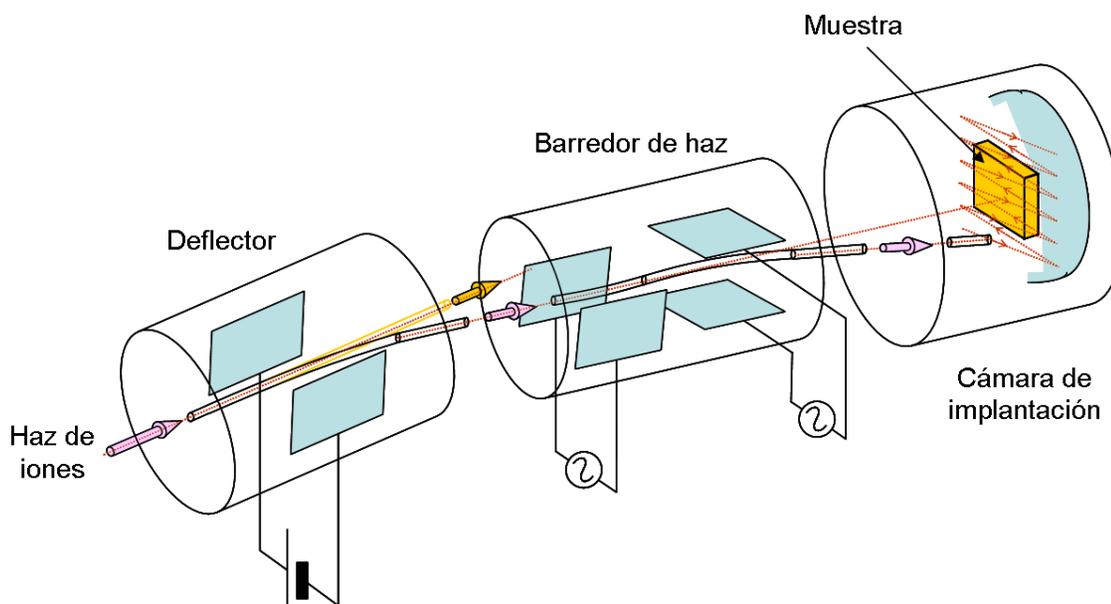


Figura 4.1 Esquema del sistema implantador del acelerador Pelletron.

La implantación y la irradiación de iones se realizan utilizando el acelerador Pelletron de 3 MV del Instituto de Física de la UNAM, que es electrostático de tipo tandem construido por la National Electrostatic Corp Modelo 9SDH-2. El acelerador Pelletron tiene una línea que cuenta con un sistema que hace barrer el haz iónico, con el

cual es posible irradiar en forma uniforme blancos hasta de 25 cm<sup>2</sup> localizados en una cámara de implantación al vacío. Esta cámara cuenta con un supresor de electrones que permite medir la carga total depositada en la muestra durante su bombardeo con iones. Antes del barredor también se tiene un deflector electrostático para eliminar partículas neutras dentro del haz. En la Figura 4.1 se muestra un diagrama del barredor y del deflector del haz. Las irradiaciones con este acelerador se efectúan de manera estable y controlada cuando las energías de los iones son superiores a 2 MeV. La dispersión de energía de los iones que llegan al blanco está por debajo de los 15 keV.

En particular para este trabajo de tesis, la implantación del oro se realiza con iones de Au<sup>2+</sup> de energías de 2 MeV, sobre placas cuadradas (de 2.0 x 2.0 cm<sup>2</sup> con un espesor de 0.1 cm) de sílice (SiO<sub>2</sub> amorfo) del tipo NSG ED-C de alta pureza, con menos de 1 ppm de radicales OH y una concentración de impurezas menores a 20 ppm. Se utilizan básicamente dos ángulos de los haces de implantación, que son 80° y 0° con respecto a la normal a la superficie<sup>21</sup>. Se usaron estos dos ángulos, debido a que el primero permite una distribución del metal dentro de la sílice más angosta y más superficial que la originada por el segundo ángulo de implantación. La distribución en profundidad del oro se muestra en los Capítulos 1 y 2 en las Figuras 1.10 y 2.2 respectivamente, con profundidades menores a un micrómetro. En esas mismas figuras se indican las distribuciones en profundidad del daño que sufre la matriz de sílice como consecuencia de la implantación del metal. Para la muestra implantada a 80° se tiene una afluencia iónica de  $8.4 \times 10^{16} \frac{Au}{cm^2}$ , mientras que para la implantada a 0° es de  $2.16 \times 10^{16} \frac{Au}{cm^2}$ .

#### 4.1.2 Recocido

Para conseguir que se formen las NPs de oro dentro de las placas de sílice es necesario hornear a esa mezcla (oro y sílice) en una mufla durante una hora a una temperatura de 1100° C, dentro de una atmósfera oxidante (aire). Esas características del recocido de la muestra son las más adecuadas para obtener la mejor cantidad de NPs con los mayores tamaños, como nos lo indican los resultados de trabajos anteriores de nuestro grupo de investigación [24 y 56].

#### 4.1.3 Deformación de las nanopartículas de oro

Una vez que tenemos el nanocompuesto conformado por nanopartículas esféricas de oro dentro de la matriz de sílice, podemos deformarlas irradiando al nanocompuesto con iones de silicio a energías del orden de 10 MeV, haciendo nuevamente uso del acelerador Pelletron. La irradiación con silicio se realiza con un ángulo de incidencia de  $\theta = 80^\circ$  con respecto a la normal a la superficie de la placa. Esto se hace para lograr detectar la deformación de las NPs de oro utilizando TEM, puesto que los especímenes de microscopía se preparan de manera frontal a la normal a la placa. Además este ángulo nos permite obtener espectros de densidad óptica que muestren plenamente la resonancia del plasmón de superficie del eje mayor. En la Figura 4.2 se resume todo el proceso de preparación de las muestras. Siempre se debe dejar una muestra “testigo” sin irradiar con los iones deformadores, que sólo contendría NPs esféricas de Au.

Para la muestra implantada con oro a 80° se irradió con una sola afluencia de  $2.0 \times 10^{16} \frac{Si}{cm^2}$ , mientras que para la otra muestra se irradió además con otra afluencia iónica de  $0.5 \times 10^{16} \frac{Si}{cm^2}$ . Cada una de estas irradiaciones se realizó con dos energías de 10 y de 12 MeV, de tal forma que tendríamos dos tipos de nanocompuesto para la muestra implantada a 80° y cuatro para la muestra implantada a 0°. De esta forma al considerar además a las muestras que no fueron irradiadas, tenemos ocho nanocompuestos diferentes para estudiar.

<sup>21</sup> Estos ángulos corresponden al ángulo  $\alpha$  mostrado en la Figura 4.2.

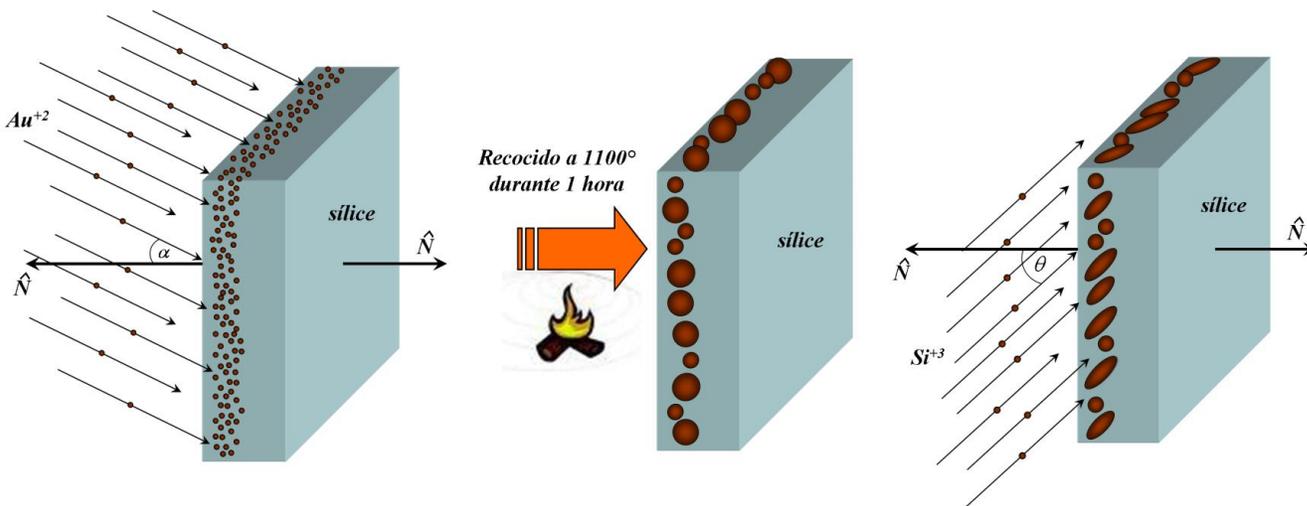


Figura 4.2 Proceso de preparación de los nanocompuestos. En la primera etapa se realiza la implantación del oro, en la segunda etapa se realiza el recocido y en la tercera etapa se lleva a cabo la irradiación con los iones deformadores.

#### 4.1.4 Banco de muestras

Los ocho nanocompuestos que conforman al banco de muestras que se estudiarán en detalle en esta tesis, se enlistan en la siguiente tabla:

Implantación de oro a 2 MeV		Irradiación de silicio a 80°		
Ángulo	Afluencia (iones/cm <sup>2</sup> )	Afluencia (iones/cm <sup>2</sup> )	Energía (MeV)	Etiqueta
80°	8.4x10 <sup>16</sup>	0	0	80-0
		2x10 <sup>16</sup>	10	80-1
			12	80-2
0°	2.16x10 <sup>16</sup>	0	0	0-0
		0.5x10 <sup>16</sup>	10	0-1
			12	0-2
		2x10 <sup>16</sup>	10	0-3
			12	0-4

Tabla 4.1 Banco de muestras.

## 4.2 Método de medición de la extinción óptica

Los estudios de la extinción óptica se utilizan básicamente para determinar la presencia de NPs de metales nobles dentro de un medio transparente. Como se menciona en el Capítulo 3 de los experimentos de extinción óptica podemos obtener las resonancias del plasmón de superficie, que en nuestro caso nos permiten identificar si existe elongación en una buena parte de la población de las NPs de oro contenidas dentro de la matriz de sílice, al utilizar luz linealmente polarizada, cuya polarización se hace incidir a diversos ángulos con respecto a la dirección de la irradiación. A pesar de que de los espectros de extinción no es posible extraer una información precisa de la características de la población de NPs de oro dentro del dieléctrico<sup>22</sup>, la información que se logra extraer se realiza sin infringir ningún tipo de daño al nanocompuesto, lo que nos permite utilizarla en cualquier parte del proceso de la elaboración de las muestras, para poder hacer un seguimiento de la evolución y modificación de estos nanocompuestos. Inclusive los espectros de extinción son utilizados para la elaboración de los especímenes para la microscopía (TEM).

<sup>22</sup> Según nuestra segunda hipótesis planteada en la Introducción de este trabajo.

En los experimentos de extinción óptica podemos medir la densidad óptica en función de la longitud de onda. La zona espectral en donde es importante observar la respuesta del plasmón de superficie<sup>23</sup> es cuando la longitud de onda corre desde 300 hasta 800 nm. Para medir los espectros de extinción óptica se utiliza como detector un espectrofotómetro USB SD2000 Ocean Optics Inc., que se encuentra en el Instituto de Física de la UNAM.

En la Figura 4.3 se ilustra el sistema óptico que se monta para realizar los experimentos de extinción óptica. La luz blanca la proporciona una lámpara UV-VIS-NIR DH-2000-BAL Mikropack, que a través de una fibra óptica llega a una lente colimadora, de la que emana un haz uniforme que atraviesa a un polarizador lineal del que sale una onda electromagnética linealmente polarizada, que incide sobre la muestra a un cierto ángulo medido por un goniómetro de un portamuestras con platina giratoria, para que finalmente llegue al detector por medio de otra lente acoplada a una fibra óptica. El detector está conectado a una computadora que tiene el programa OOIBase32, versión 2.0.2.2 (2002) de Ocean Optics Inc., que permite procesar la información y de esta forma obtener el espectro de extinción.

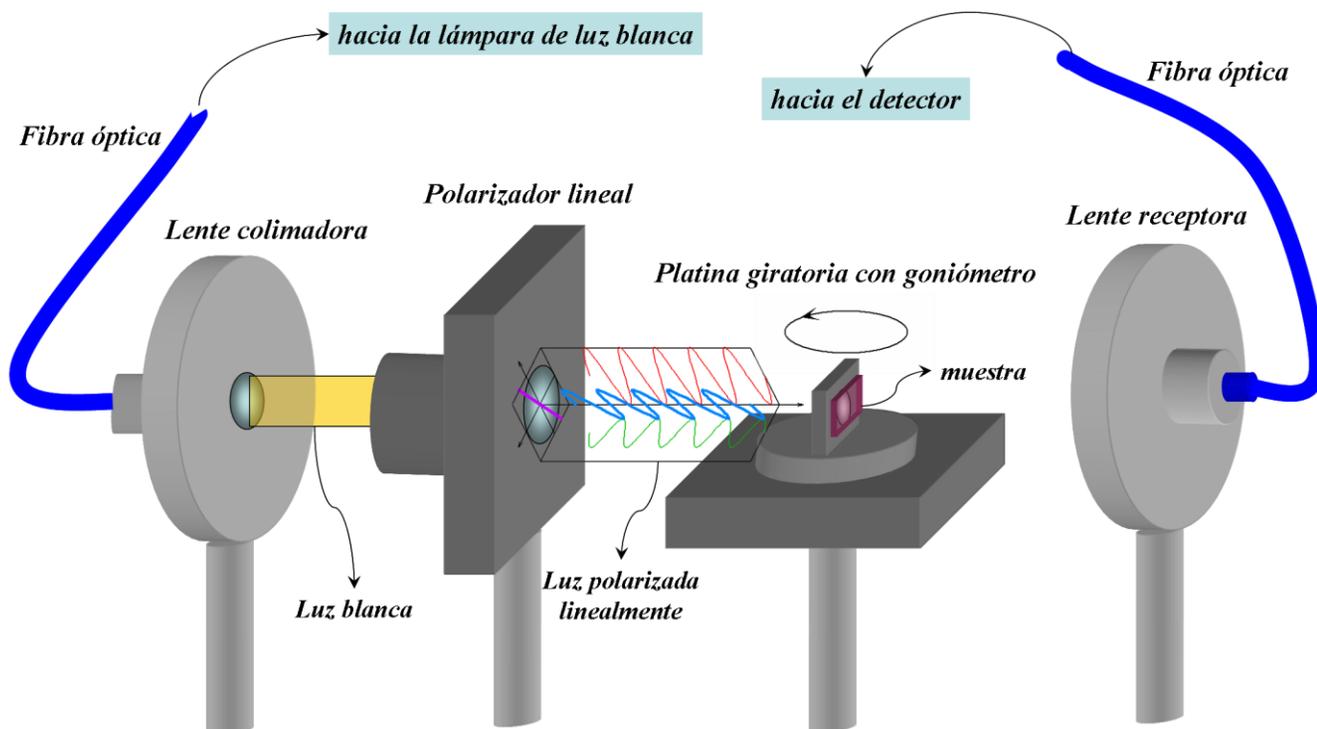


Figura 4.3 Esquema del sistema óptico que se utiliza para medir el espectro de extinción óptica.

Para determinar el ángulo de incidencia de la luz polarizada sobre la muestra no hay que olvidar que cuando una onda electromagnética se transmite en un medio más denso (la sílice), ésta sufre una refracción descrita por la ley de Snell:

$$n_i \text{sen}(\alpha_i) = n_t \text{sen}(\alpha_t)$$

De tal forma que si queremos que el campo eléctrico excite al eje mayor de la NP de una muestra irradiada, entonces el vector  $\vec{K}_t$  transmitido dentro de la sílice debe incidir perpendicularmente al eje mayor. Así, de acuerdo a la ley de Snell para cuando la irradiación del Si se hace a  $80^\circ$  con respecto a la normal a la superficie ( $\vec{N}$ ), obtenemos que el ángulo de incidencia de la luz polarizada debe ser de  $\alpha_i \cong 15^\circ$ . Cabe señalar que el ángulo máximo transmitido es de  $\alpha_t = 43^\circ$  para cuando tenemos luz que incide rasante a la superficie, es decir cuando  $\alpha_i$  se acerca a  $90^\circ$ . Por lo que el ángulo de irradiación ( $\theta$ ) mínimo debe ser mayor a los  $47^\circ$ . En la Figura 4.4 se ilustra el significado de las variables que utilizamos en este razonamiento.

<sup>23</sup> Ver Capítulo 3.

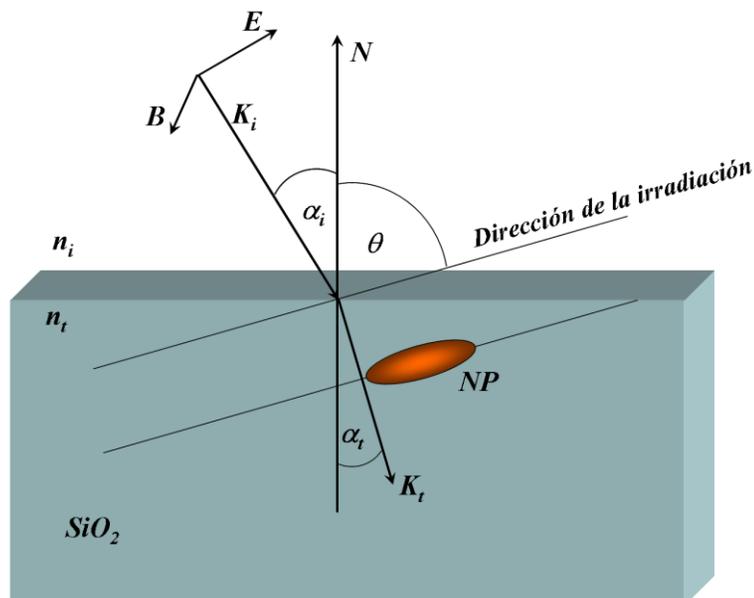


Figura 4.4 Esquema que muestra la refracción que sufre la luz polarizada al incidir sobre la superficie de la muestra.

### 4.3 Medición de tamaños de las nanopartículas utilizando micrografías

Para poder realizar mediciones individuales de los tamaños de cada una de las NPs que componen a cada uno de los nanocompuestos, necesitamos primero obtener micrografías panorámicas que permitan identificar individualmente a cada NP para poderlas medir. Luego necesitamos asegurarnos de que nuestras mediciones representan a una muestra estadística aleatoria. Para resolver el primer caso podemos utilizar la técnica de Contraste Z (HAADF), descrita en el Apéndice A en la sección A.1.4.2, mientras que el otro problema se soluciona por sí mismo a la hora de preparar la muestra, puesto que tanto las zonas que se obtienen adecuadas para TEM (zonas delgadas de las muestras menores a 100 nm de espesor)<sup>24</sup>, como la búsqueda de las NPs de oro en las sesiones de microscopía son totalmente aleatorias. El asegurarnos de esto último es necesario debido a que la microscopía por TEM es un estudio local, a diferencia de la obtención de los espectros de extinción que resultan ser una respuesta global de cada nanocompuesto. Además podemos verificar la completez de la muestra estadística de medidas, a la hora de realizar la simulación numérica que reproduce al espectro de extinción, cuando se utilizan los datos de los tamaños medidos por TEM en el código de cómputo de la *Matriz T*<sup>25</sup> y compararlo con el espectro de extinción que se mide para esa misma muestra.

<sup>24</sup> También en el Apéndice A se describe la forma en que se preparan las muestras.

<sup>25</sup> Ver Capítulo 3.



## Capítulo 5 Resultados y discusión

Capítulo 5 Resultados y discusión.....	69
5.1 Medición de las dimensiones de las nanopartículas de oro utilizando TEM .....	71
5.1.1 Distribuciones de tamaños y de elongaciones de las NPs.....	72
5.1.2 Características de la deformación de las NPs.....	77
5.2 Sección transversal.....	82
5.3 Plasmones de superficie de las nanopartículas de oro embebidas en la sílice. ....	82
5.4 Comparación de los espectros de extinción óptica obtenidos por simulación numérica y los que se miden de los nanocompuestos .....	88
5.4.1 Medición del espectro de extinción óptica .....	88
5.4.2 Procesamiento de datos para la simulación numérica de los espectros de extinción óptica .....	90
5.4.2.1 Entradas tomadas directamente de los datos.....	90
5.4.2.2 Entradas tomadas de distribuciones de datos .....	90
5.4.3 Simulación numérica de los espectros de extinción óptica .....	93
5.4.3.1 Análisis detallado de los espectros de extinción .....	96



### 5.1 Medición de las dimensiones de las nanopartículas de oro utilizando TEM

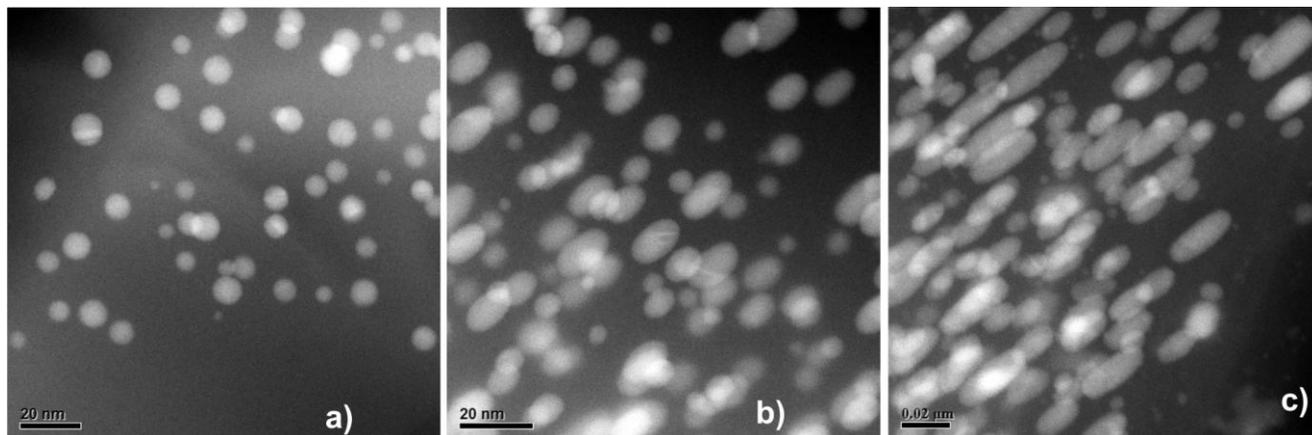


Figura 5.1 Micrografías en Contraste Z de las muestras a) 80-0, b) 80-1 y c) 80-2.

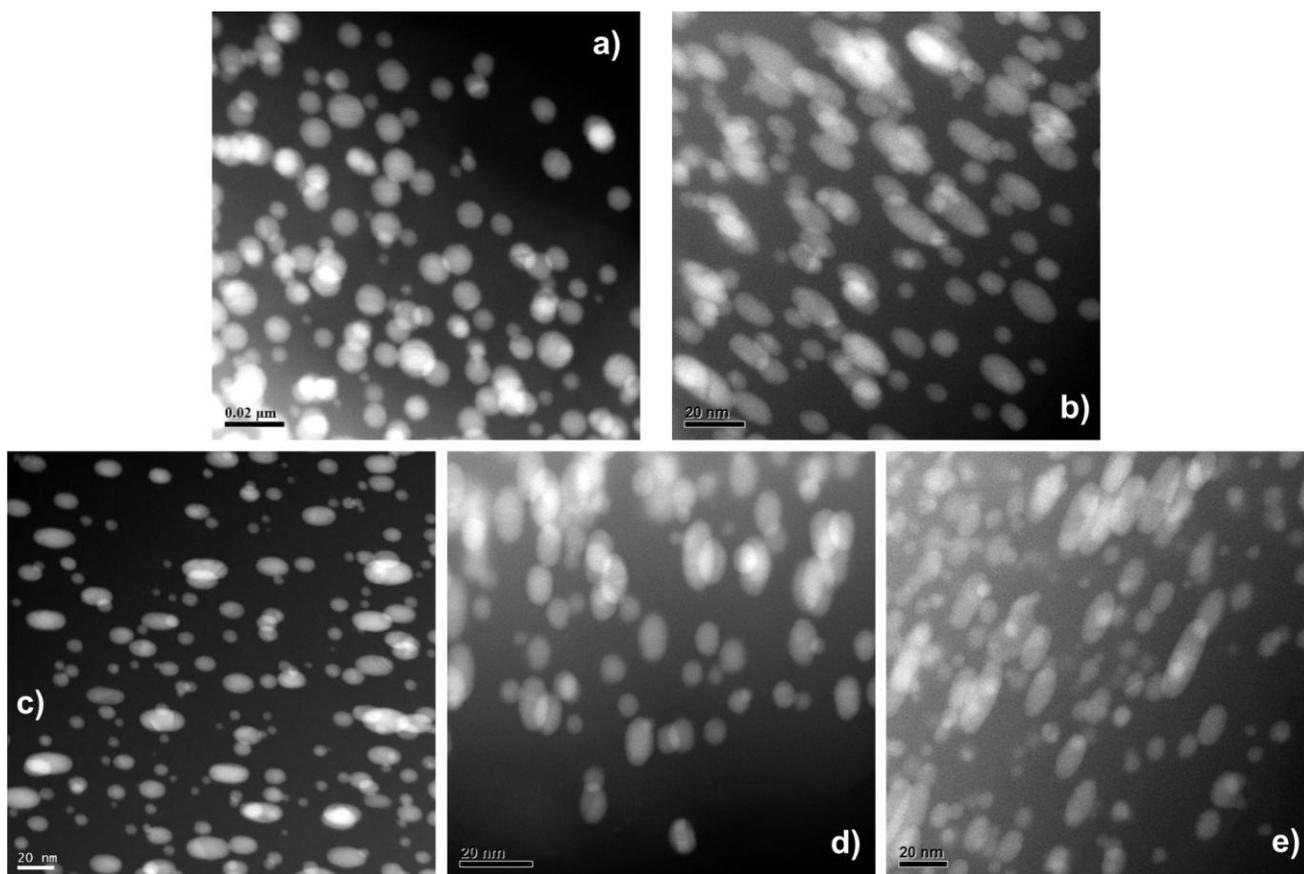
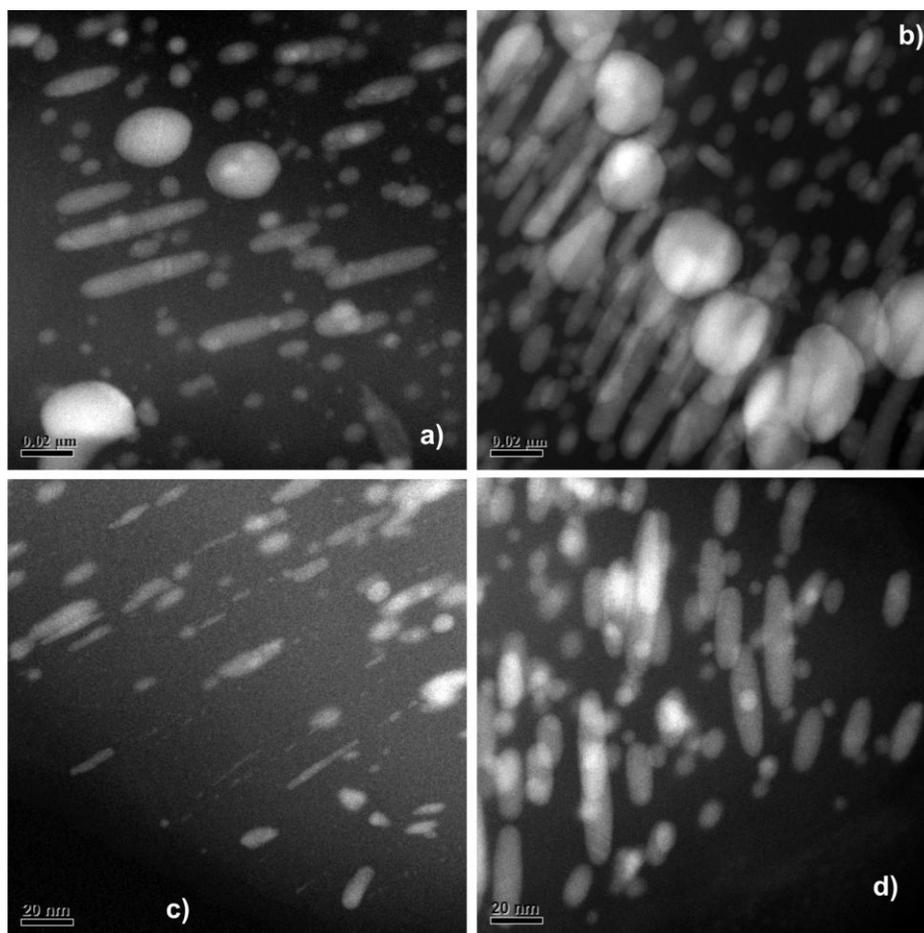


Figura 5.2 Micrografías en Contraste Z de las muestras a) 0-0, b) 0-1, c) 0-2, d) 0-3 y e) 0-4.

Para poder realizar mediciones individuales de los diámetros de cada una de las NPs que componen a cada uno de los nanocompuestos, utilizamos micrografías panorámicas de Contraste Z (HAADF)<sup>26</sup>. Así en la Figura 5.1 se muestran tres micrografías obtenidas por la técnica de Contraste Z, una para cada nanocompuesto de las muestras implantadas con oro a 80°, mientras que en la Figura 5.2, se exponen el mismo tipo de micrografías para la muestra implantada con oro a 0°. En estas figuras sólo se muestran una micrografía de cada nanocompuesto, sin embargo se tuvieron que usar varias micrografías de cada nanocompuesto para realizar las mediciones de las NPs de oro que los caracterizan.

<sup>26</sup> Esta técnica se describe en la sección A.1.4.2 del Apéndice A.

Estas micrografías comprueban la información cualitativa obtenida de los espectros de extinción óptica, en donde en la muestra 80-0 y la 0-0 sólo se observaron NPs esféricas, mientras que en todas las demás se encontraron NPs alargadas. Cabe detenernos en las muestras que presentan un espectro de extinción más extremo como lo son la muestra 80-2 y la 0-4, en donde esperaríamos encontrar NPs más alargadas y/o más grandes, por lo que nos vemos obligados a mostrar algunas otras micrografías de estos dos nanocompuestos, donde se presentaban pequeñas poblaciones de NPs con formas que se salen de lo común, aún para la población general de ellas mismas. Esas micrografías exponen una distribución de tamaños y formas más variadas, que se ilustran en la Figura 5.3.



**Figura 5.3** Micrografías de Contraste Z que muestran NPs de oro "extrañas". a) y b) Corresponden a la muestra 80-2, mientras que c) y d) corresponden a la muestra 0-4.

### 5.1.1 Distribuciones de tamaños y de elongaciones de las NPs

Utilizando muchas micrografías como las que se mostraron antes podemos realizar un gran número de mediciones de las NPs de oro para cada muestra y así obtener los histogramas referentes a cada una de ellas. A las NPs alargadas se les mide tanto el eje mayor como el eje menor, mientras que para las "redondas" sólo se les mide el diámetro. En la Figura 5.4 se muestran los histogramas de las nanopartículas de forma esférica correspondientes a las muestras 80-0 y 0-0. Aunque esas dos muestras presentan una distribución espacial del material metálico muy diferente, la distribución de tamaños es muy similar. Esto nos dice que en la muestra 80-0 tenemos el triple de densidad de NPs que en la muestra 0-0, puesto que tenemos el triple de la densidad de ese material metálico. Así que el tamaño de las NPs de oro no depende de la densidad del material que haya sido implantado, que de acuerdo al Apéndice B no debiera de extrañar, puesto que a mayor cantidad de material metálico implantado, mayor cantidad de defectos o huecos generados por la implantación, lo que aumentaría en la misma proporción al número de NPs que se nuclean.

En la Figura 5.5 se ilustran los histogramas obtenidos para la muestra 80-1, en donde aparecen cuatro histogramas, los dos primeros se refieren directamente a las mediciones del eje menor y la del eje mayor. El tercer histograma corresponde al del diámetro equivalente de las NPs, que es el diámetro que tiene una esfera que posee el mismo volumen que la NP alargada y que nos da una idea del tamaño de ellas. Finalmente en el último histograma se grafica la excentricidad de las NPs (que es la razón entre el eje mayor y el eje menor).

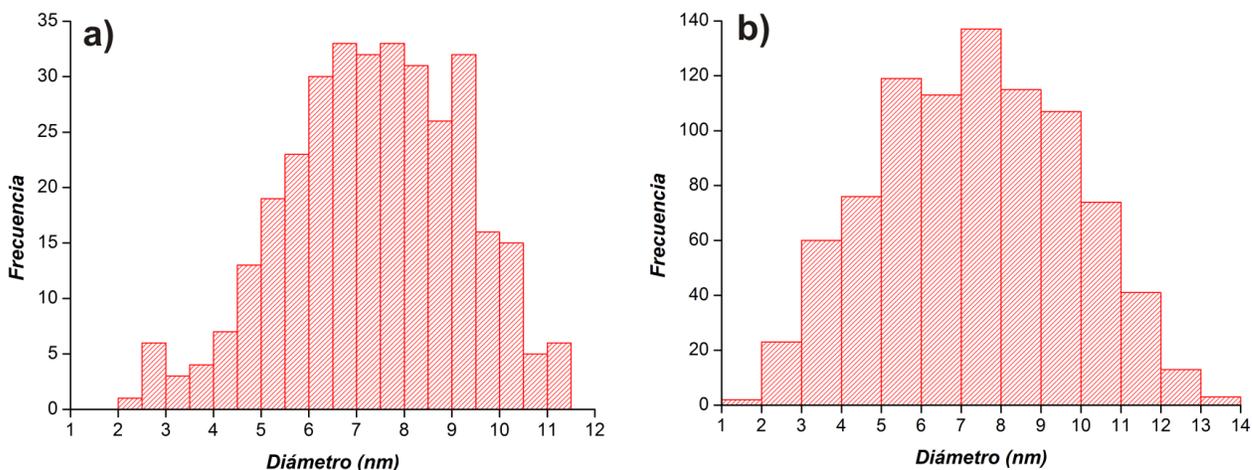


Figura 5.4 Histogramas de la medición de los diámetros de las NPs esféricas de la muestra a) 80-0 y b) de la 0-0.

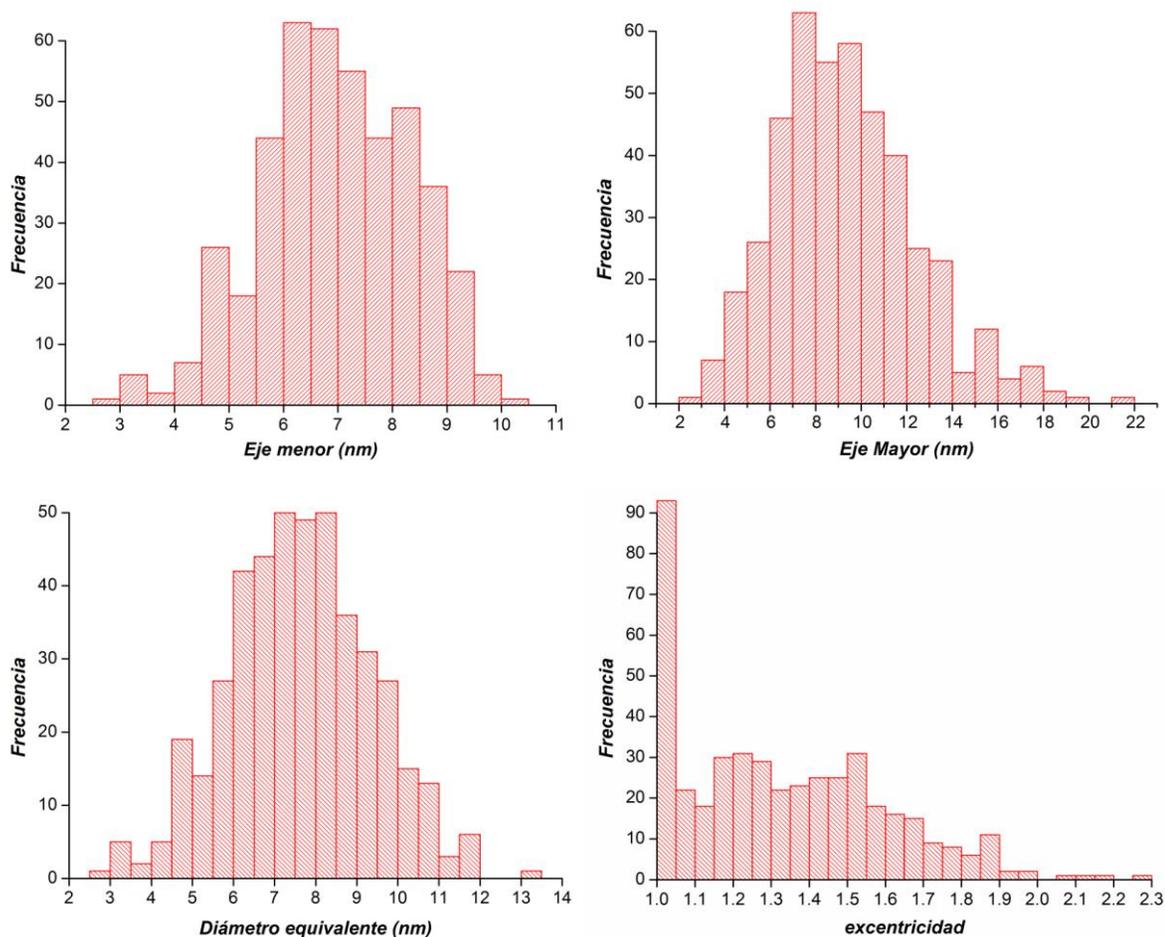
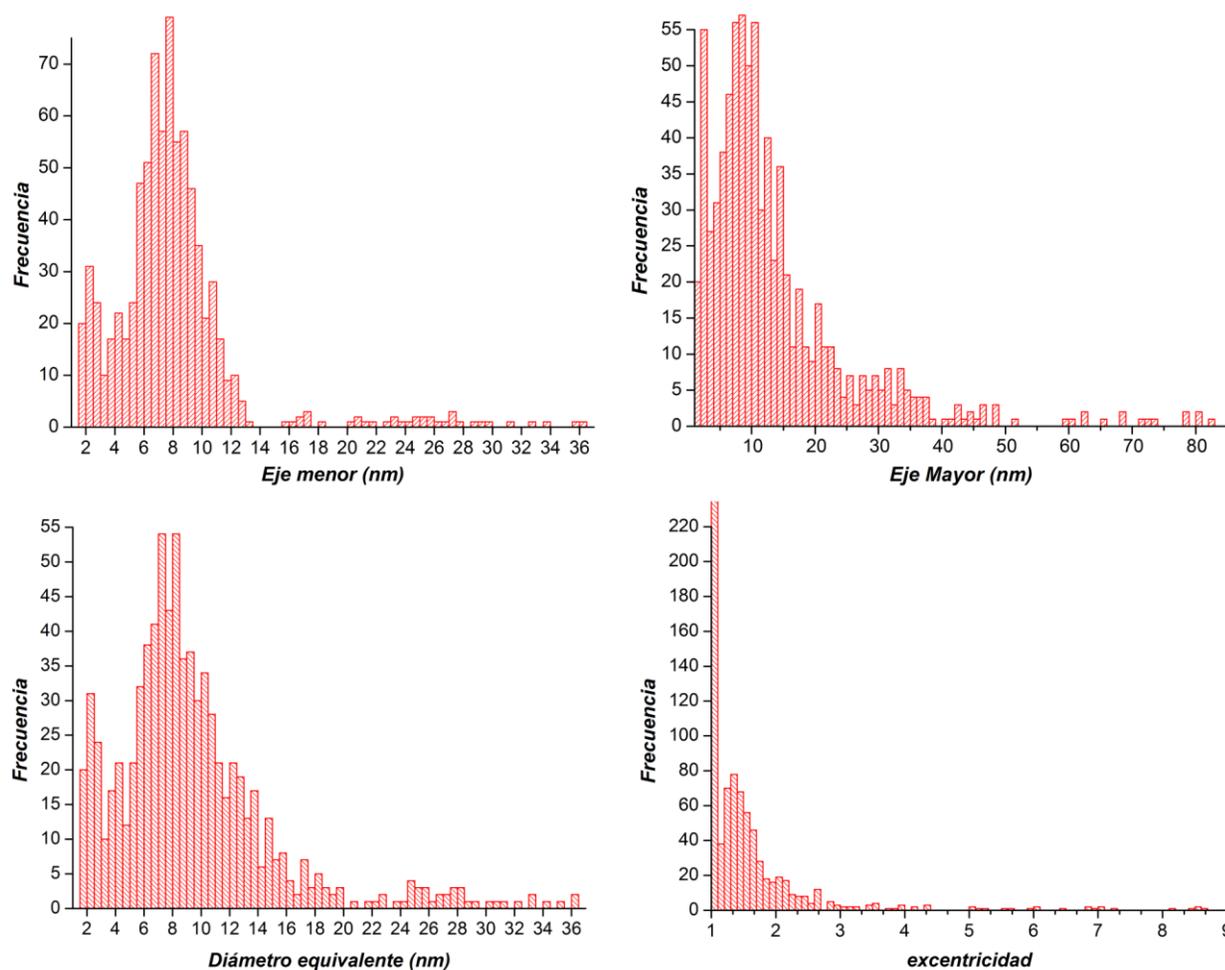


Figura 5.5 Histogramas obtenidos de la medición de las dimensiones de las NPs de la muestra 80-1.

Si comparamos el tercer histograma de la Figura 5.5 referente al diámetro equivalente, con la Figura 5.4 a), referente al mismo tipo de implantación del oro, podemos notar que tenemos las mismas características para ambos. Es decir, ambos histogramas tienen una media de 7.6 nm de diámetro y un ancho en su distribución de tamaños de  $\sigma=1.8$ . Esto nos hace pensar que la irradiación sólo provocó una deformación, sin que hubiese un reacomodo del material metálico. No sucede lo mismo para la muestra 80-2, como lo ilustran las diferencias claras que existen en las características de su histograma, referente al diámetro equivalente que aparece en la Figura 5.6, al compararlo con los histogramas anteriores análogos. Prueba de que la irradiación con mayor energía además de originar deformación en las NPs, produjo una redistribución del material metálico, lo que ya se había mostrado en las micrografías a) y b) de la Figura 5.3, donde aparecen NPs de mucho mayor tamaño al que tenía la muestra original sin irradiar. También en el histograma de la excentricidad correspondiente a esa muestra 80-2 que se ilustra en la Figura 5.6, indica que se tiene una dispersión amplia producto de esa redistribución del material metálico y que también reflejan aquellas respectivas micrografías.



**Figura 5.6** Histogramas obtenidos de la medición de las dimensiones de las NPs de la muestra 80-2.

En general se tiene un resultado análogo con las muestras correspondientes a la segunda implantación del oro, donde para las NPs sin irradiar (de la muestra 0-0) se tiene un diámetro medio de 7.5 nm y una amplitud de la distribución de tamaños de  $\sigma=2.5$  ligeramente mayor a la anterior, pero similar a los histogramas del diámetro equivalente de dos de sus respectivas muestras irradiadas, las 0-1 y 0-3 que aparecen en la Figura 5.7 y en la Figura 5.9 y que muestran intacta la distribución de tamaños. Así que las NPs de esas muestras sólo sufren una deformación geométrica como consecuencia de la irradiación. En cambio en los histogramas mostrados en la Figura 5.8 y en la Figura 5.10 correspondientes a las muestras 0-2 y 0-4, las distribuciones de tamaños resultan ser diferentes a la original de la muestra 0-0, lo que nuevamente indica que hubo una redistribución del oro de las NPs originales como consecuencia de la irradiación con silicio de 12 MeV, esto es que hubo un proceso complejo de destrucción y reconfiguración de las NPs de oro que componen a esas muestras.

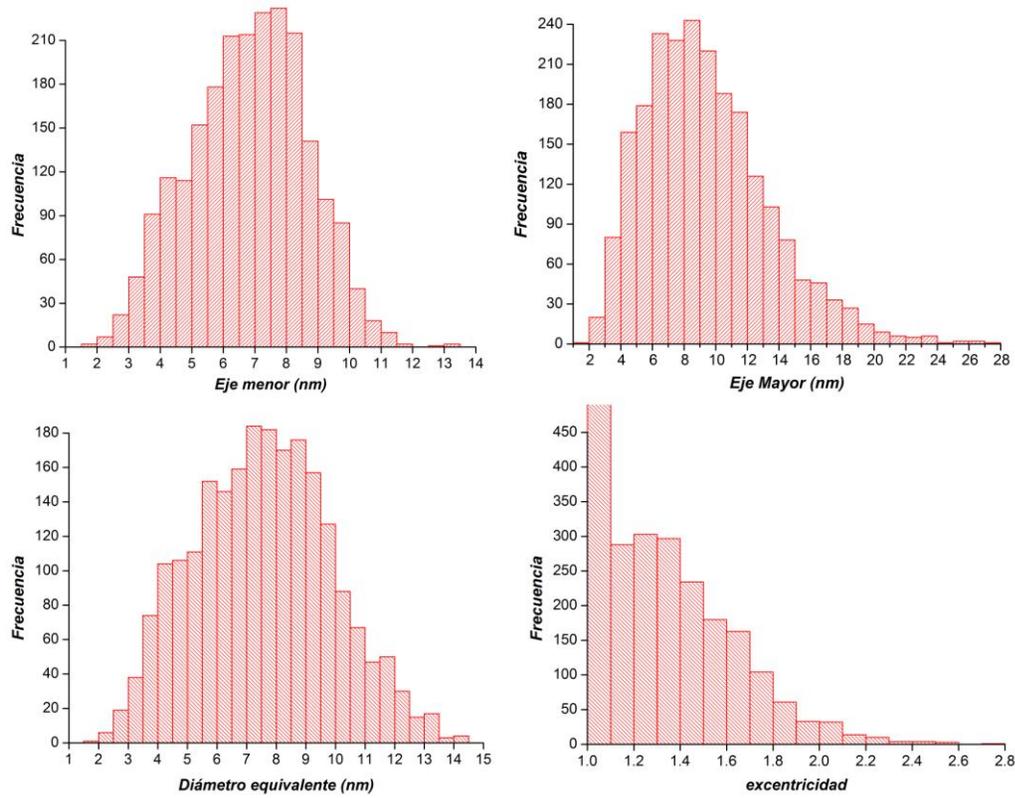


Figura 5.7 Histogramas obtenidos de la medición de las dimensiones de las NPs de la muestra 0-1.

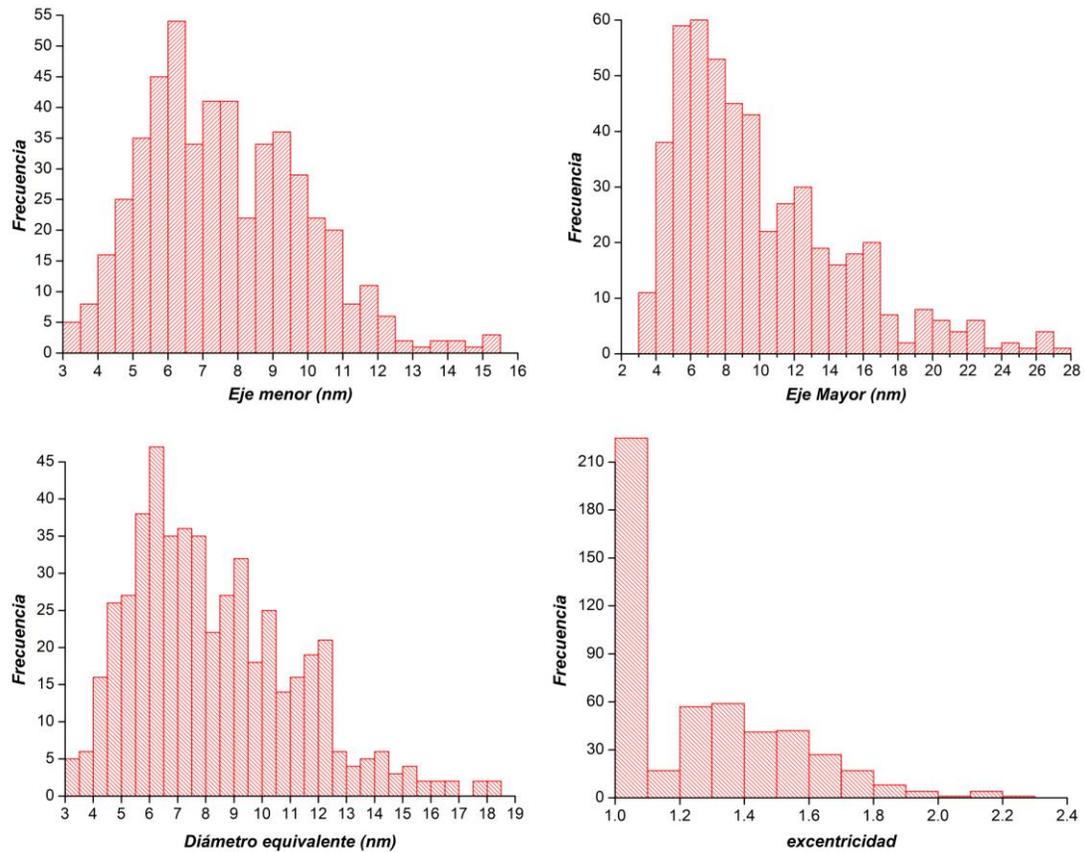


Figura 5.8 Histogramas obtenidos de la medición de las dimensiones de las NPs de la muestra 0-2.

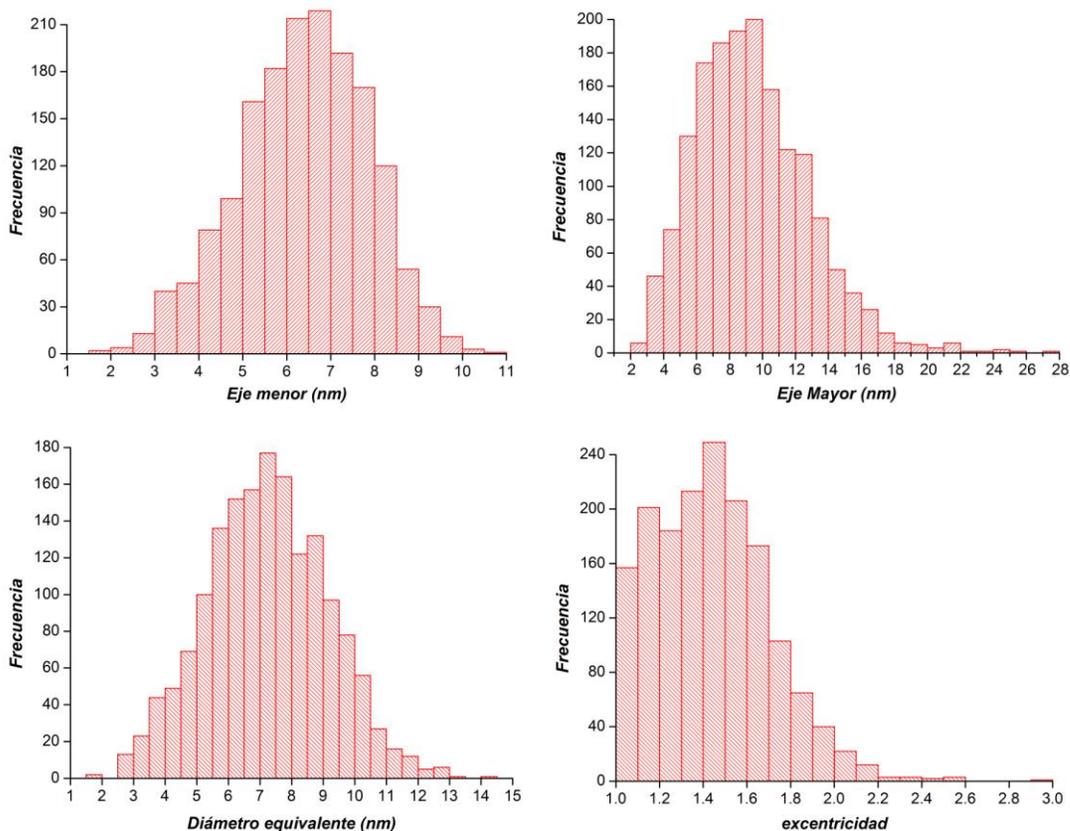


Figura 5.9 Histogramas obtenidos de la medición de las dimensiones de las NPs de la muestra 0-3.

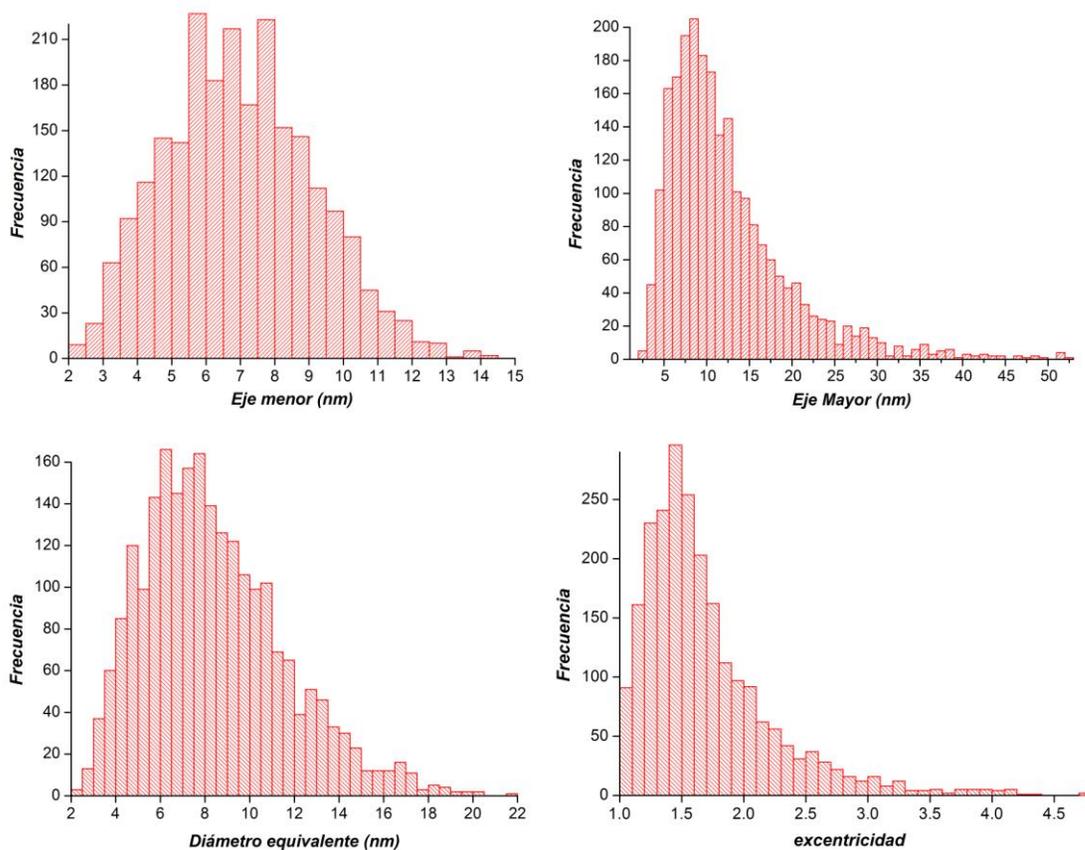


Figura 5.10 Histogramas obtenidos de la medición de las dimensiones de las NPs de la muestra 0-4.

De este análisis podemos concluir que sin importar la cantidad de material metálico implantado, la distribución de tamaños de NPs de oro permanece constante, que irradiaciones con silicio a energías de 10 MeV, producirán una deformación geométrica de muchas de las NPs que originalmente existían y finalmente cuando esa misma irradiación alcanza una energía de 12 MeV se produce una redistribución del material metálico que cambia la distribución de tamaños de las NPs de oro. Podemos extraer otra observación de los histogramas de todas las muestras, que de alguna forma ya se sugería en todas las micrografías panorámicas obtenidas, y es que básicamente la distribución de tamaños del eje menor es angosta ( $\sigma < 2$ ) y centrada aproximadamente en un valor medio de 7 nm.

### 5.1.2 Características de la deformación de las NPs

Para poder tener otro punto de vista del comportamiento del eje menor y de la deformación de las NPs de las muestras, realizamos otro tipo de gráficas con la misma información que teníamos de las mediciones de las NPs. En la Figura 5.11 se ilustran estas gráficas para la muestra 80-1.

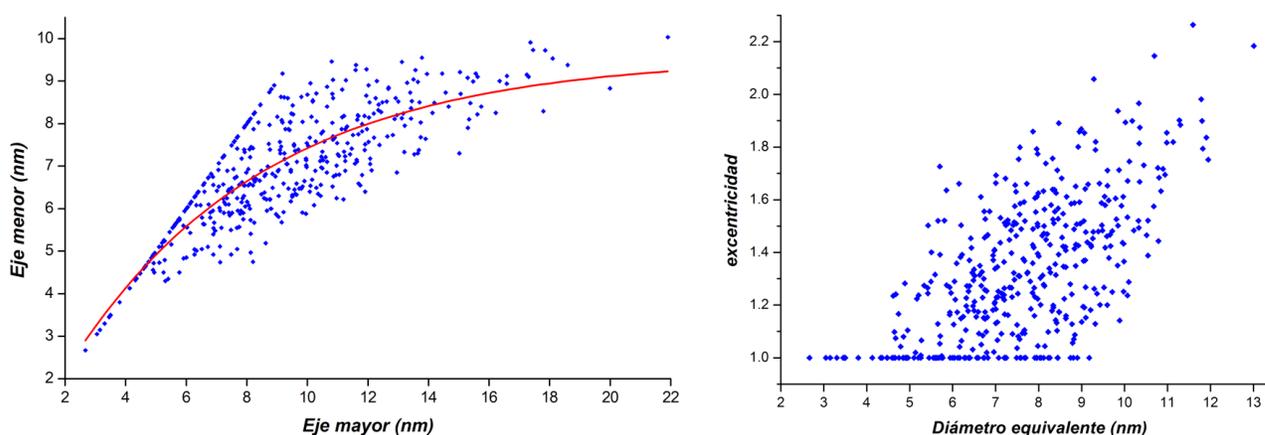


Figura 5.11 Gráficas de la muestra 80-1.

La curva roja que aparece en la primera gráfica de la figura anterior, corresponde a una exponencial que se ajusta a los datos para poder notar algunas características. Aunque la ecuación exponencial  $y = -Ae^{-tx} + y_0$  se ajusta muy bien a los datos, sabemos que el comportamiento no tiene porque ser ese. Sin embargo esta ecuación nos sirve para obtener una asíntota a partir de la cual se le pone un límite a los datos del eje menor, puesto que verdaderamente escasean después de esa asíntota representada por  $y_0$ . Ridgway *et al* [9] utiliza ese concepto que denomina “*saturación del eje menor*” y que sabemos que tiene que ver de alguna forma con la traza de los iones de silicio de la irradiación. Otra característica importante que se puede extraer de ese tratamiento exponencial, es la intersección que se tiene entre la función exponencial y la idéntica, cuyo punto marca el comienzo de la deformación. Es decir que a partir de ese punto algunas de las NPs dejan de ser esféricas y comienzan a ser alargadas.

De esta forma las graficas de la Figura 5.11 nos dicen que la muestra 80-1 tiene una *saturación del eje menor* en los 9.57 nm y sus NPs comienzan a deformarse a partir de los 4.64 nm, además nos muestran que las NPs esféricas dejan de aparecer a los 9.2 nm de diámetro.

Con estas ideas podemos describir esas mismas características para las muestras restantes. Para lo cual los datos de la muestra 80-2 se grafican en la Figura 5.12. Sin embargo en esta figura se tienen tres gráficas, debido a que la gráfica análoga a la que anteriormente se le ajustó una función exponencial, tiene una distribución de datos que presenta dos ramales. Uno de ellos tiene un comportamiento como el discutido anteriormente para las NPs deformadas, pero el otro ramal que se acerca al comportamiento de la función idéntica, corresponde a NPs casi esféricas de tamaños muy grandes, tal y como aparecen en las micrografías de la Figura 5.3 y que nosotros anteriormente habíamos descrito que deben su origen a la redistribución del oro como consecuencia de las altas energías de la irradiación. Es por esto que este último ramal se excluye en la segunda gráfica de esa figura, para

poder obtener la función exponencial que nos permite obtener las características de las NPs deformadas. De esta forma para este ramal obtenemos una *saturación del eje menor* de 10.59 nm, sus NPs comienzan a deformarse a partir de los 4.22 nm y dejamos de tener NPs esféricas a los 9.4 nm.

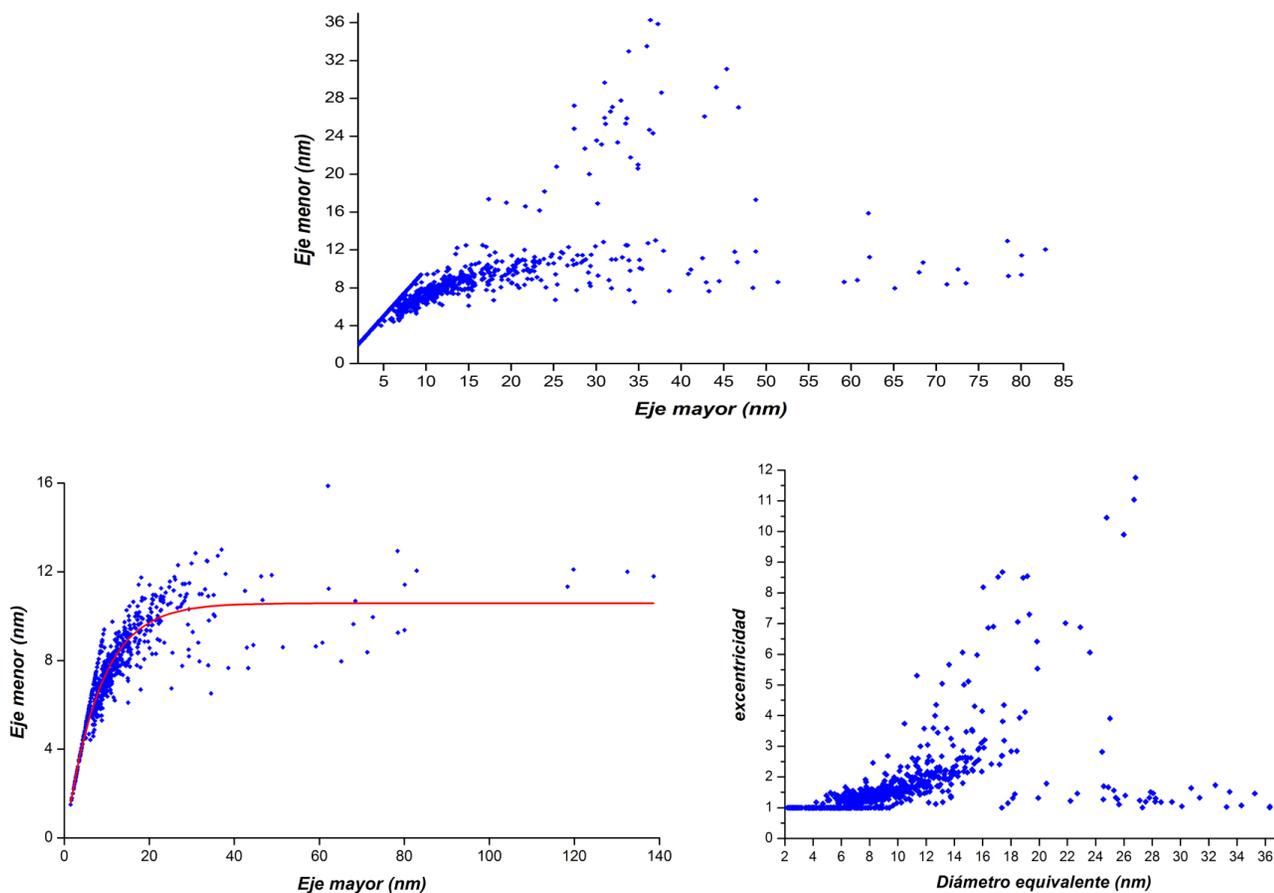


Figura 5.12 Gráficas de la muestra 80-2

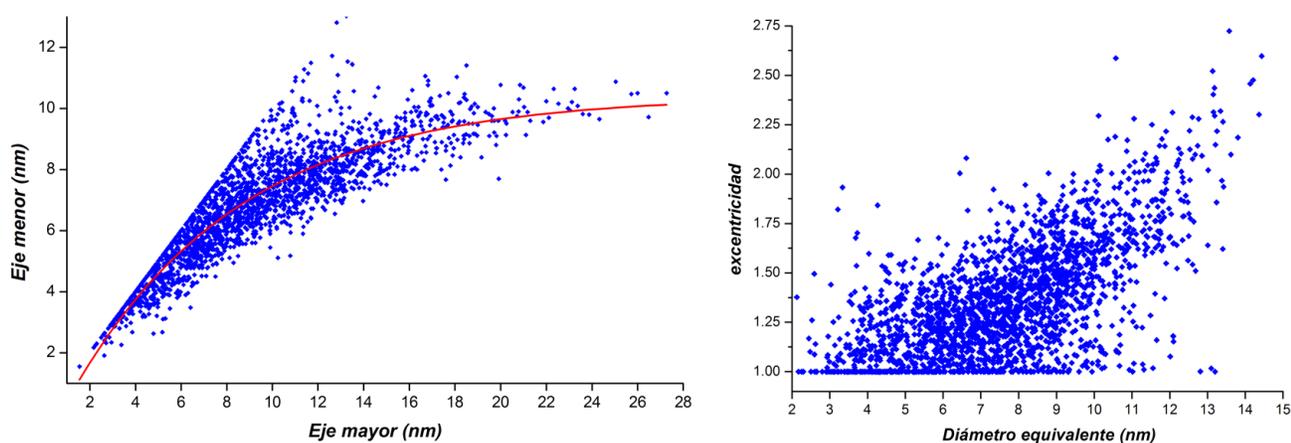


Figura 5.13 Gráficas de la muestra 0-1.

Las gráficas de los demás nanocompuestos, los correspondientes a la implantación del oro a  $0^\circ$ , se muestran desde la Figura 5.13 hasta la Figura 5.16. Las características que hemos extraído de todas ellas, así como de las anteriores se enlistan en la Tabla 5.1. Ahí en la cuarta columna, se muestra que el comienzo de la deformación aparece con tamaños muy semejantes a los que se esperaba de acuerdo con el modelo de D'Orléans, cuyas estimaciones de sus predicciones se reportaron en la Tabla 2.2 de la sección 2.4 del segundo Capítulo y que se

incluyen en la tercer columna de la Tabla 5.1 para poder hacer las comparaciones pertinentes. Además pensando en este modelo, no deberían de existir NPs esféricas hasta pasados aproximadamente los 11.8 y 15.7 nm de diámetro referente a los 10 y 12 MeV de irradiación, para las muestras implantadas a  $0^\circ$  o pasados los 28 nm para las implantadas a  $80^\circ$ . Aunque no se reporta en la Tabla 5.1, para la muestra 0-1 existen tres mediciones alrededor de los 13 nm de diámetro equivalente, que claramente aparecen en la segunda gráfica de la Figura 5.13 que cumplirían según el modelo, que plantea que no se deforman las NPs mayores de 11.8 nm por la irradiación. Así, si nos apegamos estrictamente al modelo de D'Orléans, no sólo deberíamos tener NPs esféricas mayores a los diámetros indicados para las demás muestras, sino que además no debiésemos obtener NPs esféricas de menor tamaño a esos diámetros, salvo que fuesen muy pequeñas del orden de 1 nm, que difícilmente detectaríamos con esta técnica de HAADF para los tipos de especímenes con los que contamos.

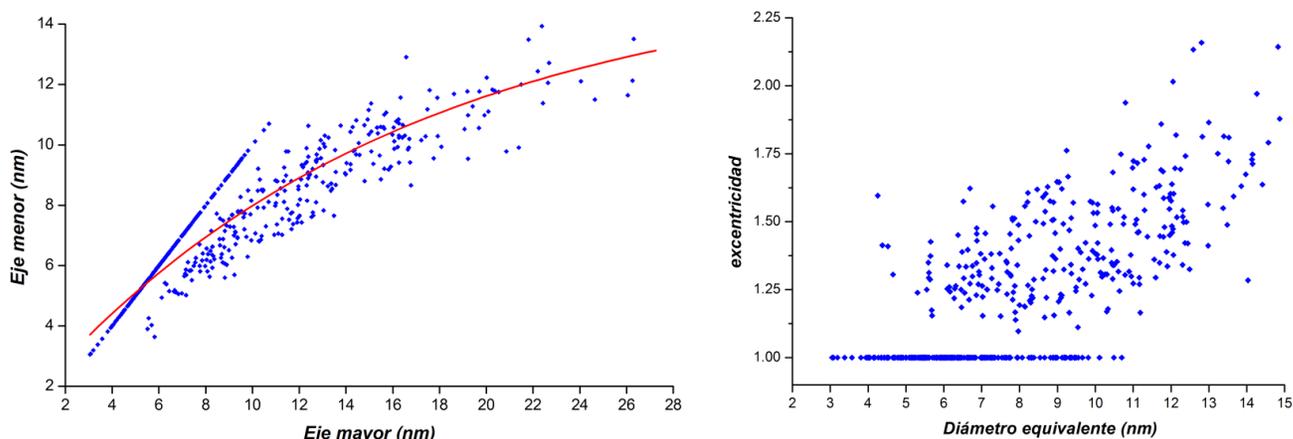


Figura 5.14 Gráficas de la muestra 0-2.

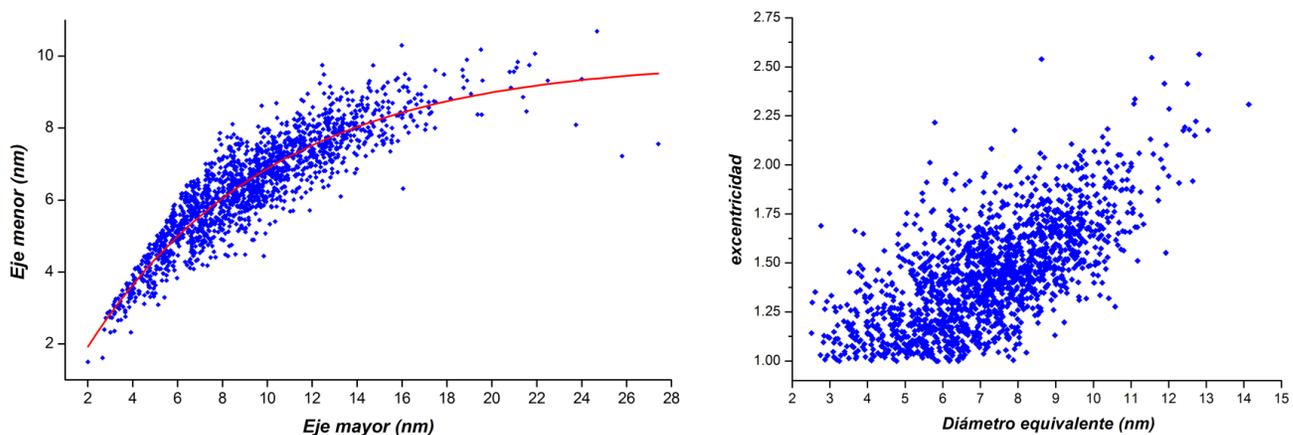


Figura 5.15 Gráficas de la muestra 0-3.

En resumen de lo que se obtiene de las gráficas antes mencionadas, podemos señalar que tenemos tres peculiaridades que el modelo de D'Orléans no predice:

- Existe una carencia de NPs esféricas mayores a los 11.8<sup>27</sup>, 15.7 o 28 nm de diámetro según el tipo de muestra.
- Hay NPs esféricas de tamaños que sólo debiesen tener las NPs deformadas.
- Se hallan NPs esféricas de tamaños menores a las deformadas que no debiesen existir, a menos que quizá sean menores a 1 nm de diámetro.

<sup>27</sup> Salvo en la muestra 0-1, como se indicó para tres NPs de 13 nm de diámetro aproximadamente.

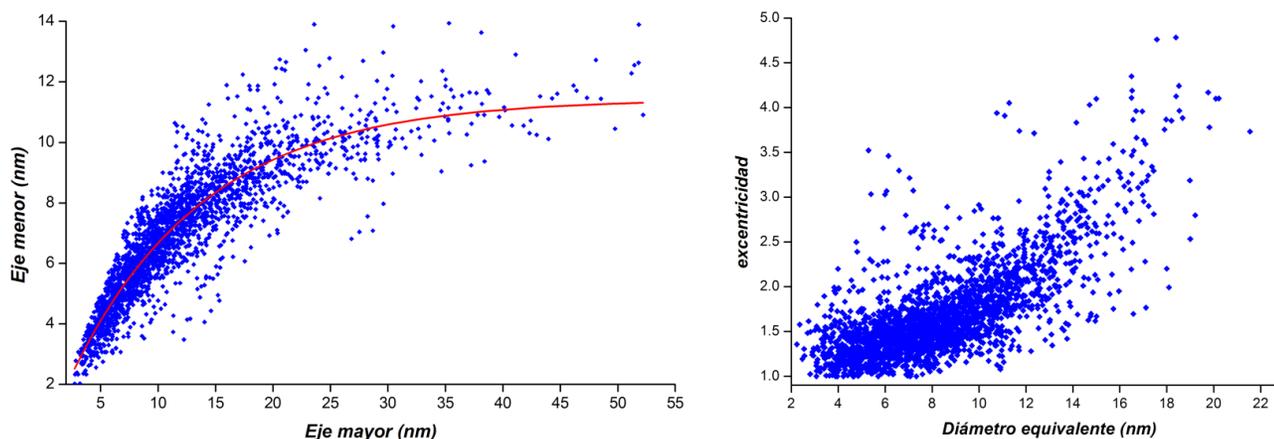


Figura 5.16 Gráficas de la muestra 0-4.

Muestra	Saturación del eje menor (nm)	Comienzo de la deformación según el modelo de D'Orléans (nm)	Comienzo de la deformación medido (nm)	Terminan NPs esféricas (nm)
80-1	9.57	5.3	4.64	9.20
80-2	10.59	5.5	4.22	9.40
0-1	10.70	2.5	2.44	11.70
0-2	15.72	3.1	4.38	10.70
0-3	10.00	2.5	2.51	7.87
0-4	11.43	3.1	2.36	10.91

Tabla 5.1 Características de la deformación de las NPs para cada muestra. Las filas amarillas corresponden a las muestras donde hubo redistribución de material.

Considerando el primer inciso, se tiene que en todas las muestras en donde deberíamos encontrar NPs esféricas mayores a los 28 nm de diámetro, originalmente las muestras no cuentan con NPs de ese tamaño<sup>28</sup>, eso mismo sucede para las demás muestras con las otras acotaciones de 11.8<sup>29</sup> y 15.7 nm. Sólo en dos muestras la 0-2 y 0-4, en donde esperaríamos encontrar NPs esféricas mayores a los 11.8 y 15.7 nm de diámetro respectivamente, no tenemos tal evidencia. Sin embargo al remitirnos a la Figura 5.8 y a la Figura 5.10 para estas muestras, vemos que allí existió una redistribución de material como consecuencia de irradiar con una alta energía de los iones de silicio, por lo que se tendría que generar un modelo más complejo para lograr una posible explicación.

Una explicación poco plausible para el segundo inciso sería el pensar que hay un buen porcentaje de NPs de oro que no son alcanzadas por ninguno de los iones de la irradiación, cosa que es totalmente improbable considerando que a cada NP le corresponden miles de iones de la irradiación<sup>30</sup>. Sin embargo podríamos auxiliarnos de las condiciones térmicas obtenidas por Koichi *et al.* [22] que se mostraron en la sección 1.1.5.4 del Capítulo 1 de esta tesis, donde para una distancia menor a los 10 nm al eje axial de la trayectoria del ión de la irradiación, en cuestión de varios cientos de picosegundos se alcanzan temperaturas cercanas a los 1200 K. Lo que quisiéramos saber es cuanta energía le puede transmitir ese ión cercano a una NP de oro. Pero debido al pequeño lapso que dura el efecto térmico del paso del ión (poco menos de 1 ns), sólo podríamos decir que debe ser menor a la energía que un baño térmico de esa temperatura proporciona a una NP en equilibrio termodinámico, que se determina por medio de la Ley de Dulong-Petit:  $\langle E \rangle = 3NkT$ , donde N es el número de átomos que compone a la NP, que para los 13,000 átomos que tiene la NP de tamaño promedio le correspondería una energía de 4 keV. Sin embargo no sabemos que tanto menor a la energía de 4 keV deba ser la energía térmica del ión cercano, aunque podemos proponer una cota menor utilizando una evidencia

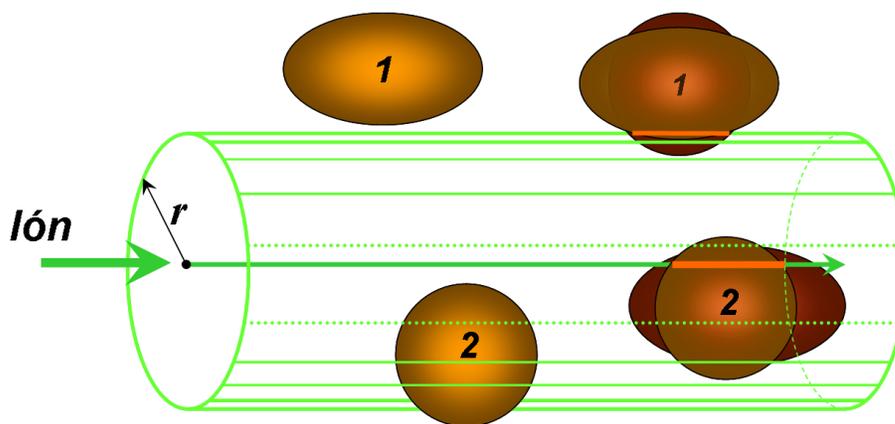
<sup>28</sup> A excepción de las NPs mayores pertenecientes al ramal que se excluye de este estudio, el de la muestra 80-2.

<sup>29</sup> Con la excepción ya señalada correspondiente a la muestra 0-1.

<sup>30</sup> Como se indica en la sección 1.1.5.4 del Capítulo 1.

observacional que se muestra en la referencia [67] y en la sección 6.4 del siguiente Capítulo. En ellas utilizando el TEM de 200 kV es posible observar que las NPs que previamente se encontraban alargadas, recobren su forma esférica (“*se redondean*”) cuando son observadas a través de HRTEM, debido a la energía que les proporciona el haz de electrones del microscopio, que produce la relajación de las mismas a su configuración más estable, la esférica. En este caso además se observa que durante el proceso de relajación que sufren las nanopartículas, no solo se mantiene inalterada la estructura cristalina original, sino que incluso se preserva su orientación con respecto al haz de electrones. Esta observación muestra que la NP en cuestión jamás se funde y que es muy posible que el proceso de *redondeo* se deba a la difusión de los átomos superficiales, como se concluye en dicho artículo [67] y en la sección 6.4 del Capítulo que sigue. Sabemos que la energía de fusión de una NP del tamaño promedio es de  $1.7 \text{ keV}^{31}$ , por lo que de acuerdo al último argumento esperaríamos que la energía que recibe de los electrones del microscopio para que ésta se *redondee*, deba ser una pequeña fracción de los  $1.7 \text{ keV}$ . Así que esto nos da elementos para sugerir que un ión de la irradiación que pase a una distancia menor a  $10 \text{ nm}$  de la superficie de una NP alargada podría transmitir la suficiente energía para que ésta recupere su forma esférica. Esto quiere decir que para gran parte de los tamaños de las NPs alargadas, durante el proceso de la irradiación se están alargando y redondeando consecutivamente<sup>32</sup>. En la Figura 5.17 se bosqueja el “*Efecto térmico del ión cercano*”, ahí se indican dos casos, el primero cuando la NP está originalmente deformada y pasa junto a ella un ión de la irradiación, lo suficientemente cerca ( $r < 10 \text{ nm}$ ) como para causar que la NP se redondee. En el segundo caso si tenemos una NP esférica, ésta mantiene su forma esférica sin importar la distancia a la que pase el ión de la irradiación, a menos de que esta NP sea atravesada por el ión ocasionando su deformación.

Para todas las gráficas de diámetro equivalente *versus* excentricidad de las muestras reportadas desde la Figura 5.11 hasta la Figura 5.16, notamos que los tamaños de las NPs esféricas contenidas en la zona de las NPs deformadas corresponden a las más pequeñas. Esto último no nos debiese extrañar, puesto que de acuerdo al modelo que hemos planteado hasta aquí, las NPs deformadas de mayor tamaño requerirían una mayor cantidad de energía para que se *redondeen*, que debiese ser proporcionada por el paso cercano del ión de la irradiación que según vimos en el Capítulo 1, tendría un valor límite relacionado con el “pulso” de temperatura de  $1200 \text{ K}$ . De hecho la última columna de la Tabla 5.1 nos proporciona un límite al tamaño de las NPs esféricas que es cercano a los  $10 \text{ nm}$  y que es muy semejante al valor de la saturación del eje menor. Sabemos que este último está relacionado con la traza de los iones de la irradiación o podríamos pensarlo como una sección eficaz de la influencia de la irradiación sobre las NPs de oro que es de  $r = 10 \text{ nm}$ , que representa una evidencia más para el modelo del “*Efecto térmico del ión cercano*”, ya que  $r < 10 \text{ nm}$  es lo que se obtiene del efecto térmico simulado por Koichi *et al.* [22]. Así, si tuviésemos una NP con un eje menor de tamaño mayor a los  $10 \text{ nm}$ , aún en el supuesto de ser susceptible a la *influencia térmica del ión cercano*, tendría una alta probabilidad de ser tocada ( $r = 0 \text{ nm}$ ) por la traza del mismo, obteniendo su inevitable deformación.



**Figura 5.17** Efecto térmico del ión cercano. Cuando la NP de oro es alargada (caso 1) y el ión cercano de la irradiación pasa a una distancia menor al radio de acción térmica ( $r < 10 \text{ nm}$ ), entonces esa NP alargada se redondea. Cuando la NP es esférica (caso 2) y está dentro del radio de acción térmico del ión de la irradiación ( $r < 10 \text{ nm}$ ), la forma de la NP no es alterada a menos que el eje de la traza ( $r = 0 \text{ nm}$ ) atraviese a la NP, lo que ocasiona un alargamiento sobre la NP.

<sup>31</sup> Como se muestra en la sección 2.3 del segundo Capítulo.

<sup>32</sup> Recuérdese de la sección 1.1.5.4 del primer Capítulo, que la frecuencia de la irradiación es  $\nu = 0.765 \text{ iones/seg}$ .

Podemos ir más allá en este modelo y pensar que existe una afluencia mínima de la irradiación con iones de silicio (*afluencia crítica de elongación*), para la cual obtengamos una cantidad máxima de NPs alargadas con una gran escasez de NPs esféricas. Es decir que la cantidad de iones irradiados no sea suficiente para lograr que comience a revertirse el proceso de deformación. Si en ese momento, a esa muestra la reirradiamos con una cantidad adecuada de iones para lograr redondear a la gran mayoría de las NPs alargadas existentes, entonces esa afluencia de irradiación (*afluencia crítica de redondeo*), que no necesariamente será igual a la que anteriormente se utilizó para la deformación máxima, originará una cantidad máxima de NPs esféricas. Así que una afluencia arbitraria de irradiación ocasionará una proporción también arbitraria de NPs alargadas y esféricas. Siguiendo este razonamiento podemos explicar claramente el comportamiento de los histogramas de excentricidad *versus* frecuencia que aparecen desde la Figura 5.7 hasta la Figura 5.10, donde en las muestras con la afluencia menor se tiene una mayor proporción de NPs esféricas que las que tienen una afluencia mayor, ya que este último excedente de iones causa una redefinición o alargamiento de las NPs de las muestras.

Por último, para explicar el inciso c) de nuestra analogía de las observaciones con el modelo de D'Orleans, para los tamaños de las NPs que se tendrían que evaporar, aquéllas de menor tamaño que las NPs deformadas, debiésemos obtener restos muy pequeños probablemente menores al nanómetro que quizá no seamos capaces de observar por TEM. Sin embargo no observamos ese "salto" en los tamaños donde comienza la deformación de las NPs, en cambio observamos una reducción gradual en el tamaño de las NPs que aquí sólo son esféricas. Lo que aquí suponemos que estamos viendo en esta zona, no son los restos de las NPs que se evaporan, sino de las NPs que se fundieron. Es por esto que no se percibe de manera contundente la división entre los tamaños de la zona de NPs deformadas, de aquella de las NPs esféricas en el límite de las más pequeñas, puesto que las NPs esféricas de los tamaños intermedios pueden ser consecuencia de los fragmentos de las NPs deformadas que a la hora de fundirse se fragmentaron en nuevas NPs.

## 5.2 Sección transversal

Debido a problemas técnicos, no fue posible obtener micrografías de la sección transversal de cada una de las muestras, que nos pudiesen mostrar la distribución de tamaños y formas que se dan a lo largo de todo el perfil en profundidad. Sin embargo al final de este trabajo, pudimos obtener algunas micrografías de la sección transversal de la muestra 0-0, que permiten obtener resultados interesantes. Si se observan las micrografías de la Figura 5.18 veremos que en la parte inferior de la misma, en la zona más brillante (la más gruesa) se tiene el borde de la implantación. Las NPs que delimitan a la implantación tienen la misma distribución de tamaños que toda la zona de NPs, sólo aumenta la densidad de las mismas mientras más nos acerquemos al centro de la distribución en profundidad. Esto nos dice que tenemos una distribución de tamaños que no depende de la profundidad de la zona de NPs.

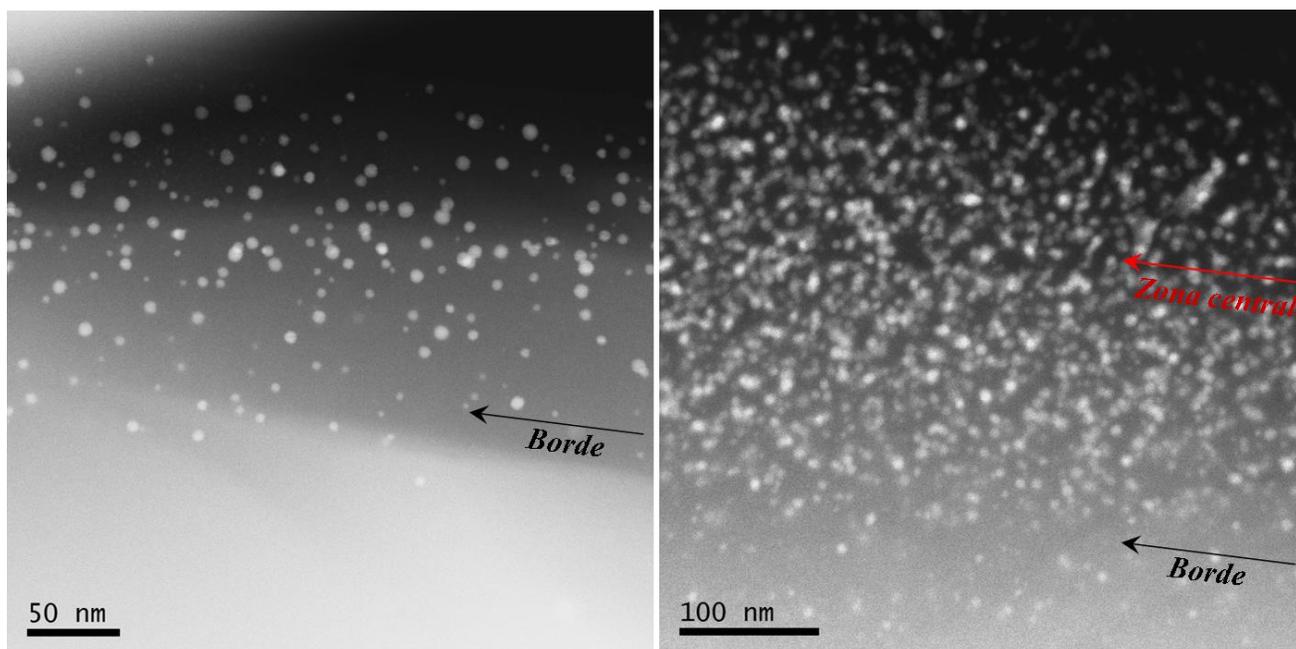
## 5.3 Plasmones de superficie de las nanopartículas de oro embebidas en la sílice

El estudio que se realiza en la sección 3.3.1 del Capítulo 3, da pie a investigar qué tan representativo de las características particulares de una distribución de NPs de oro dentro de la sílice es el espectro de extinción que se obtiene para un nanocompuesto. Así que tomando como ejemplo los espectros de extinción que se obtienen de las dos distribuciones de tamaños que se utilizan al final de dicha sección, podemos reproducir el espectro de extinción que tendría un nanocompuesto con la mitad del material metálico en forma de NPs de 2 nm y la otra mitad con NPs de 8 nm utilizando el código de la *Matriz T* y verificar si al espectro resultante le podemos extraer información de estas dos distribuciones, que puede realizarse con el *Mie Lab*<sup>33</sup>. Los resultados que se obtienen de estas dos simulaciones<sup>34</sup> se ilustran en la Figura 5.19. Ahí podemos notar que la curva ajustada con

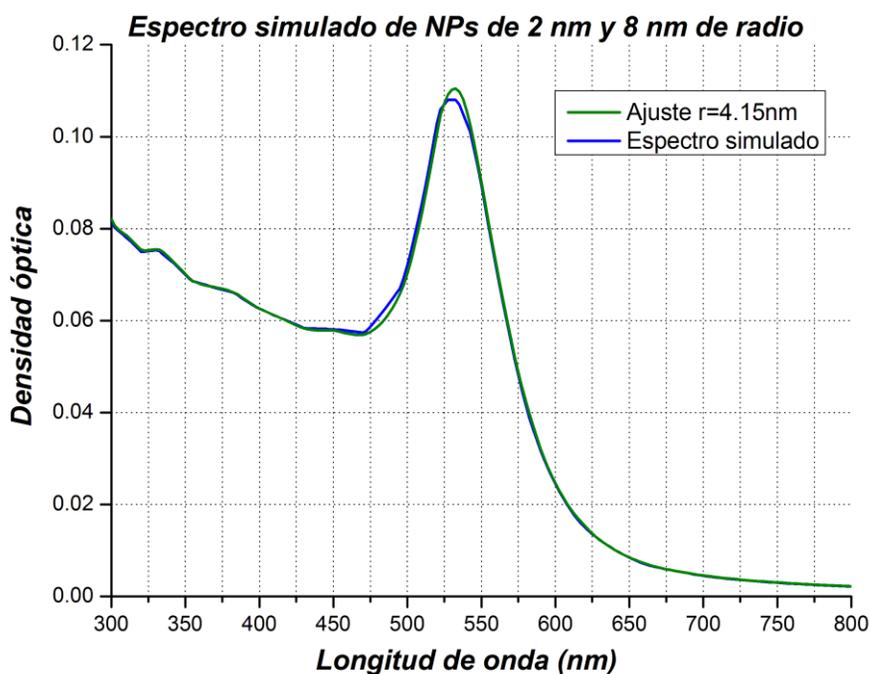
<sup>33</sup> Este programa de simulación permite ajustar un espectro de extinción a otro y dar información del tamaño de las NPs del último. El *Mie Lab* fue elaborado por el Dr. Ovidio Peña Rodríguez.

<sup>34</sup> Tanto el *MIE LAB* como el código de la *MATRIZ T*, obtienen soluciones analíticas exactas para NPs esféricas, por lo que el uso de cualquiera de los dos es literalmente equivalente.

el Mie Lab coincide perfectamente, pero nos dice que tenemos una sola distribución de NPs de 4.15 nm de radio y no da cuenta de que tenemos dos distribuciones con sendos tamaños diferentes a éste.



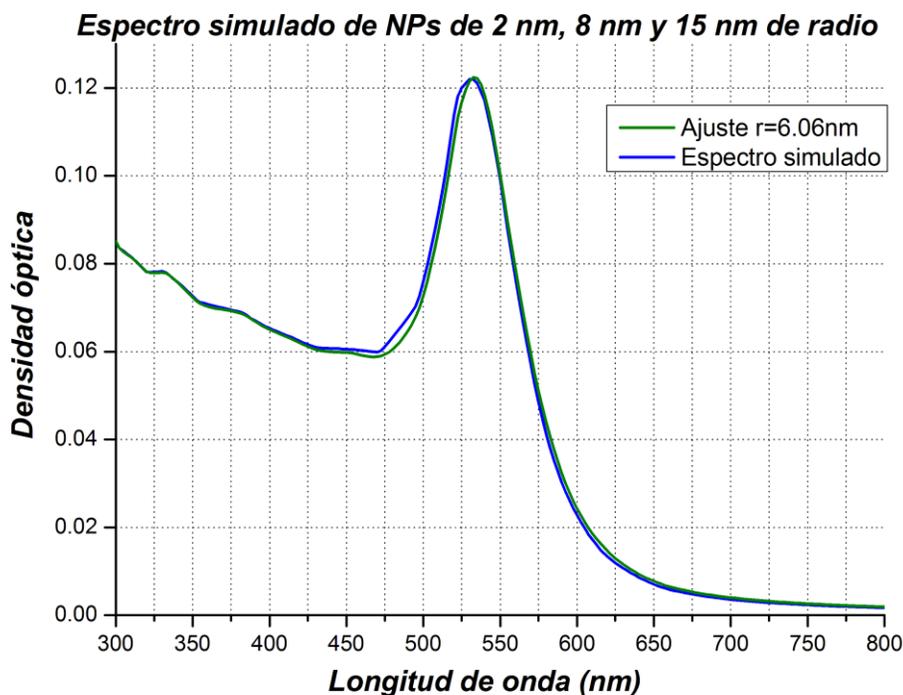
**Figura 5.18** Micrografías de sección transversal de la muestra 0-0, donde se indica el borde donde comienza la distribución de NPs y la zona central de la misma.



**Figura 5.19** Comparación entre un espectro de extinción de una NP de 4.15 nm de radio y el espectro producido por dos radios de NPs, de 2 y de 8 nm cada una con proporciones materiales idénticas.

Podemos realizar otra prueba ahora con tres tamaños diferentes de NPs, ponderados con la misma cantidad de oro. En la Figura 5.20 mostramos el espectro de extinción producido por esas NPs de 2 nm, de 8nm y de 15 nm de radio, con el ajuste que resulta de obtener un espectro de extinción equivalente nuevamente utilizando el Mie Lab. Como en el caso anterior el resultado de este ajuste arroja que el espectro de extinción obtenido por un nanocompuesto conformado por estos tres tamaños de NPs corresponde al de uno producido por NPs esféricas

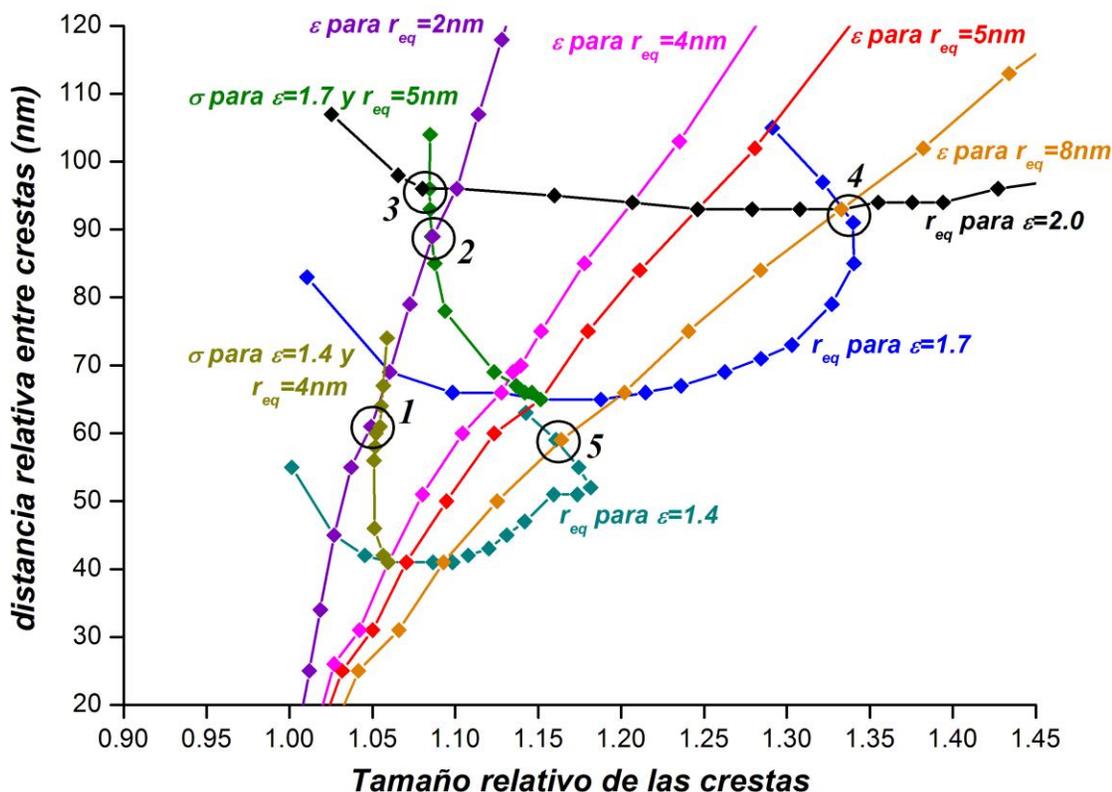
de oro de 6.06 nm de radio, que por lo demás dista mucho de ser el radio promedio. De estas pruebas debemos concluir que las resonancias dipolares del plasmón de superficie de NPs esféricas, obtenidas a través de los espectros de extinción de un nanocompuesto no son únicas. Dicho de otra manera, que de un espectro de extinción de un nanocompuesto con NPs esféricas no es posible saber los tamaños de las NPs que lo componen.



**Figura 5.20** Comparación entre un espectro de extinción de una NP de 6.06 nm de radio y el espectro producido por tres radios de NPs, de 2, de 8 y de 15 nm con proporciones materiales idénticas.

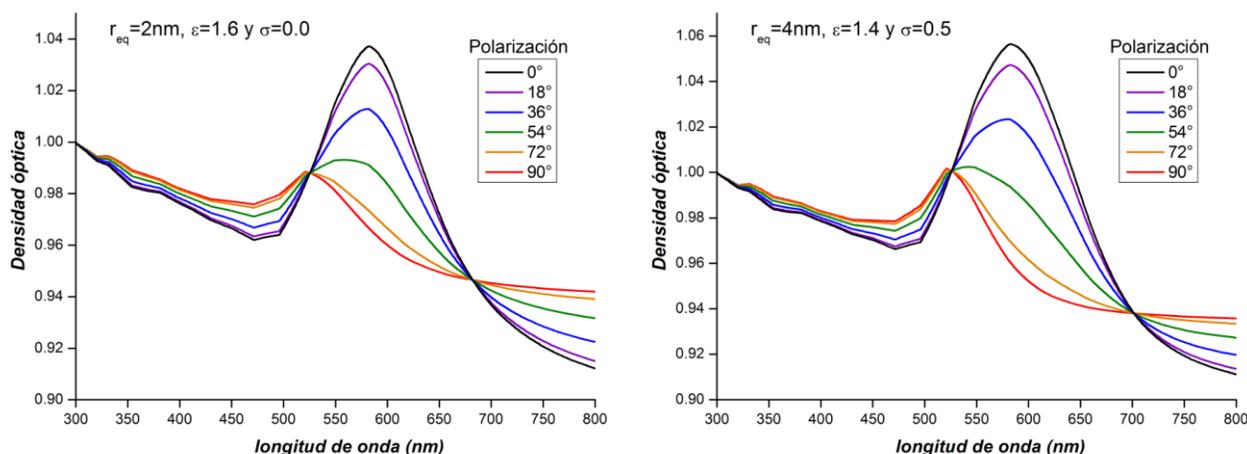
Una prueba análoga se puede realizar con los espectros de extinción que producen las NPs alargadas con formas de elipsoides de revolución, al jugar con los diversos parámetros que se utilizan en las simulaciones realizadas con el código de la *Matriz T*. Los resultados de todas esas simulaciones se indican en la Figura 5.21, que explicaremos en detalle a continuación:

Como lo vimos en la Figura 3.4 y en la Figura 3.6 del Capítulo 3, sabemos que el plasmón de superficie de NPs alargadas presenta dos picos de resonancia que podemos aislar con la polarización del campo eléctrico adecuado. Como lo habíamos mencionado en la Figura 3.5 de ese Capítulo, la polarización lineal del campo eléctrico incidente de  $0^\circ$  excita al plasmón dipolar del eje mayor y la de  $90^\circ$  al del eje menor. Así la proporción entre la altura de la resonancia dipolar referido al eje mayor con respecto a la del menor, es decir el cociente entre las alturas de las crestas correspondientes al eje mayor sobre la del eje menor, le llamamos tamaño relativo entre crestas. Mientras que la diferencia entre las posiciones que tienen esas dos crestas, la llamamos la distancia relativa entre crestas. Con esos dos parámetros generamos un espacio bidimensional al que denominaremos “*espacio característico del plasmón desdoblado*”, ahí podemos representar las consecuencias de variar ciertos parámetros de las NPs alargadas. Básicamente tenemos dos parámetros  $r_{equiv}$  y  $\varepsilon$ , si fijamos el primero y variamos el segundo, obtenemos líneas casi rectas muy empinadas que salen radialmente del número 1.0 de las abscisas, que se indican en la Figura 5.21 con colores que van desde el naranja hasta el violeta. Por el contrario, podríamos variar el  $r_{equiv}$  y fijar  $\varepsilon$ , para obtener las curvas que atraviesan transversalmente a las anteriores y que aparecen en negro y con dos tonos de color azul, en la misma Figura. También podríamos variar el ancho (o dispersión,  $\sigma$ ) de las distribuciones gaussianas con que se pueden tratar los datos, tanto del radio equivalente ( $r_{equiv}$ ) como de la excentricidad ( $\varepsilon$ ). En la Figura 5.21, sólo se realiza la variación de  $\sigma$  para distribuciones gaussianas sobre la excentricidad, que son las dos curvas que aparecen en distinto tono de verde.



**Figura 5.21** Variación de diversos parámetros en las simulaciones realizadas con la Matriz T, para NPs de oro alargadas dentro de la matriz de sílice.

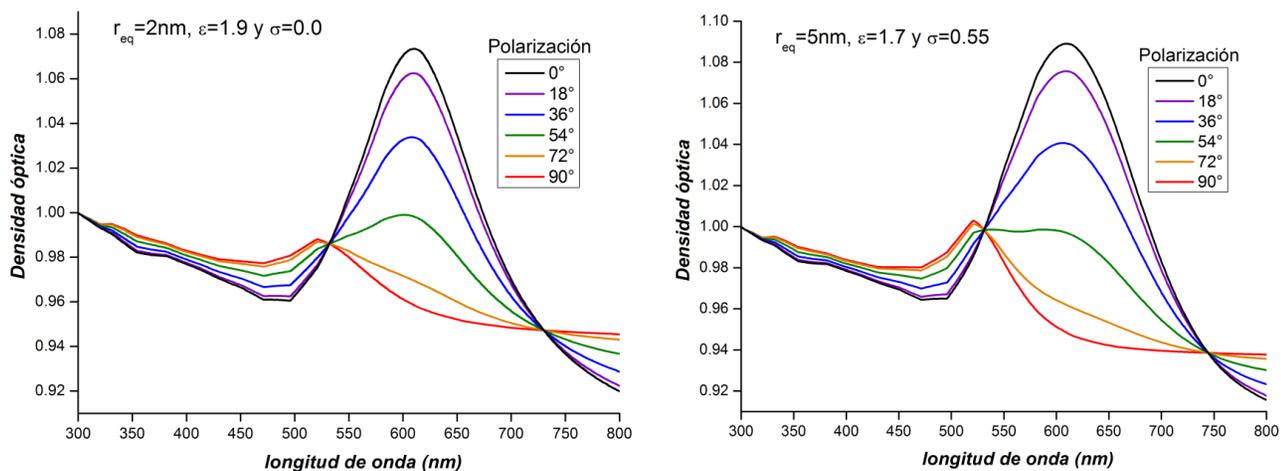
Para ser más específicos podemos decir que las variaciones de los valores del parámetro excentricidad van desde 1.1 hasta 2.4 para cuatro tamaños fijos de las NPs de oro, correspondientes a 2, 4, 5 y 8 nm (recuérdese que los tamaños son referidos siempre al  $r_{equiv}$ ). Mientras que para las curvas correspondientes a la variación del parámetro  $r_{equiv}$ , se tienen valores que van desde 1 nm hasta 45 nm para tres diferentes valores fijos de excentricidad, los de 1.4, 1.7 y 2.0 respectivamente. Finalmente en las curvas de color verde donde se varía la  $\sigma$  desde 0.0 hasta 0.8 de una distribución gaussiana en las excentricidades, cada una con dos acotaciones de 1.0 y 2.5, para tamaños y excentricidades fijas. Cada punto que aparece en estas curvas representa una simulación con las características explicadas. Además aparecen cinco círculos numerados que señalan algunas de las intersecciones existentes entre esas curvas de parámetros, que nos indican que comparten idénticas características en este “espacio característico del plasmón desdoblado”, que a continuación vamos a analizar.



**Figura 5.22** Comparación de los espectros de extinción que existen en la primera intersección.

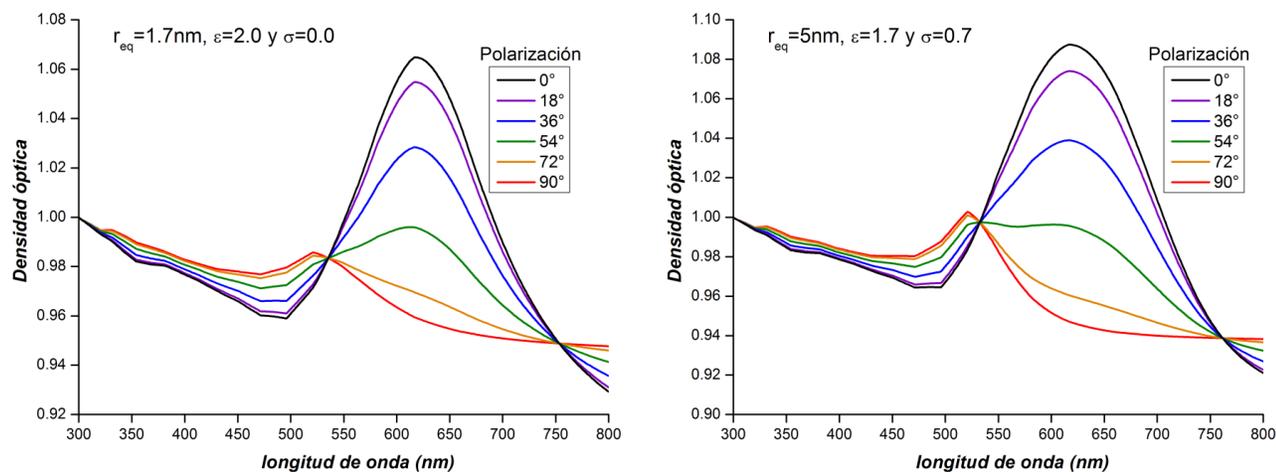
El primer círculo etiquetado con el número **I**, muestra la intersección entre la curva de las variaciones de  $\sigma$  para NPs de 4 nm de tamaño con  $\epsilon$  de 1.4 y la curva de las excentricidades para NPs de 2 nm. En la Figura 5.22, se muestran los espectros de extinción de los dos puntos más cercanos a esa intersección.

En esa figura se muestran dos espectros muy similares, el primero corresponde a la curva de parámetros violeta, mientras que el segundo a la verde claro. Ahí tenemos dos nanocompuestos con NPs de oro, tanto con distinto grado de alargamiento, como con tamaños muy diferentes. Además en el segundo espectro, tenemos una distribución de excentricidades. Eso nos hace pensar, que a partir de las mediciones de densidad óptica, difícilmente podríamos decir las características de las NPs que componen a los nanocompuestos, más allá de reconocer que existe una distribución de NPs alargadas.



**Figura 5.23** Comparación de los dos espectros de extinción que se enciman en la segunda intersección.

Para la segunda intersección tenemos algo similar. Ahí se intersectan la curva de parámetros de excentricidades para NPs de 2 nm, con la curva de  $\sigma$  para NPs de 5 nm y una  $\epsilon$  de 1.7. Aquí los puntos están encimados y dan origen a las gráficas de la Figura 5.23. La primera gráfica corresponde a la curva de parámetros violeta y la segunda a la curva verde oscura. En este caso las características de las NPs que componen al nanocompuesto vuelven a ser disímiles.



**Figura 5.24** Comparación de los dos espectros de extinción más cercanos a la tercera intersección.

En la tercera intersección que se da entre la curva de parámetros negra y la verde oscura, tomamos dos puntos correspondientes a los espectros más cercanos a esa intersección, que también son muy similares a pesar de que a las NPs que representan son considerablemente diferentes, como se ilustra en la Figura 5.24. Ahí, el tamaño

de las NPs del primer espectro de extinción es tres veces mayor a las del segundo espectro y la diferencia de las excentricidades es mayor a la del caso anterior.

Una situación más dramática se da en la cuarta intersección, a pesar de que en este caso no se obtuvieron simulaciones muy cercanas a esa intersección, la similitud entre sus espectros de extinción son claras. Ahí uno de los espectros de extinción corresponde a NPs más de cuatro veces mayores en tamaño a las referentes al otro espectro. Éstos se muestran en la Figura 5.25. Sin embargo, a pesar de que las características de las variables que se grafican en la Figura 5.21, son muy similares por su cercanía a la intersección, podemos notar otras diferencias que surgen entre los espectros. Para los espectros de la Figura 5.25, no coincide de manera más evidente el punto de intersección de todas las curvas para las diversas polarizaciones, que se encuentra a la derecha de las resonancias de eje mayor. Ese “nodo”, que tiene ver con la normalización a que se somete cada uno de los espectros, también nos puede dar información que en los ejemplos anteriores estaba oculta porque el “nodo” casi coincidía. Esta diferencia en el *nodo* no se toma como un factor a considerar en la literatura [4], sin embargo puede ser importante para poder dar una interpretación más completa de los espectros de extinción.

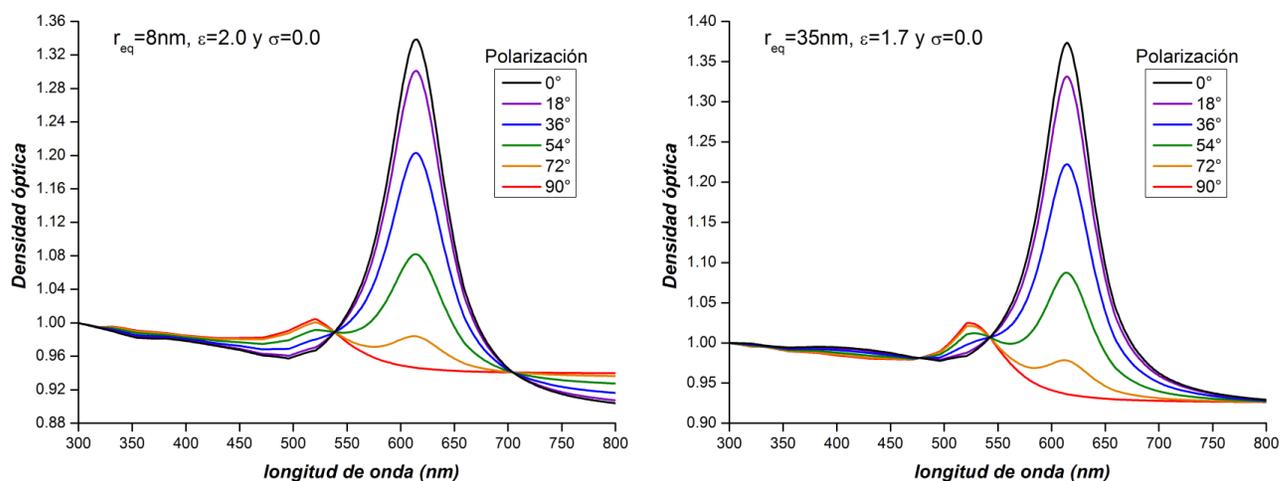


Figura 5.25 Comparación de los dos espectros de extinción más cercanos a la cuarta intersección.

En la última intersección, así como en la anterior no se utilizan distribuciones de ningún tipo, sólo se comparan los espectros utilizando variaciones en los parámetros principales; la referente a la variación de los tamaños graficados en la curva color cian y la variación de las excentricidades mostrada en la curva naranja. En la Figura 5.26 se ilustra esa intersección, donde el tamaño comparativo de las NPs correspondientes a esos espectros es mayor a cinco veces, e igualmente el “nodo” no coincide.

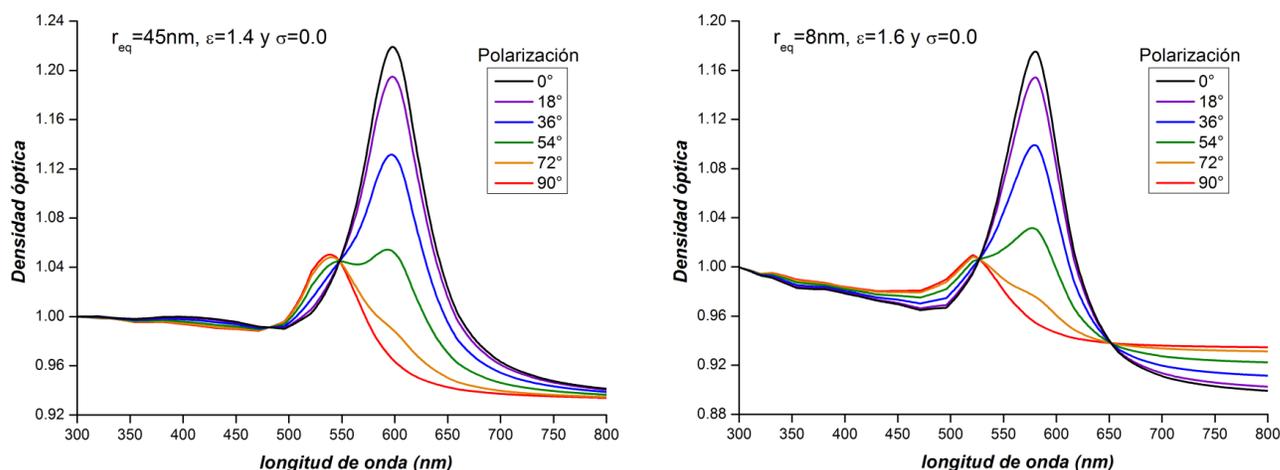


Figura 5.26 Comparación de los dos espectros de extinción más cercanos a la quinta intersección.

En todas las simulaciones realizadas en la gráfica de la Figura 5.21, incluso las verdes referentes a una sola distribución en excentricidad, sólo se modificó un parámetro. Es decir, que en esas simulaciones se mueven el mínimo de parámetros posible, y aún así es relativamente fácil obtener espectros de extinción muy similares. De tal forma, que si tuviésemos distribuciones de tamaños y de excentricidades más complejas, prácticamente sería imposible de descifrar su origen dado su espectro de extinción. Por consiguiente, lo único que se puede asegurar de un espectro que manifieste dos crestas para dos polarizaciones lineales perpendiculares del campo eléctrico incidente, es que resulta de NPs alargadas.

Esta conclusión se obtiene siempre que tengamos el tipo de curvas en el *espacio característico del plasmón desdoblado*, como se muestra en la Figura 5.21, sin importar el método de simulación numérica que se ocupe, aunque la *Matriz T* sea uno de los métodos más confiables para simular espectros de extinción originados por la interacción de NPs metálicas de simetría axial con una onda electromagnética plana, según lo afirma J. Parsons *et al* [53]. Puesto que aunque existiese una geometría en este espacio para el cual las curvas de los parámetros principales no se toquen<sup>35</sup>, siempre van a existir curvas que se ramifican de otras, correspondientes a distribuciones ya sea en la excentricidad o en el tamaño, que cruzarán a las curvas principales y que impedirían tener espectros de extinción representativos de algún tipo especial de NP. De esta forma podemos afirmar que los espectros de extinción, distan mucho de ser las “huellas digitales” de las características particulares de las NPs alargadas que lo producen tal y como lo vimos para las NPs esféricas. Por lo que el estudio de las resonancias dipolares sólo se puede utilizar como una herramienta para saber si tenemos NPs esféricas o alargadas como población mayoritaria de un nanocompuesto y además resulta muy útil para determinar la completez de la estadística del estudio de TEM que se le realice al nanocompuesto. Así que en la sección que sigue utilizaremos el código de la *Matriz T* para verificar la completez estadística de las mediciones que se realizaron con TEM y que ya se analizaron en la sección 5.1 de este Capítulo con resultados contundentes.

## 5.4 Comparación de los espectros de extinción óptica obtenidos por simulación numérica y los que se miden de los nanocompuestos

### 5.4.1 Medición del espectro de extinción óptica

Utilizando la descripción del montaje experimental descrito en el Capítulo anterior en la sección 4.2, obtenemos las mediciones de los espectros de densidad óptica para cada uno de los nanocompuestos de nuestro banco de muestras. En la Figura 5.27 se muestran los espectros medidos para la muestra que fue implantada con oro a 80°. En concordancia con la discusión dada en la sección 5.3 de este Capítulo, claramente las muestras 80-1 y 80-2 presentan una gran cantidad de NPs con algún grado de elongación. Por otro lado, en la Figura 5.28 se muestran los espectros de extinción óptica de las muestras implantadas con oro a 0°, donde también los espectros de extinción de las muestras 0-1, 0-2, 0-3 y 0-4, indican que existe una gran cantidad de NPs alargadas, mientras que los espectros medidos de las muestras 80-0 y 0-0 sólo presentan NPs con simetría esférica.

Con los espectros de extinción que se midieron para cada muestra, podemos afirmar que la irradiación con iones de silicio ocasionó una clara elongación de muchas NPs que componen a los nanocompuestos. Sin embargo, no es posible obtener de éstos información precisa del grado de alargamiento, ni de los tamaños que componen a esos mismos, como se demostró en la sección anterior. Por lo que es clara la justificación de haber realizado un estudio de cada muestra utilizando TEM.

<sup>35</sup> Suponiendo que se puedan realizar otras simulaciones numéricas que modifiquen al espacio característico del plasmón desdoblado.

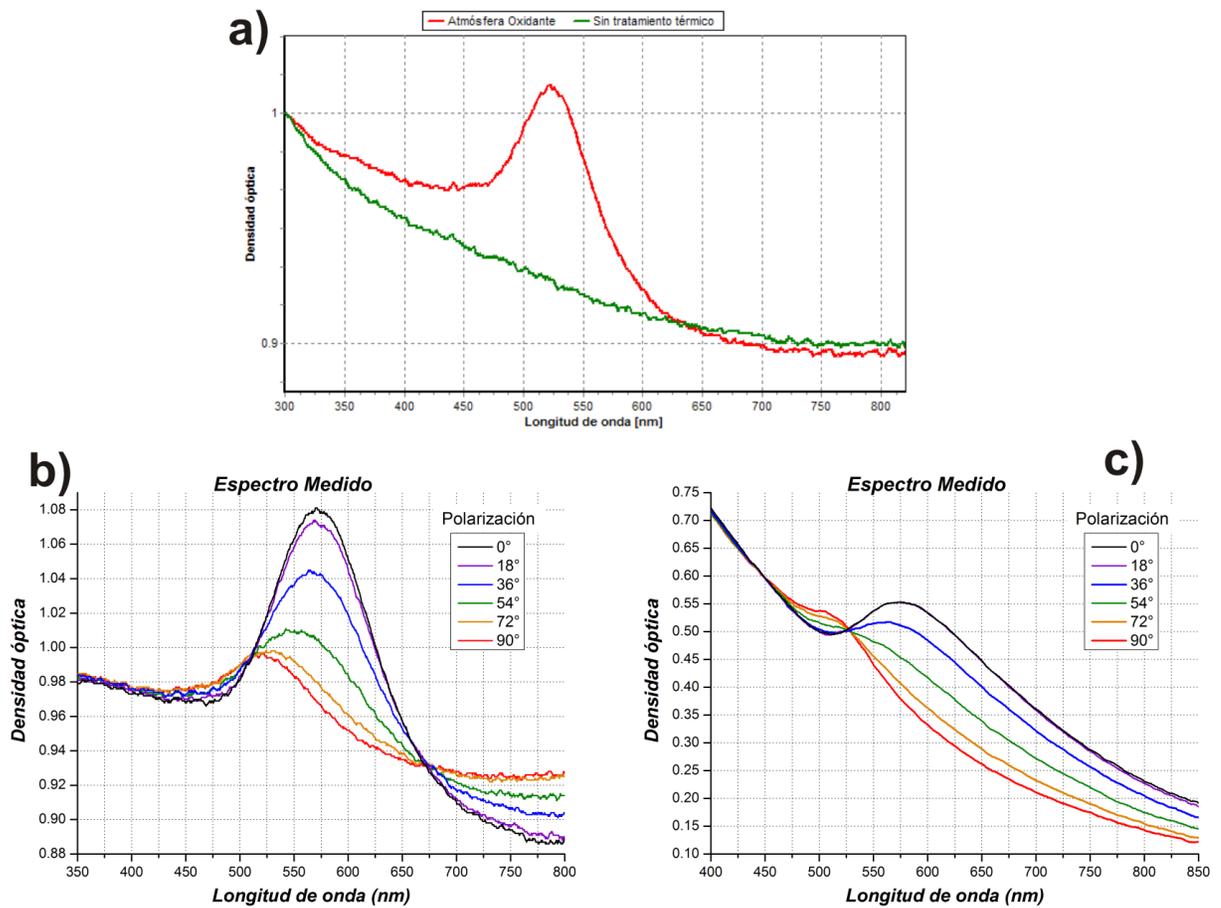


Figura 5.27 Espectros de extinción óptica de la muestra a) 80-0, b) 80-1 y c) 80-2.

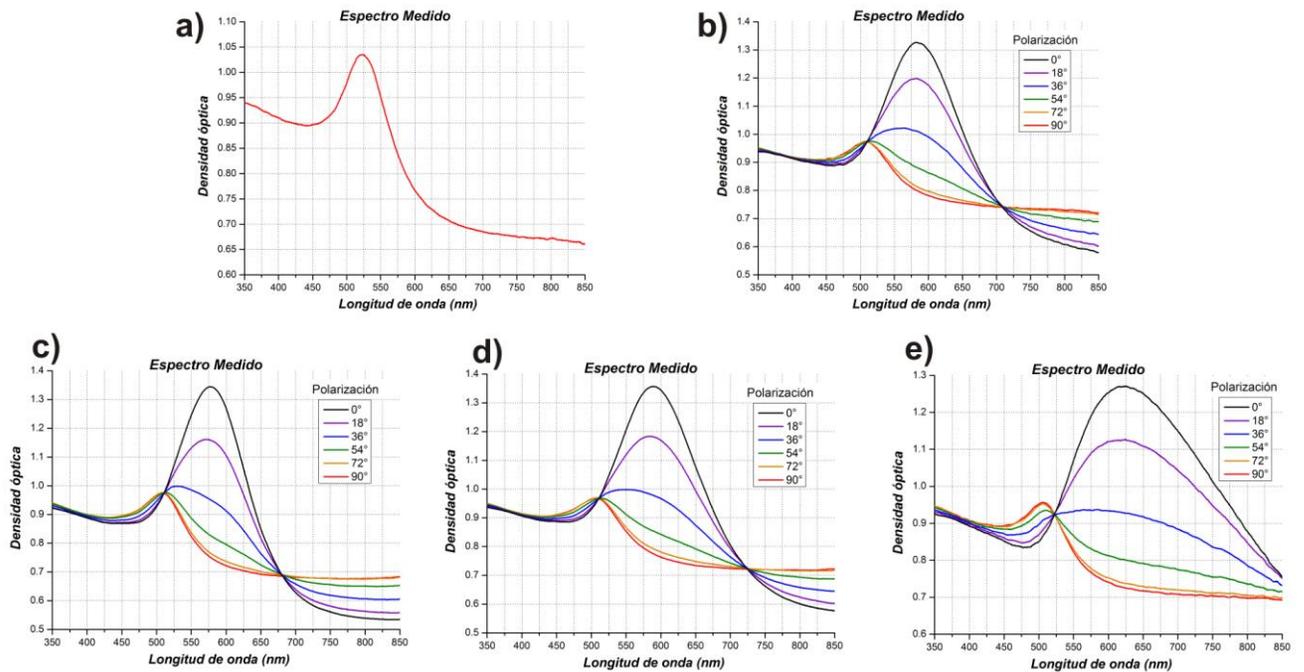


Figura 5.28 Espectros de extinción medidos sobre las muestras a) 0-0, b) 0-1, c) 0-2, d) 0-3 y e) 0-4.

## 5.4.2 Procesamiento de datos para la simulación numérica de los espectros de extinción óptica

Ya se ha mencionado que el método numérico que mejor nos permite extraer los espectros de extinción de las mediciones realizadas por TEM es el que utiliza el código de la *Matriz T*, que nos permite cotejar las mediciones experimentales realizadas para cada muestra. Sin embargo para utilizar el método de la *Matriz T* se requiere usar la información de la sección 5.1 generada de las mediciones obtenidas por TEM. Recuérdese que los datos que se le tienen que introducir al programa de simulación de la *Matriz T*, son el radio equivalente de la NP y la excentricidad de la misma. Existen dos formas de introducir dicha información que el programa procesará como entrada, los tomados “directamente de los datos” y los tomados de una “distribución de datos”.

### 5.4.2.1 Entradas tomadas directamente de los datos

Una vez que tenemos las mediciones de las características de las NPs que componen al nanocompuesto, podemos considerar la respuesta óptica de cada una de las NPs que existen en cada muestra y superponer todas ellas entre sí, para obtener la respuesta óptica total del nanocompuesto. En esta forma las mediciones individuales de cada NP del nanocompuesto son los datos de entrada para el programa de la *Matriz T*. A la simulación numérica realizada así, decimos que es tomada “directamente de los datos”.

### 5.4.2.2 Entradas tomadas de distribuciones de datos

Otra forma de obtener la respuesta óptica total del nanocompuesto es por medio de la simulación de la respuesta óptica que tendría una distribución de tamaños de NPs de oro (función gaussiana de radios equivalentes) que a su vez tengan una distribución gaussiana de excentricidades. En este caso como en el de la sección 3.3.1 del tercer Capítulo, la respuesta óptica de una NP pequeña es mucho menor que la de una NP grande, dependiente de la diferencia de la cantidad del material que se tenga, puesto que la cantidad del material metálico que tiene una NP depende de su volumen (radio al cubo). Así que una NP grande puede tener la cantidad de material equivalente a la de miles o cientos de miles de NPs pequeñas, cuya respuesta óptica guarda la misma proporción. Es por esto último, que la distribución de tamaños y de excentricidades que se obtuvieron en la sección 5.1, no pueden ser tomados directamente como las distribuciones de entrada al código de la *Matriz T*<sup>36</sup>, puesto que estas distribuciones se obtuvieron como histogramas de frecuencia de aparición o de conteo y no por cantidad de material. Sabemos que la cantidad de material de una NP está directamente relacionada con el volumen de la misma, así que si ponderamos por volumen los histogramas de la sección 5.1, sumando los volúmenes de las NPs del mismo tamaño y por tanto que conlleve a nuevos histogramas que estén representados en función de la cantidad del material de las NPs de oro, entonces de ellos se pueden construir distribuciones gaussianas y convertirse en las entradas adecuadas al código de la *Matriz T*. Cuando las simulaciones numéricas son realizadas así, decimos que se obtuvieron “de distribuciones de datos”.

En las Figura 5.29 y 5.30 comparamos las distribuciones obtenidas en sección 5.1 con las que resultan de la ponderación por volumen para las muestras no irradiadas 80-0 y 0-0. Ahí notamos que el centro de la distribución se corre hacia la derecha, debido a que las NPs de mayor tamaño tienen una cantidad de material mucho mayor que las pequeñas, lo que ocasionará que la respuesta óptica también sea mayor en esa proporción.

Con esta idea también reconstruimos las distribuciones de los demás nanocompuestos que serán utilizadas como entradas para la simulación numérica con el método de la *Matriz T*. Esas distribuciones se ilustran desde la Figura 5.31 hasta la Figura 5.36 para cada una de las muestras irradiadas con silicio. La adaptación al código de la *Matriz T* con que contamos nos exige que las distribuciones que se pueden considerar deben ser del tipo gaussiano, así que para tomar distribuciones de los histogramas modificados, debemos poderles ajustar

<sup>36</sup> La adaptación realizada al código de Mishchenko por Vladimir Rodríguez [11] considera la relación directa de la respuesta óptica con la cantidad de material de la NP.

distribuciones gaussianas al menos de manera aproximada, para realizar las simulaciones numéricas por distribución de datos.

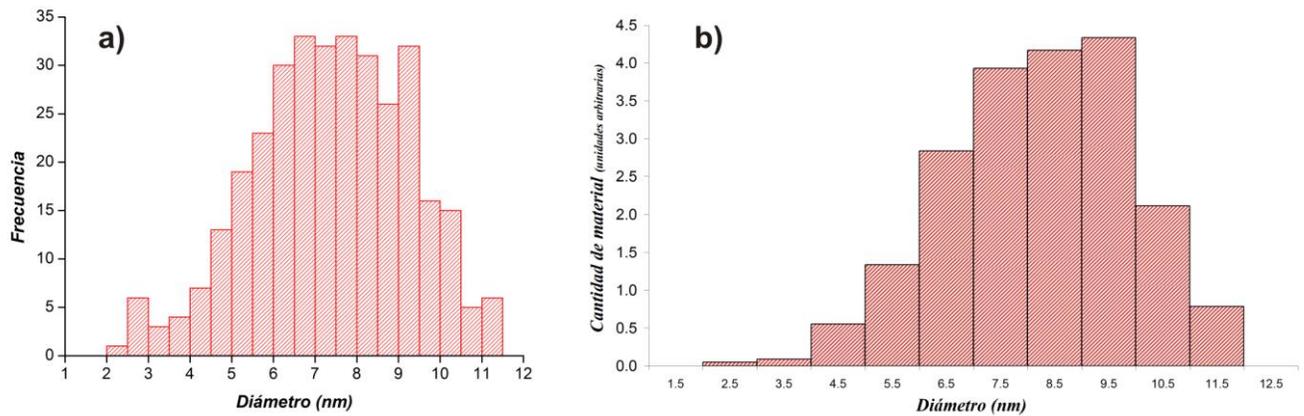


Figura 5.29 Distribución de tamaños de la muestra 80-0. a) Tomada directamente de las mediciones y b) ponderada por volumen de las mediciones.

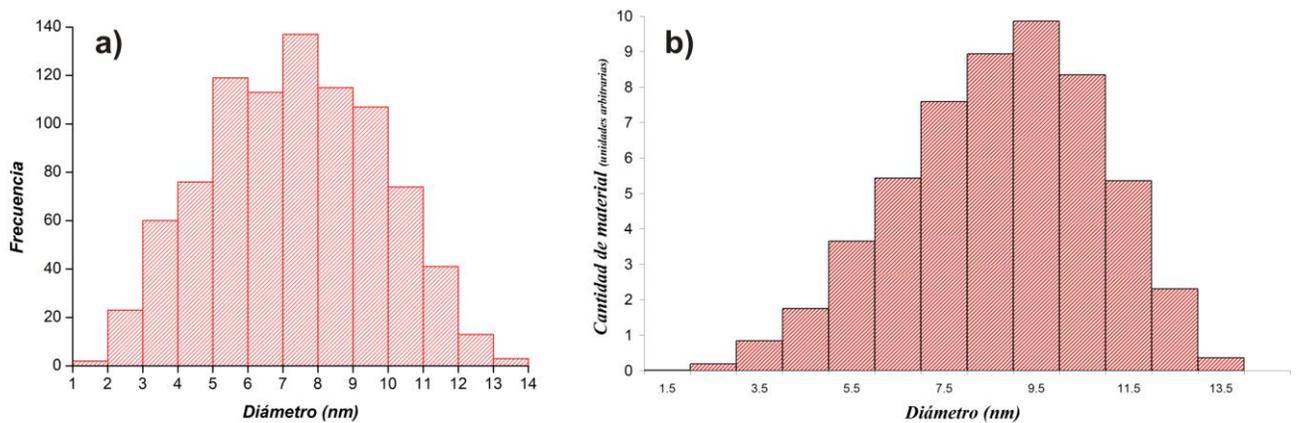


Figura 5.30 Distribución de tamaños de la muestra 0-0. a) Tomada directamente de las mediciones y b) ponderada por volumen de las mediciones.

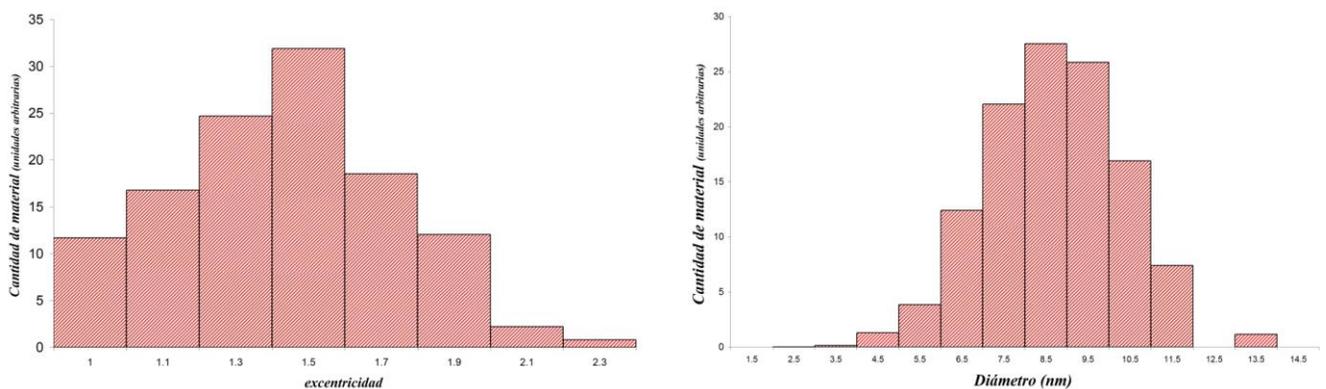


Figura 5.31 Distribuciones de excentricidades y de tamaños ponderadas por volumen de las mediciones extraídas de la muestra 80-1.

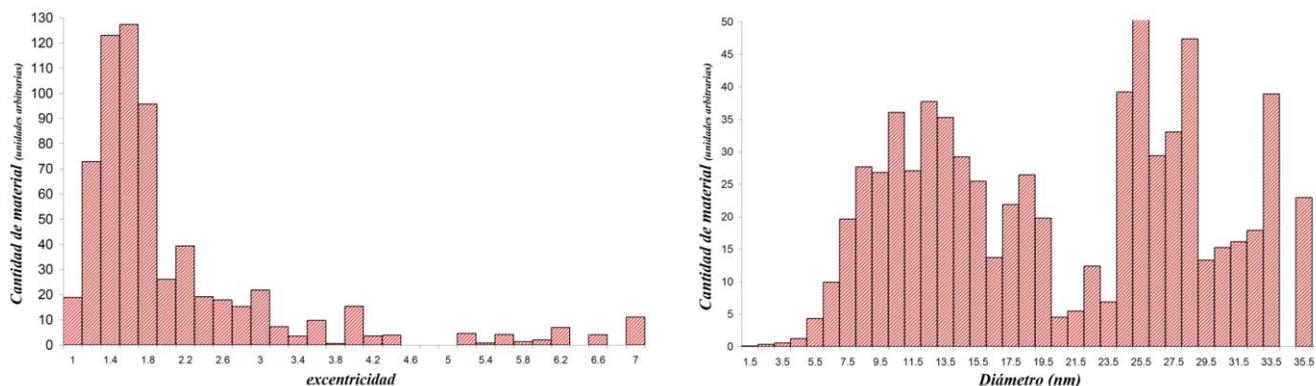


Figura 5.32 Distribuciones de excentricidades y de tamaños ponderadas por volumen de las mediciones extraídas de la muestra 80-2.

En la Figura 5.32 podemos observar que al parecer tenemos dos o más distribuciones para los tamaños y al menos dos para las excentricidades. Sin embargo, a pesar de que esa afirmación es más clara en estas nuevas gráficas ponderadas, todavía no es posible poder cuantificar con precisión las características de dichas distribuciones, es decir que hasta aquí no se pueden ajustar funciones gaussianas a las distribuciones. Por lo que sólo nos resta hacer una estimación de las distribuciones gaussianas que usaremos como entrada para el código de la *Matriz T*.

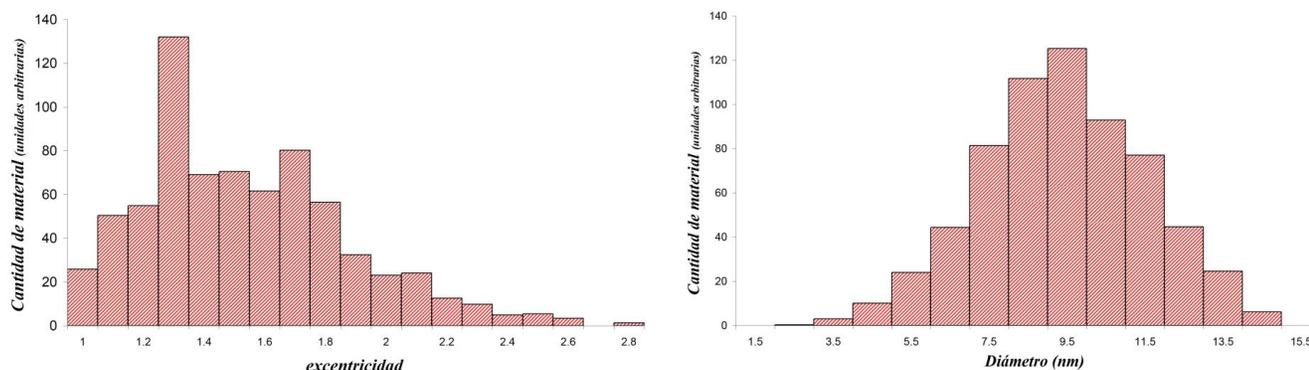


Figura 5.33 Distribuciones de excentricidades y de tamaños ponderadas por volumen de las mediciones extraídas de la muestra 0-1.

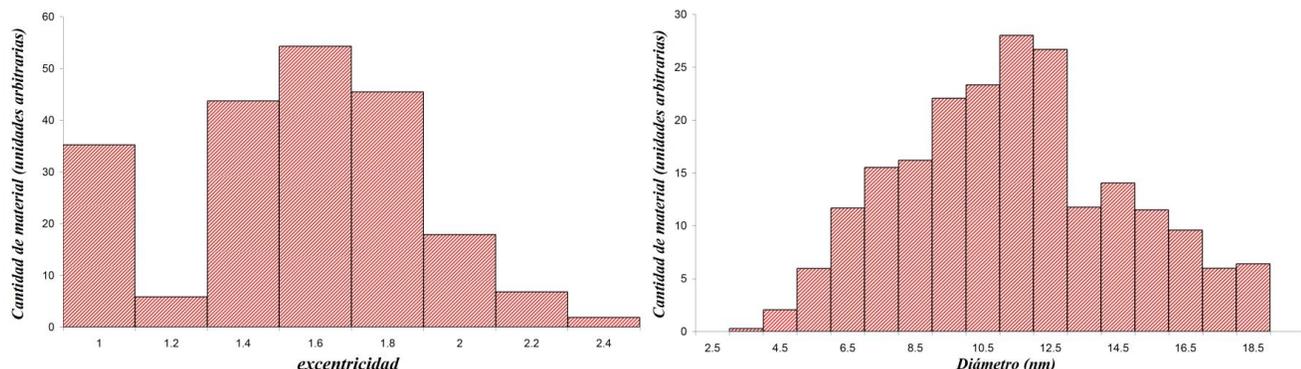
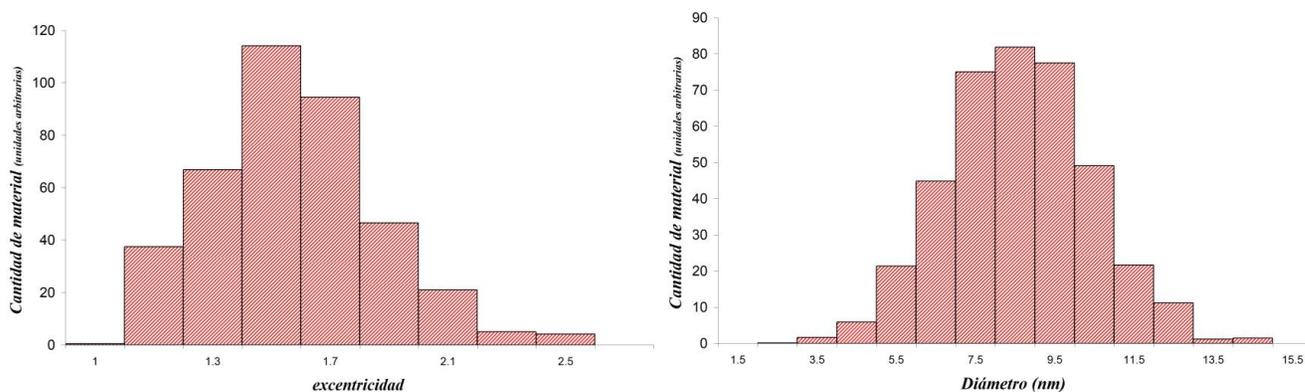
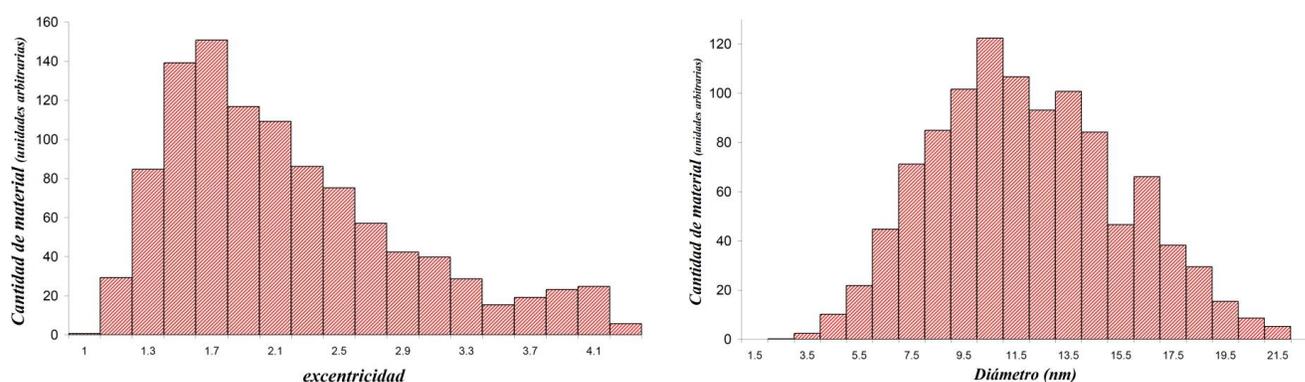


Figura 5.34 Distribuciones de excentricidades y de tamaños ponderadas por volumen de las mediciones extraídas de la muestra 0-2.



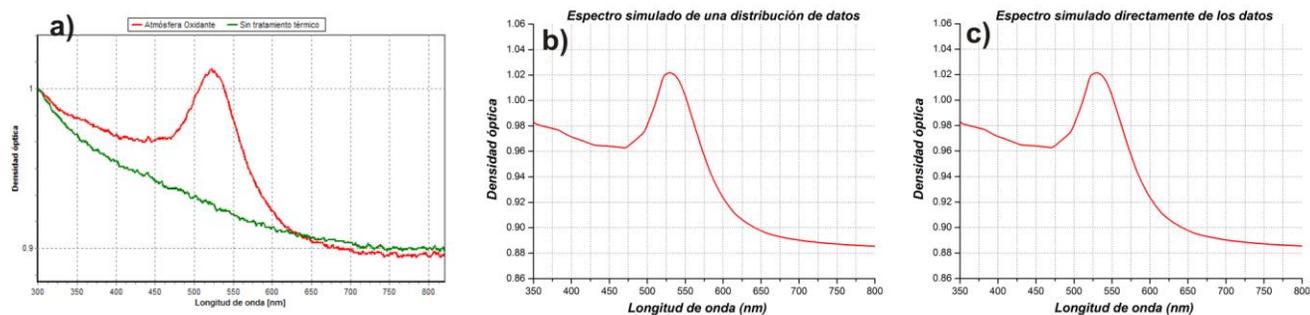
**Figura 5.35** Distribuciones de excentricidades y de tamaños ponderadas por volumen de las mediciones extraídas de la muestra 0-3.



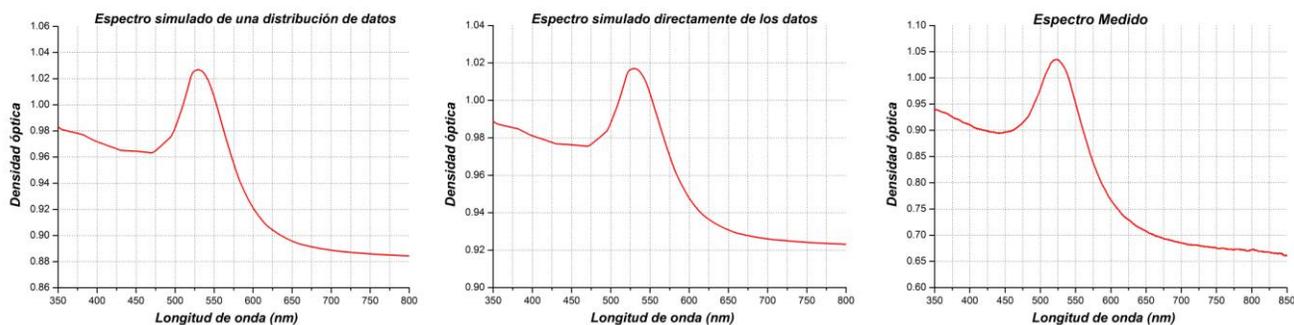
**Figura 5.36** Distribuciones de excentricidades y de tamaños ponderadas por volumen de las mediciones extraídas de la muestra 0-4.

### 5.4.3 Simulación numérica de los espectros de extinción óptica

Aclarado el punto del procesamiento que se realiza a las mediciones obtenidas para las NPs para cada nanocompuesto, es posible obtener los dos tipos de simulaciones numéricas que reproduzcan al espectro de extinción de cada muestra, dependiendo del tipo de entrada de datos que se tenga. Así para cada gráfica de la Figura 5.37 y la Figura 5.38, correspondientes a las muestras no irradiadas (80-0 y 0-0), se ilustran los espectros de extinción que se les midió, los simulados a partir de una distribución gaussiana en los tamaños de las mediciones y los tomados directamente de los datos. La similitud entre cada uno de ellos para cada muestra es clara, aunque en para los espectros simulados se tienen un ligero corrimiento de 4 nm hacia el infrarrojo.

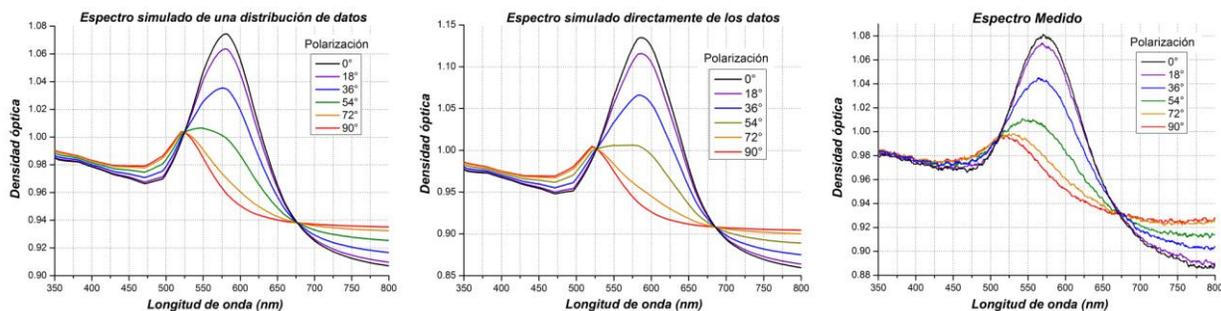


**Figura 5.37** Espectros de extinción de la muestra 80-0. a) El que se midió, b) el que se obtuvo de la distribución de los datos y c) el que se obtuvo directamente de los datos.

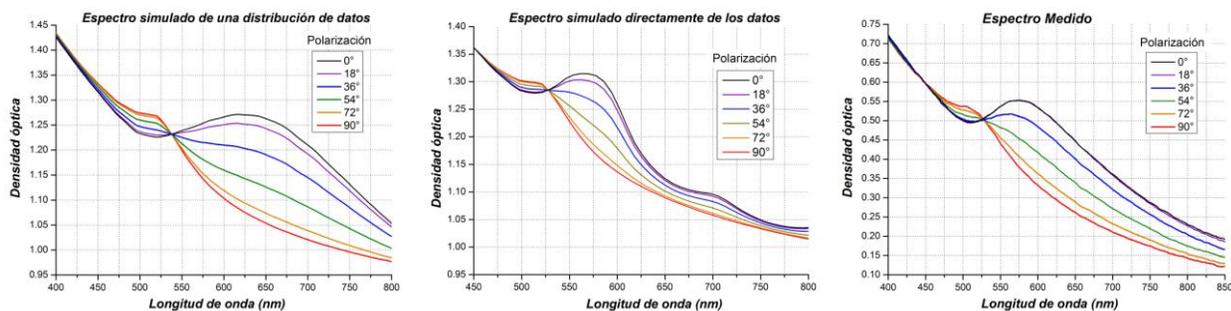


**Figura 5.38** Espectros de extinción de la muestra 0-0, donde se indica el que se obtuvo de la distribución de los datos, el que se obtuvo directamente de los datos y finalmente el que se midió.

De la misma forma se toman las distribuciones ponderadas de los tamaños para las muestras irradiadas, pero agregando la distribución ponderada de las excentricidades para obtener la simulación de la distribución de datos que respectivamente aparecen desde la Figura 5.39 hasta la Figura 5.44, junto a los otros dos espectros de extinción: el simulado que se toma directamente de los datos y el que se mide directamente sobre el nanocompuesto. La comparación cualitativa que se puede realizar en dichas figuras, nos sugiere una buena aproximación entre las simulaciones y el espectro de extinción medido, aunque cabe detenerse en la Figura 5.40, donde el espectro de extinción producido por la simulación tomada de la distribución de datos es cualitativamente diferente a los otros dos espectros, el simulado directamente de los datos y el medido sobre la muestra. Esto no es de extrañar, puesto que las distribuciones correspondientes a este nanocompuesto ilustradas en la Figura 5.32 muestran una complejidad clara, difícil de solventar. Algo que se podría considerar de algún modo opuesto sucede en la Figura 5.44, donde ahora el espectro de extinción simulado directamente de los datos no coincide con el espectro que se mide de la muestra, mientras que el espectro de extinción simulado de la distribución de datos coincide muy bien, debido a que la distribución gaussiana utilizada para la simulación logró completar la estadística de los datos, que se tendrían que haber medido para poder obtener una aproximación adecuada al espectro del nanocompuesto. En los demás casos tenemos que hacer una comparación más cuidadosa para saber cuál de los dos tipos de simulaciones del espectro de extinción es el más adecuado y qué tanto se acercan al espectro de extinción medido.



**Figura 5.39** Espectros de extinción de la muestra 80-1, donde se comparan los simulados con los dos tipos de entradas, contra el que se obtuvo de la medición.



**Figura 5.40** Espectros de extinción de la muestra 80-2, donde se comparan los simulados con los dos tipos de entradas, contra el que se obtuvo de la medición.

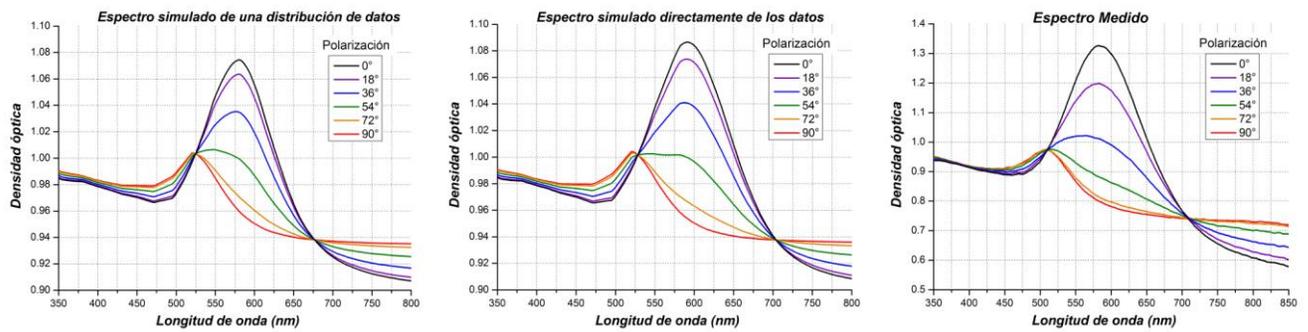


Figura 5.41 Espectros de extinción de la muestra 0-1, donde se comparan los simulados con los dos tipos de entradas, contra el que se obtuvo de la medición.

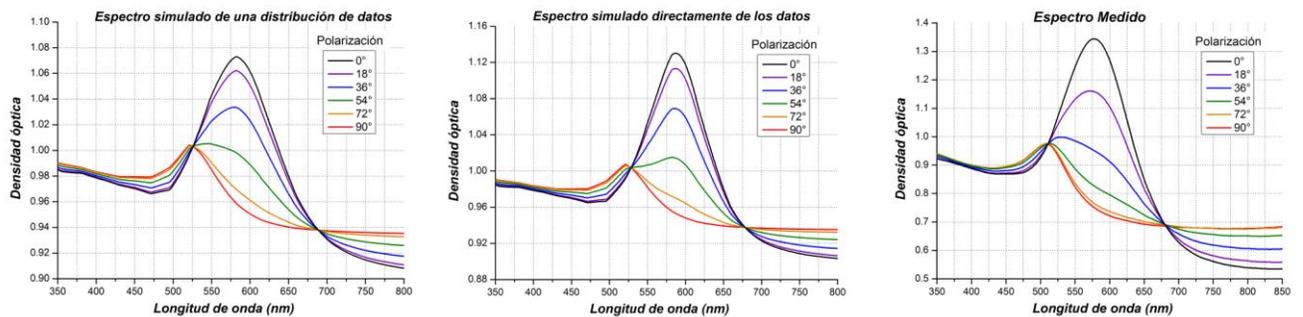


Figura 5.42 Espectros de extinción de la muestra 0-2, donde se comparan los simulados con los dos tipos de entradas, contra el que se obtuvo de la medición.

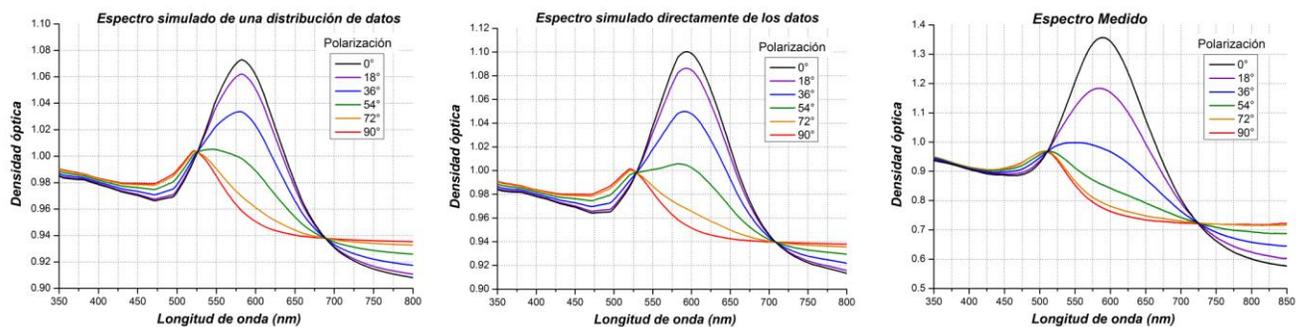


Figura 5.43 Espectros de extinción de la muestra 0-3, donde se comparan los simulados con los dos tipos de entradas, contra el que se obtuvo de la medición.

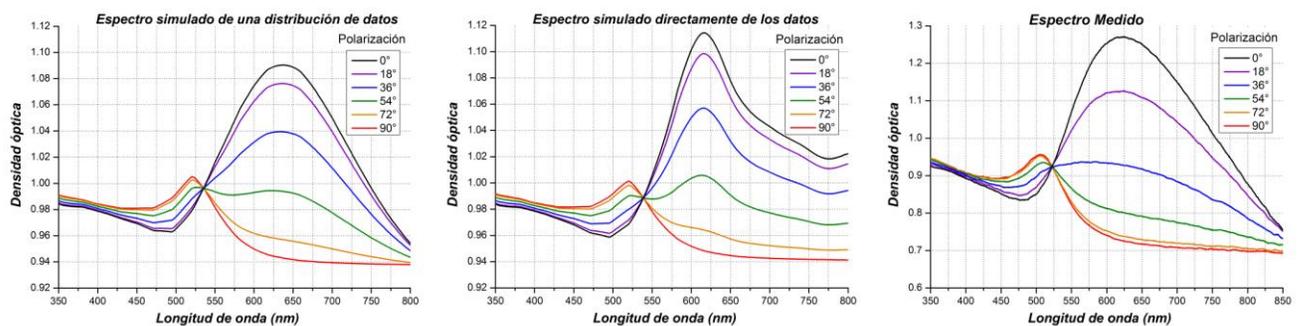
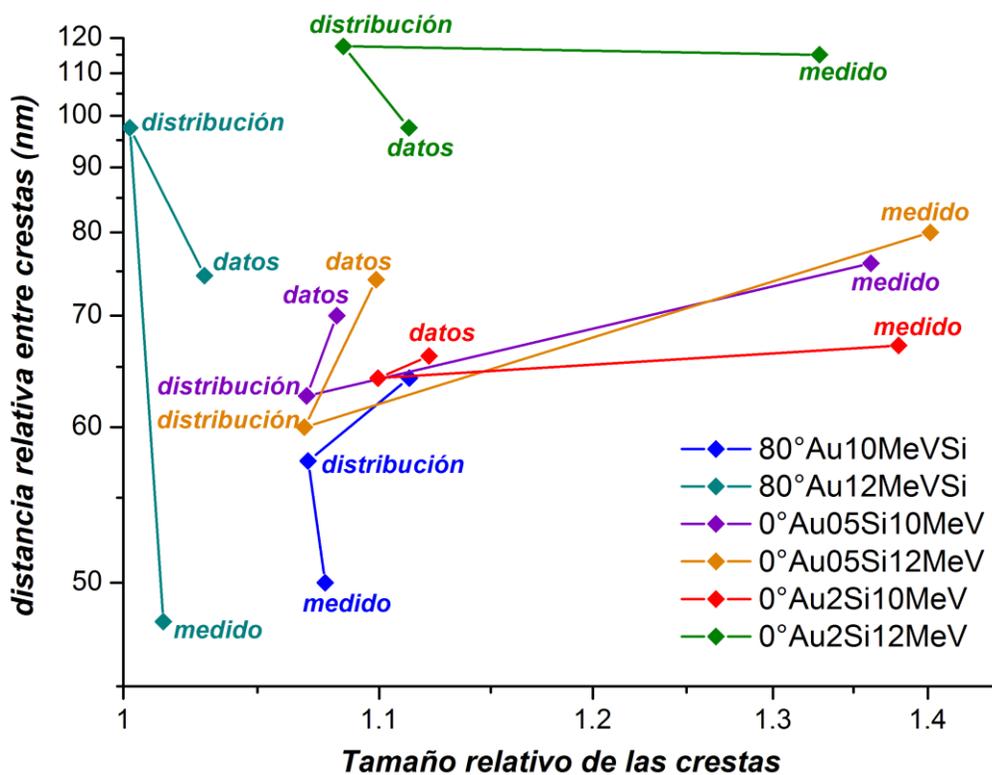


Figura 5.44 Espectros de extinción de la muestra 0-4, donde se comparan los simulados con los dos tipos de entradas, contra el que se obtuvo de la medición.

### 5.4.3.1 Análisis detallado de los espectros de extinción

Aunque cualitativamente las simulaciones de los espectros de extinción son buenas, se necesita algo más que un juicio de valor para poder darle algo de validez. Aunado a esto es fácil perderse ante todos los espectros mostrados en las figuras anteriores. Así que necesitamos poder cuantificar de algún modo la validez de nuestras simulaciones. Nuevamente necesitamos acudir a nuestro *espacio característico del plasmón desdoblado*, para ver qué información nos puede proporcionar. En la Figura 5.45 se vierte la información de cada uno de los espectros obtenidos en las gráficas anteriores de las muestras irradiadas. Los espectros simulados aparecen con las etiquetas “datos” y “distribución” de acuerdo al tipo de entrada que se utiliza para realizarlas. Los puntos unidos por una línea de un mismo color, representan los resultados de cada muestra como se indica en la misma Figura. Ahí fácilmente podemos distinguir que el comportamiento de las muestras implantadas con oro a 80° contrasta considerablemente de las que se implantaron a 0°, ya que estas últimas difieren del espectro medido básicamente por una diferencia en el tamaño relativo de sus máximos, mientras que aquéllas lo hacen por una discrepancia en la distancia relativa de sus crestas.



**Figura 5.45** Ubicación de cada uno de los espectros de extinción de las muestras irradiadas, dentro del espacio característico del plasmón desdoblado. Los puntos referentes a las simulaciones aparecen con las etiquetas “datos” y “distribución”, para referirnos a los que se obtienen directamente de los datos y para los que se obtienen de una distribución de datos respectivamente.

Para saber cuál es el tipo de simulación que se acerca más al espectro que se mide para cada muestra, utilizamos la Tabla 5.2, que resume los resultados obtenidos hasta aquí. Sin embargo no podemos explicar por qué existe una división tan tajante entre el tipo de discrepancia existente, para los dos tipos de implantación que tienen nuestras muestras. Esto es, por qué para las muestras implantadas a 80° tienen una discrepancia básica entre la distancia relativa de las crestas, mientras que las muestras implantadas a 0° la tienen referente al tamaño relativo de las crestas. Para intentar resolver esto último, recurrimos a elaborar otro tipo de comparaciones de las simulaciones de los espectros con los que se miden para cada muestra, para lo cual utilizamos las gráficas que aparecen desde la Figura 5.46 hasta la Figura 5.50. No se hace este tipo de gráficas para la muestra 80-2 puesto que no proporciona alguna aportación, ya que la diferencia entre las tres gráficas es muy evidente, por lo que no tiene sentido una rigurosa comparación.

Muestra	Tipo de simulación que más se acerca al espectro medido	Discrepancia básica
80-1	distribución	distancia relativa
80-2	datos	distancia relativa
0-1	datos	tamaño relativo
0-2	datos	tamaño relativo
0-3	datos	tamaño relativo
0-4	distribución	tamaño relativo

Tabla 5.2 Resultados que muestran el tipo de simulación que más se ajusta a la medición y el tipo de discrepancia básica que existe en el espacio característico del plasmón desdoblado.

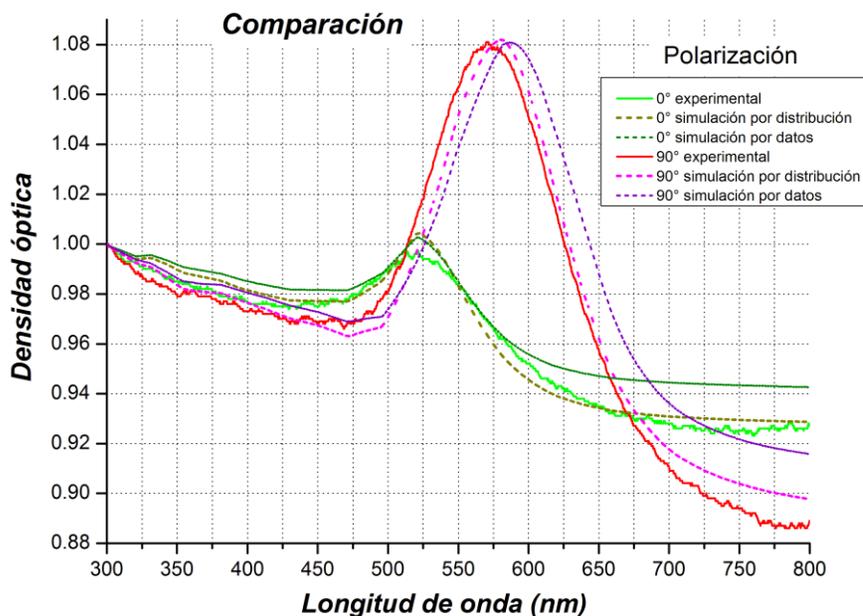


Figura 5.46 Comparación entre los dos tipos de simulación y la medición de la muestra 80-1, donde sólo se grafica la densidad óptica de polarización de 0° (del eje mayor) y la de 90° (del eje menor).

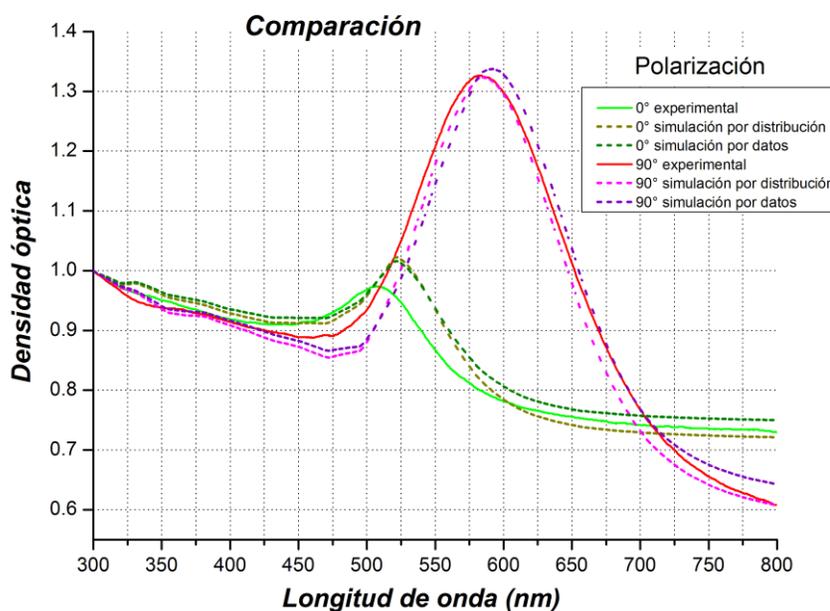
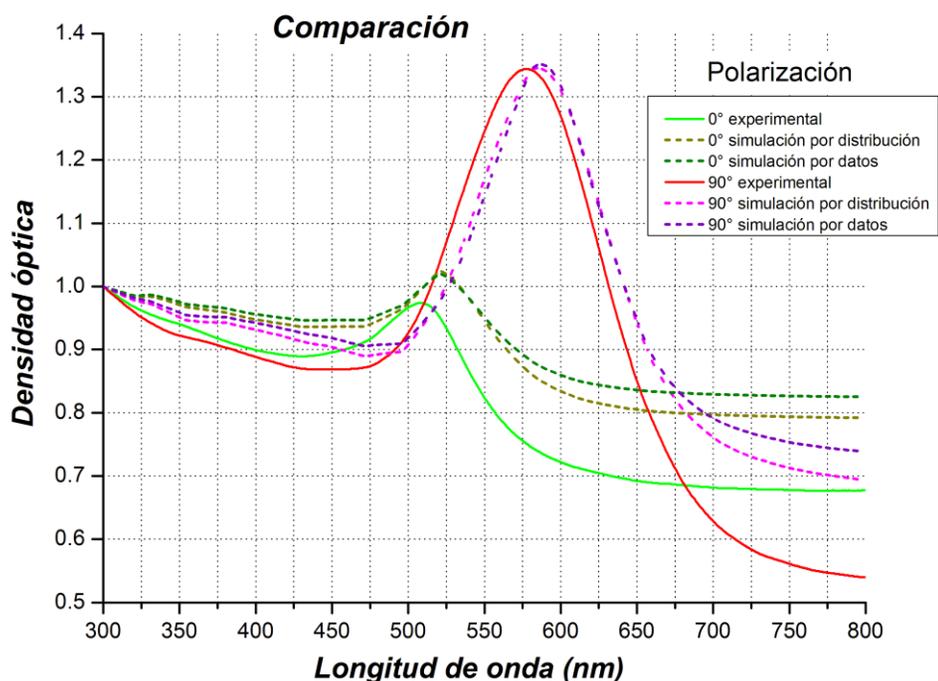


Figura 5.47 Comparación entre los dos tipos de simulación y la medición de la muestra 0-1, donde sólo se grafica la densidad óptica de polarización de 0° (del eje mayor) y la de 90° (del eje menor).

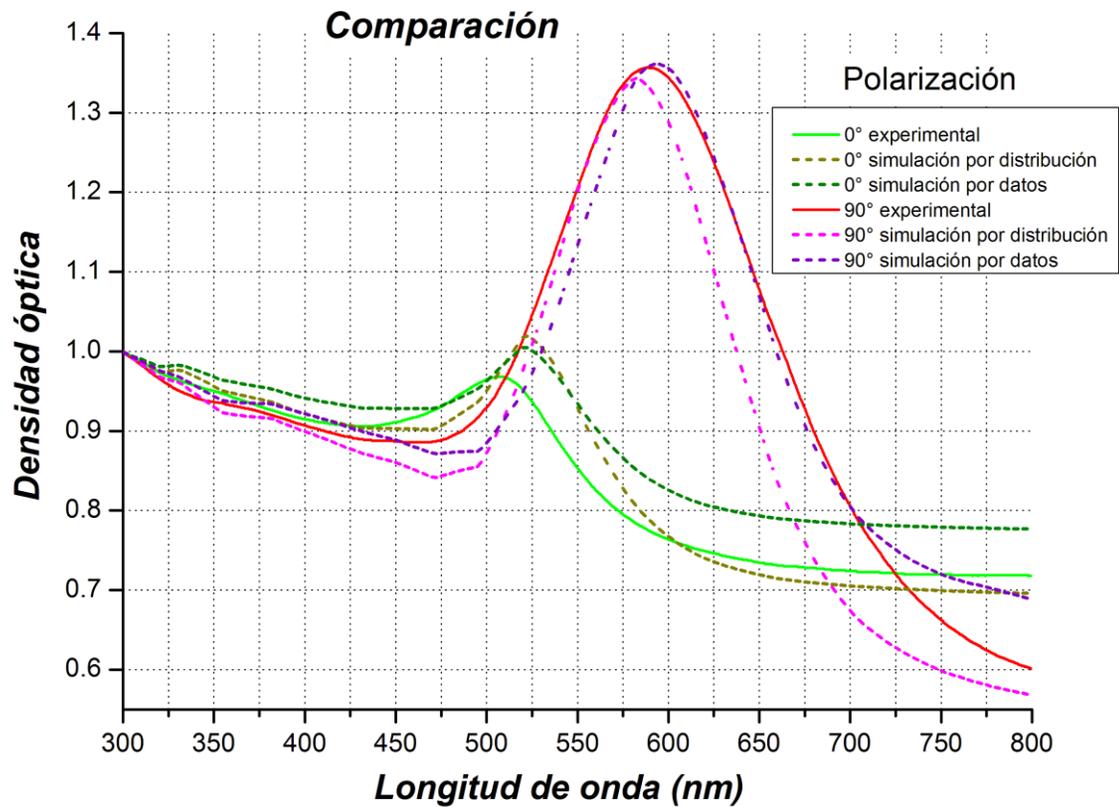
Para las gráficas de la Figura 5.46 se da una coincidencia sorprendente, donde la simulación por distribución de datos tiene mejor aproximación a la medición, tal y como se esperaba de los resultados resumidos en la Tabla 5.2. Sin embargo para las gráficas comparativas de las Figuras siguientes, correspondientes a las de las muestras implantadas a  $0^\circ$ , aparece una discrepancia considerable en las gráficas referentes al eje menor. En esas figuras podemos ver que para las gráficas de las simulaciones la cresta del eje menor tiene un corrimiento de 14 nm hacia el infrarrojo, aunque este pequeño corrimiento no participa para la mayor discrepancia registrado en la tabla anterior, sino más bien su notoria diferencia en tamaño con respecto al referente plasmón dipolar medido.

El comportamiento que exhiben las crestas medidas del eje menor no se debieran obtener nunca para este tipo de nanocompuestos, puesto que no existen NPs que tengan este tipo de resonancia dipolar, como se mostró en la Figura 3.8 del Capítulo 3 para NPs esféricas. En esa figura se muestra que nunca podemos alcanzar una resonancia dipolar menor a los 522 nm, mientras que las resonancias dipolares medidas para el eje menor tienen un valor de 508 nm. La única manera de obtener resonancias dipolares ubicadas en esa posición resulta de disminuir el índice de refracción de la matriz como se indicó en la Figura 3.10 de ese mismo Capítulo, en donde además se muestra una disminución de la altura de dicha resonancia, tal y como sucede con las resonancias dipolares del eje menor que se muestran desde la Figura 5.47 hasta la Figura 5.50. Este razonamiento nos conduce a pensar en la posibilidad de que el índice de refracción de la matriz esté disminuyendo en la dirección del eje menor de las NPs.

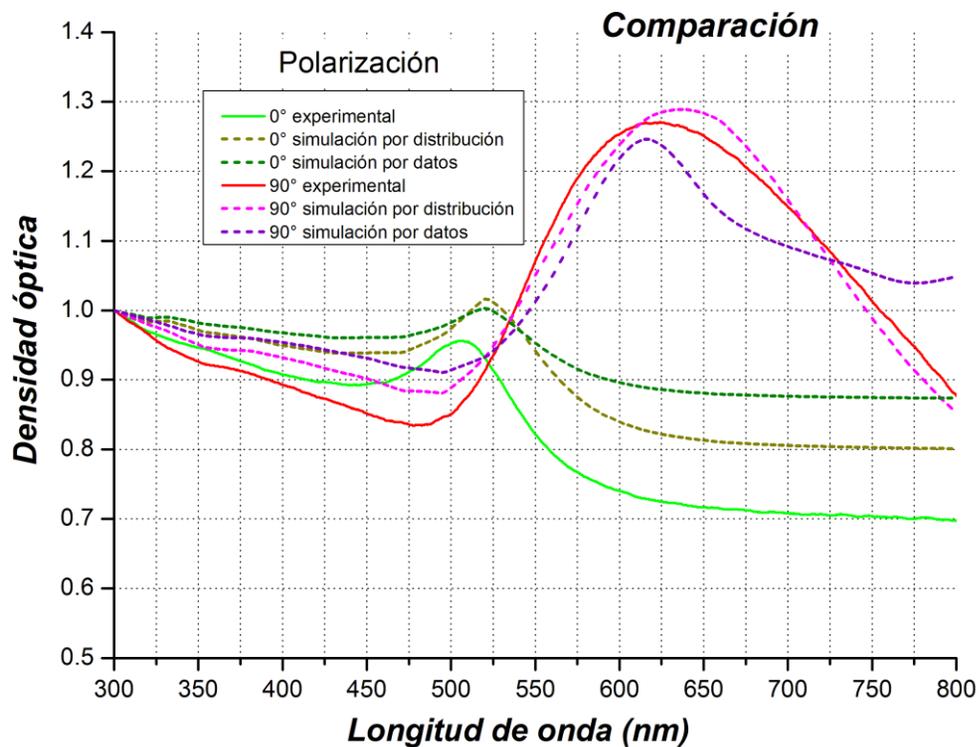
Sabemos que los defectos causados por la irradiación en general son huecos en la matriz de algún tamaño que originan que tengamos un material poroso en la zona donde se ubica el daño, que abarca la zona de implantación. Por lo que tenemos una zona en donde podemos tener un índice de refracción reducido. ¿Pero por qué habría de pasar tal cosa en la muestra implantada con oro a  $0^\circ$  y no en la que se hizo a  $80^\circ$ ?. Sabemos que la diferencia entre estos dos tipos de muestras es la densidad de NPs (como lo vimos en el Capítulo 2). Así que en la muestra con menor densidad de NPs habrá mayor cantidad de matriz y por tanto podrá haber mayor cantidad de defectos. A pesar de ello no es claro el por qué sólo se manifieste la reducción de índice de refracción en la dirección transversal a la irradiación y no a lo largo de ésta, puesto que en el resonancia dipolar del eje mayor se muestra inalterada en las comparaciones que aparecen desde la Figura 5.47 hasta la Figura 5.50. Esto puede deberse a que las trazas, considerándolas como estructuras cilíndricas, introducen una componente anisotrópica a la matriz que origina una mayor porosidad en la dirección transversal a la irradiación.



**Figura 5.48** Comparación entre los dos tipos de simulación y la medición de la muestra 0-2, donde sólo se grafica la densidad óptica de polarización de  $0^\circ$  (del eje mayor) y la de  $90^\circ$  (del eje menor).



**Figura 5.49** Comparación entre los dos tipos de simulación y la medición de la muestra 0-3, donde sólo se grafica la densidad óptica de polarización de  $0^\circ$  (del eje mayor) y la de  $90^\circ$  (del eje menor).



**Figura 5.50** Comparación entre los dos tipos de simulación y la medición de la muestra 0-4, donde sólo se grafica la densidad óptica de polarización de  $0^\circ$  (del eje mayor) y la de  $90^\circ$  (del eje menor).

Finalmente podemos asegurar que a pesar de las discrepancias señaladas, las mediciones de los tamaños (eje mayor, eje menor o diámetro) que se realizaron a cada uno de los nanocompuestos forman un conjunto estadístico completo, que es el principal objetivo de las simulaciones numéricas realizadas. Lo que permite considerar como válidas las aseveraciones que se realizan a partir de esas mediciones en la sección 5.2 de este Capítulo.

## Capítulo 6 Análisis de los resultados de HRTEM

Capítulo 6 Análisis de los resultados de HRTEM.....	101
6.1 Cristalografía de las nanopartículas de oro embebidas en sílice.....	103
6.2 Nanopartículas de oro monocristalinas.....	104
6.2.1 Eje de zona [011] .....	104
6.2.2 Eje de zona [001] .....	107
6.2.3 Eje de zona [012] .....	108
6.2.4 Eje de zona [013] .....	109
6.2.5 Eje de zona [ $\bar{1}$ 12] .....	112
6.2.6 Eje de zona [ $\bar{1}$ 23] .....	116
6.2.7 Eje de zona [ $\bar{1}$ 33] .....	120
6.3 Nanopartículas de oro policristalinas.....	121
6.3.1 Eje de zona [011] .....	121
6.3.2 Eje de zona [013] .....	129
6.3.3 Eje de zona [123] .....	129
6.4 Relajación de las NPs de oro con el haz de electrones del microscopio.....	132



## 6.1 Cristalografía de las nanopartículas de oro embebidas en sílice

Debido a la extensión del análisis de HRTEM se hace necesario exponer estos resultados en este Capítulo adicional al anterior de resultados y discusión. Así en este Capítulo se hace el estudio adecuado para contestar lo que se plantea en la introducción referente a la cristalografía de las NPs que se tienen en nuestros nanocompuestos.

Para estudiar la cristalografía de las NPs metálicas la mayoría de los autores utilizan la técnica de absorción de rayos X EXAFS (del inglés, Extended X-ray absorption fine structure) [17, 61 a 63]. Sin embargo, nosotros estudiamos la estructura interna o cristalina de las NPs de oro de nuestras muestras por medio de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). En general se estudia la cristalografía de la muestra 80-1, debido a que los resultados que se obtienen para esta muestra son los mismos que los que se obtienen para las demás muestras. Recuérdese que para poder estudiar la cristalografía de los materiales necesitamos saber su posible configuración cristalográfica de antemano. Sabemos que la única configuración cristalográfica del oro en bulto es FCC (cúbica centrada en las caras) [64], sin embargo hay que tener en cuenta los posibles compuestos que podemos tener para el oro dentro de la matriz de sílice. Como la sílice esta compuesta por oxígeno y silicio, entonces hay que considerar los posibles compuestos que forma el oro con esos elementos y las condiciones físicas o químicas necesarias para que se logren. Esos compuestos se enlistan en la Tabla 6.1 [64], donde notamos que los parámetros de red son considerablemente mayores al que tiene el oro en bulto FCC cuyo valor es de 4.078 Å. Además como lo muestran algunos autores [65 y 66] las condiciones en las que se forman estos compuestos son muy especiales, así que sería muy poco probable para nuestro caso tener esos compuestos, por lo que los podemos excluir.

Compuesto	Tipo de Red	Parámetros de la celda (Å)		
		a	b	c
Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ortorrónica centrada en las caras	12.820	10.520	3.838
Au <sub>2</sub> Si	Cúbica primitiva	22.080		
Au <sub>5</sub> Si <sub>2</sub>	Hexagonal primitiva	9.382		15.459
Au <sub>8.1</sub> Si <sub>1.9</sub>	Cúbica centrada en el cuerpo	5.554		
Au <sub>0.767</sub> Si <sub>0.233</sub>	Cúbica centrada en el cuerpo			
Au <sub>5</sub> Si	Cúbica primitiva	6.750		
Au <sub>2</sub> Si	Cúbica centrada en las caras	19.500		
Au <sub>7</sub> Si	Cúbica centrada en las caras	7.844		
Au <sub>3</sub> Si	Ortorrónica primitiva	7.820	5.550	11.160

*Tabla 6.1 Compuestos que forma el oro con el Silicio y con el oxígeno.*

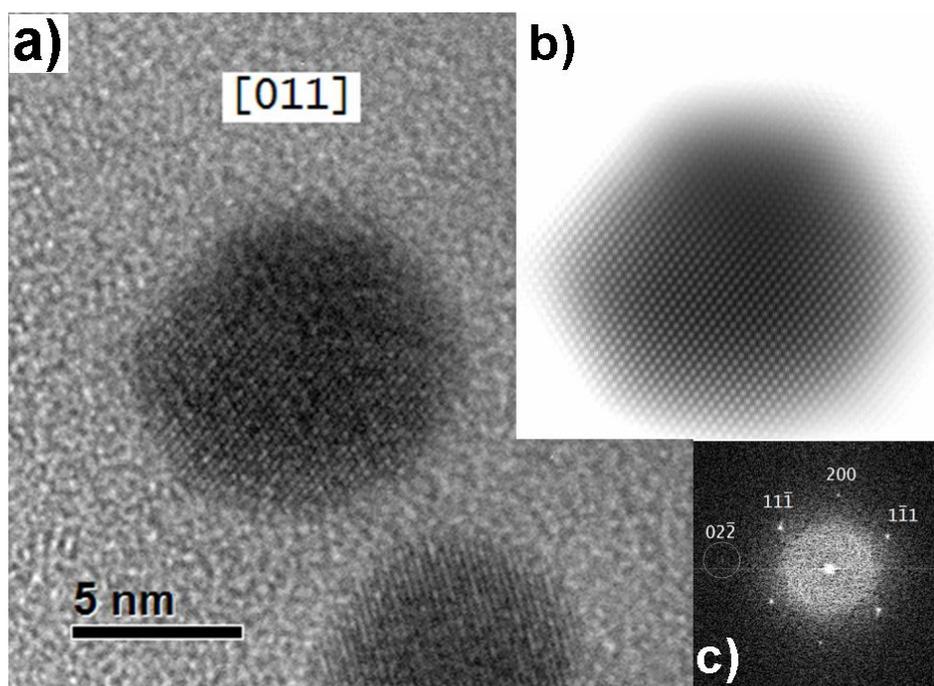
Debido a la gran dificultad que se tiene para elaborar los especímenes para TEM y a la baja posibilidad de obtener micrografías de HRTEM en ese tipo de muestras, queremos darle a esta sección un enfoque de catálogo de micrografías de HRTEM de NPs de oro embebidas en sílice, que sirva como una guía para investigaciones posteriores. Todas las micrografías de HRTEM que se muestran en este Capítulo fueron obtenidas en el Microscopio JEM-2010 Fast-TEM tipo FEG del Instituto de Física de la UNAM. Acompañando a estas imágenes están tanto los difractogramas obtenidos al aplicarle la transformada de Fourier (FFT) a las mismas, como la imagen filtrada emanada de los difractogramas y que permite reconstruir la parte esencial de la imagen original. Estas dos últimas imágenes que se anexan, fueron obtenidas con el programa de adquisición y manipulación de imágenes de Gatan el DigitalMicrograph™ versión 1.71.38 de 1996-2007. Entonces en el primer inciso de todas las figuras se tiene la micrografía original de HRTEM, en el inciso b) aparece la imagen filtrada y en el último inciso se indica el respectivo difractograma. La imagen filtrada nos permite distinguir los posibles defectos cristalográficos que pudiese tener la NP y que no son fáciles de apreciar o identificar en los difractogramas de las micrografías.

## 6.2 Nanopartículas de oro monocristalinas

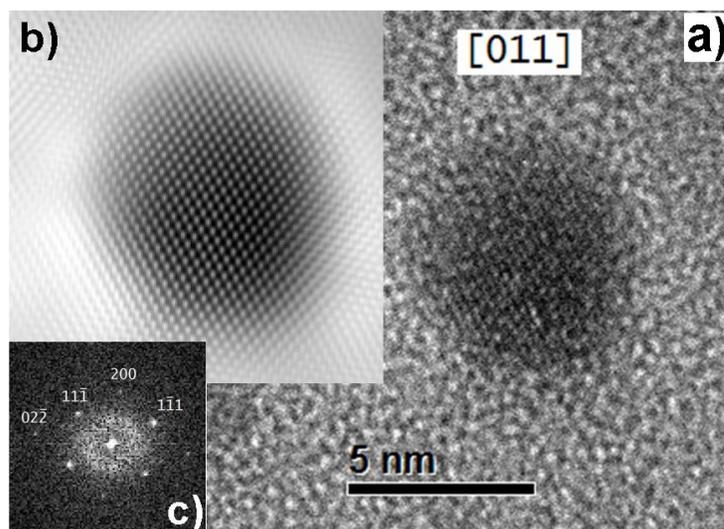
En la sección 1.2.1 del Capítulo 1 se definió al monocristal y lo que era un eje de zona. Para poder clasificar los resultados obtenidos en esta sección, vamos a dividirla de acuerdo al eje de zona que se encontró para cada NP, así que comenzaremos con el eje de zona más común en HRTEM para la estructura cristalina FCC del oro, el eje de zona [011].

### 6.2.1 Eje de zona [011]

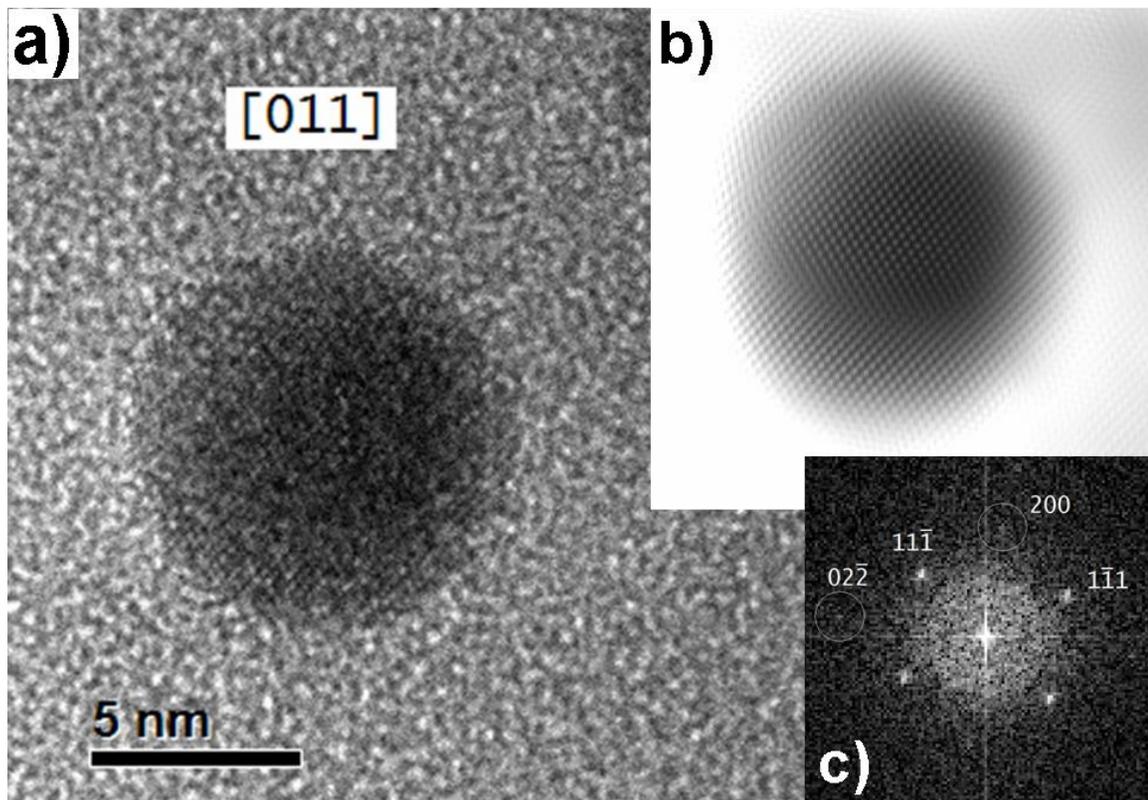
En las Figuras 7.1 a 7.3 se muestran tres NPs esféricas, gracias a la imagen filtrada es posible identificar algunos defectos de la última de ellas.



**Figura 6.1** a) Micrografía de HRTEM, b) Filtrado de la imagen de HRTEM por medio de su FFT y c) Transformada de Fourier (FFT) de la imagen de HRTEM.

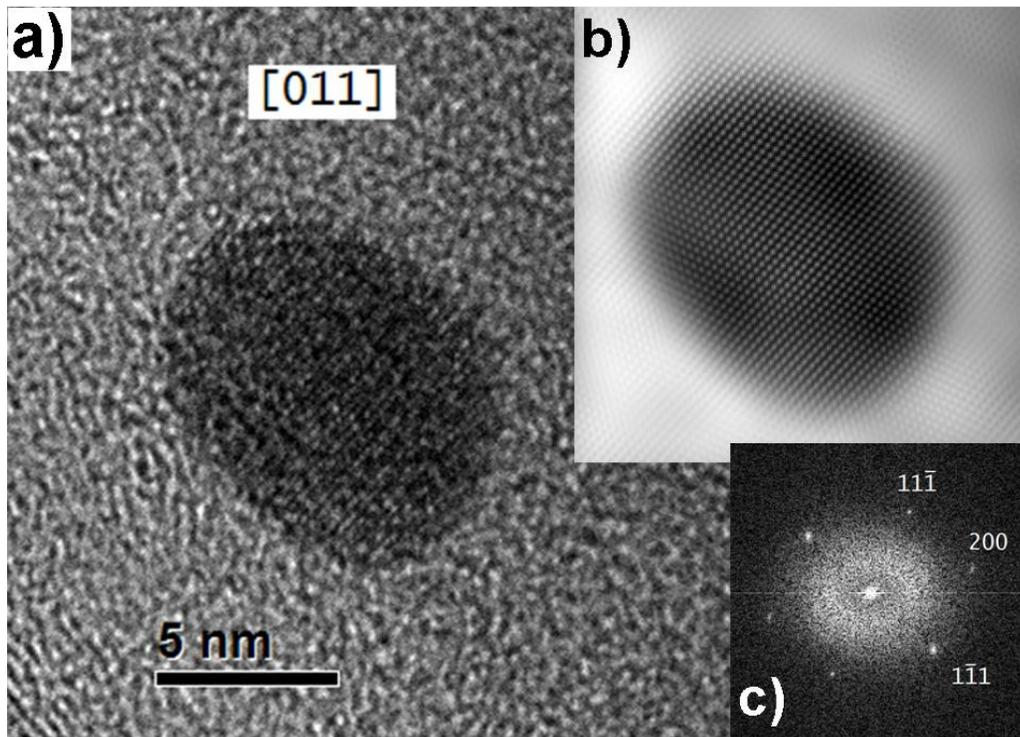


**Figura 6.2** a) Micrografía de HRTEM, b) Filtrado de la imagen de HRTEM por medio de su FFT y c) Transformada de Fourier (FFT) de la imagen de HRTEM.



**Figura 6.3** a) Micrografía de HRTEM, b) Filtrado de la imagen de HRTEM por medio de su FFT y c) Transformada de Fourier (FFT) de la imagen de HRTEM.

En este mismo eje de zona se obtuvieron imágenes de HRTEM de NPs alargadas como se ilustran desde la Figura 6.4 hasta la Figura 6.6 que aparecen a continuación.



**Figura 6.4** a) Micrografía de HRTEM, b) Filtrado de la imagen de HRTEM por medio de su FFT y c) Transformada de Fourier (FFT) de la imagen de HRTEM.

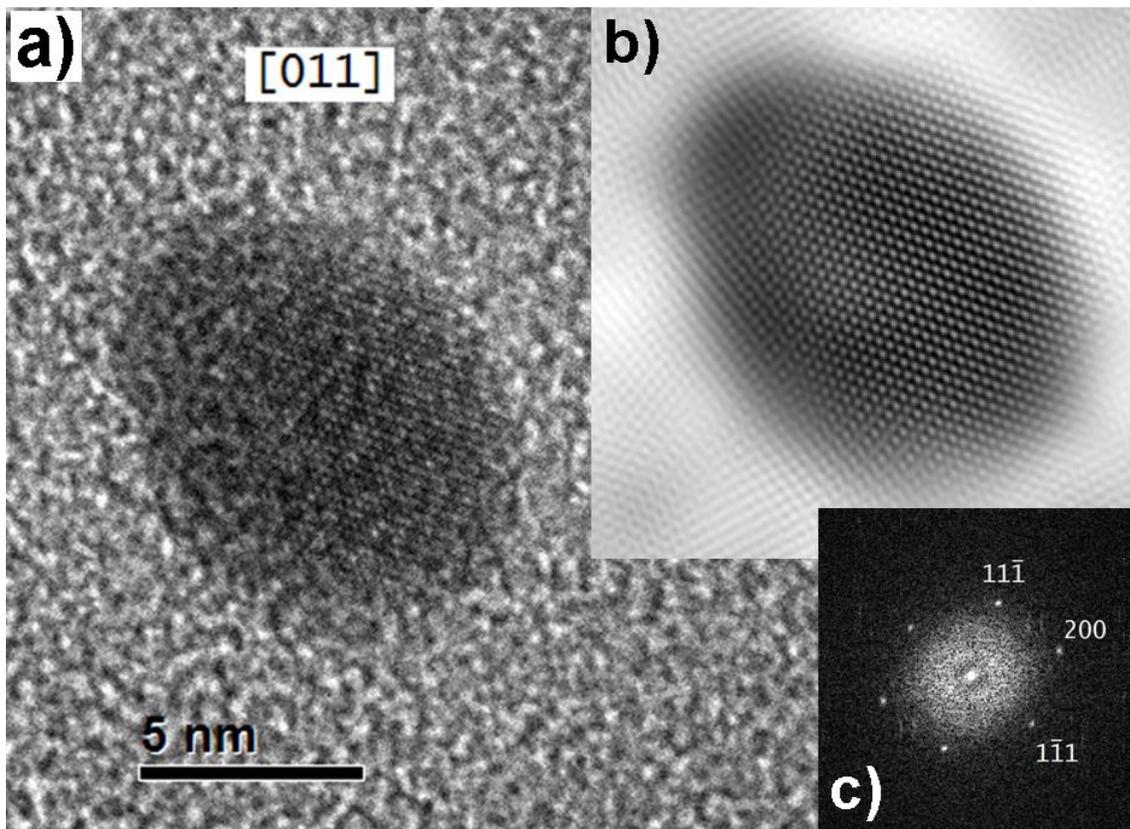


Figura 6.5 a) Micrografía de HRTEM, b) Filtrado de la imagen de HRTEM por medio de su FFT y c) Transformada de Fourier (FFT) de la imagen de HRTEM.

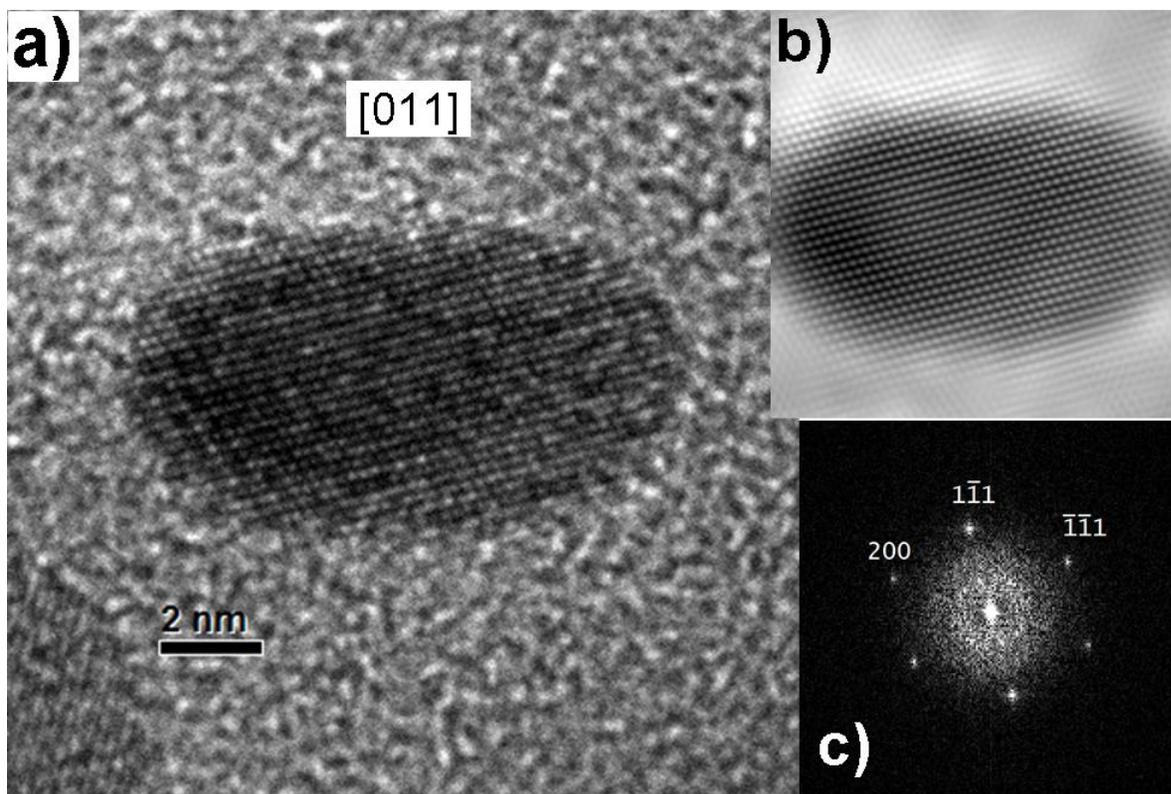
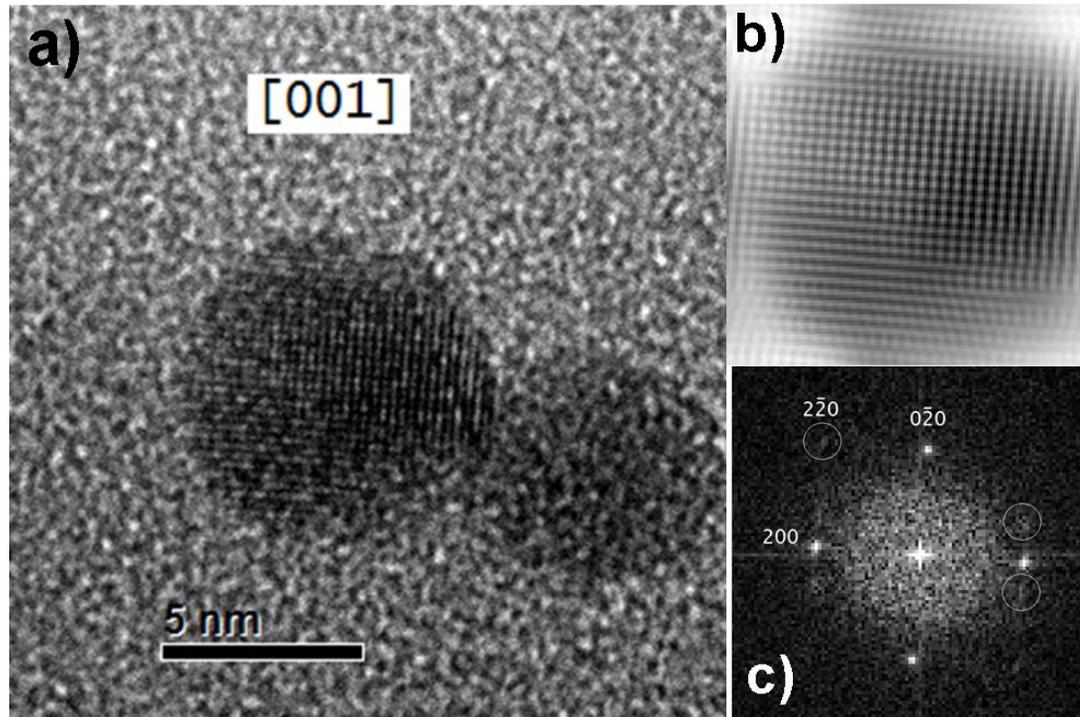


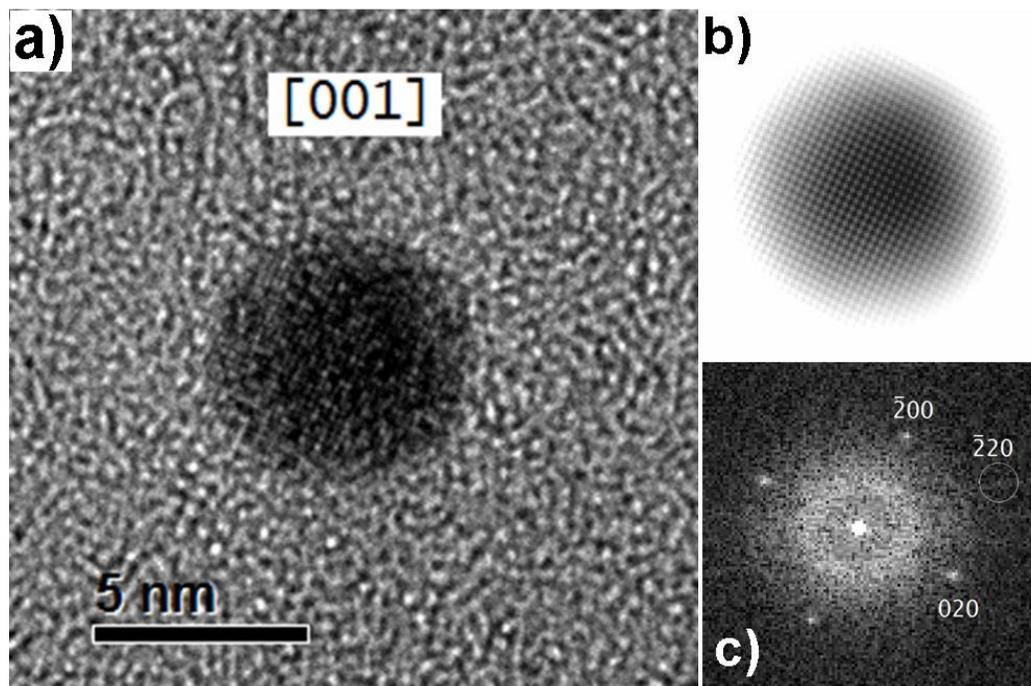
Figura 6.6 a) Micrografía de HRTEM, b) Filtrado de la imagen de HRTEM por medio de su FFT y c) Transformada de Fourier (FFT) de la imagen de HRTEM.

Las imágenes filtradas de las dos últimas NPs, nos permiten apreciar que la micrografía de HRTEM es el resultado de la posible superposición de dos NPs.

### 6.2.2 Eje de zona [001]



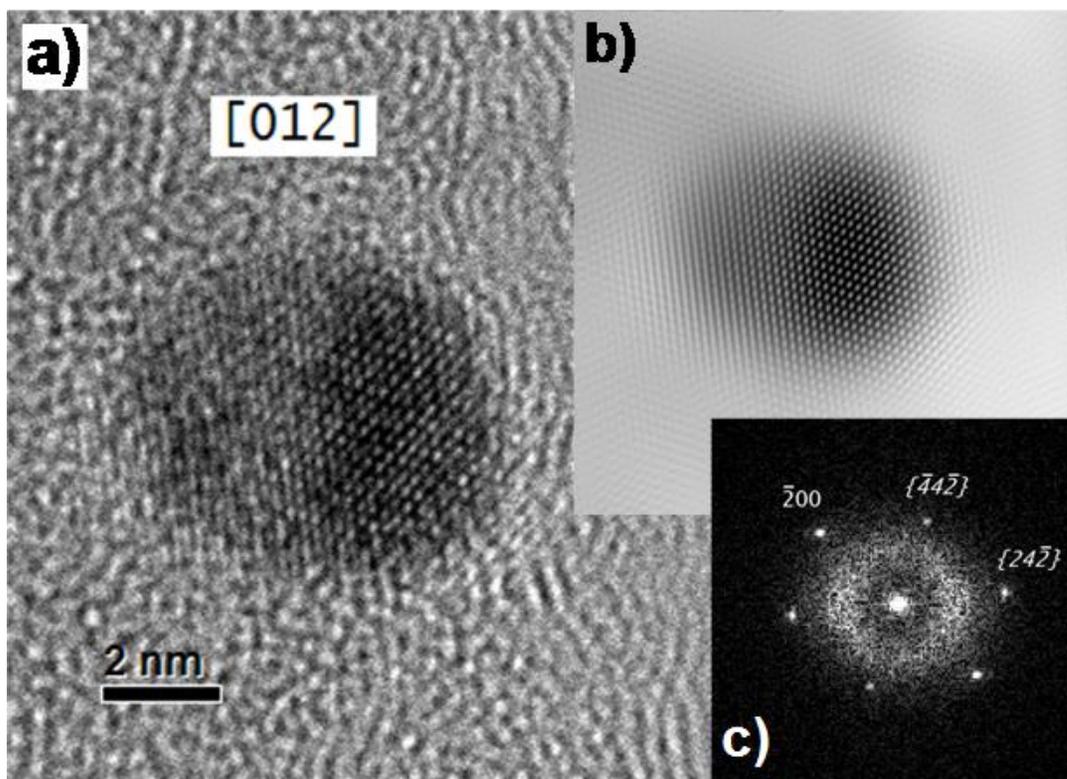
**Figura 6.7** a) Micrografía de HRTEM, b) Filtrado de la imagen de HRTEM por medio de su FFT y c) Transformada de Fourier (FFT) de la imagen de HRTEM.



**Figura 6.8** a) Micrografía de HRTEM, b) Filtrado de la imagen de HRTEM por medio de su FFT y c) Transformada de Fourier (FFT) de la imagen de HRTEM.

En el difractograma de la Figura 6.7 aparecen señalados con círculos sin etiquetas dos defectos que son identificables en la parte superior y en la parte inferior de la imagen filtrada. Mientras que en la Figura 6.8 se ilustra una NP libre de defectos que se encuentra en este eje de zona.

### 6.2.3 Eje de zona [012]



**Figura 6.9** a) Micrografía de HRTEM, b) Filtrado de la imagen de HRTEM por medio de su FFT y c) Transformada de Fourier (FFT) de la imagen de HRTEM.

En el difractograma de la Figura 6.9 aparecen las direcciones cristalográficas  $\underline{442}$  y  $\underline{242}$  encerradas entre llaves, pensando que esas direcciones pertenecen a sus respectivas familias de planos cristalográficos, puesto que tienen tres veces el valor de las magnitudes correspondientes. Como en la imagen filtrada no aparecen indicios de defectos, lo que pensamos que está sucediendo aquí es que debido a la resolución del microscopio que es cercana a 1.9 Å y al procesamiento digital para la adquisición de las imágenes, éste no puede resolver con la adecuada intensidad las distancias interplanares de 0.68 y de 0.83 Å correspondientes a los índices  $\underline{442}$  y  $\underline{242}$ , por lo que en la imagen de HRTEM el microscopio está resolviendo cada tres hileras o planos cristalográficos y esto nosotros lo vemos reflejado en el difractograma como puntos tres veces más cercanos al punto central. Hay que tomar en cuenta que la imagen de HRTEM resulta de un procesamiento digital de la imagen real y que la FFT es obtenida de aquella imagen digital de manera también digital, pues no es un patrón de difracción real o que se obtenga directamente de la NP, por lo que ese difractograma no tiene por qué obedecer las reglas cristalográficas de los patrones de difracción. En la Figura 6.10 con la ayuda de un cuboctaedro en el eje de zona [012] se muestra de manera esquemática lo anterior. Al borrar dos hileras de columnas atómicas en las direcciones  $\underline{442}$  y  $\underline{242}$  en dicha figura, se intenta representar cuando la imagen del microscopio es reconstruida cada tres planos cristalográficos en esas respectivas direcciones. Dicho de otro modo, los puntos del difractograma señalados como  $\{\underline{442}\}$  y  $\{\underline{242}\}$  corresponden a los puntos  $-\frac{4}{3}\frac{4}{3}-\frac{2}{3}$  y  $\frac{2}{3}\frac{4}{3}-\frac{2}{3}$  respectivamente. Cabe señalar que para cada NP fue posible obtener decenas de micrografías con diversos desenfoques, y a pesar de ello para esta NP en particular, el difractograma permaneció inalterado y solo cambiaban las intensidades de los puntos de los difractogramas de cada una de esas micrografías.

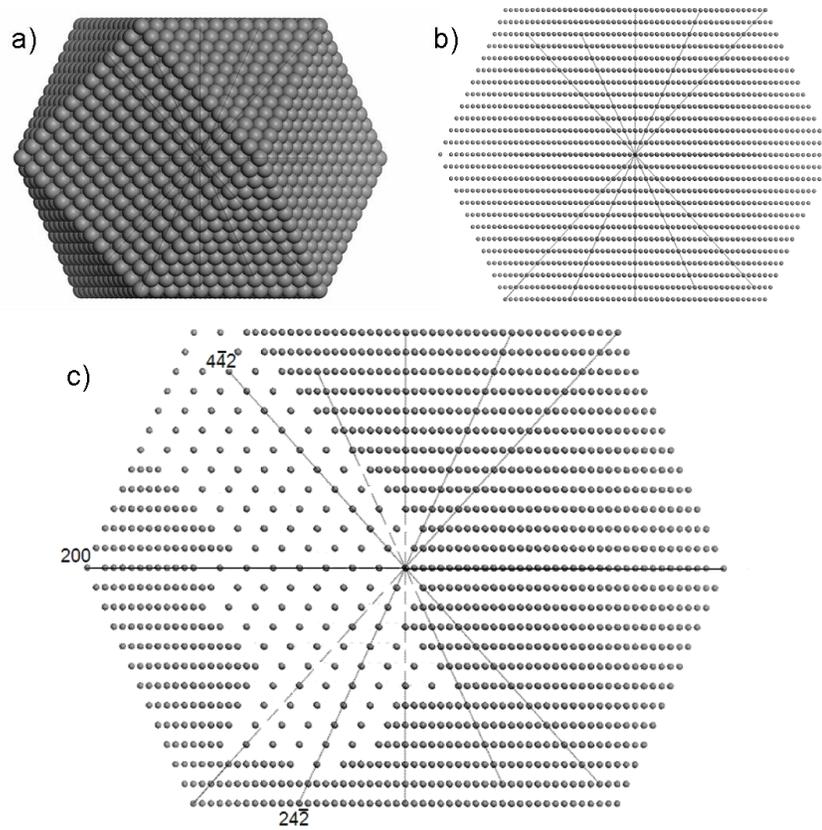


Figura 6.10 a) Cuboctaedro en configuración FCC en el eje de zona [012] , b) su red puntual y c) su red puntual en donde se eliminan dos hileras de puntos de los planos  $\overline{442}$  y  $24\overline{2}$  intercalados.

#### 6.2.4 Eje de zona [013]

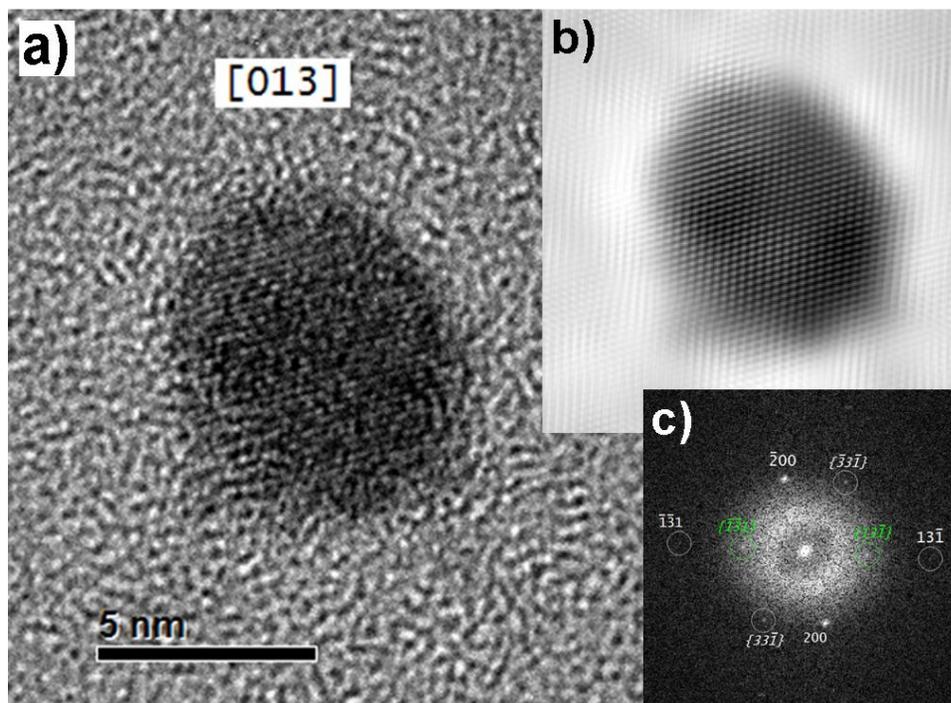
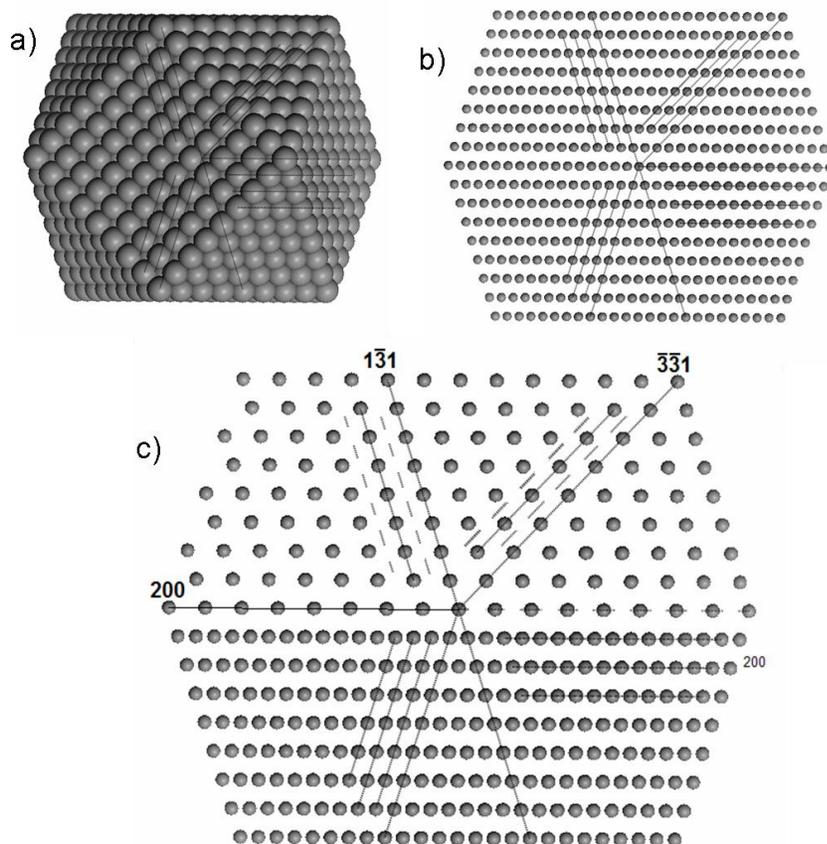


Figura 6.11 a) Micrografía de HRTEM, b) Filtrado de la imagen de HRTEM por medio de su FFT y c) Transformada de Fourier (FFT) de la imagen de HRTEM.

Algo similar al caso anterior sucede aquí con los puntos  $\{33\bar{1}\}$  y  $\{13\bar{1}\}$  del difractograma de la Figura 6.11, que correspondería a que en la imagen de HRTEM se obtuviesen para cada par de planos cristalinicos referentes a cada uno de esos índices uno solo de ellos, que equivaldría a que esos puntos correspondieran a los índices  $\frac{3}{2}\frac{3}{2}-\frac{1}{2}$  y  $\frac{1}{2}\frac{3}{2}-\frac{1}{2}$  respectivamente. Esto se bosqueja nuevamente en la Figura 6.12 con la ayuda de un cuboetaedro en ese eje de zona. Cabe señalar que en el difractograma de la Figura 6.11 aparece al doble de distancia, con menor intensidad el índice entero  $13\bar{1}$ , lo que proporciona un argumento adicional a nuestra hipótesis. Sin embargo es difícil notar su efecto en la imagen filtrada, pero si observamos con cuidado la parte superior de ésta se alcanza a notar ligeramente su contribución.



**Figura 6.12** a) Cuboetaedro en configuración FCC en el eje de zona  $[013]$ , b) su red puntual y c) su red puntual en donde se eliminan los planos  $13\bar{1}$  y  $33\bar{1}$  intercalados.

Gracias a que en el caso de esta NP se lograron obtener varias micrografías donde se agregaban puntos a los difractogramas para diversos desenfoques, podemos corroborar de manera más contundente nuestra conjetura. Así en la Figura 6.13 de la micrografía de HRTEM que aparece un poco desenfocada, se obtiene un difractograma que completa los puntos del patrón de difracción correspondiente al eje de zona  $[013]$ , donde no sólo aparecen los puntos de índice entero, sino que además surge un nuevo par de puntos correspondientes a otro plano cristalinico que no se registraban en la micrografía anterior y que embonan perfectamente con el patrón de difracción esperado para ese eje de zona. Sólo los puntos  $\{53\bar{1}\}$  y  $\{33\bar{1}\}$  con sus opuestos no representan un índice entero, ya que corresponden a sus mitades. Aquí alguien podría preguntar por qué ahora el microscopio sí puede resolver los índices enteros, que anteriormente no podía resolver. Y la respuesta se encuentra en las intensidades de los puntos de los difractogramas, las cuales son muy tenues conforme nos alejamos del punto central. No quiere decir que no podía resolverlas en sí, sino que en los procesamientos digitales de las imágenes (de HRTEM y difractograma) no lograba registrarlas. Aunado a esto recuérdese que ante el haz de electrones del microscopio las NP se balancean alrededor del eje zona, tal y como se discutió en el primer Capítulo, lo que origina una variación en las intensidades de los puntos del patrón e inclusive su aparición y desaparición.

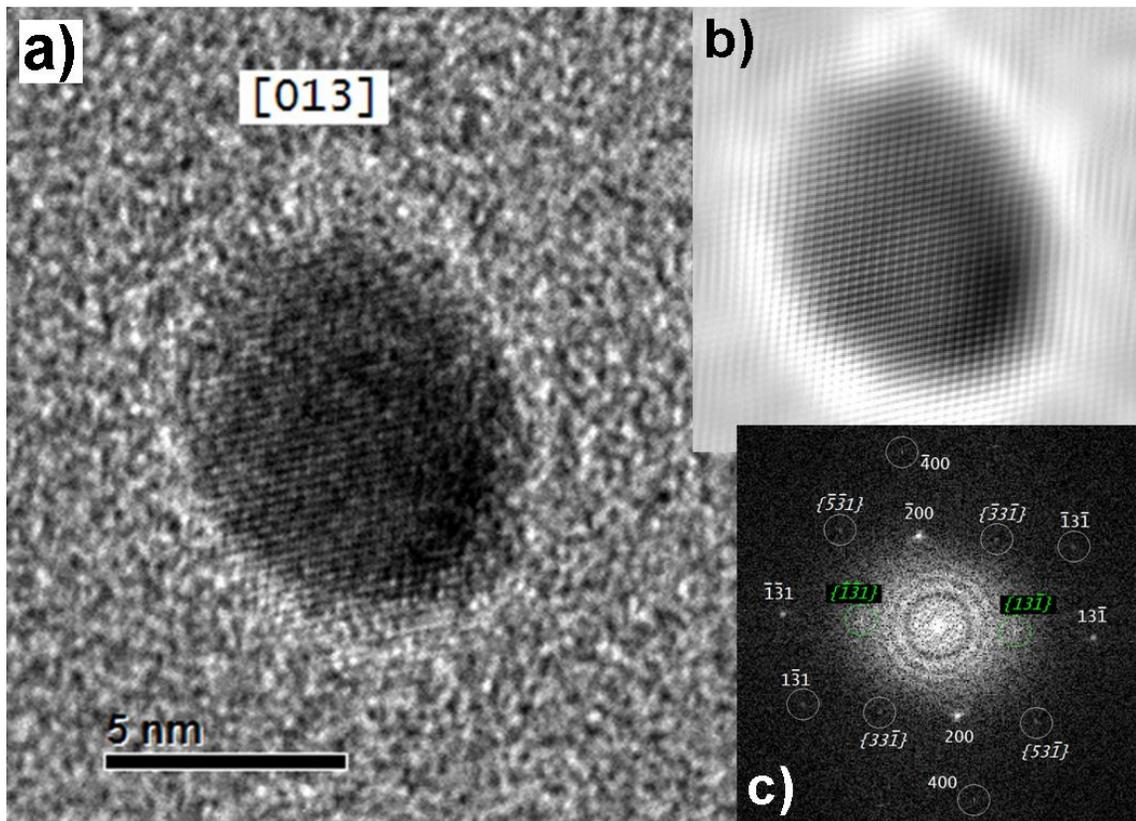


Figura 6.13 a) Micrografía de HRTEM, b) Filtrado de la imagen de HRTEM por medio de su FFT y c) Transformada de Fourier (FFT) de la imagen de HRTEM.

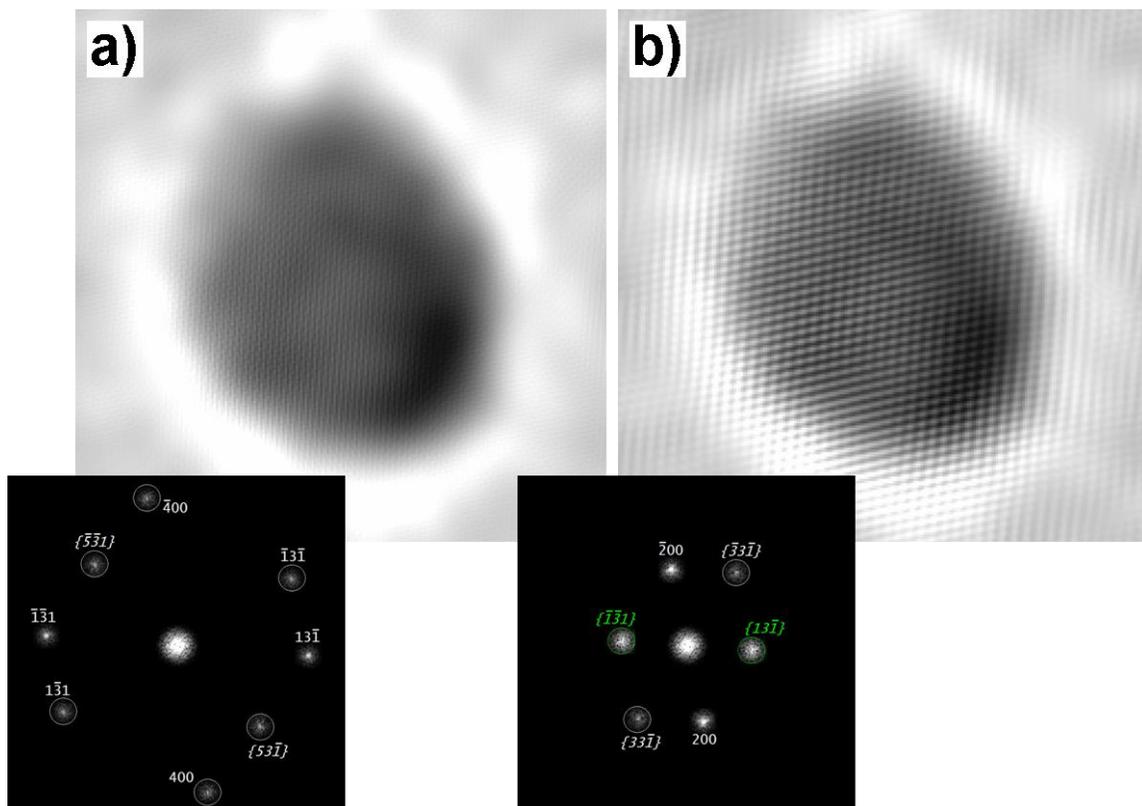
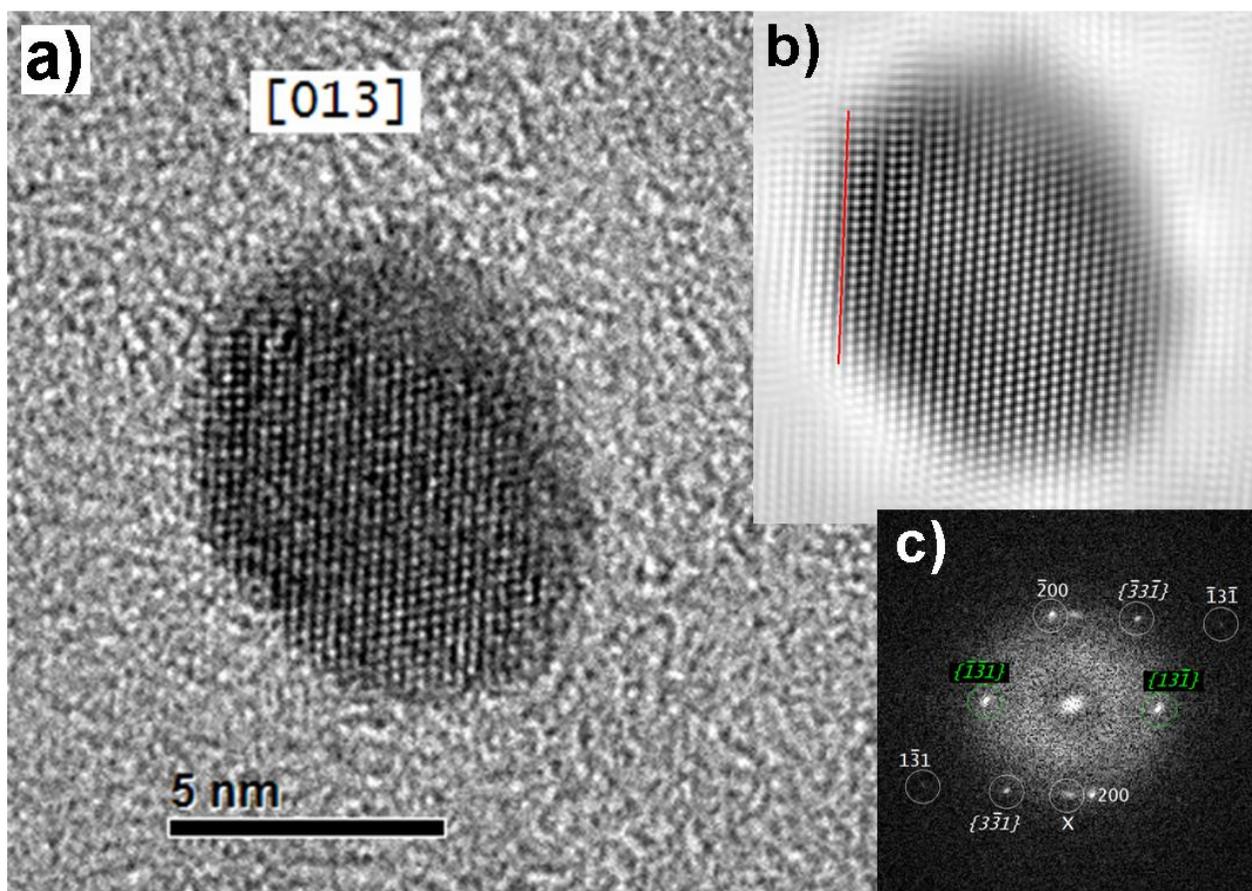


Figura 6.14 Reconstrucción de imágenes filtradas a partir del difractograma de la Figura 7.13. a) Imagen reconstruida con los puntos externos de dicho patrón e b) Imagen reconstruida con los puntos internos del difractograma.

Sólo para ilustrar este razonamiento en la Figura 6.14 obtenemos dos imágenes reconstruidas a partir del difractograma de la Figura 6.13. Ahí en a) obtenemos la imagen que surge de tomar los puntos exteriores del difractograma, mientras que en el inciso b) la obtenemos a partir de los puntos interiores. En el primer caso correspondería a una imagen con mayor resolución en donde apenas es posible distinguir planos cristalinos muy cercanos o con un entramado muy cerrado, donde prácticamente se están registrando cada plano cristalino de manera singular. Por otro lado para la segunda imagen que corresponde a una de baja resolución en donde no se pueden resolver los planos cristalinos de manera individual, sino que en la imagen cada plano cristalino corresponde a un par de planos de la primera imagen.

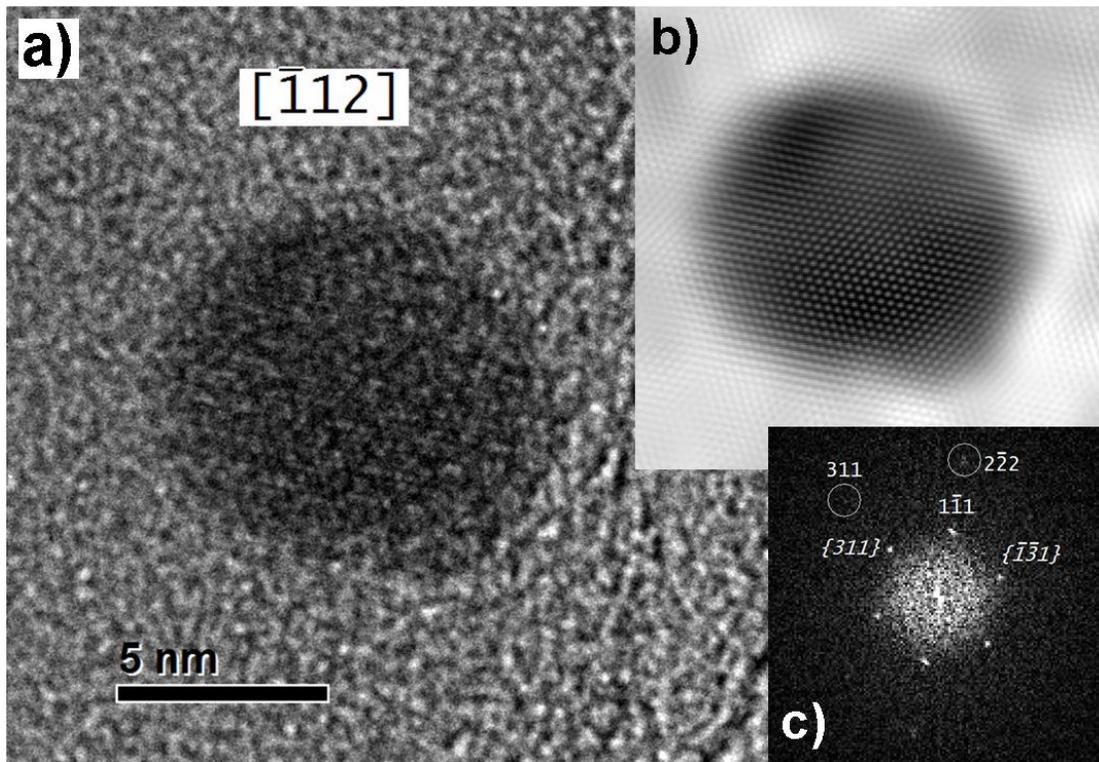
Para completar la información que podemos obtener para esta NP, en la Figura 6.15 se muestra otra micrografía de la misma NP en cuyo difractograma aparece un nuevo punto que no corresponde con el patrón de difracción de ese eje de zona que etiquetamos como “x” y que nos permite identificar una macla que señalamos en la imagen filtrada de b) con una línea roja. Podemos notar que el arreglo cristalográfico que aparece después de esta macla, genera planos cristalinos horizontales que dan origen al punto “x”. Este es otro ejemplo de la misma NP, que muestra cómo las micrografías de HRTEM nos arrojan una información parcial del material y que en muchos de los casos nunca es posible determinarla por completo, aún realizando un estudio de varias micrografías pero por fortuna esta NP nos permitió avanzar en ello.



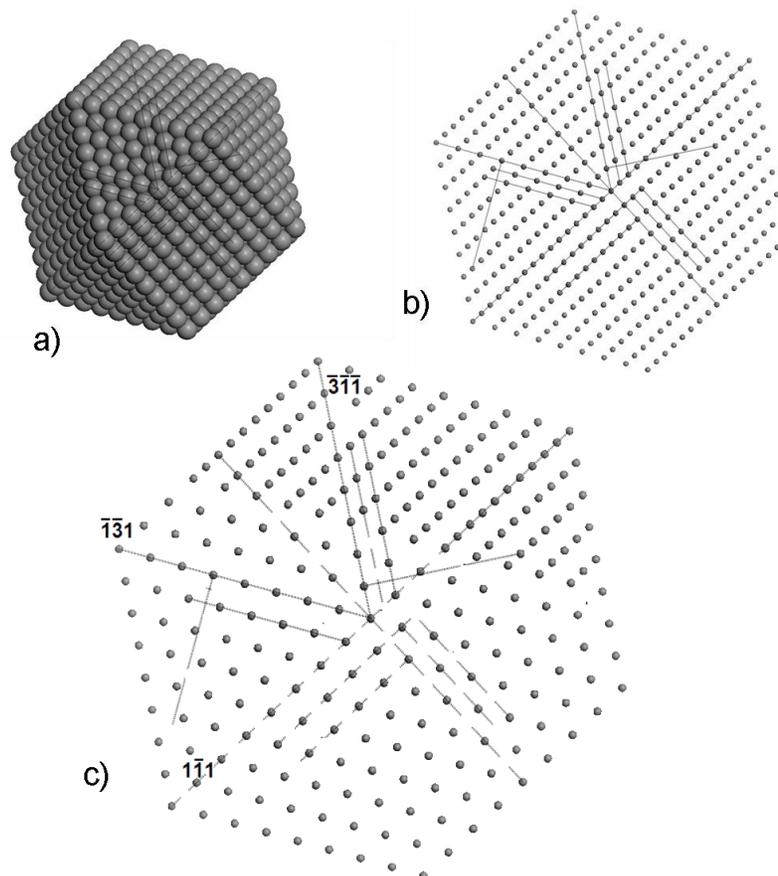
**Figura 6.15** a) Micrografía de HRTEM, b) Filtrado de la imagen de HRTEM por medio de su FFT y c) Transformada de Fourier (FFT) de la imagen de HRTEM.

### 6.2.5 Eje de zona $[112]$

En la Figura 6.16 de nuevo en el difractograma aparecen los puntos  $\{311\}$  y  $\{131\}$  que corresponden a sus semidistancias  $\frac{3}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  y  $-\frac{1}{2} - \frac{3}{2} \frac{1}{2}$  al igual que en los casos anteriores podemos bosquejar lo que sucede geoméricamente con la ayuda de la Figura 6.17.

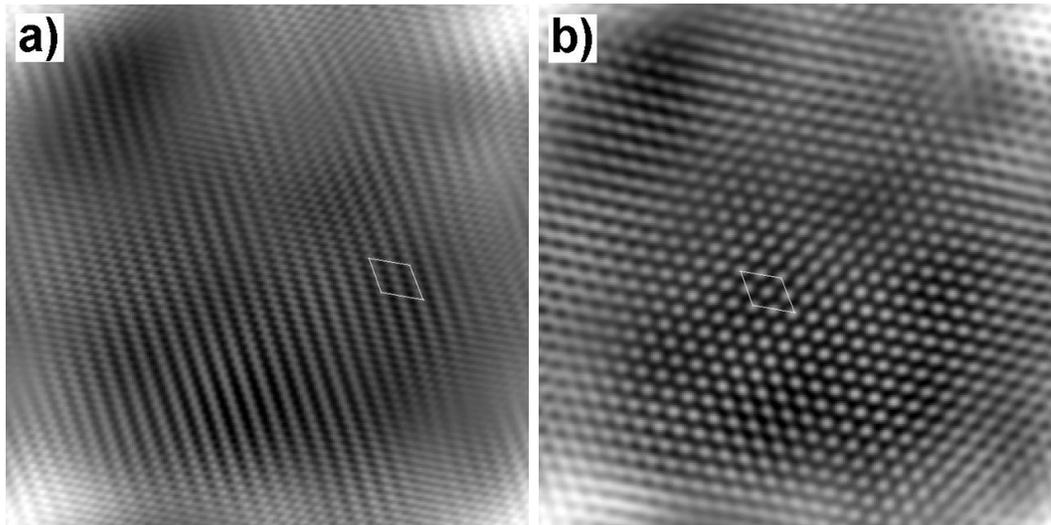


**Figura 6.16** a) Micrografía de HRTEM, b) Filtrado de la imagen de HRTEM por medio de su FFT y c) Transformada de Fourier (FFT) de la imagen de HRTEM.

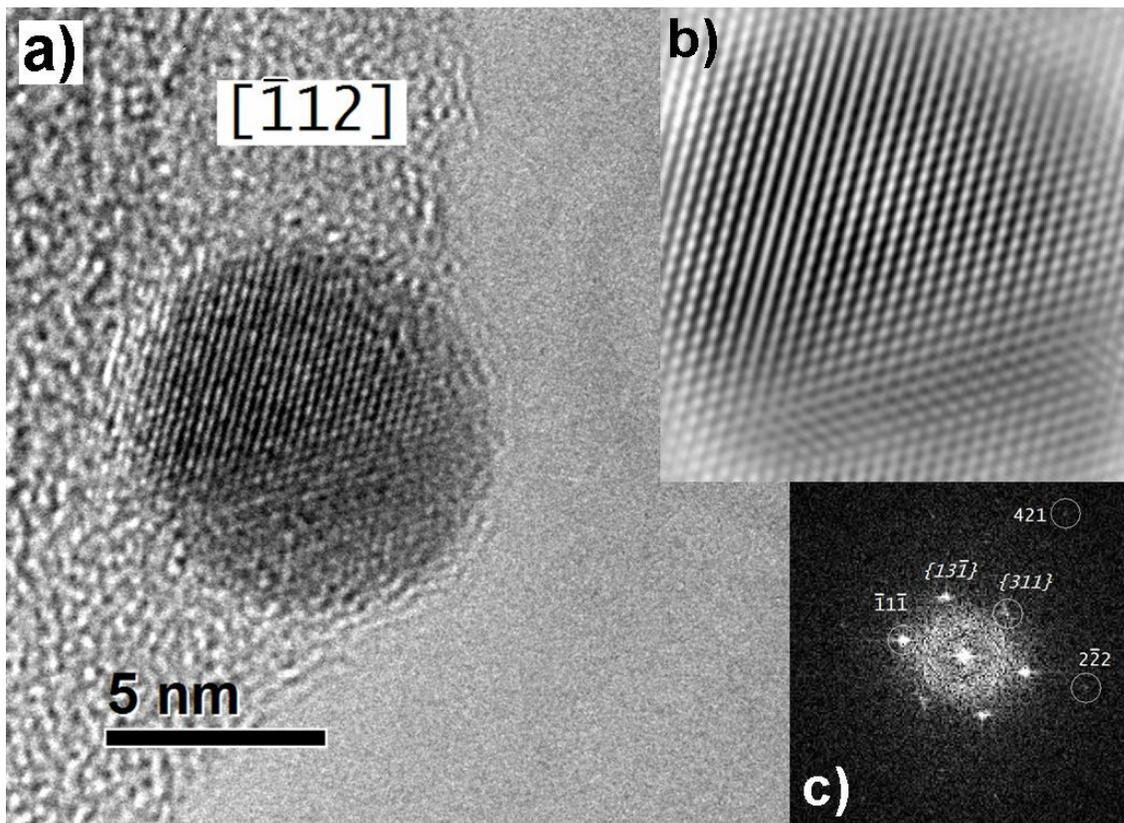


**Figura 6.17** a) Cuboctaedro en configuración FCC en el eje de zona  $[112]$ , b) su red puntual y c) su red puntual en donde se eliminan una hilera de puntos de los planos  $1\bar{3}1$  y  $311$  intercalados.

Si tomamos los dos índices enteros 311 y 222 añadiendo el punto semientero  $\{1\bar{3}1\}$  del difractograma de la Figura 6.16 podemos obtener una imagen correspondiente a la resolución alta, que podemos comparar con la imagen que obtenemos al tomar los puntos  $\{311\}$ ,  $1\bar{1}\bar{1}$  y  $\{1\bar{3}1\}$  del difractograma que correspondería a la imagen de resolución baja. Esta comparación se ilustra en la Figura 6.18 cuyas imágenes superpuestas no reproducen a la imagen filtrada de la Figura 6.16 b), ya que aquellas imágenes provienen de puntos del difractograma original que tienen diferentes intensidades.

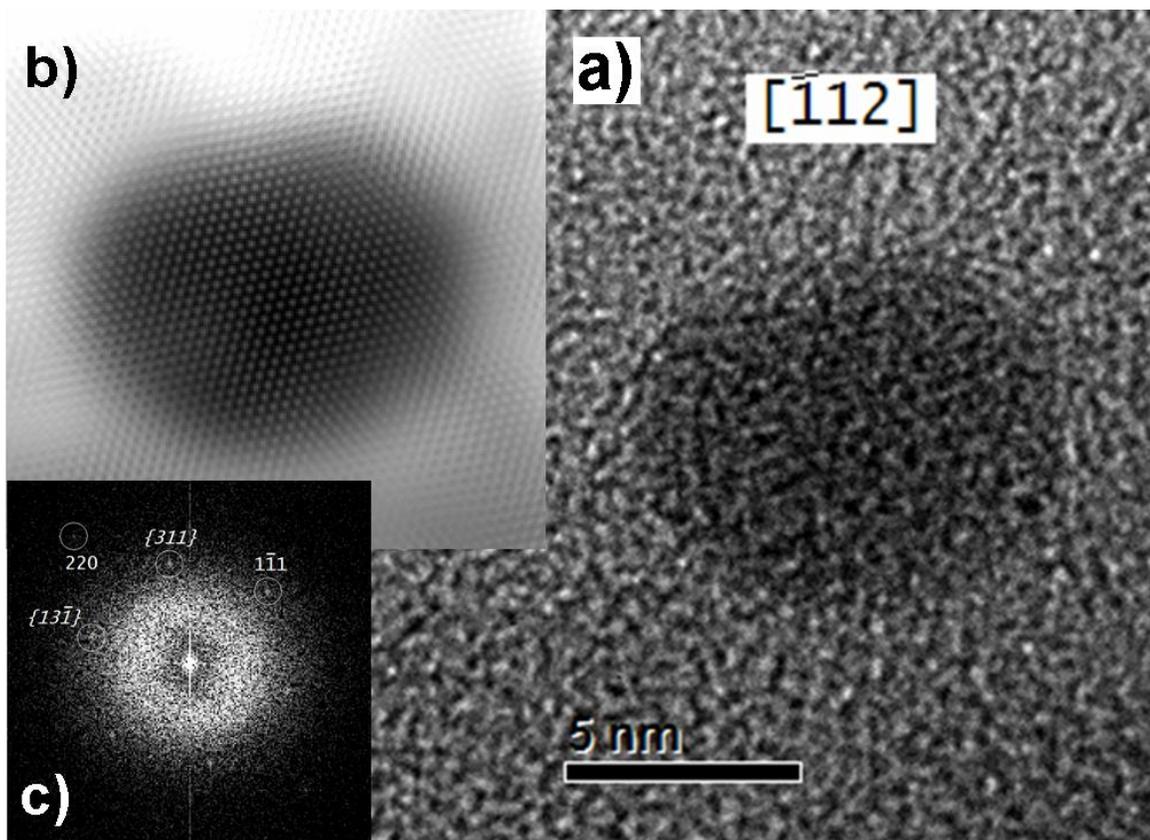


**Figura 6.18** Reconstrucción de imágenes filtradas a partir del difractograma de la Figura 6.16. a) Imagen reconstruida con los puntos externos de dicho patrón e b) Imagen reconstruida con los puntos internos del difractograma original.

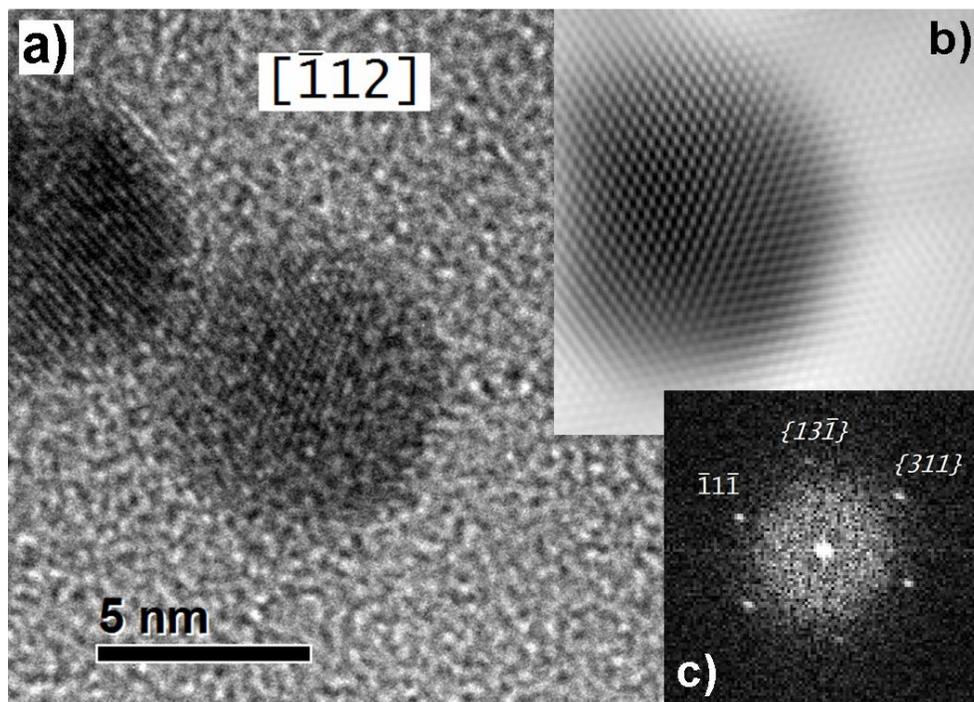


**Figura 6.19** a) Micrografía de HRTEM, b) Filtrado de la imagen de HRTEM por medio de su FFT y c) Transformada de Fourier (FFT) de la imagen de HRTEM.

Desde la Figura 6.19 hasta la Figura 6.21 se ilustran otras NPs que se encuentran en este eje de zona pero cuyos difractogramas muestran variaciones tanto en aparición como en intensidad de puntos.



**Figura 6.20** a) Micrografía de HRTEM, b) Filtrado de la imagen de HRTEM por medio de su FFT y c) Transformada de Fourier (FFT) de la imagen de HRTEM.



**Figura 6.21** a) Micrografía de HRTEM, b) Filtrado de la imagen de HRTEM por medio de su FFT y c) Transformada de Fourier (FFT) de la imagen de HRTEM.

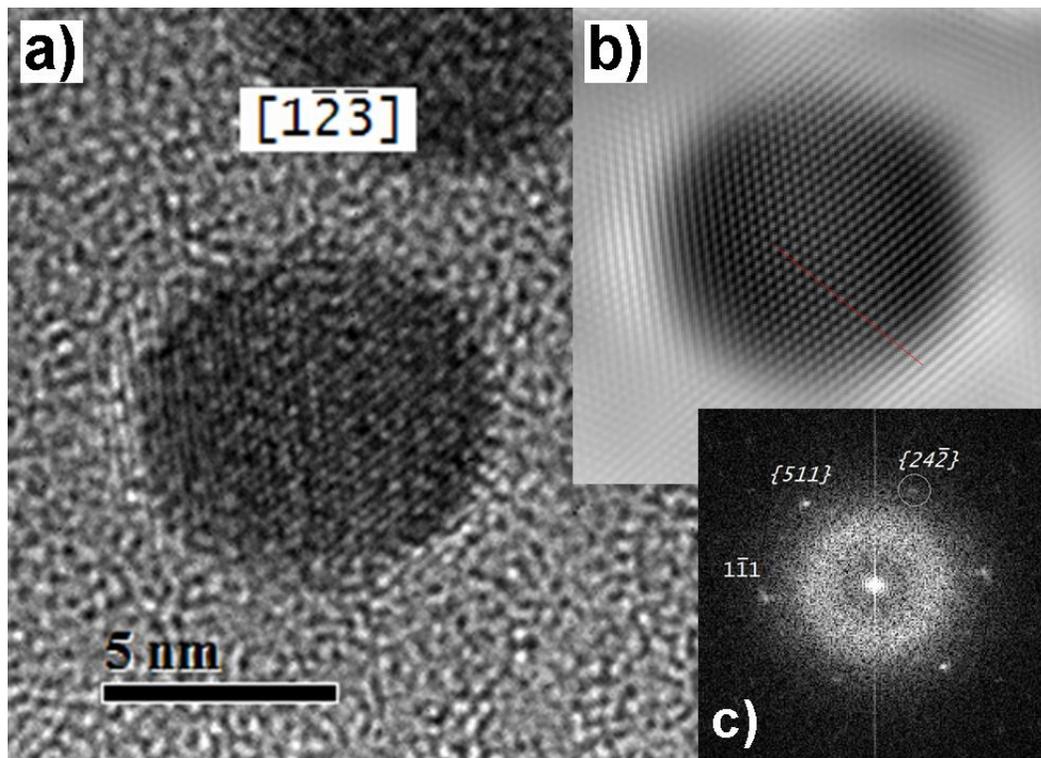
6.2.6 Eje de zona  $[1\bar{2}3]$ 

Figura 6.22 a) Micrografía de HRTEM, b) Filtrado de la imagen de HRTEM por medio de su FFT y c) Transformada de Fourier (FFT) de la imagen de HRTEM.

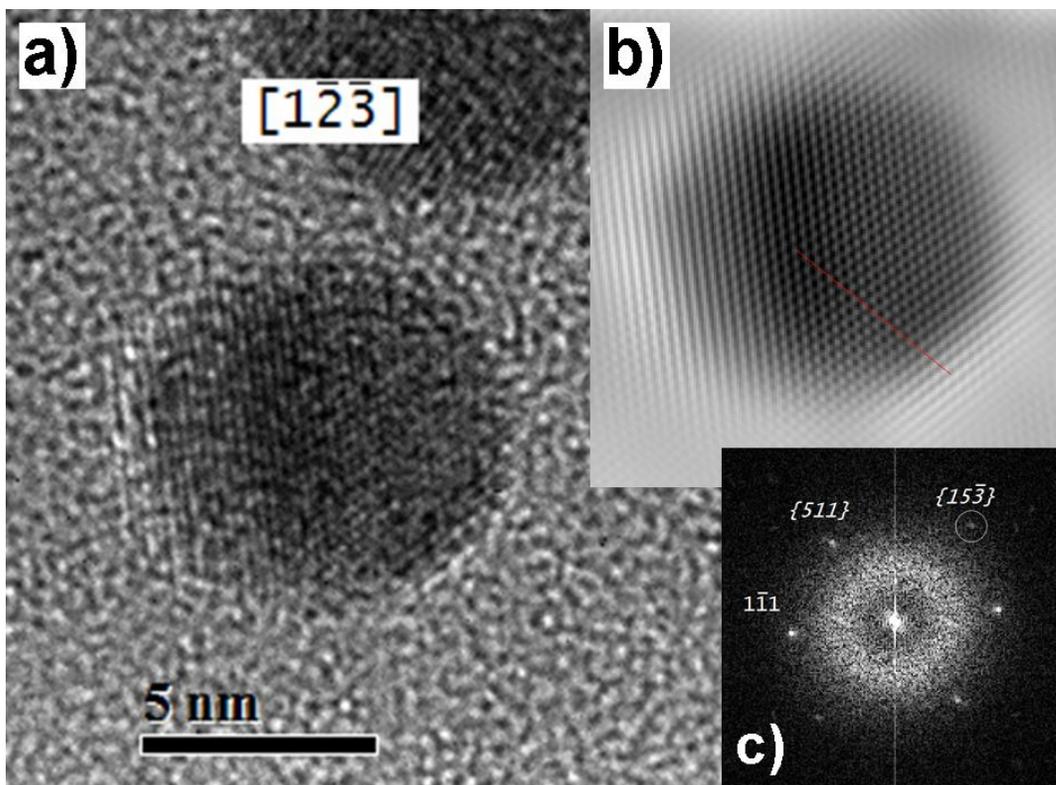
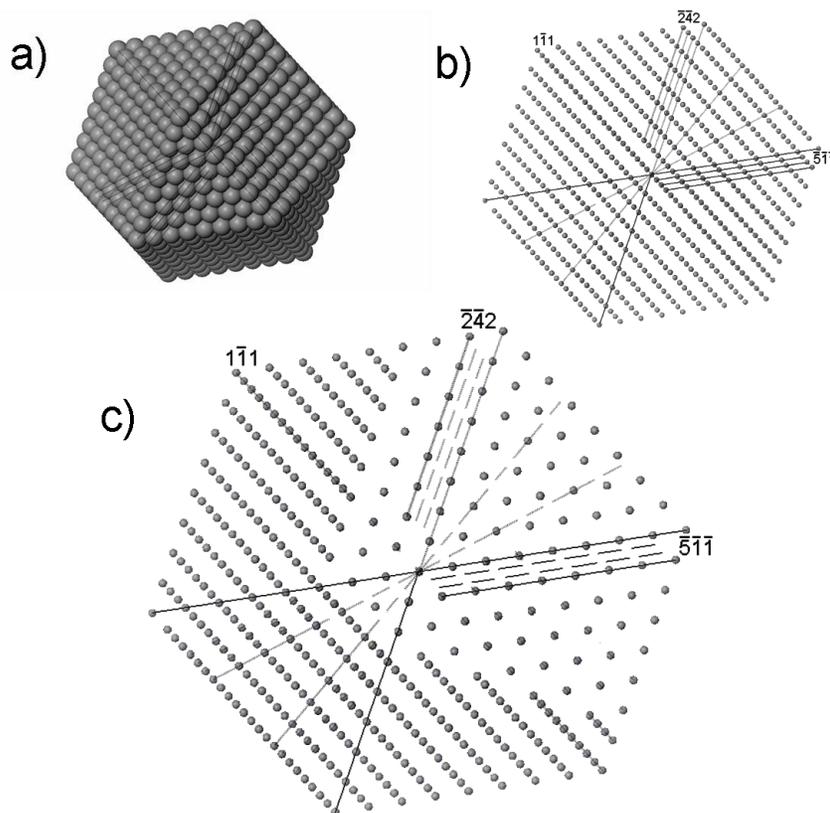


Figura 6.23 a) Micrografía de HRTEM, b) Filtrado de la imagen de HRTEM por medio de su FFT y c) Transformada de Fourier (FFT) de la imagen de HRTEM.

En las Figuras 6.22 y 6.23 se muestran dos micrografías diferentes para la misma NP cuyas diferencias son más notorias en sus difractogramas en donde uno de sus puntos se transforma en otro que corresponde al mismo patrón para ese eje de zona, quizá debido a un pequeño balanceo de la NP con respecto al haz electrónico. De nuevo, podemos identificar los índices que aparecen en el difractograma de la Figura 6.22 usando un razonamiento similar al que se ha venido haciendo para los ejes de zona anteriores, el cual se ilustra en la Figura 6.24 y que nos muestra que los puntos  $\{511\}$  y  $\{242\}$  corresponden en realidad a los índices  $\frac{5}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}$  y  $\frac{2}{3}\frac{4}{3}-\frac{2}{3}$ . Para el punto  $\{153\}$  que aparece en el difractograma de la Figura 6.23 le corresponde el índice  $\frac{1}{3}\frac{5}{3}-\frac{3}{3}$ , cuyo plano cristalino se señala en su respectiva imagen filtrada por medio de una línea roja, hay que recordar que los planos cristalinos del espacio real son perpendiculares a las direcciones del espacio recíproco. Esa línea roja se traslada a la imagen filtrada de la Figura 6.22, para investigar la relación que guarda con el entramado cristalino de esa figura, sin encontrarse alguna relación.



**Figura 6.24** a) Cuboctaedro con configuración cristalográfica FCC en el eje de zona  $[123]$ , b) red puntual con los perfiles de los planos cristalinos que nos interesan y c) eliminación de dos planos cristalinos intercalados entre cada plano  $242$  y por coincidencia entre cada plano  $511$ .

Quizá a estas alturas de la discusión de estos ejes de zona, alguien pudiese pensar que esos índices fraccionarios que aparecen en los patrones de difracción, pudiesen deberse a algún tipo de compuesto químico que forma el oro o que se debe a una particularidad cristalina del oro y no a una estructura FCC con esos ejes de zona. Para descartar esa posible desavenencia, en la Figura 6.25 mostramos una NP de plata también embebida en sílice, cuyo difractograma presenta de manera más completa los puntos que hemos discutido que pueden existir en el patrón del eje de zona  $[123]$ . La estructura cristalina de la plata es FCC con un parámetro de red idéntico al que presenta el oro, así que no es de extrañar que encontremos la misma estructura cristalina a la del oro, lo que sí sorprendería es encontrar que algún compuesto químico de la plata coincida con los patrones hasta aquí obtenidos. La plata forma un número mucho mayor de compuestos con silicio y oxígeno que el oro, pero sólo coincide en su cristalografía con el oro cuando son puros, aunque uno de sus óxidos tiene una gran semejanza cristalográfica con el óxido de oro que se mostró al inicio de este Capítulo. Sin embargo, posee unos parámetros de red muy grandes y un tipo de red cristalina que no coincide con los patrones obtenidos hasta aquí en los difractogramas.

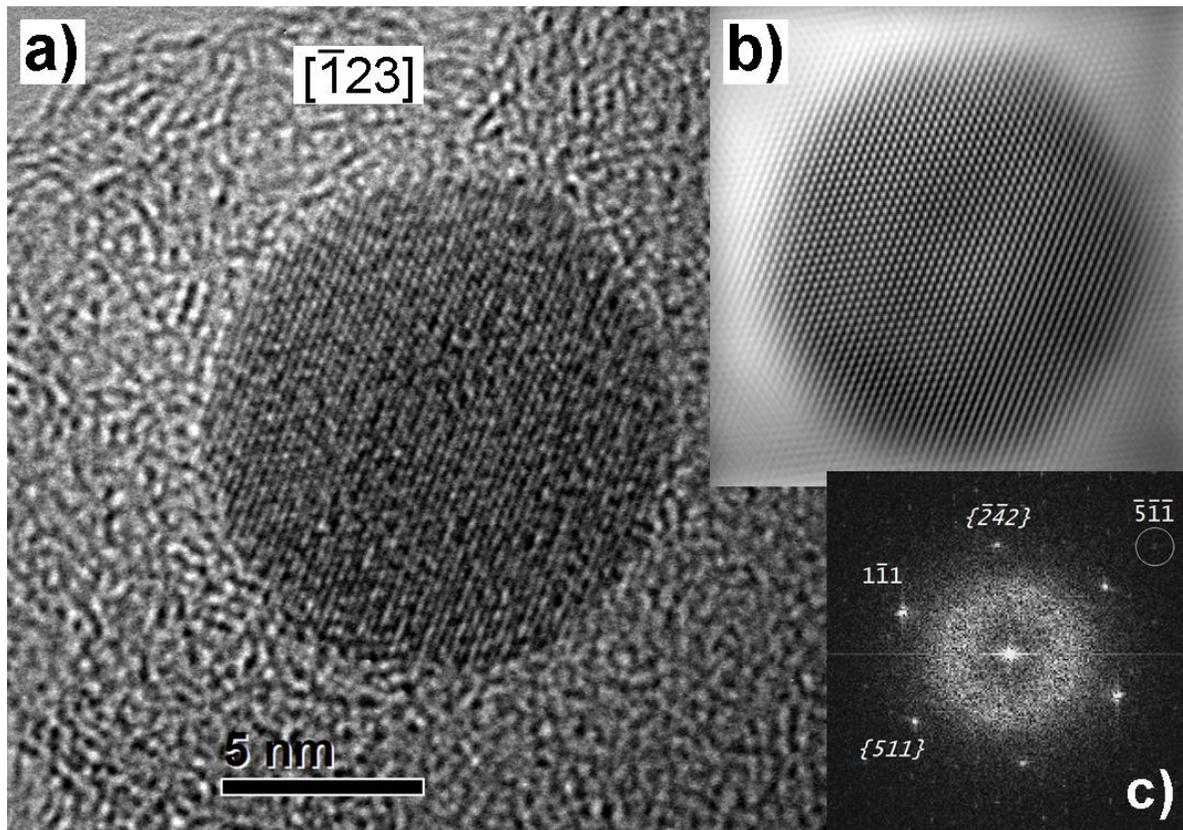


Figura 6.25 a) Micrografía de HRTEM de una NP de plata, b) Filtrado de la imagen de HRTEM por medio de su FFT y c) Transformada de Fourier (FFT) de la imagen de HRTEM.

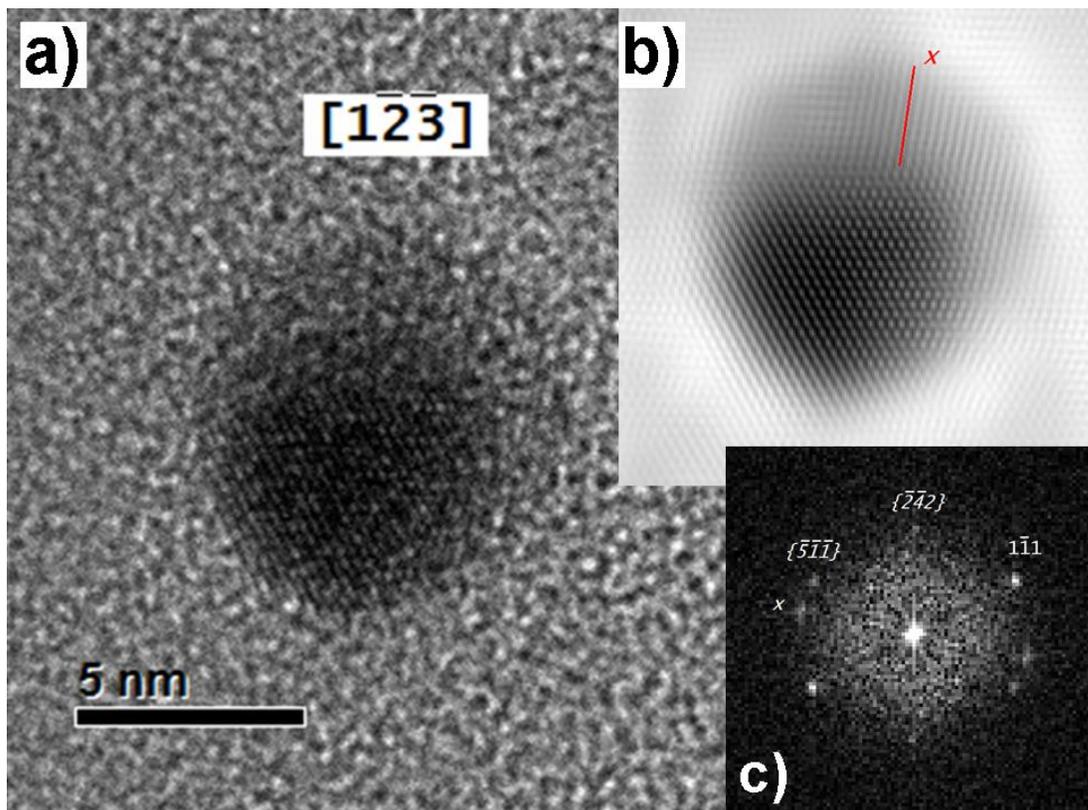
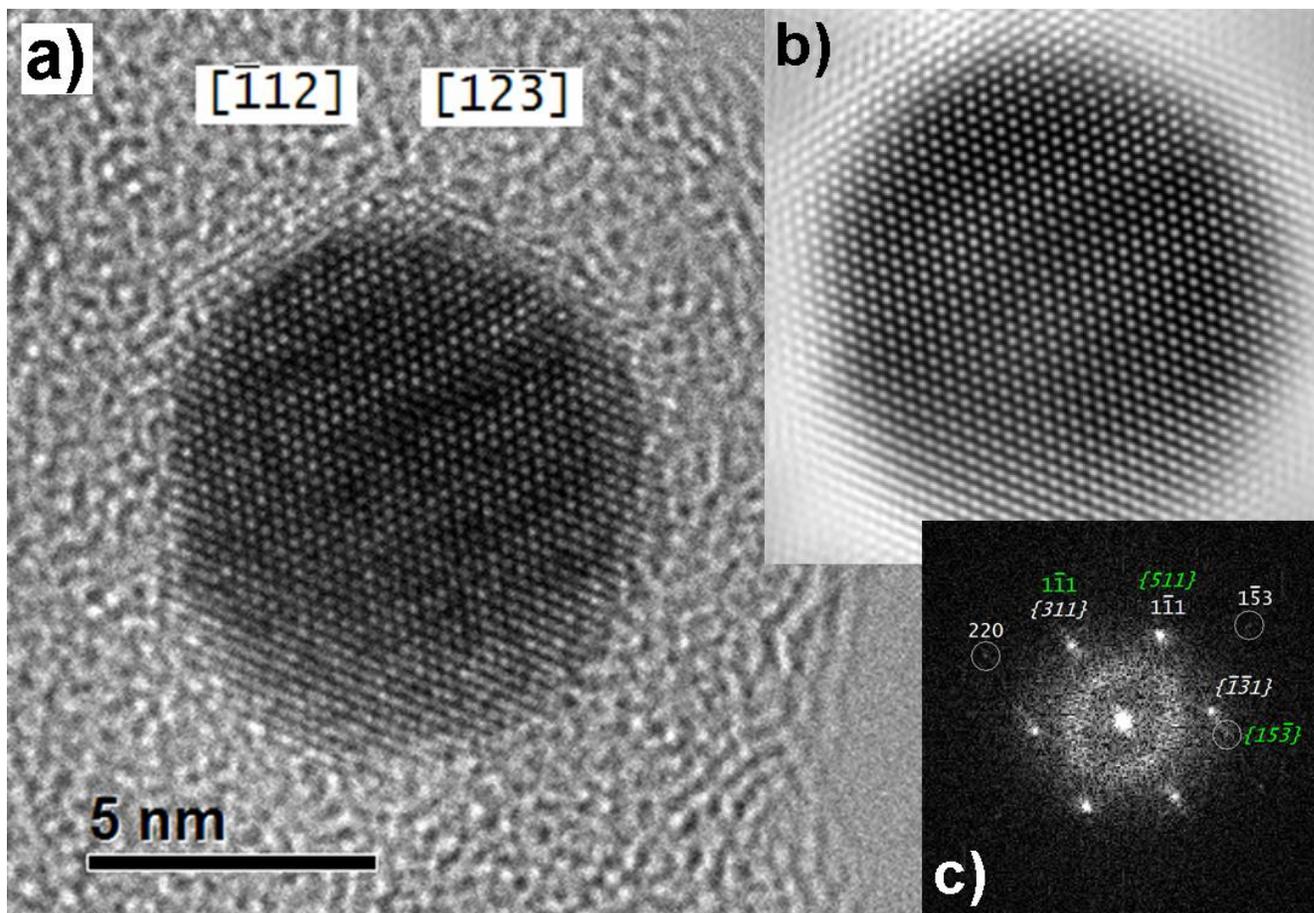


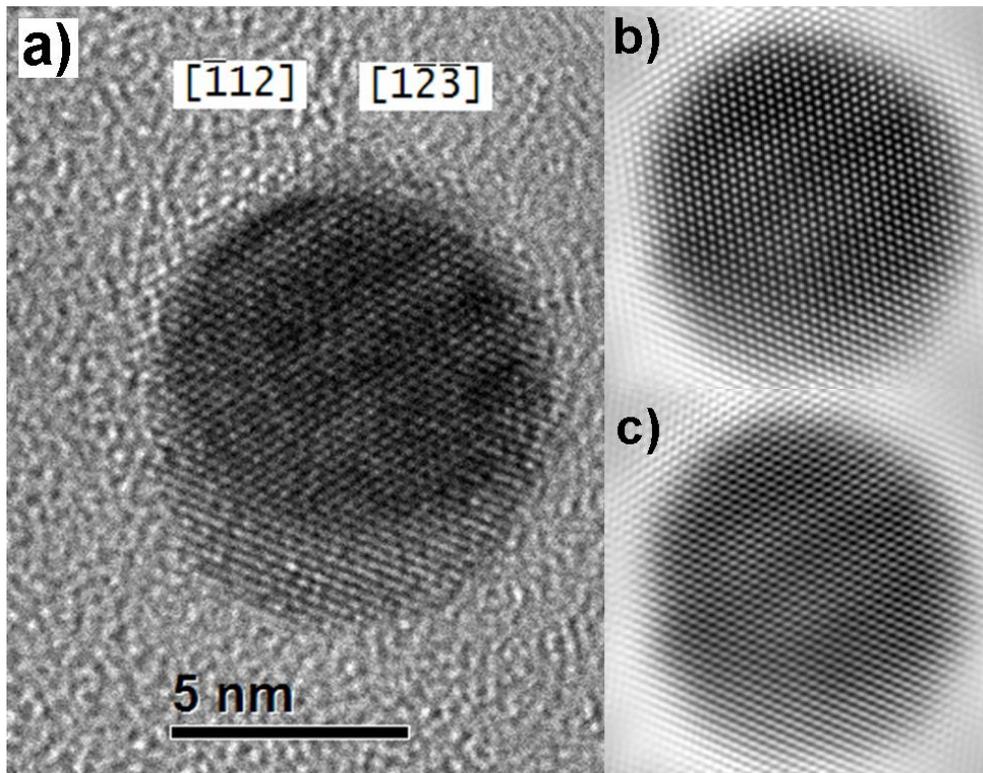
Figura 6.26 a) Micrografía de HRTEM, b) Filtrado de la imagen de HRTEM por medio de su FFT y c) Transformada de Fourier (FFT) de la imagen de HRTEM.

En el difractograma de la Figura 6.26 aparece un punto que no corresponde al patrón para ese eje de zona y que etiquetamos con “x”, que fácilmente podemos identificar en su imagen filtrada y que señalamos con una línea roja. Aunado a esto podemos notar los diferentes contrastes de intensidades de las imágenes filtradas y de HRTEM, que nos sugiere que tenemos dos NPs superpuestas, por lo que la dirección “x” corresponde a la otra NP. Aunque en HRTEM muchas de las veces es difícil determinar cuál de las NPs superpuestas está frente al haz electrónico y cuál está atrás del mismo, gracias a la matriz que dispersa o absorbe electrones es posible determinar que la NP con menor contraste en la micrografía se encuentra más al fondo. Aquí sólo nos resta preguntarnos por qué no aparece un *moiré* en esta micrografía. Creemos que se debe a que las NPs se encuentran muy alejadas entre sí en profundidad y la dispersión electrónica que produce la primera NP podría evitar interactuar con la que se encuentra a mayor profundidad. Si esta conjetura es correcta cuando tengamos NPs muy cercanas en profundidad, entonces se podría obtener *moirés* cuando se encuentren superpuestas ante el haz del microscopio.

Otro ejemplo de NPs superpuestas es llevado al extremo en la micrografía de la Figura 6.27 donde se ilustra una imagen engañosa, puesto que si no se hubiesen estudiado todas las micrografías obtenidas para esta NP, no habría forma de habernos percatado de que se trataba de dos NPs superpuestas con dos diferentes ejes de zona, aunque existe una pequeña diferencia de contraste en la parte inferior de la micrografía de HRTEM que nos lo sugiere. En el difractograma de la Figura 6.27 están etiquetados con letras blancas los puntos del patrón de difracción del eje de zona  $[1\bar{1}2]$  y con números verdes los puntos referentes a un patrón con eje de zona  $[1\bar{2}3]$ , por las razones del caso anterior domina la estructura cristalina de la NP con eje de zona  $[1\bar{1}2]$  que se encuentra más cercana a la superficie frontal al haz. Para ilustrar esto, en la Figura 6.28 mostramos otra micrografía de las mismas NPs que ilustra un contraste más diferenciado que permiten identificar el borde de la NP que se encuentra a menor profundidad. En los incisos b) y c) de esa figura se indican las imágenes filtradas correspondientes a sus respectivos ejes de zona.

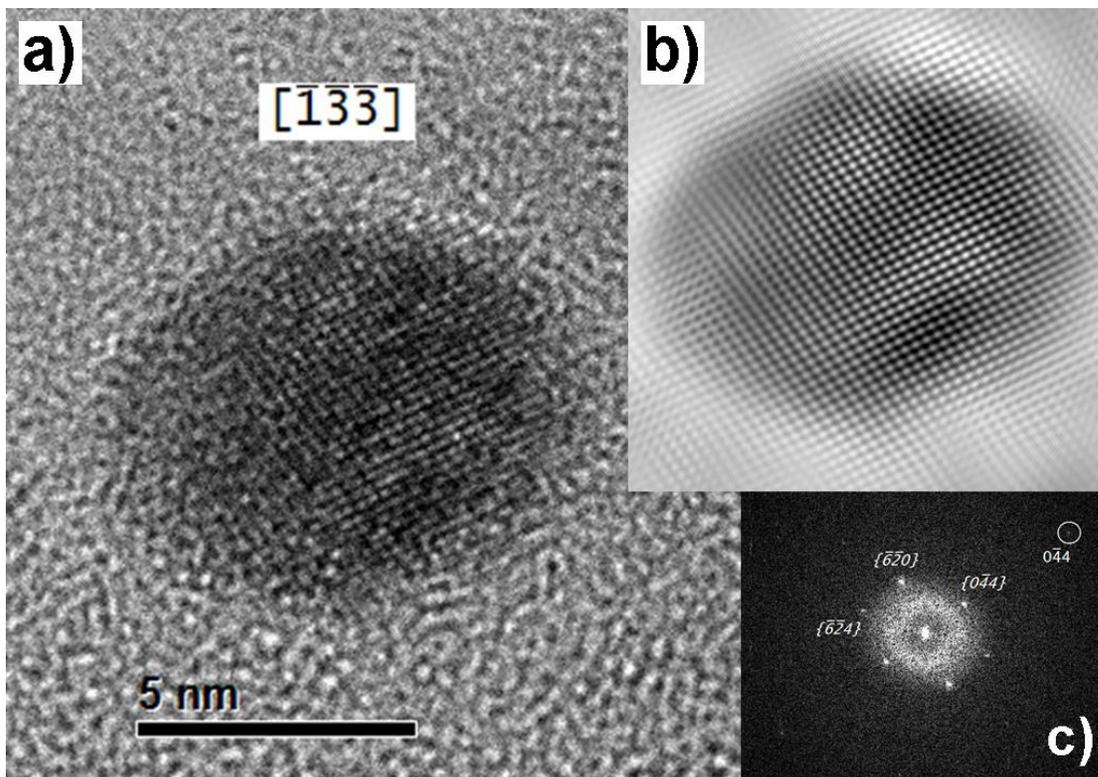


**Figura 6.27** a) Micrografía de HRTEM, b) Filtrado de la imagen de HRTEM por medio de su FFT y c) Transformada de Fourier (FFT) de la imagen de HRTEM.



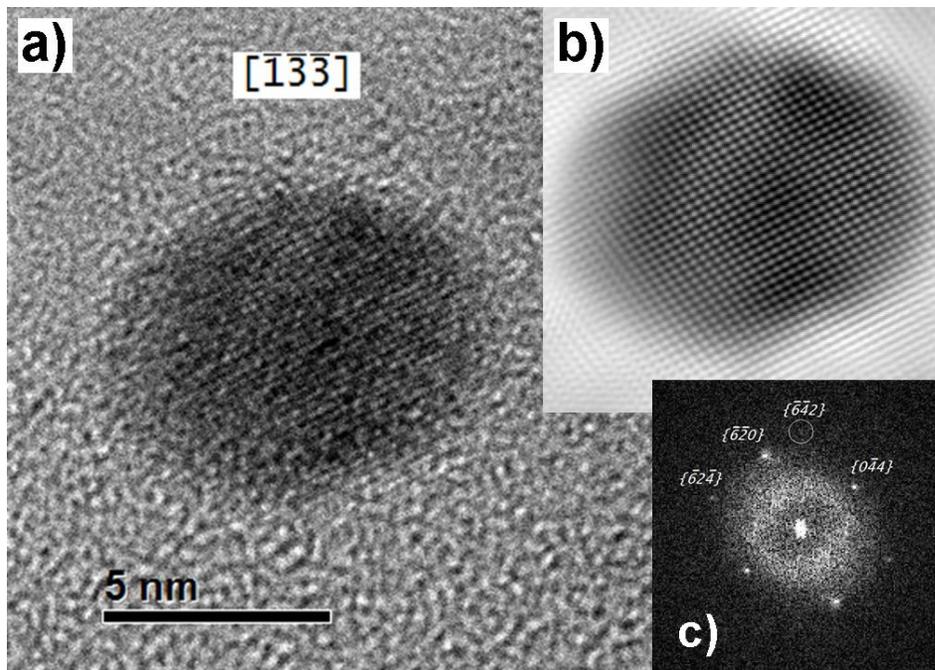
**Figura 6.28** a) Micrografía de HRTEM de las NPs superpuestas mostradas en la Figura 6.27. b) Imagen filtrada desde el patrón referente al eje de zona  $[112]$  y c) Imagen filtrada del patrón correspondiente al eje de zona  $[123]$ .

### 6.2.7 Eje de zona $[133]$



**Figura 6.29** a) Micrografía de HRTEM, b) Filtrado de la imagen de HRTEM por medio de su FFT y c) Transformada de Fourier (FFT) de la imagen de HRTEM.

Para ilustrar este eje de zona utilizamos la Figura 6.29, donde los puntos que aparecen en el difractograma etiquetados como  $\{6\bar{2}4\}$ ,  $\{6\bar{2}0\}$  y  $\{0\bar{4}4\}$  corresponden a los índices  $-\frac{6}{3}-\frac{2}{3}\frac{4}{3}$ ,  $-\frac{6}{3}-\frac{2}{3}0$  y  $0-\frac{4}{3}\frac{4}{3}$ , así que el índice  $0\bar{4}4$  que ahí aparece está tres veces más alejado del centro del difractograma. En el difractograma de la Figura 6.30 aparece otro punto para otra micrografía de la misma NP que reafirma ese eje de zona.



**Figura 6.30** a) Micrografía de HRTEM, b) Filtrado de la imagen de HRTEM por medio de su FFT y c) Transformada de Fourier (FFT) de la imagen de HRTEM.

De acuerdo a lo que se ha mostrado hasta aquí, de los análisis realizados anteriormente para desentrañar a un eje de zona, basta con identificar que los ángulos que forman las direcciones de parejas de puntos en un difractograma, correspondan a las que se reportan para un eje de zona conocido y después verificar si la distancia que guardan los dichos puntos con respecto al centro del difractograma sea un múltiplo entero de las distancias reportadas en las tablas cristalográficas para el cristal.

### 6.3 Nanopartículas de oro policristalinas

En el Capítulo 1 se describió la esencia de los Nanopolicristales, así que como se hizo en la sección anterior, resta clasificar los resultados de las observaciones de HRTEM de acuerdo al eje de zona que se identifica.

#### 6.3.1 Eje de zona $[011]$

Para este eje de zona se observó que muchos de los nanopolicristales eran tricristalinos con la misma característica geométrica dada por la disposición de los planos cristalinos del tipo  $\{111\}$  de la estructura FCC que en este estudio son los únicos planos que originan la existencia de maclas o planos generadores. La Figura 6.31 nos ayuda a precisar estos argumentos, ya que en el nanopolicristal que se exhibe ahí aparecen dos maclas que conforman un vértice, dentro del mismo se tiene un monocristal (C) y adheridos externamente a los lados de ese triángulo tenemos dos monocristales (A y B). Las maclas que conforman los lados de ese vértice coinciden con los dos planos cristalinos del tipo  $\{111\}$  de la estructura FCC (véase la Figura 1.22 del primer Capítulo para este eje de zona) que se registran en el difractograma con índices compartidos B con C y A con C, por lo que para este tipo de nanotricristal siempre van a estar limitados sus tres monocristales por un vértice que tiene un ángulo de  $70.53^\circ$ . En la micrografía de la Figura 6.31 se indican con las letras A, B y C, los monocristales que forman al tricristal. Con esas mismas letras se etiquetan a los índices del difractograma de

ese policristal, pues en este aparecen superpuestos los tres patrones correspondientes a cada monocristal. Los índices  $\bar{1}\bar{1}1A$  y  $1\bar{1}1B$  más que como puntos aparecen como pequeñas líneas debido a la forma en que embonan los monocristales *A* y *B* sobre las maclas que en la imagen filtrada corresponden a los planos señalados con líneas rojas, mientras que las maclas aparecen señaladas con líneas verdes.

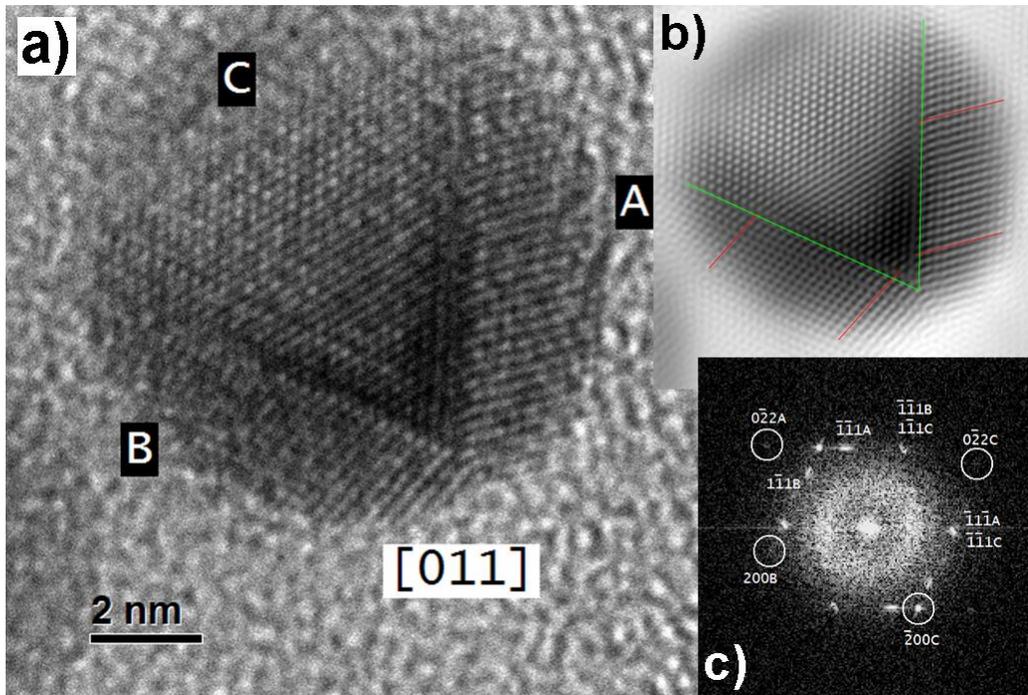


Figura 6.31 a) Micrografía de HRTEM, b) Filtrado de la imagen de HRTEM por medio de su FFT y c) Transformada de Fourier (FFT) de la imagen de HRTEM.

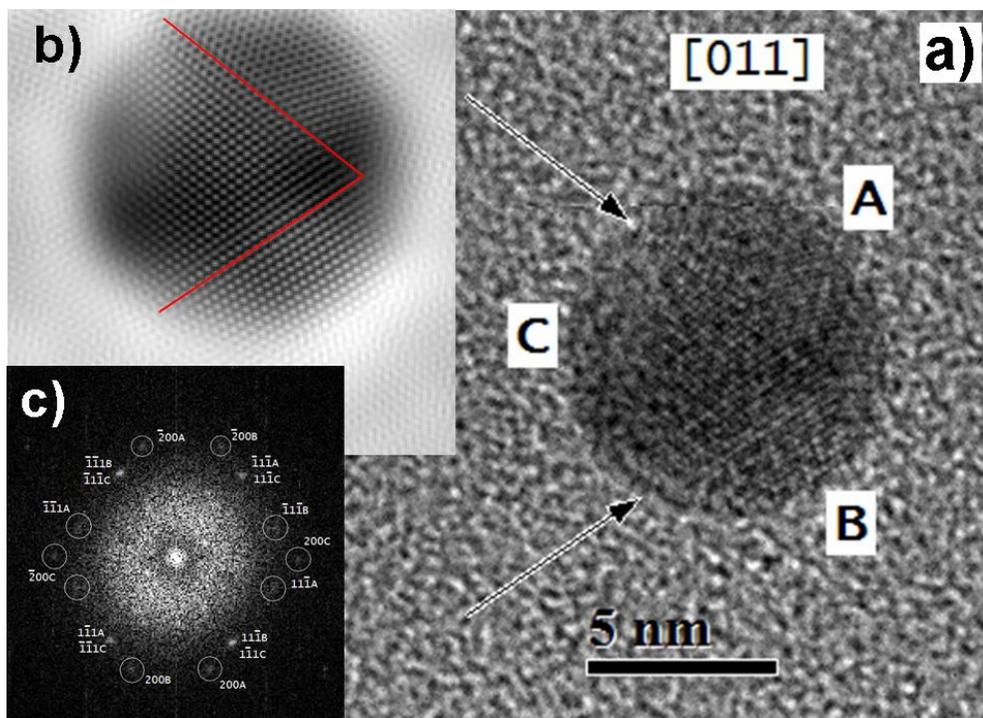
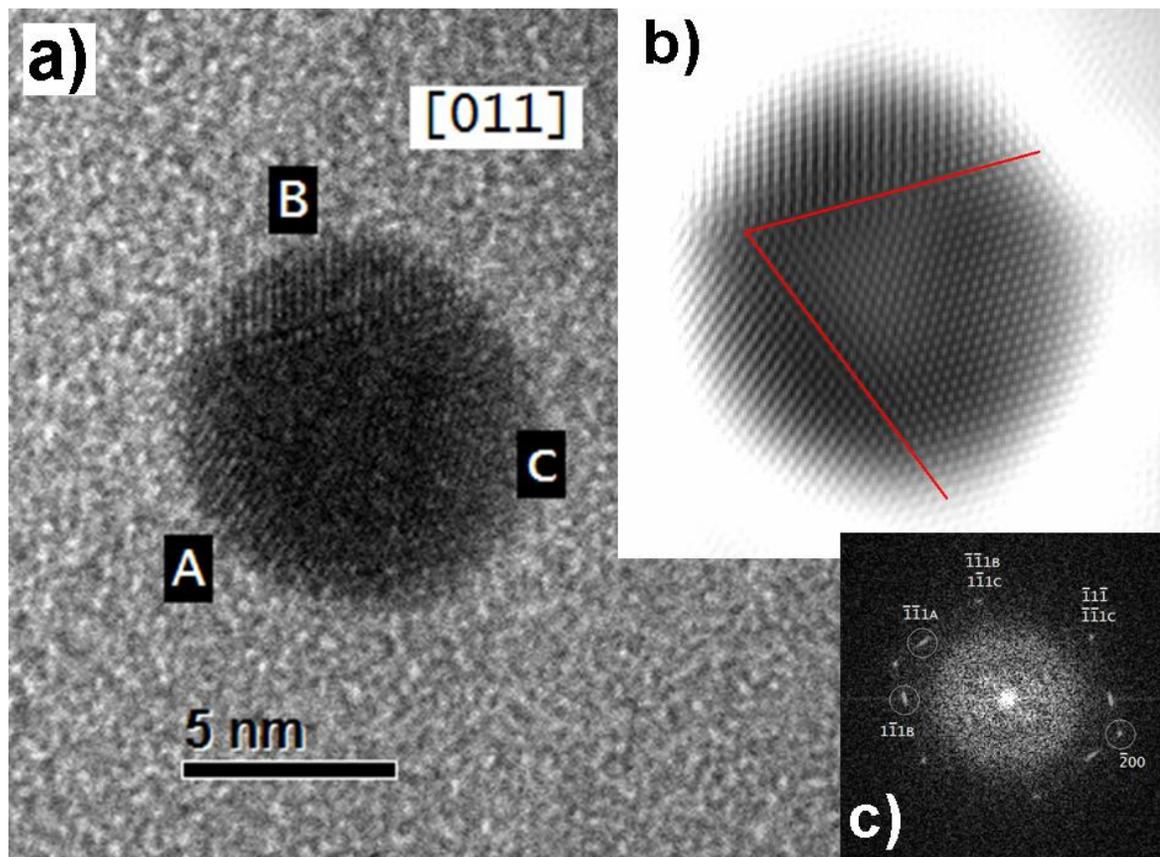


Figura 6.32 a) Micrografía de HRTEM, donde con flechas se indica la presencia de dos maclas. b) Filtrado de la imagen de HRTEM por medio de su FFT y c) Transformada de Fourier (FFT) de la imagen de HRTEM.

En las Figuras 6.32 y 6.33 se muestran micrografías de otras dos NP con esta misma conformación tricristalina. En particular en el difractograma de la Figura 6.32 aparecen algunos nuevos puntos del patrón que presentan este tipo de tricristales que no aparecen en la Figura 6.31, mientras que la imagen filtrada de la Figura 6.33 aparecen dobles las maclas que dividen a los monocristales de ese tricristal, es decir se exhibe un doble vértice, que en su respectivo difractograma se traduce en que los índices del tipo  $\{111\}$  de cada monocristal se muestran con unas líneas más notorias.



**Figura 6.33** a) Micrografía de HRTEM, b) Filtrado de la imagen de HRTEM por medio de su FFT y c) Transformada de Fourier (FFT) de la imagen de HRTEM.

En este eje de zona también tenemos bicristales producidos por una sola macla como el que se ilustra en la Figura 6.34 para una NP esférica. En el difractograma de esa figura es claro que la macla se comporta como un plano gemelador, puesto que el conjunto de puntos que aparecen alineados tienen su imagen especular con respecto al índice con doble etiqueta  $\underline{111}A$  y  $\underline{111}B$  compartido por los monocristales A y B, que corresponde a la macla señalada con una línea roja en la imagen filtrada. Una forma de identificar un bicristal de este tipo se logra cuando en el difractograma notamos que un conjunto de puntos generalmente alineados, se reflejan con respecto a un par de puntos que corresponden al plano gemelador. Otro ejemplo de este tipo se muestra en la micrografía de la Figura 6.35 para una NP alargada, su difractograma exhibe claramente lo que antes se mencionó. En la Figura 6.36 mostramos otra micrografía para este mismo nanobicristal alargado para indicar la aparición de otros puntos que no aparecían en el difractograma de la Figura 6.35 y que reafirma la interpretación anterior. Esos nuevos puntos tienen las etiquetas  $\{311\}$  y  $\{422\}$  a los que les corresponden los índices  $-\frac{3}{2} \frac{1}{2} -\frac{1}{2}$  y  $-\frac{4}{4} -\frac{2}{4} \frac{2}{4}$  que reafirman las argumentaciones de la sección anterior. En las Figuras 6.37 y 6.38 se ilustran otros dos nanobicristales uno esférico y uno alargado respectivamente. En el difractograma de NP alargada de la Figura 6.38 notamos que algunos de los puntos se encuentran algo alargados, lo que indica algún tipo de defecto. Gracias a la imagen filtrada es posible notar con algo de meticulosidad que existen otras maclas que alteran ligeramente el entramado cristalino. Esto último da pie a mostrar nanopolicristales que tienen más de una macla, paralelas entre sí que en la literatura se denominan “*gemelaciones laminares*”.

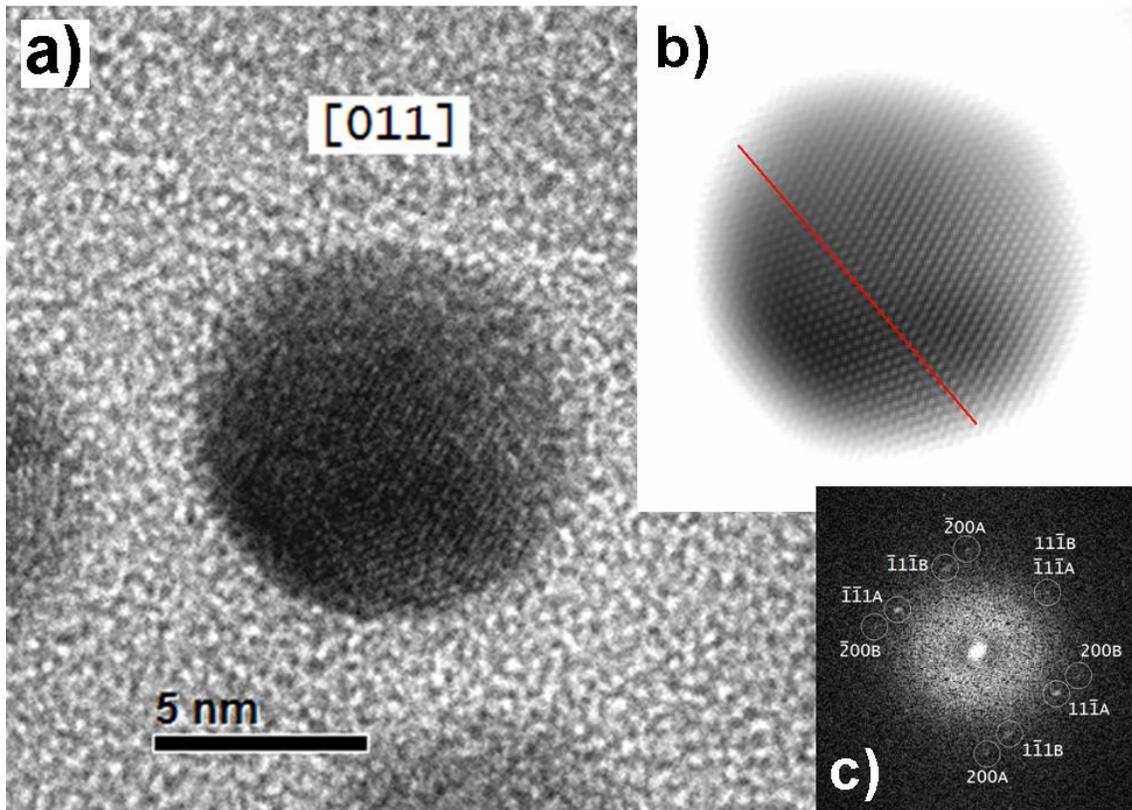


Figura 6.34 a) Micrografía de HRTEM, b) Filtrado de la imagen de HRTEM por medio de su FFT y c) Transformada de Fourier (FFT) de la imagen de HRTEM.

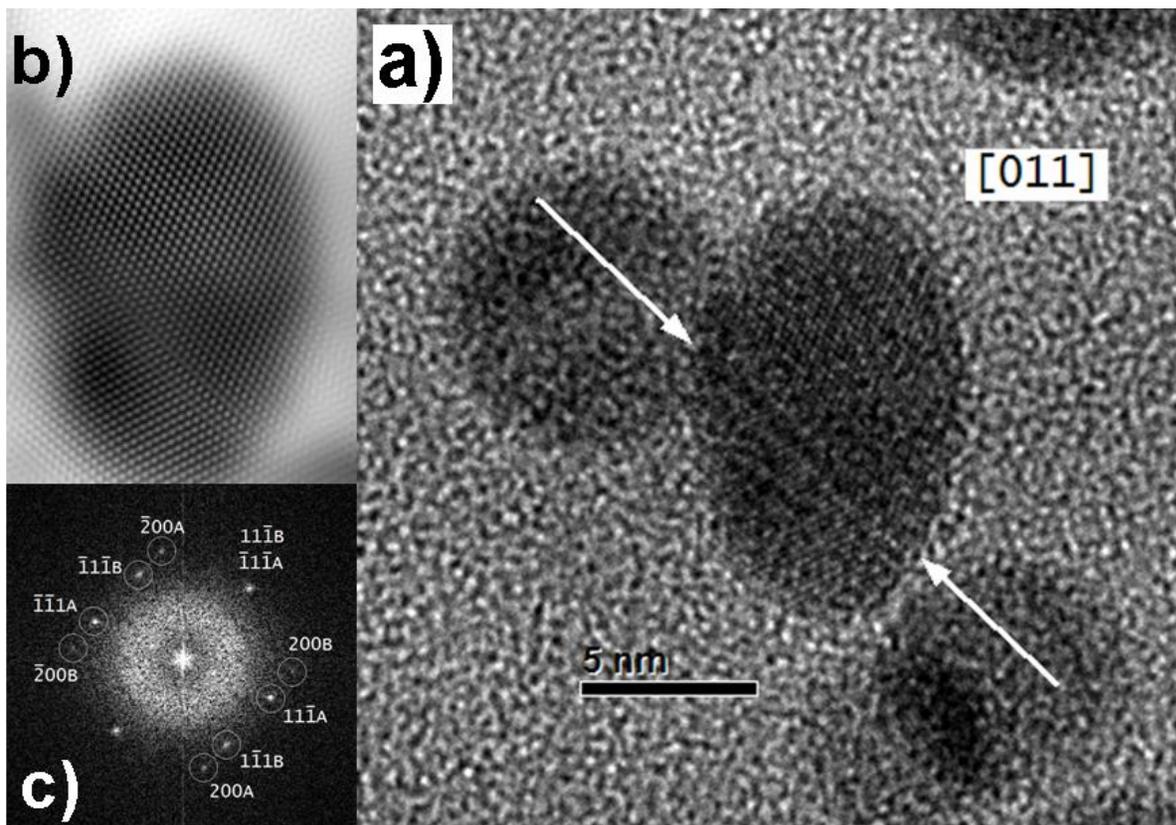


Figura 6.35 a) Micrografía de HRTEM, donde con flechas se indica la presencia de una macla. b) Filtrado de la imagen de HRTEM por medio de su FFT y c) Transformada de Fourier (FFT) de la imagen de HRTEM.

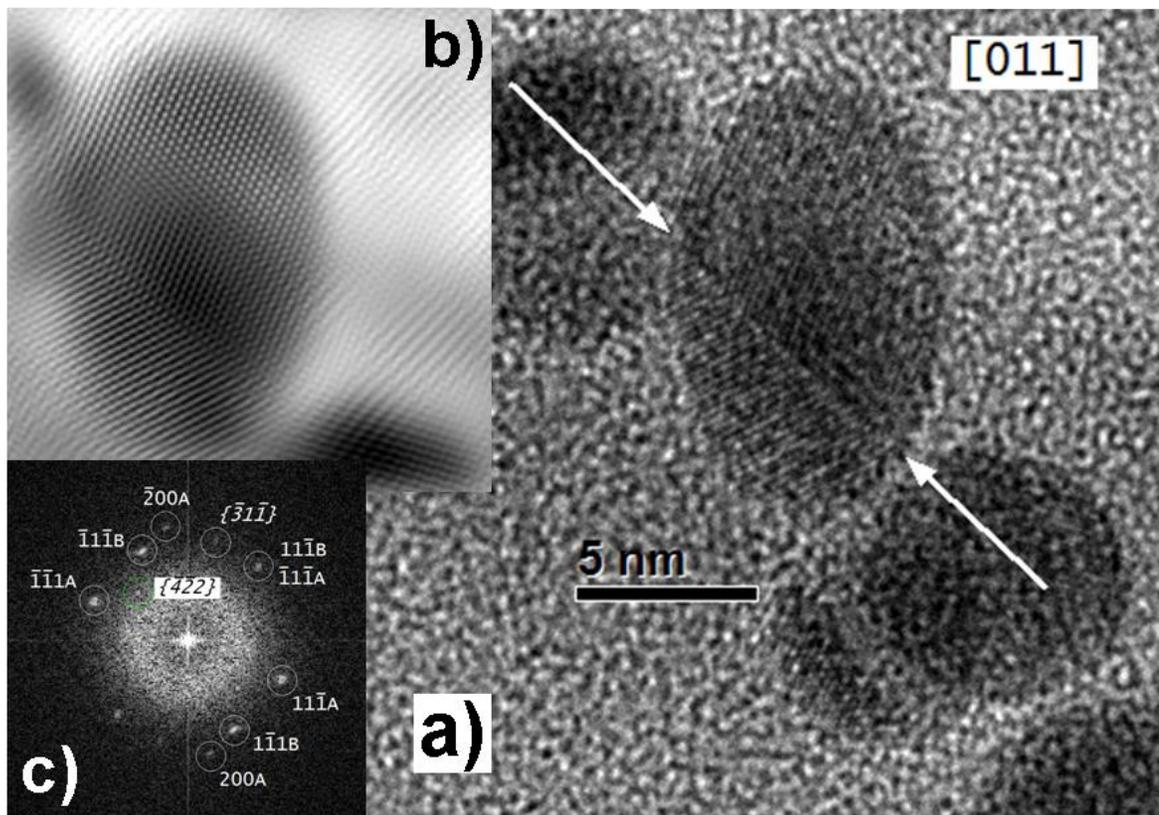


Figura 6.36 a) Micrografía de HRTEM, donde con flechas se indica la presencia de una macla. b) Filtrado de la imagen de HRTEM por medio de su FFT y c) Transformada de Fourier (FFT) de la imagen de HRTEM.

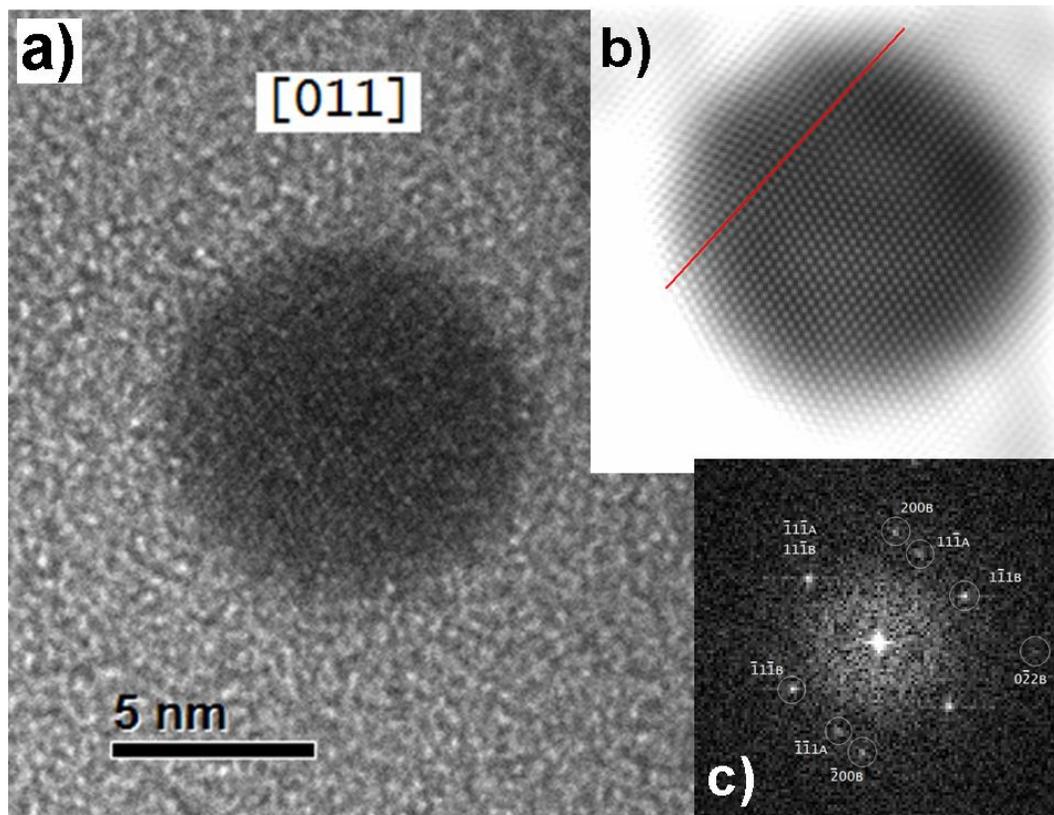
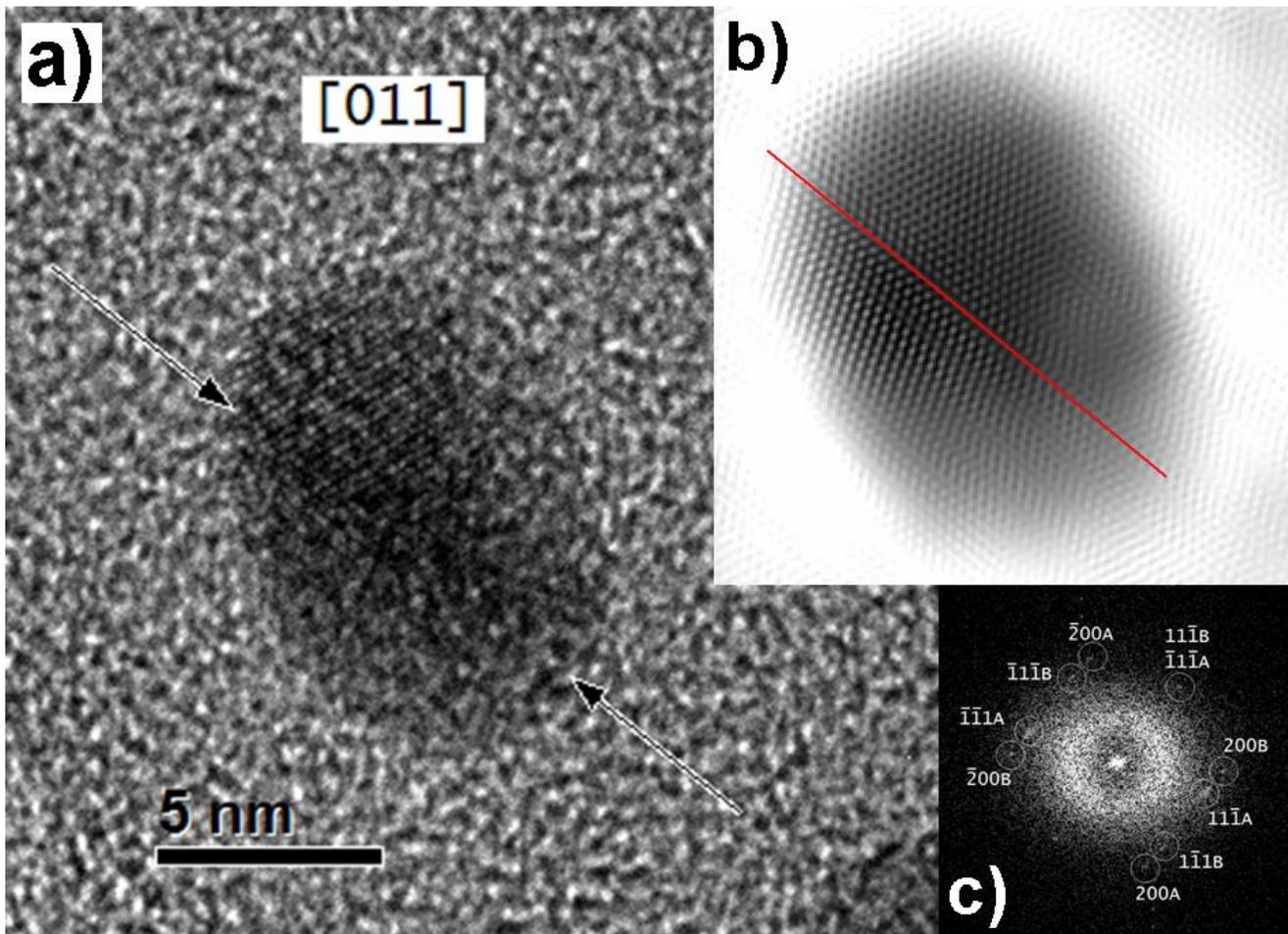


Figura 6.37 a) Micrografía de HRTEM, b) Filtrado de la imagen de HRTEM por medio de su FFT y c) Transformada de Fourier (FFT) de la imagen de HRTEM.

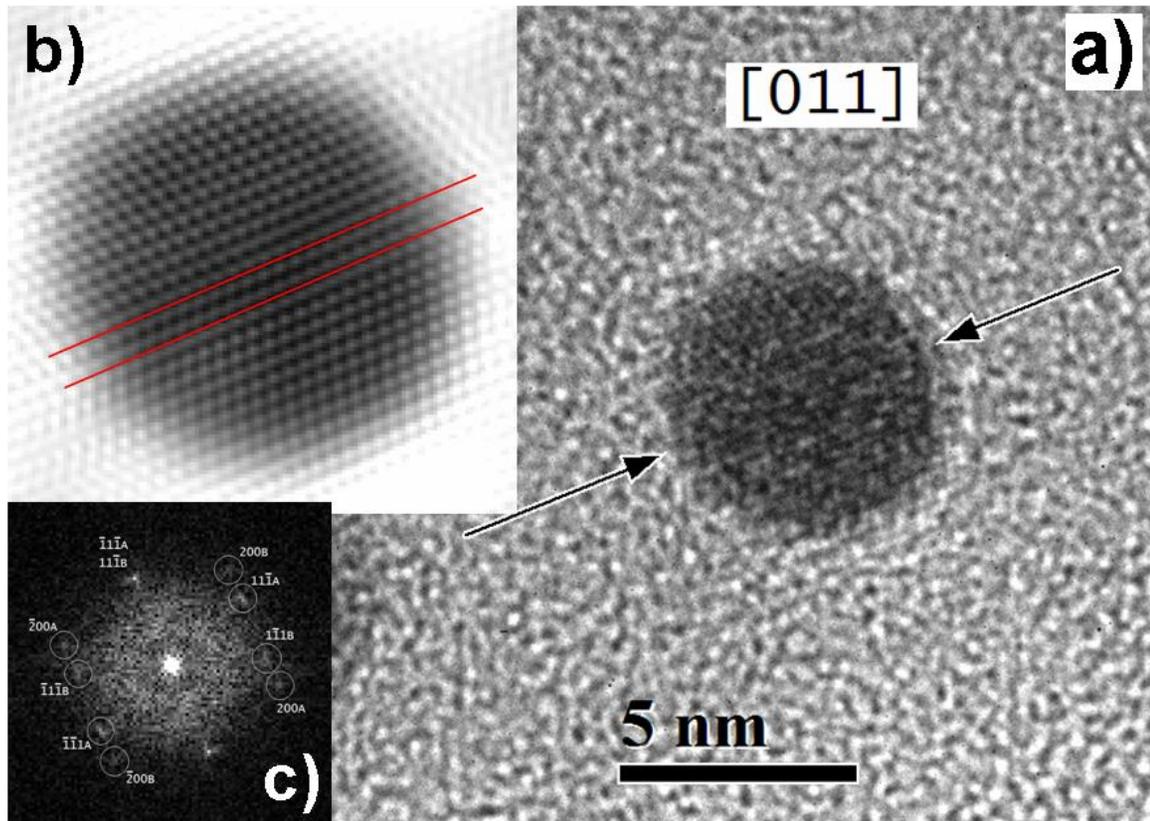


**Figura 6.38** a) Micrografía de HRTEM, donde con flechas se indica la presencia de una posible macla. b) Filtrado de la imagen de HRTEM por medio de su FFT y c) Transformada de Fourier (FFT) de la imagen de HRTEM.

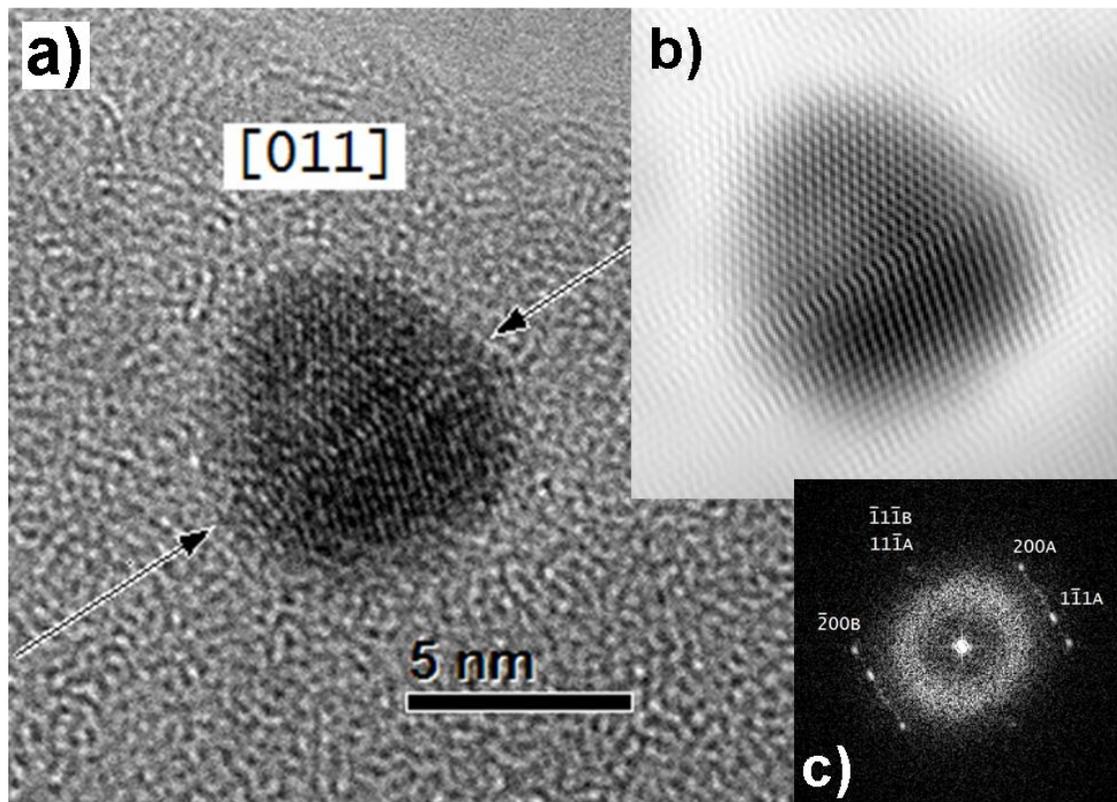
Un ejemplo más claro de gemelación laminar se da en la Figura 6.39 donde en la imagen filtrada claramente se distinguen dos planos gemeladores contiguos, sin embargo en su difractograma no resulta tan claro verlo, puesto que podría confundirse con una sola gemelación especular, de ahí la importancia de las imágenes filtradas. Algo completamente análogo sucede con la NP de la Figura 6.40, sólo que aquí es posible notar en la micrografía de HRTEM el rastro de una macla.

En la Figura 6.41 gracias a la imagen filtrada podemos identificar tres maclas en la parte inferior de la NP, cuya influencia sobre el difractograma sólo lo afecta en la aparición de un par de puntos alargados extras, puesto que todos los demás puntos del mismo, corresponden a un patrón limpio del eje de zona [011].

Finalmente aparece un nanopolicristal más extremo en la Figura 6.42, donde la imagen filtrada nos permite apreciar seis maclas que atraviesan a toda la NP, aunque en su difractograma correspondiente a una simple gemelación, sólo aparece un par de puntos muy brillantes perpendiculares a la dirección de la gemelación, es decir, perpendicular a los puntos referentes a los índices compartidos. Si estudiamos un poco la imagen filtrada podemos notar que ese par de puntos se origina debido a la reiterada corrección del entramado cristalino que produce cada una de las maclas, por lo que origina un reordenamiento perpendicular a la pila de maclas, que se manifiesta como un entramado periódico.



**Figura 6.39** a) Micrografía de HRTEM, donde con flechas se indica la presencia de una posible macla. b) Filtrado de la imagen de HRTEM por medio de su FFT y c) Transformada de Fourier (FFT) de la imagen de HRTEM.



**Figura 6.40** a) Micrografía de HRTEM, donde con flechas se indica la presencia de una posible macla. b) Filtrado de la imagen de HRTEM por medio de su FFT y c) Transformada de Fourier (FFT) de la imagen de HRTEM.

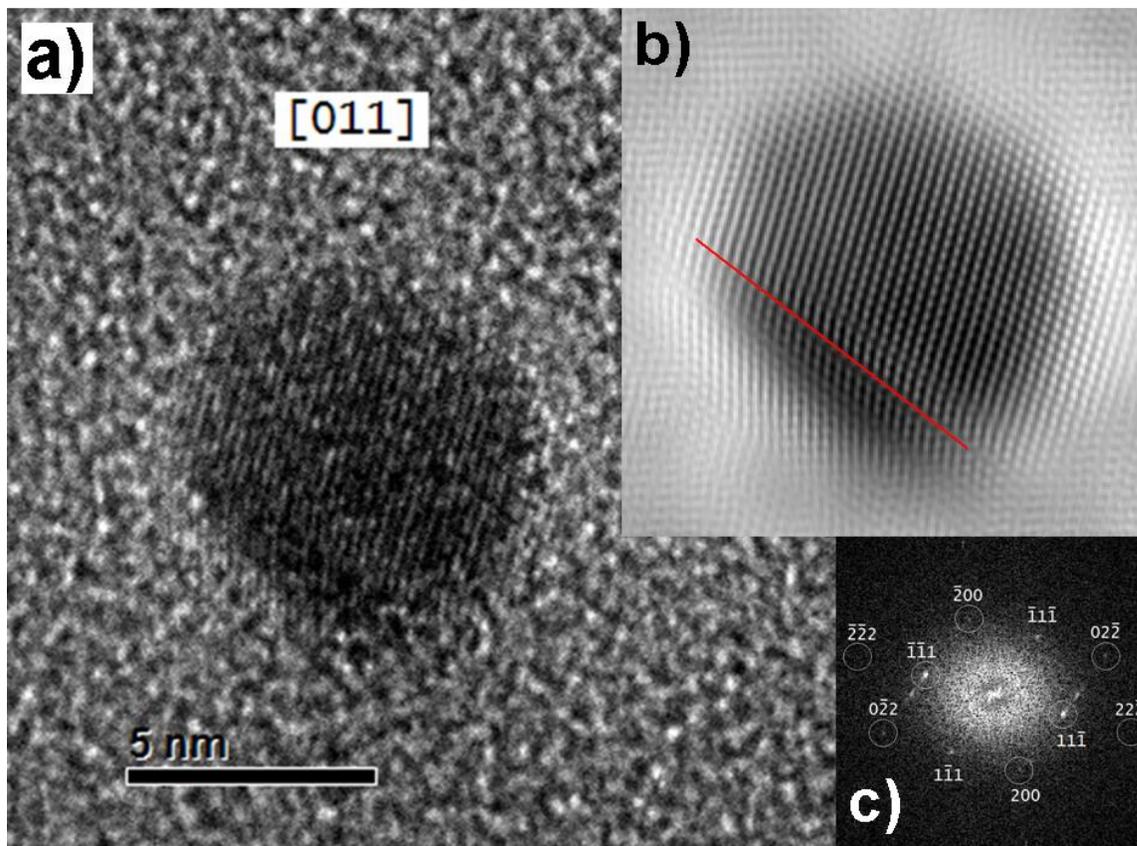


Figura 6.41 a) Micrografía de HRTEM, b) Filtrado de la imagen de HRTEM por medio de su FFT y c) Transformada de Fourier (FFT) de la imagen de HRTEM.

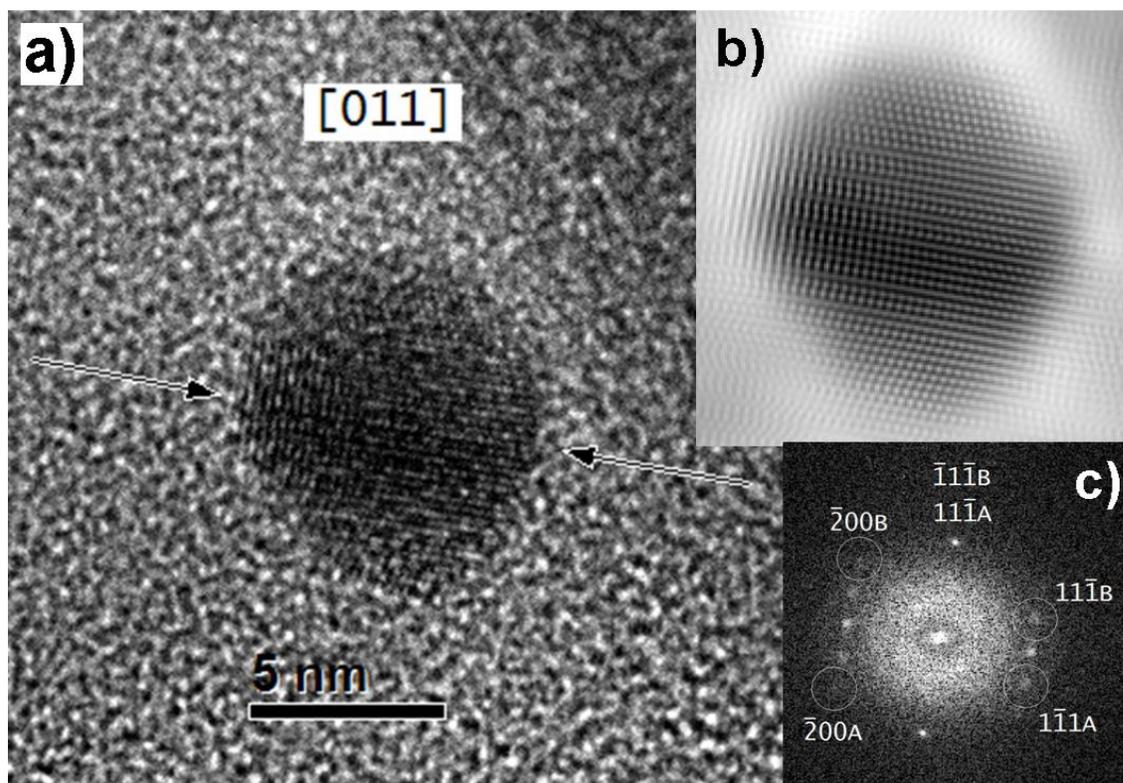


Figura 6.42 a) Micrografía de HRTEM, donde con flechas se indica la presencia de una posible macla. b) Filtrado de la imagen de HRTEM por medio de su FFT y c) Transformada de Fourier (FFT) de la imagen de HRTEM.

### 6.3.2 Eje de zona [013]

En la Figura 6.43 se ilustra un difractograma que se podría interpretar como una gemelación alrededor de una macla de tipo  $\{131\}$  que tiene un entramado cristalino más cerrado que los planos del tipo  $\{111\}$ , que suele ser el único tipo de planos que genera gemelaciones. La situación se aclara al estudiar la imagen filtrada donde aparecen una serie de defectos cristalinos, que ni siquiera podemos identificar como maclas. Así que esta figura es un buen ejemplo, no sólo de la utilidad de la imagen filtrada, sino también de que no se puede dar una gemelación en este eje de zona, mucho menos alrededor de un plano del tipo  $\{131\}$ .

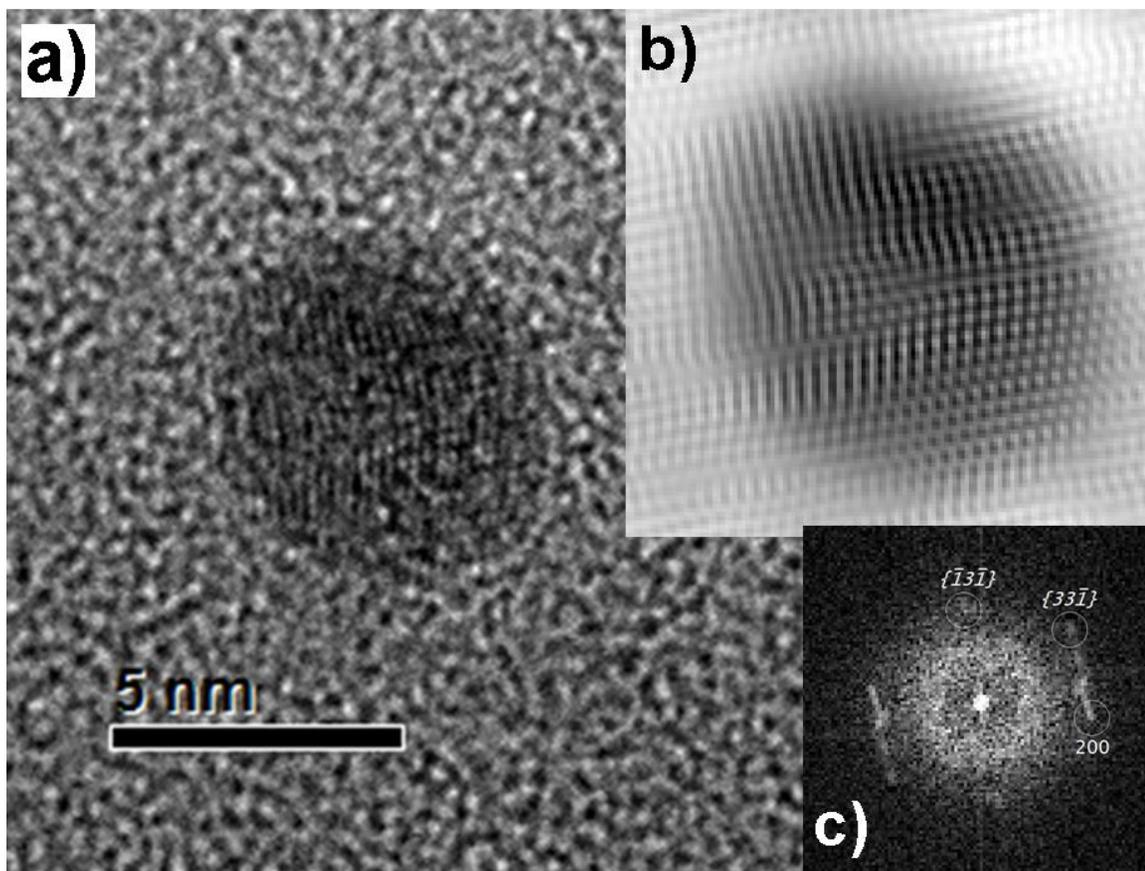
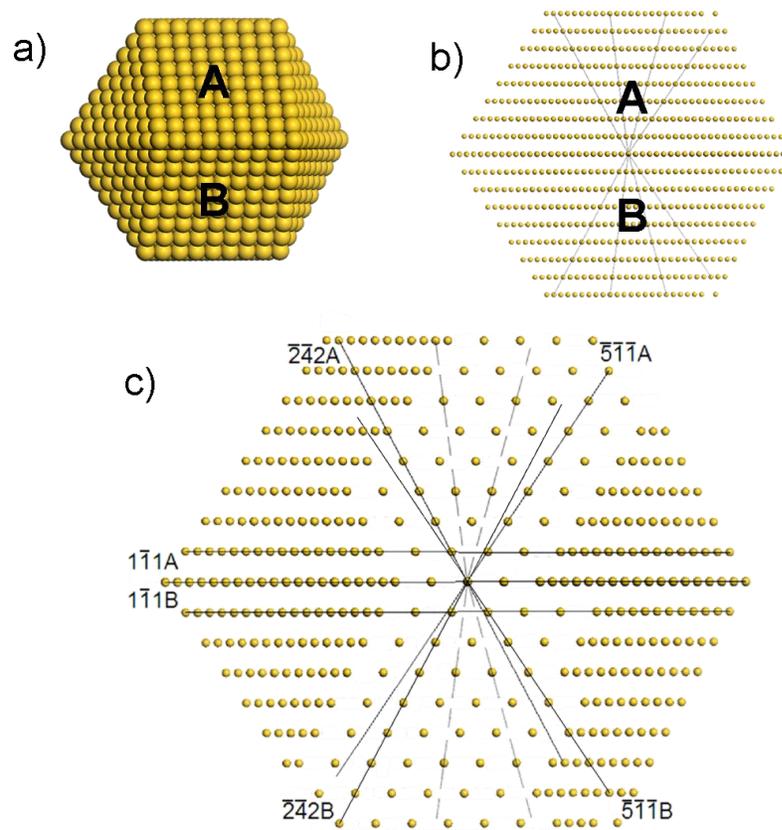


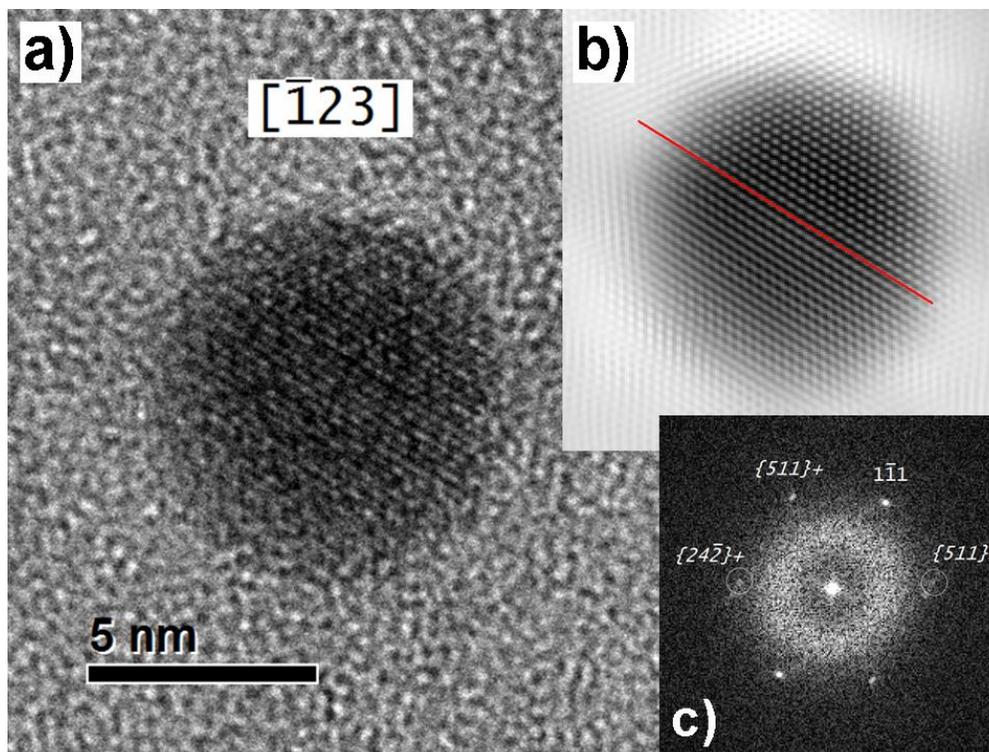
Figura 6.43 a) Micrografía de HRTEM, b) Filtrado de la imagen de HRTEM por medio de su FFT y c) Transformada de Fourier (FFT) de la imagen de HRTEM.

### 6.3.3 Eje de zona [123]

No está de más detenerse a explicar de manera geométrica lo que está pasando para la gemelación en este tipo de eje de zona, que como habíamos discutido anteriormente tiene que ser necesariamente alrededor de los planos del tipo  $\{111\}$ . En la Figura 6.44 bosquejamos la explicación utilizando un cuboctaedro gemelado, donde se indican cada uno de los monocristales que lo conforman con las letras A y B. En el inciso c) de esa figura se ilustran los principales planos que se reflejan a través del plano especular del tipo  $\{111\}$ . La Figura 6.45 muestra una micrografía en donde se indican justamente la reflexión de esos planos cristalinos, que en el difractograma de esa figura se indican con un signo “+” para uno de los monocristales y con un signo “-” para el otro. Como siempre en su imagen filtrada podemos identificar claramente el plano gemelador. En el difractograma de la Figura 6.46 no sólo se muestran por completo las direcciones de los planos tal y como aparecen en el bosquejo de la Figura 6.44, sino que además en su imagen filtrada donde se señala la macla, se indican con rectas de color verde las direcciones que aparecen en ese esquema.



**Figura 6.44** a) Cuboctaedro gemelado conformado por dos monocristales: A y B, en los ejes de zona  $[\bar{1}23]$  y  $[123]$  respectivamente, b) red puntual del cuboctaedro gemelado y c) los perfiles de los planos cristalográficos.



**Figura 6.45** a) Micrografía de HRTEM, b) Filtrado de la imagen de HRTEM por medio de su FFT y c) Transformada de Fourier (FFT) de la imagen de HRTEM.

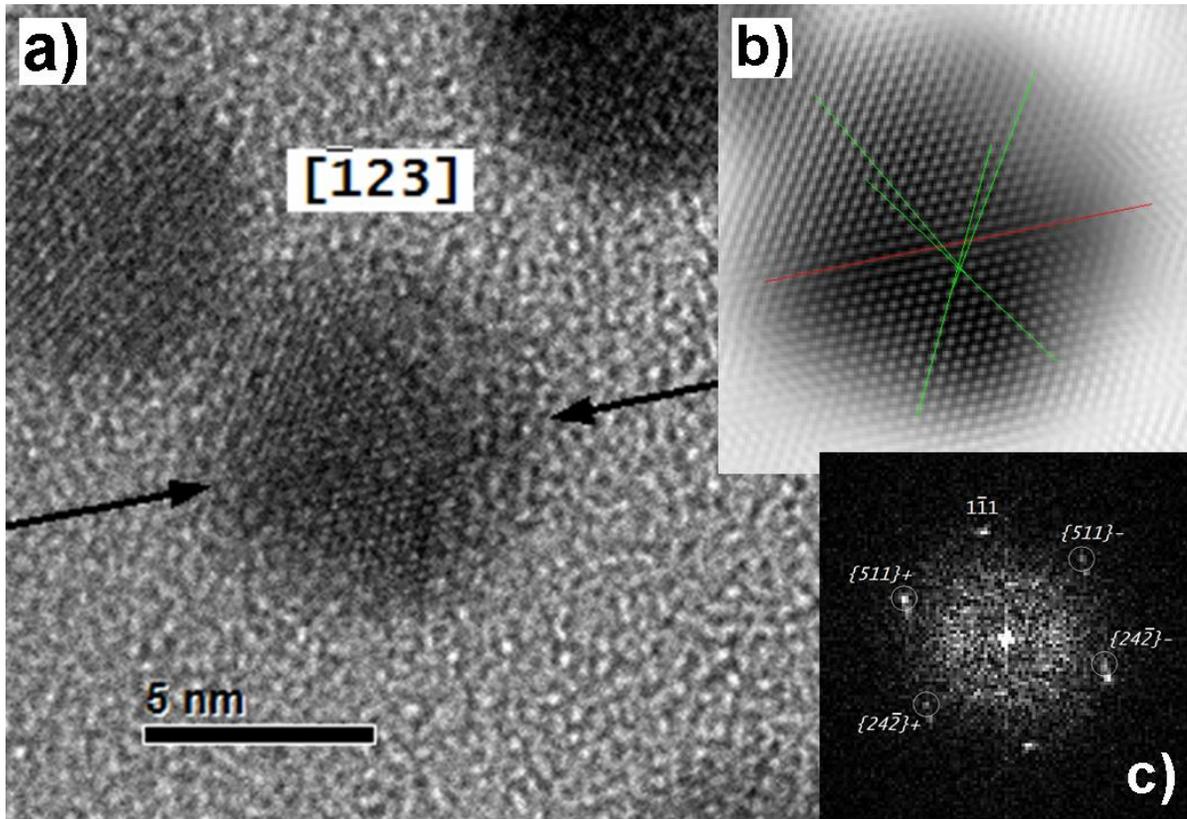


Figura 6.46 a) Micrografía de HRTEM, donde con flechas se indica la presencia de una macla. b) Filtrado de la imagen de HRTEM por medio de su FFT y c) Transformada de Fourier (FFT) de la imagen de HRTEM.

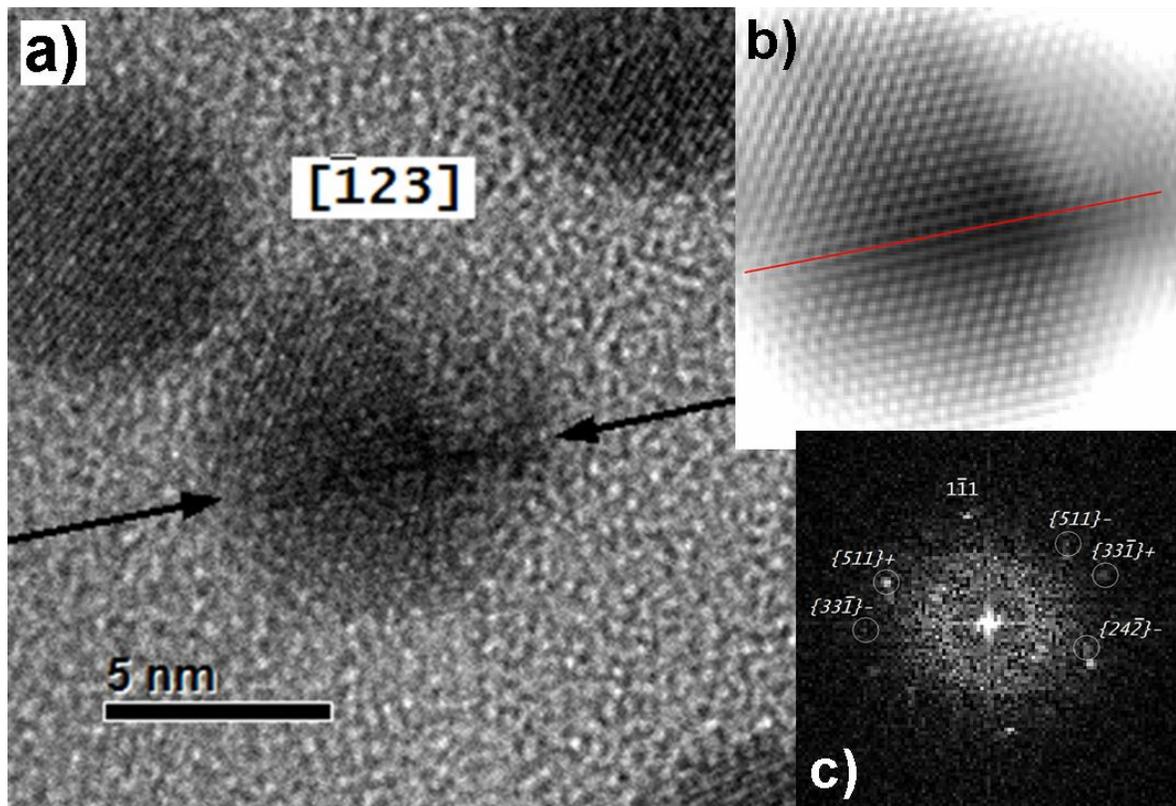
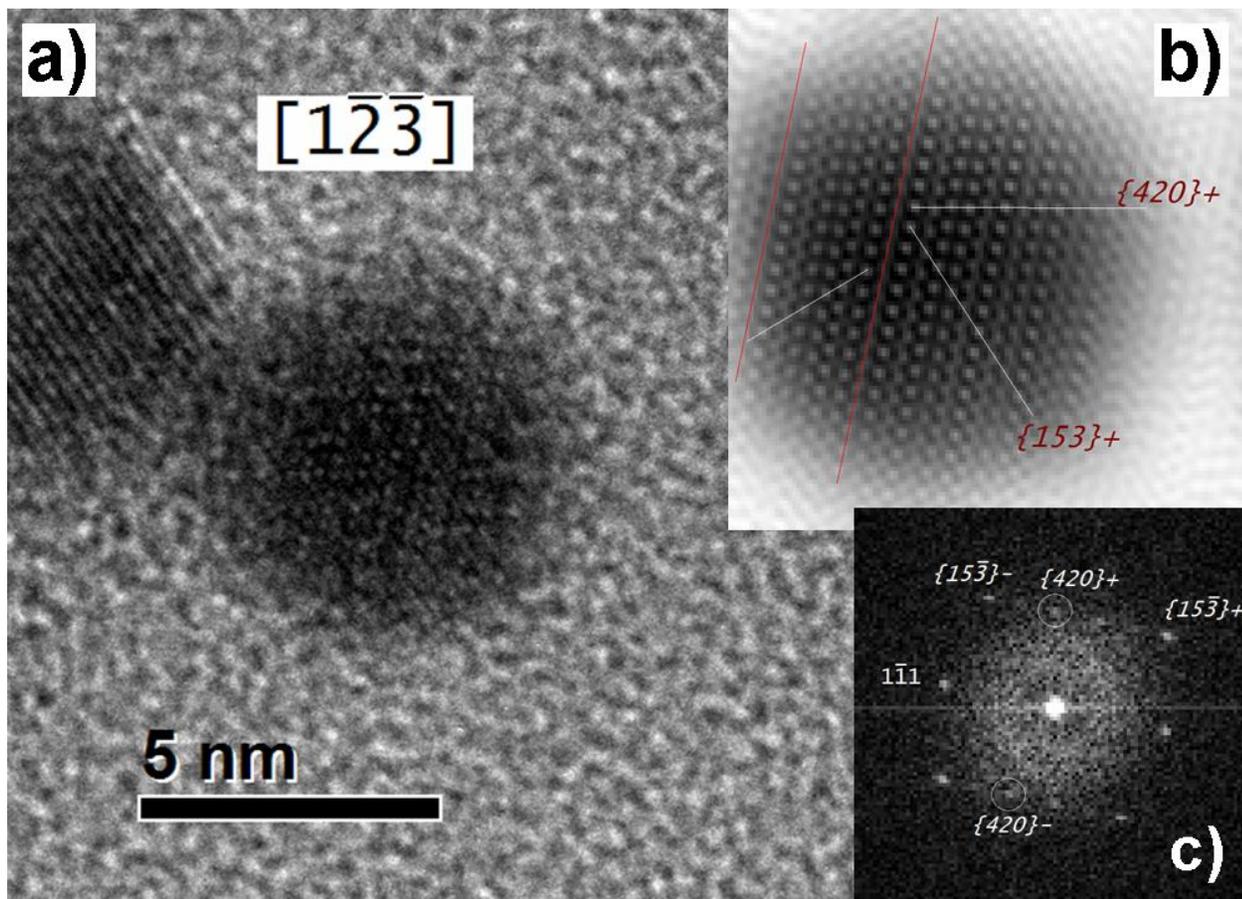


Figura 6.47 a) Micrografía de HRTEM, donde con flechas se indica la presencia de una macla. b) Filtrado de la imagen de HRTEM por medio de su FFT y c) Transformada de Fourier (FFT) de la imagen de HRTEM.

En la Figura 6.47 se ilustra otra micrografía de la misma NP que se mostró en la Figura 6.46, pero podemos notar que en su difractograma aparecen nuevos puntos correspondientes al patrón de ese eje de zona. De acuerdo al bosquejo de la Figura 6.44 a los puntos  $\{511\}$  y  $\{242\}$  del difractograma le corresponden a los índices  $\frac{5}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}$  y  $\frac{2}{3}\frac{4}{3}-\frac{2}{3}$ , pero al nuevo punto  $\{33\bar{1}\}$  le resulta el índice  $\frac{3}{2}\frac{3}{2}-\frac{1}{2}$ .

Por último, en el difractograma de la Figura 6.48 notamos la estructura que habíamos señalado antes que nos permite identificar una gemelación, en la que aparecen un conjunto de puntos alineados que se reflejan alrededor del plano gemelador del tipo  $\{111\}$ , sin embargo los puntos que aparecen aquí no son los que se indican en el bosquejo de la Figura 6.44 pero también corresponden al patrón de este mismo eje de zona. Así a los puntos  $\{15\bar{3}\}$  y  $\{420\}$  les corresponden los índices  $\frac{1}{3}\frac{5}{3}-\frac{3}{3}$  y  $\frac{4}{3}\frac{2}{3}0$ , cuyos planos cristalinos junto con la aparición de dos maclas se indican en su imagen filtrada.

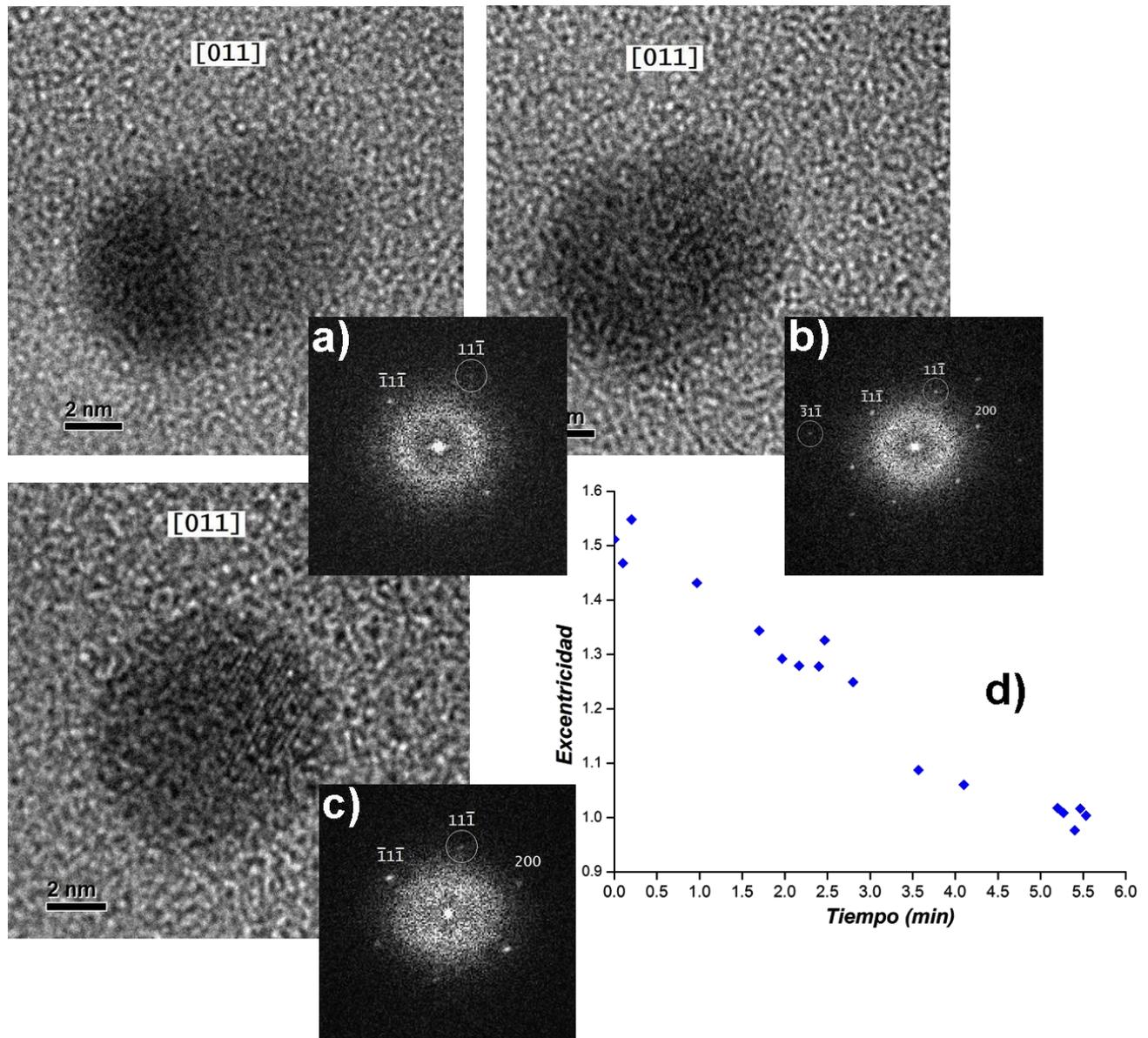


**Figura 6.48** a) Micrografía de HRTEM, b) Filtrado de la imagen de HRTEM por medio de su FFT y c) Transformada de Fourier (FFT) de la imagen de HRTEM.

#### 6.4 Relajación de las NPs de oro con el haz de electrones del microscopio

En esta sección se muestra algo que se convirtió en un accidente afortunado y que es una evidencia más que apunta a la teoría de “*la influencia térmica del ión cercano*”. Lo que se observa que les sucede a algunas de las NPs de oro que previamente fueron deformadas por la irradiación con silicio, es que comienzan a perder su deformación hasta alcanzar una forma esférica, mientras se obtienen micrografías a través de la técnica de HRTEM. Dicho de otro modo, las NPs previamente deformadas recobran su forma esférica (“*se redondean*”) cuando son observadas a través de HRTEM, debido a la energía que les proporciona el haz de electrones del microscopio. Este proceso de “*redondeo*” por efecto de HRTEM lo ilustramos en la Figura 6.49, donde se presentan tres micrografías con sus respectivas transformadas de Fourier (FFT), extraídas de una serie completa

de ellas tomadas durante 5.5 minutos. En el inciso d) de esta figura se grafica la variación de la excentricidad (la razón entre el eje mayor y el menor) con respecto al tiempo, que muestra que la NP alcanza la forma esférica en menos de 5.5 minutos, desde una excentricidad cercana de 1.5.



**Figura 6.49** En a), b) y c) se muestran tres micrografías de HRTEM con sus respectivos difractogramas (FFT) para una misma NP expuestas en orden cronológico. En d) se indica el proceso completo de "redondeo" que sufre esa NP utilizando todas las micrografías obtenidas.

En la Figura 6.50 se muestran seis micrografías de HRTEM con sus respectivos difractogramas de otra NP que sufre de este *redondeo*, como consecuencia del haz de electrones del microscopio. En la Figura 6.51 se grafica todo el proceso de *redondeo* utilizando todas las micrografías de HRTEM obtenidas para esta NP. En esta gráfica se indica que no fueron suficientes 5.5 minutos de irradiación electrónica para que la NP alcanzara una forma esférica, como se sucedió con la NP de la Figura 6.49, ya que el valor de la excentricidad en que inicia el proceso de redondeo fue mayor al de aquella NP. Los puntos A, B y C de los difractogramas que aparecen en la Figura 6.50 corresponden a los índices  $\frac{5}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3}$ ,  $\frac{2}{3} \frac{4}{3} - \frac{2}{3}$  y  $\frac{1}{3} \frac{5}{3} - \frac{3}{3}$  del eje de zona [123].

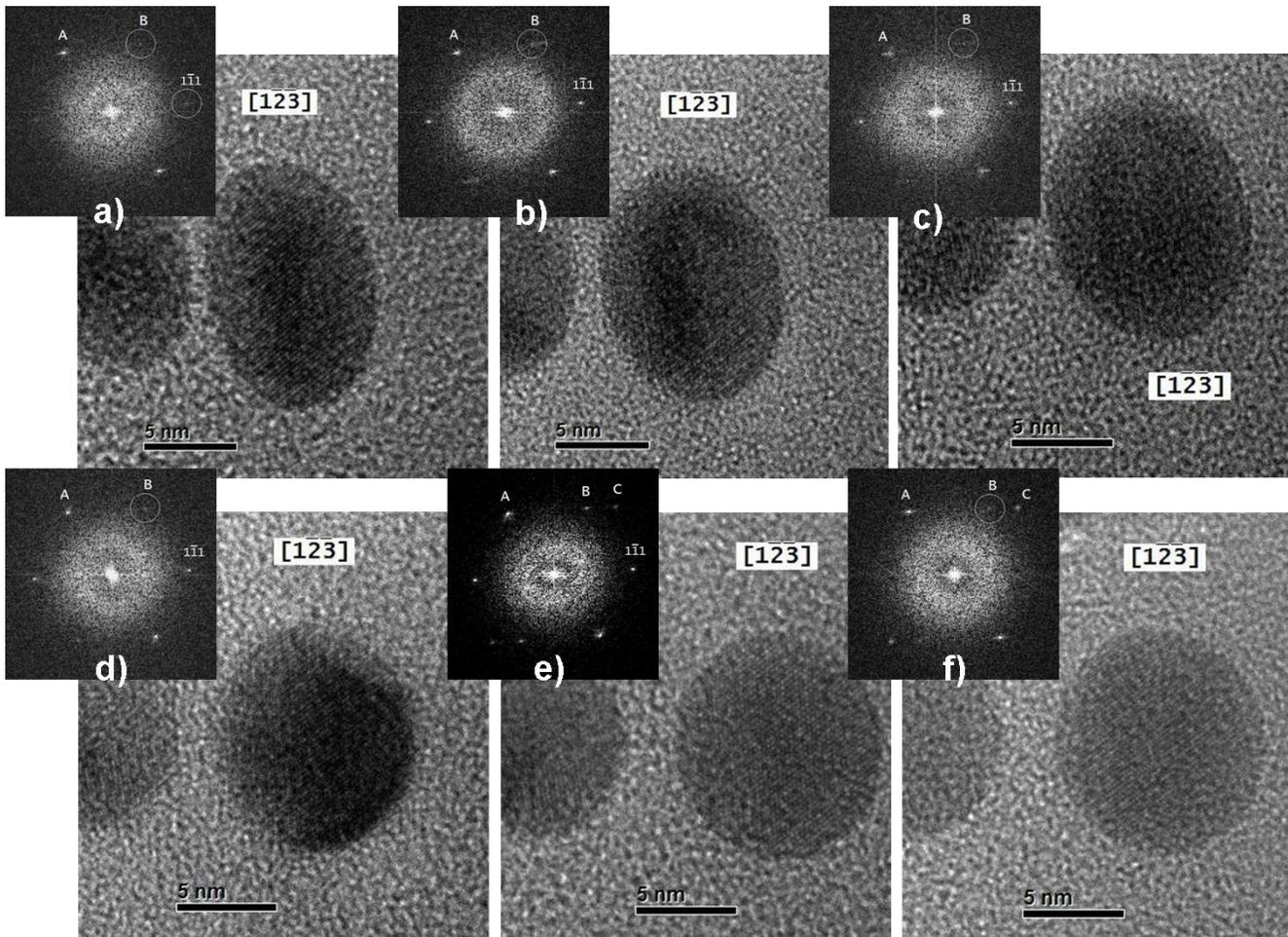


Figura 6.50 En a), b), c), d), e) y f) se muestran micrografías de HRTEM con sus respectivos difractogramas (FFT) para una misma NP, expuestas en orden cronológico.

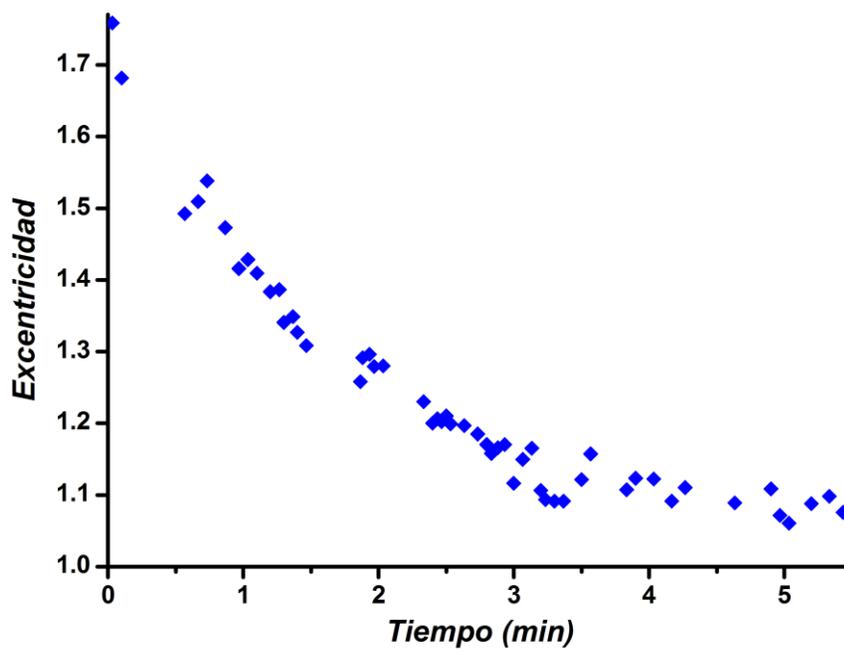


Figura 6.51 Proceso completo de "redondeo" que sufre la NP de la Figura 6.50 al utilizar todas las micrografías que se obtuvieron durante más de 5 minutos.

Algo interesante que se observa de todos los difractogramas para cada una de estas dos NP que sufren este *redondeo* es que durante este proceso conservan un patrón constante, es decir que los puntos para esos ejes de zona no cambian de posición, sólo cambia su intensidad. Esto nos dice que a lo largo del proceso de *redondeo*, al menos una buena parte de la NP conserva no sólo su estructura cristalina, sino que incluso mantiene su orientación con respecto al haz de electrones con algunas ligeras fluctuaciones, que originan la variación en la intensidad de los puntos del difractograma. Esta observación nos muestra que la NP jamás se funde. Así que el *redondeo* que se observa debe ser consecuencia de la difusión de los átomos de la superficie o cercanos a ella. Esta información es muy útil puesto que no podemos saber con precisión el valor de la energía que los electrones del haz depositan a una sola NP de oro. La técnica de espectrometría por pérdida de energía de los electrones (EELS de sus siglas en inglés), sólo nos arroja una cota superior de la energía depositada por los electrones sobre el oro que resulta ser de 2.3 keV. Sin embargo, del Capítulo 2 de esta Tesis, sabemos que la energía necesaria para fundir a una NP de tamaño promedio es de 1.7 keV. Así que debido a la evidencia que nos proporcionan los difractogramas durante el *redondeo* de la NP, podríamos deducir que la mayoría de los átomos que conforman a la NP no alcanzan el punto de fusión, permitiendo mantener su estructura cristalina e incluso su eje de zona. Por lo que podemos estimar que la energía depositada por el haz electrónico “*redondeador*” debiese ser mucho menor a la energía de fusión promedio. Claro que esta cota para la energía *redondeadora* variará con el tamaño de la NP, aunque los tamaños de las NPs mostrados en estos dos ejemplos son muy cercanos al tamaño promedio.

Este proceso de *redondeo* no puede observarse en todas las NPs, de hecho sólo se observa en la minoría, lo que nos hace pensar que depende del espesor que presenta el espécimen ante el haz electrónico del microscopio. Así, en los especímenes más delgados al haber una menor cantidad de material, la NP de oro además de quedar más expuesta a la energía de los electrones del haz del microscopio, la cantidad de sílice no es suficiente para sostener la estructura alargada de la NP. Es decir las NPs con menos cantidad de matriz de sílice se redondearán. Esto último no es de extrañar pues lo que mantiene la forma alargada e inestable de la NP es la matriz de sílice.

De esta forma aludiendo a la conclusión del Capítulo 5, durante esos procesos lo que estamos reproduciendo es el *redondeo* que origina el *efecto térmico del ión cercano*, pero en “cámara lenta”, pues lo que le lleva hacer al ión de la irradiación en un tiempo cercano a 1 ns, lo estamos observando en aproximadamente 5 minutos.

En la Figura 6.52 se muestran cuatro micrografías de HRTEM representativas del proceso *redondeador* que se da en otra NP de oro bicristalina, puesto que presenta una macla que se preserva a lo largo del proceso. Nuevamente aquí como en los casos anteriores, durante el proceso de *redondeo* se vuelve a conservar tanto la estructura cristalina como el eje de zona. En este caso particular tenemos la preservación de una estructura policristalina durante el proceso de *redondeo*, lo que reafirma que solo una minoría de los átomos se difunden en la NP para lograr reconstituir la simetría esférica. En los difractogramas de la Figura 6.52 los puntos etiquetados con  $\{511\}$  y  $\{242\}$  corresponden a los índices  $\frac{5}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3}$  y  $\frac{2}{3} \frac{4}{3} - \frac{2}{3}$  del eje de zona  $[123]$ . En la Figura 6.53 se grafica el proceso de *redondeo* utilizando todas las micrografías adquiridas durante 7 minutos de exposición de la NP. Finalmente en la Figura 6.54 se muestra una imagen filtrada correspondiente a la micrografía de HRTEM del inciso b) del proceso, donde se indica el plano gemelador por medio de una línea roja y con dos líneas rectas verdes las direcciones de planos cristalinos que se encuentran a ambos lados de la macla.

De esta forma del análisis realizado en este Capítulo podemos concluir que nuestras muestras tienen NPs con una estructura cristalina FCC, tal y como la presenta el oro en bulto. Dicha estructura no se altera ni con la deformación debida a la irradiación, ni con la relajación o *redondeo* que presenta una NP sea esta por *efecto térmico del ión cercano* o por la energía depositada por electrones.

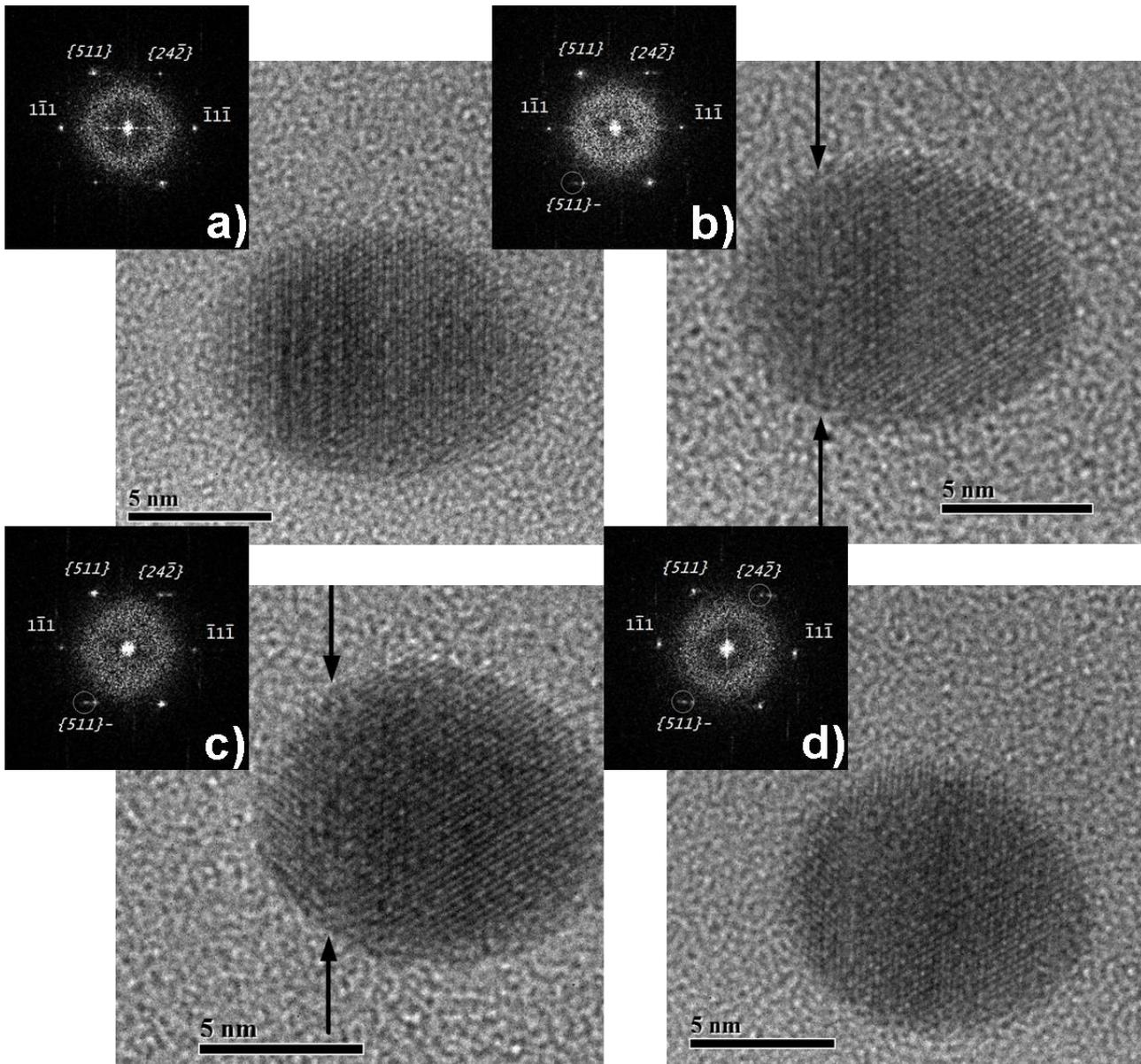


Figura 6.52 En a), b), c), y d) se muestran micrografías de HRTEM con sus respectivos difractogramas (FFT) para una misma NP expuestas en orden cronológico.

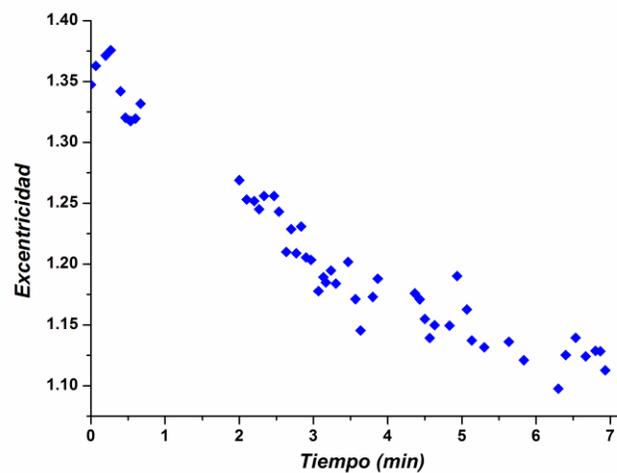
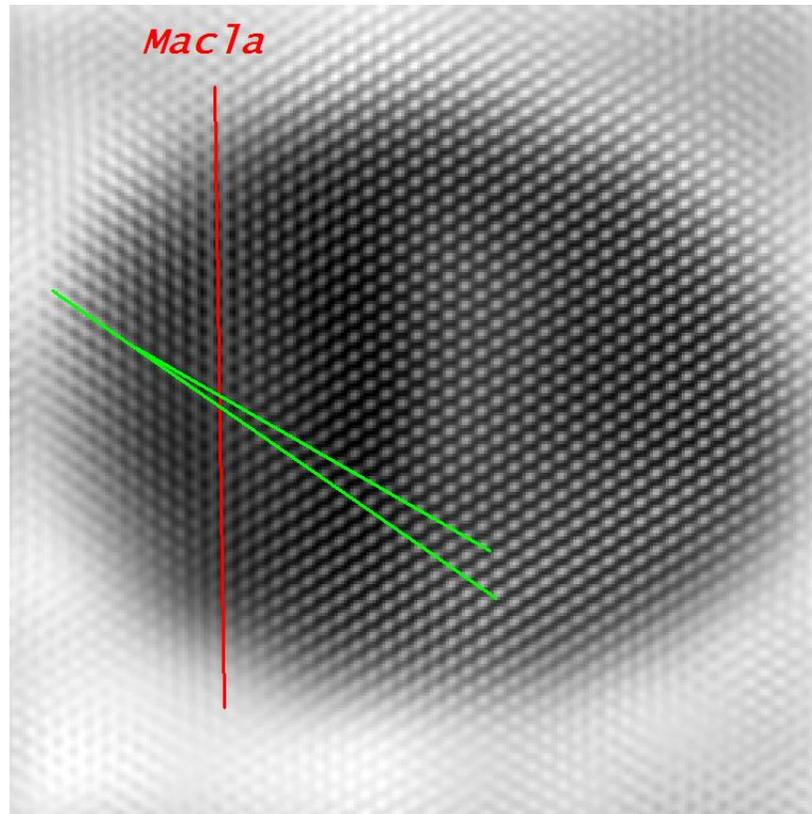


Figura 6.53 Proceso completo de "redondeo" que sufre la NP que aparece en la Figura 6.52 al utilizar todas las micrografías que se obtuvieron durante cerca de 7 minutos.



**Figura 6.54** Imagen filtrada del correspondiente difractograma de una micrografía de HRTEM para la NP de la Figura 6.52. La línea roja señala el plano gemelador y las líneas verdes indican dos de las direcciones de los planos cristalinos a ambos lados de la macla.



## Capítulo 7 Conclusiones

Capítulo 7 Conclusiones.....	139
7.1 Los nanocompuestos conformados por las NPs de oro embebidas en sílice .....	141
7.2 Analogía con el Modelo de D'Orléans para nuestras muestras .....	141
7.3 Modelo de la influencia térmica del ión cercano .....	141
7.4 Los espectros de extinción de las NPs de oro embebidas en sílice .....	142
7.5 La estructura cristalina de las nanopartículas de oro dentro de la sílice .....	143
7.6 Una hipótesis de la Nucleación de Nanopartículas dentro de la sílice.....	143
7.7 Recomendaciones .....	144



### ***7.1 Los nanocompuestos conformados por las NPs de oro embebidas en sílice***

En esta tesis se trabajó para caracterizar 8 muestras con diferentes características, por un lado con dos ángulos de implantación ( $0^\circ$  y  $80^\circ$ ) del oro que originan una considerable diferencia en la densidad del material metálico dentro de la sílice, y por el otro lado con diferentes afluencias y energías de la irradiación con silicio. En los dos tipos de las muestras no irradiadas tuvimos NPs esféricas que van desde los 2 nm hasta los 13 nm, con un diámetro promedio de 7.5 nm, mientras que las NPs deformadas por todas las variantes de la irradiación de iones de silicio, se obtuvo una excentricidad promedio entre 1.4 y 1.6, que en general mantuvieron la misma distribución de tamaños, lo que nos indica que sólo hubo deformación sobre cada NP. Sin embargo sólo en aquellas muestras donde se utilizó una irradiación de mayor energía, se presentó una redistribución del material metálico, por lo que su distribución de tamaños se alteró. Finalmente, aunque no se hizo un estudio riguroso de la distribución de tamaños con respecto a la profundidad de la implantación, en micrografías realizadas a la sección transversal de las muestras no irradiadas, fue posible notar que la distribución de tamaños no cambia con respecto a la profundidad. Todos estos resultados de los tamaños y grados de deformación de las NPs de todas las muestras, se obtuvieron de mediciones individuales de NPs por medio de TEM utilizando la técnica de *Contraste Z* (HAADF).

### ***7.2 Analogía con el Modelo de D'Orléans para nuestras muestras***

De acuerdo a la energía y al ángulo de implantación del oro, se utilizó el programa de simulación SRIM-2000 para conocer la distribución en profundidad de las NPs de oro, así como la energía que va depositando la irradiación con silicio en función de la profundidad de penetración. Con esta información podemos realizar los cálculos adecuados para obtener la información de los tamaños (diámetros equivalentes) que se obtendrían de nuestras muestras utilizando el modelo de D'Orléans:

- Para las muestras implantadas con oro a  $80^\circ$  y deformadas con una irradiación de silicio, se esperaba que las NPs deformadas se encontraran dentro del rango de tamaños desde 5.4 hasta 30.25 nm, mientras que las NP esféricas se hallarían hasta pasados los 28.5 nm de diámetro.
- Para las implantadas con oro a  $0^\circ$  y deformadas con una irradiación de silicio, se esperaba encontrar que las NPs deformadas estuvieran dentro del intervalo de tamaños desde 2.8 hasta 28.45 nm, mientras que las NPs esféricas se hallarían hasta pasados los 13.7 nm de diámetro aproximadamente.

Sin embargo, de las observaciones obtenemos que en todas las muestras irradiadas existen NPs esféricas desde los 2 nm hasta los 10 nm aproximadamente y que encontramos NPs alargadas para las muestras implantadas con oro a  $80^\circ$  que van desde los 4.5 nm de diámetro equivalente en adelante, mientras que para las implantadas a  $0^\circ$  encontramos tamaños desde los 2.6 nm. Aquí los tamaños de las NPs deformadas coinciden asombrosamente con el modelo de D'Orléans, aunque no lo hagan las NPs esféricas que resultan ser muy pequeñas.

### ***7.3 Modelo de la influencia térmica del ión cercano***

Este modelo intenta justificar la existencia de NPs esféricas que no predice el modelo de D'Orléans, que para nuestras muestras básicamente sólo predeciría la existencia de una distribución de NPs alargadas, mientras que las observaciones muestran una considerable población de NPs esféricas que van desde los 2 hasta los 10 nm de diámetro para las muestras irradiadas. El modelo que aquí llamamos de la *influencia térmica de ión cercano*, consiste en plantear que si un ión de la irradiación pasa suficientemente cerca ( $<10\text{nm}$ ) a una NP alargada, la energía térmica transmitida a la NP será suficiente para revertir la deformación que ésta tenía, resultando de ello una reconfiguración esférica. El modelo de la *influencia térmica de ión cercano* no sólo explica la razón de la aparición de las NPs esféricas que se encuentran únicamente en la región que debiese ser absolutamente dominada por NPs alargadas, sino que incluso nos da una medida del tamaño de dicha *influencia*, que es de 10 nm desde el eje axial de la traza del ión de la irradiación. Esta medida es sustentada por tres argumentos:

- Las mediciones de la *saturación del eje menor*.

- Las mediciones de donde terminan las NPs esféricas, considerando el diámetro equivalente.
- Las simulaciones numéricas de la irradiación realizadas por Koichi *et al* [22].

Los argumentos que sustentan al modelo de la *influencia térmica de ión cercano*, se obtienen de las evidencias:

- De las mediciones de los tamaños de las NPs de las muestras, donde obtenemos diferentes proporciones de NPs esféricas con respecto a las alargadas de acuerdo a la magnitud de la afluencia de la irradiación, lo que nos hace plantear la existencia de una *afluencia crítica de elongación* y una *afluencia crítica de redondeo*.
- De los *redondeos* que se observaron en tiempo real en HRTEM de NPs alargadas, donde se estima que se requiere una cantidad muy pequeña de energía, mucho menor a 1.7 keV para redondear a una NP alargada de tamaño promedio.

Para justificar la existencia de las NPs esféricas que se encuentran debajo del límite menor de los tamaños de las NPs deformadas, planteamos que pueden deber su origen a los fragmentos que resultan cuando se da la fusión de una NP como consecuencia de ser atravesada por un ión de la irradiación.

## 7.4 Los espectros de extinción de las NPs de oro embebidas en sílice

Al realizar simulaciones numéricas con el código de la *Matriz T* utilizando en cada una de ellas varios tamaños de NPs esféricas, es posible reproducir los espectros de extinción que muestran plasmones de superficie idénticos a los que hubiesen sido producidos por un solo tamaño de NP. Ese tamaño de NP ni siquiera corresponde al tamaño de NP promedio, lo que muestra que los plasmones de superficie no son únicos y por lo tanto es posible afirmar que de una medición de densidad óptica obtenida de un nanocompuesto no es posible determinar el tamaño de las NPs esféricas que lo componen.

De la misma manera, para NPs con formas de elipsoides de revolución prolatos después de realizar un centenar de simulaciones numéricas, variando de manera adecuada los parámetros principales que pueden representar la elongación y los tamaños de las NPs, como lo son la excentricidad, el radio equivalente y la dispersión de una distribución gaussiana para la excentricidad, fue posible notar la evidente falta de unicidad de los espectros de extinción. Es por esto que podemos afirmar que dado cualquier espectro de extinción para nuestros nanocompuestos es imposible determinar las características de la elongación y de los tamaños de las NPs que se tienen.

Así las cosas, de un espectro de extinción que se obtiene al utilizar luz linealmente polarizada y que es extraído de un nanocompuesto, sólo es posible determinar si las NPs metálicas que lo componen tienen simetría esférica o alargada, por lo que si queremos conocer las características morfológicas o de los tamaños que tienen las NPs dentro del nanocompuesto, nos vemos obligados a realizar un estudio riguroso con TEM. Es por esto que la técnica de simulación numérica de la *Matriz T*, sólo puede aspirar a convertirse en una herramienta para determinar el grado de completez de la muestra estadística que se obtiene de las mediciones realizadas por medio de la microscopía TEM. En particular la mejor forma de realizar esas mediciones es utilizando la técnica de *Contraste Z*. En general basta tener del orden de un millar de mediciones como entrada para que la simulación numérica de la *Matriz T* pueda reproducir un espectro de extinción muy cercano al que se le mide a un nanocompuesto. Aunque de cualquier forma siempre es posible completar la estadística utilizando distribuciones gaussianas de los tamaños y de las excentricidades como entrada al programa de simulación. De esta forma realizando las simulaciones numéricas con el código de la *Matriz T*, podemos asegurar que en la mayoría de las muestras se tuvo una buena muestra estadística de las mediciones realizadas por TEM, salvo en una de ellas en las que se logró completar la estadística usando distribuciones gaussianas.

Por otro lado, un resultado adicional que surge de las comparaciones de las simulaciones numéricas con las mediciones de los espectros de extinción, arroja que para las muestras con implantación de oro a  $0^\circ$ , al observar la forma en la que se diferencian las crestas referentes al eje menor, se infiere que pudo haber una disminución en el índice de refracción del nanocompuesto en la dirección perpendicular a la irradiación. Esa disminución

del índice de refracción puede deberse a los daños infringidos sobre la matriz por la irradiación con el silicio, aunque no podamos en este trabajo determinar el mecanismo de dicha alteración.

### ***7.5 La estructura cristalina de las nanopartículas de oro dentro de la sílice***

Para estudiar la estructura interna de las NPs de oro de nuestros nanocompuestos se usa la técnica de HRTEM lo que nos permite poder observar los planos cristalográficos. Auxiliados con la transformada de Fourier de las micrografías y de su correspondiente imagen filtrada, pudimos demostrar que basta con identificar los ángulos que forman entre sí los planos cristalográficos de un patrón de difracción correspondiente a un eje de zona para una estructura cristalina conocida, en este caso FCC, y verificar que la distancia cristalográfica entre planos sea un múltiplo entero de la distancia interplanar reportada para esa estructura, para identificar a un eje de zona. Siempre y cuando su imagen filtrada corresponda a una imagen monocristalina o policristalina clara.

La aparición de NPs monocristalinas y policristalinas en nuestras muestras no presentan ningún patrón que pudiese dar información de una alteración cristalina como consecuencia de la irradiación, por lo que se puede afirmar que las NPs dentro de la sílice presentan una estructura cristalina idéntica a la del oro en bulto. Además fue posible observar en tiempo real el *redondeo* de nanopartículas previamente alargadas, como consecuencia del haz electrónico del microscopio, lo que inspiró el modelo de la *influencia térmica de ión cercano*, puesto que al conservarse la estructura cristalográfica e incluso su orientación de la NP con el haz de electrones, nos da evidencia de la pequeña magnitud de energía necesaria para *redondear* a una NP deformada dentro de la matriz. Esa persistencia en las características cristalográficas de la NP durante el *redondeo*, al menos cuando es consecuencia del haz electrónico del microscopio, nos sugiere claramente que se debe a la difusión de los átomos más superficiales de la NP de oro.

### ***7.6 Una hipótesis de la Nucleación de Nanopartículas dentro de la sílice***

De las primeras secciones del Capítulo 2, sabemos que en nuestras muestras, después de la implantación los átomos quedan muy diluidos dentro de la matriz de sílice, menos de  $0.5 \frac{\text{átomos}}{\text{nm}^3}$  para las muestras implantadas a  $0^\circ$  y menos de  $1.5 \frac{\text{átomos}}{\text{nm}^3}$  para las implantadas a  $80^\circ$ , rodeados por una cantidad similar de huecos producto de la misma implantación.

Las primeras estimaciones que resultan del Apéndice B, arrojan que los átomos de oro se mueven fácilmente dentro de la sílice debido a:

- que la matriz intenta expulsar a los átomos de oro con una energía seis veces mayor que la energía de cohesión de los átomos de oro entre sí.
- Y que cuando se aplica temperatura a través del recocido, los átomos de oro se mueven aleatoriamente.

Además resulta que los centros de nucleación se deben a tres factores:

- Los huecos internos que se encuentran en la zona de implantación, que se convierten en lugares de escape de los átomos.
- A que los átomos de oro tienden a adherirse a la superficie interna de los huecos tanto como unirse entre sí.
- Y que si se tiene un conglomerado de oro dentro de la sílice existe un potencial de muy corto alcance que se ejerce sobre los átomos de ese metal, que a su vez son fuertemente empujados por la matriz, la cual ejerce una presión sobre todo el conglomerado.

Así que los átomos de oro pueden moverse fácilmente a través de la matriz y atiborrar los huecos internos que existan en ella e inclusive crecer conforme más átomos lleguen al conglomerado de átomos de oro.

## 7.7 Recomendaciones

Queda pendiente realizar un estudio riguroso de la distribución de las deformaciones en función de la profundidad, haciendo uso de la técnica de HAADF de microscopía TEM. Para lo cual resta perfeccionar el método de preparación de la sección transversal de los especímenes para TEM aprovechando el uso del PIPS (Precision Ion Polishing System).

Jugando con una gran cantidad de afluencias en la irradiación de silicio con escalas de variación pequeñas entre ellas, nos proporcionaría una buena cantidad de muestras, que al estudiarlas con TEM nos permitiría determinar de manera cuantitativa la *afluencia crítica de elongación* y la *afluencia crítica de redondeo*, lo que arrojaría una prueba contundente para el modelo de la *influencia térmica de ión cercano*.

Habría que idear algún método experimental que permitiese comprobar la variación del índice de refracción con la irradiación de un nanocompuesto o en su defecto encontrar la explicación física de la variación inesperada del plasmón del eje menor de las muestras deformadas correspondientes a la implantación con oro a 0°.

Utilizando técnicas de simulación numérica *de primeros principios* terminar el estudio de la nucleación de NPs dentro de la sílice, que nos permitan probar o refutar la hipótesis realizada en la sección anterior y de paso, con la ayuda de alguna evidencia experimental, intentar explicar la persistencia en la distribución de tamaños constante que presentan todas las muestras de NPs de oro dentro de la sílice, sin importar la densidad del material metálico que se tenga dentro de la matriz.

Usando las consideraciones que se utilizaron para determinar los ejes de zona de la estructura cristalina de nuestras NPs de oro, se podría elaborar un programa de cómputo que permita obtener de manera más inmediata los ejes de zona de las estructuras cristalinas FCC.

Finalmente, habría que hacer un estudio más detallado de los defectos generados por la implantación, en particular de la morfología y densidad de las trazas o del grado de porosidad que deja a su paso la implantación iónica profunda.

## Apéndice A Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Apéndice A Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	145
A.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	147
A.1.1 Sistema de iluminación .....	147
A.1.2 El modo de operación TEM .....	149
A.1.3 Detectores de electrones en un TEM.....	151
A.1.4 Formación de imágenes .....	151
A.1.4.1 Imágenes de alta resolución (HRTEM) .....	152
A.1.4.2 Imágenes de contraste Z (HAADF).....	153
A.1.5 Preparación de especímenes .....	154



## A.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Existe una limitación física en la resolución de los microscopios ópticos, puesto que la longitud de onda de la luz mide unos cientos de nanómetros, lo que impediría observar objetos de tamaños menores a una micra. Sin embargo, utilizando el concepto propuesto por de Broglie, con el que a un esemble de partículas se le puede asignar una “onda”<sup>37</sup>, nos permite usar electrones acelerados con un alto voltaje para tener longitudes de onda bastante menores a un nanómetro. Esos electrones acelerados alcanzan velocidades relativistas, por lo que la ecuación de de Bouglie que se necesita para calcular sus longitudes de onda tiene que ser necesariamente aquella con corrección relativista [39], es decir

$$\lambda = \frac{h}{\left[2m_0eV\left(1 + \frac{eV}{2m_0c^2}\right)\right]^{\frac{1}{2}}}$$

Así, para un voltaje de aceleración de 200 kV<sup>38</sup>, tendríamos una longitud de onda de 0.00251 nm, que permitiría que los electrones puedan ser difractados por los planos atómicos de un sólido cristalino, como sucede con la difracción de los rayos X. Aunado a ésto, los electrones poseen una carga eléctrica bien definida que permite manipularlos con arreglos de campos magnéticos. Por lo que se construyen lentes magnéticas que permiten manipular a los electrones de manera análoga a un sistema óptico. Para tener acceso a información cristalográfica, se hace necesario construir sistemas que manipulen haces electrónicos que atraviesen al espécimen estudiado, así surge el microscopio electrónico de transmisión (TEM por sus siglas en inglés). Puesto que los electrones interactúan fuertemente con los átomos del espécimen, a través de dispersiones elásticas e inelásticas, el espécimen debe ser por ende muy delgado, típicamente del orden de 50 a 100 nm, dependiendo de la densidad, de la composición elemental del objeto y de la resolución deseada [57].

### A.1.1 Sistema de iluminación

Ese es el término que se acuña en el medio de la microscopía electrónica, sin embargo cabe detenerse en explicar que este título se refiere al sistema de iluminación del espécimen con un haz de electrones coherentes, así podría ser más específico el término *sistema de iluminación electrónica*. Este sistema consiste de un conjunto de lentes y aperturas llamadas “condensadoras”, y un cañón del que se extraen y aceleran los electrones por medio de una diferencia de potencial de unos cuantos cientos de kV.

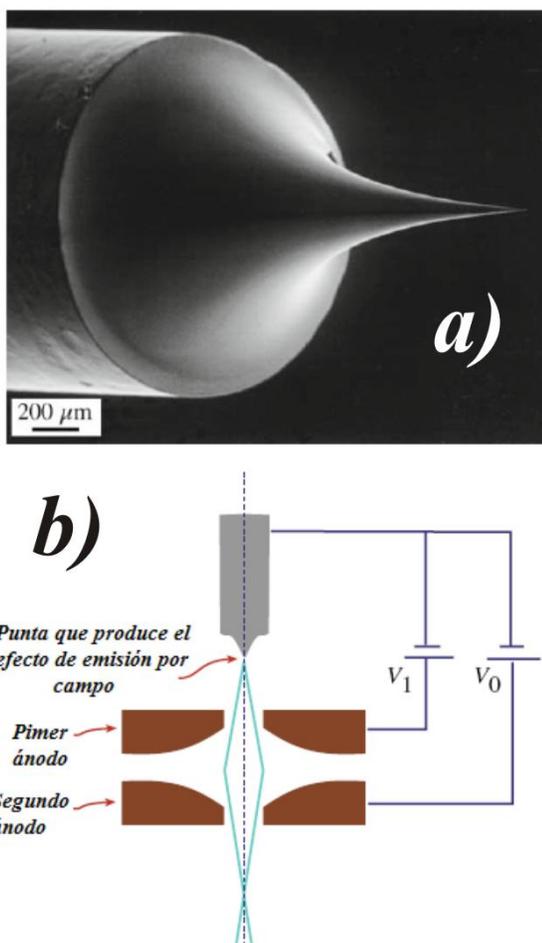
En el caso de un TEM por emisión de campo (FEG) como el que se tiene en el Instituto de Física, se tiene un cañón que consta de un cátodo en forma de aguja hecha de ZrO/W. La punta de esa aguja es una semiesfera con un radio aproximado de 0.1 μm. El primer ánodo aplica un voltaje de simetría esférica de unos cuantos kV. El sistema punta de la aguja y el primer ánodo, conforman un capacitor esférico, por lo que el campo eléctrico es de la forma<sup>39</sup>:  $E \propto V/r$ . De esta forma si  $r$  es muy pequeño, entonces con diferencias de potencial no tan grandes podemos tener campos eléctricos muy grandes, lo que permite romper la barrera de potencial del material metálico de la aguja para extraer los electrones por efecto túnel. Por esto es que a ese sistema de extracción de electrones se llama de “emisión por campo” (FEG de sus siglas en inglés). En la Figura A.1, en el inciso b) se muestra una micrografía de la aguja, mientras que en a) se ilustra un esquema del sistema completo del cañón de electrones. En este último, el papel que juega el segundo ánodo es el de acelerar a los electrones a 200 keV [39].

<sup>37</sup> En realidad son distribuciones estadísticas que en conjunto se pueden tratar con la física ondulatoria.

<sup>38</sup> Que es el voltaje que tiene el microscopio electrónico JEM-2010FasTem tipo FEG, que tiene el Instituto de Física de la UNAM.

<sup>39</sup> En un capacitor esférico tenemos:  $V \propto Q\left(\frac{1}{a} - \frac{1}{r}\right) = \frac{Q}{ar}(r - a)$ , como  $r \ll a \Rightarrow V \propto \frac{Q}{r}$ , pero en una esfera

$E \propto \frac{Q}{r^2} \Rightarrow V \propto Er$ .



**Figura A.1** Cañón de electrones del tipo emisión por campo (FEG) [39].

Debido a que la excitación térmica es muy baja para un FEG, una fuente de emisión por campo puede operar a temperatura ambiente, por lo que el proceso es llamado algunas veces emisión fría por campo. La emisión por campo requiere de un ultra alto vacío con presiones del orden de  $10^{-8}$  Pa para una operación estable. Todas estas características hacen de este cañón uno de los más eficientes, ya que el proceso por el cual se da la emisión origina un haz electrónico altamente coherente, lo que juega un papel muy importante en la formación de las imágenes de alta resolución (HRTEM) [58].

El sistema de aperturas y lentes condensadoras constituyen la última parte del sistema de iluminación antes de llegar a la muestra. Este es un sistema “óptico”, en el sentido de que por medio de lentes magnéticas y aperturas se trata al haz electrónico como un haz lumínico, puesto que lo enfocan o lo condensan en una zona de la muestra para que ésta se encuentre “bien iluminada” con electrones coherentes. Existen dos formas de iluminar al espécimen, de acuerdo a la función de microscopía que se requiera. En el modo de operación TEM se ilumina al espécimen con un haz amplio, mientras que hacerlo con un haz enfocado (haz convergente) se utiliza en el modo STEM.

En la Figura A.2 se ilustra el sistema de iluminación para el modo TEM, en el que por medio de lentes condensadoras y aperturas se obtiene un haz de iluminación casi colimado (paralelo al eje óptico), es decir que el ángulo  $\alpha$  es muy pequeño. Mientras que el sistema de iluminación de haz convergente requiere poner el punto focal del haz sobre la muestra como se indica en la Figura A.3.

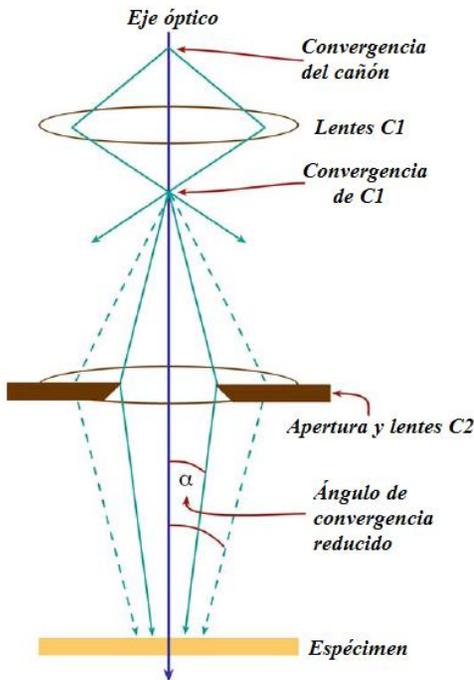


Figura A.2 Sistema de iluminación para el modo de operación TEM [39].

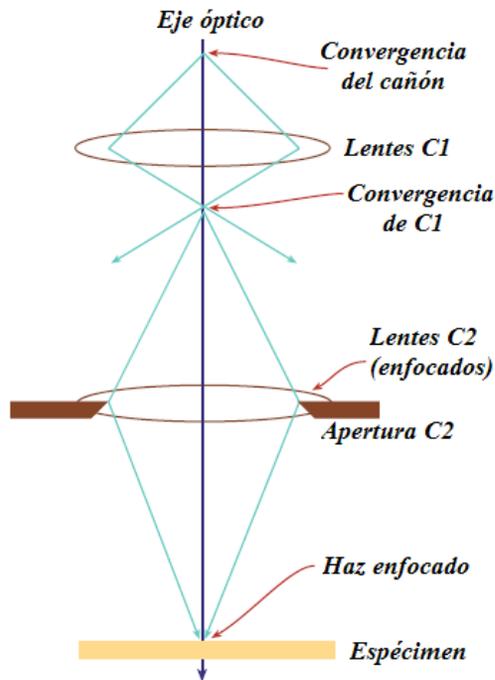
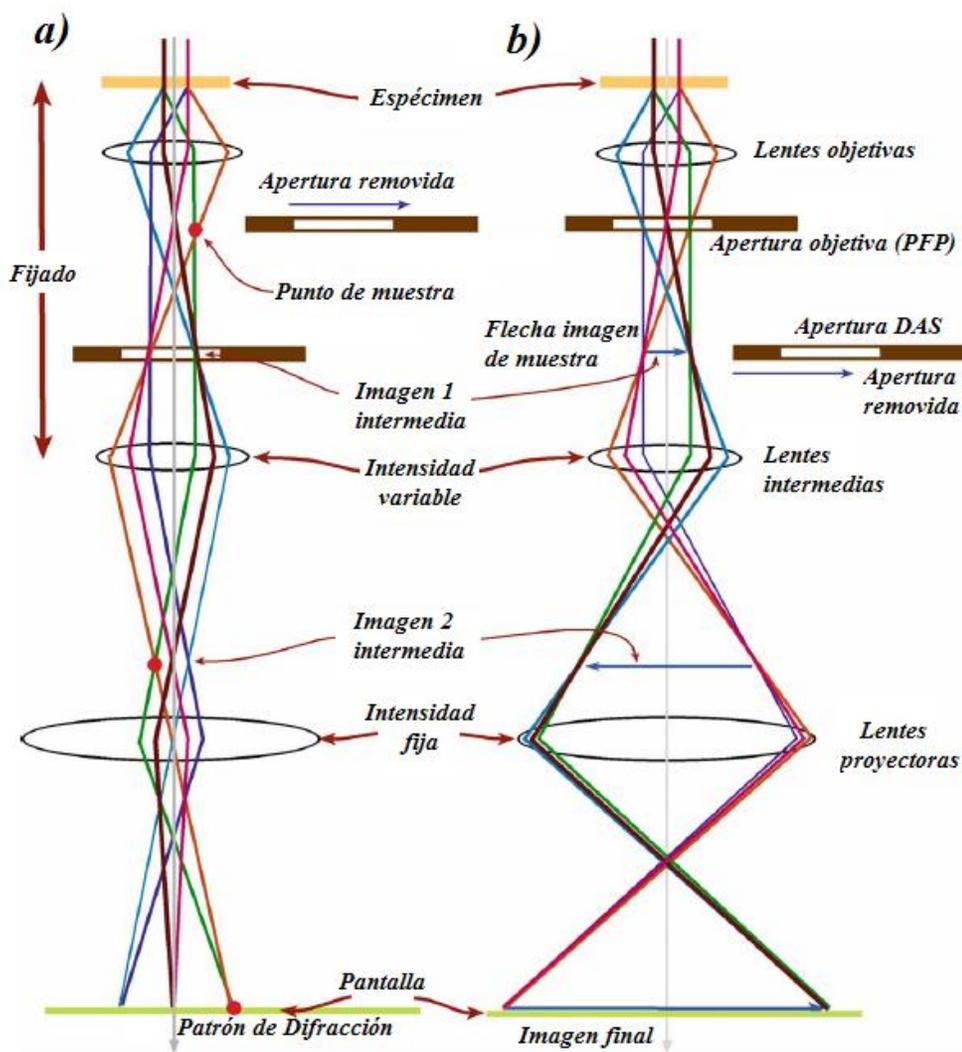


Figura A.3 Sistema de iluminación para el modo de operación STEM [39].

### A.1.2 El modo de operación TEM

En el modo de operación TEM del microscopio, una zona del espécimen es “iluminada” con un haz coherente de electrones. Esa zona dispersa a los electrones que atraviesan al espécimen y que llegan a la lente objetiva, que es la encargada de formar la imagen que se encuentra en el plano focal posterior (PFP) de la misma. Por

esto es que la lente objetiva, que puede estar formada por varias lentes, es considerada como el corazón del microscopio, aunque la amplificación que realiza de la imagen no excede a una magnificación de 50 veces [57]. Además en esta lente se encuentran presentes las aberraciones de una lente cualquiera, limitando así la resolución y nitidez de la imagen.



**Figura A.4** Dos operaciones básicas del TEM: a) modo difracción y b) modo imagen. PFP se refiere al plano focal posterior y DAS a la difracción de área selecta. La información de dos modos es recolectada en la pantalla de detección [39].

Otra lente importante es la intermedia, que es la principal responsable de que se puedan realizar dos operaciones básicas en el modo de operación TEM del microscopio. Esta lente que puede estar formada por varias lentes tiene un foco que se puede ajustar variando las corrientes en las bobinas que la conforman. En la Figura A.4 se ilustran estas dos operaciones básicas del TEM [39] en:

- Se muestra la operación que corresponde al “modo de difracción del TEM”. Aquí, en el plano focal posterior (PFP) de la lente objetiva se forma el patrón de difracción de la muestra, que es la imagen que queremos detectar en el microscopio, por lo cual necesitamos quitar cualquier apertura que pueda limitar la información de ese patrón (se retira la apertura objetiva). En esa figura se marca uno de los puntos del patrón de difracción con un punto rojo llamado punto de muestra. El haz de electrones con esas características llega a la apertura de área selecta (DAS), que selecciona al patrón de difracción principal para que llegue a la lente intermedia. Ésta última ajusta su foco lo suficientemente lejos, para que el objeto imagen de la lente proyectora sea el patrón de difracción y no la imagen de la muestra.

- b) En este esquema se representa al “modo imagen de la TEM”. Ahí se hace necesario el uso de la apertura objetiva, para limitar los haces difractados y esencialmente quedarnos con el haz central, a partir del cual se puede reconstruir toda la imagen, que representamos con una flecha azul a la que le llamamos “flecha imagen de muestra”. Al utilizar la apertura objetiva se hace innecesario el uso de la apertura DAS, puesto que en esa zona no tendríamos ningún patrón de difracción. Ahora el foco de la lente intermedia se ajusta, para que la imagen de la muestra se convierta en el objeto imagen de la lente proyectora.

La lente proyectora se encarga simplemente de amplificar su objeto imagen y de proyectarlo en la pantalla de observación, la cual emite luz de frecuencias cercanas a los 550 nm cuando el haz de electrones choca con ella [39]. Cabe destacar que la lente proyectora tiene un foco fijo. Por otro lado, el uso combinado de las aperturas objetiva y DAS, permite seleccionar otra variante de obtención de imágenes en el modo TEM: las imágenes del campo claro (BF) y las imágenes del campo oscuro (DF).

### A.1.3 Detectores de electrones en un TEM

En la Figura A.5 se ilustran varios tipos de detectores de electrones que se usan en un TEM. Para detectar electrones secundarios (SE) se utiliza un fotomultiplicador y un detector semiconductor para detectar a los electrones secundarios retrodispersados (BSE). También existen los detectores de los electrones que atraviesan la muestra. El principal es el detector de campo claro o detector de campo brillante (BF), que detecta al haz electrónico central, es decir a los electrones que llegan con un ángulo pequeño con respecto al eje óptico. Para recolectar a los electrones que son dispersados con un gran ángulo con respecto al eje óptico, se usa el detector anular de gran ángulo (HAADF). Finalmente para los electrones que tienen ángulos de dispersión intermedios se utiliza el detector de campo oscuro (DF).

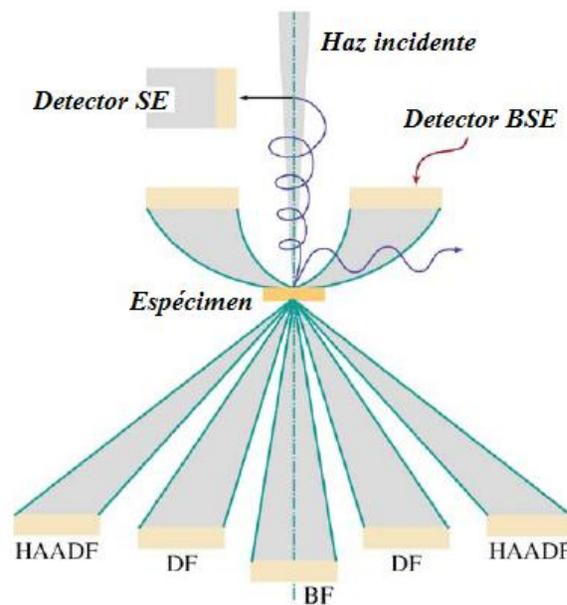


Figura A.5 Detectores de un microscopio TEM.

### A.1.4 Formación de imágenes

La función de onda de los electrones tiene una amplitud y una fase, las variaciones de éstas al atravesar la muestra dan origen a la variación del contraste en la imagen. Así que en una imagen de TEM podemos tener diversos contrastes debido a la variación de la amplitud o debido a la variación de la fase. En general ambos tipos contribuyen a la formación de imágenes, pero uno de ellos tiende a dominar. El contraste debido a la

variación de la amplitud de la onda se presenta en los electrones que resultan de una dispersión incoherente y elástica, mientras que el contraste por la variación de la fase surge con la dispersión coherente y elástica de los electrones que atraviesan el espécimen [58].

Vamos a ilustrar lo anterior con las funciones de onda de dos haces de electrones, que al atravesar el espécimen emergen con diferentes características, digamos que

$$\psi_1(\vec{r}) = \psi_{01}(\vec{r})e^{i(\alpha\vec{r} + \delta_1)} \quad \text{y} \quad \psi_2(\vec{r}) = \psi_{02}(\vec{r})e^{i(\alpha\vec{r} + \delta_2)}.$$

Como las amplitudes de estas funciones de onda en general son números complejos, tendríamos que la distribución de la intensidad en el plano imagen estaría dada por la interferencia de estas ondas como

$$I(\vec{r}) = |\psi_1(\vec{r}) + \psi_2(\vec{r})|^2 = |\psi_{01}(\vec{r})|^2 + |\psi_{02}(\vec{r})|^2 + \text{Re}[\psi_{01}(\vec{r})\psi_{02}^*(\vec{r})e^{i(\delta_1 - \delta_2)}] \quad (\text{A.1}).$$

Sin embargo si al atravesar la muestra sólo las fases de las ondas de los electrones se modifican, esto es, si  $\psi_{01}(\vec{r}) = \psi_{02}(\vec{r})$ , entonces la intensidad registrada en el plano imagen será consecuencia de un *contraste por diferencia de fase*:

$$I(\vec{r}) = 2|\psi_{01}(\vec{r})|^2 [\cos(\delta_1 - \delta_2) + 1] \quad (\text{A.2}).$$

Mientras que, cuando sólo las amplitudes de las ondas de los electrones cambian, que equivale a decir que  $\delta_1 = \delta_2$ , obtendríamos un *contraste por la diferencia de las amplitudes*:

$$I(\vec{r}) = |\psi_{01}(\vec{r}) + \psi_{02}(\vec{r})|^2 \quad (\text{A.3}).$$

#### A.1.4.1 Imágenes de alta resolución (HRTEM)

Se dice que se tiene una imagen de HRTEM, cuando podemos observar los planos cristalográficos del material cristalino del espécimen. Eso sucede cuando se genera una imagen con *contraste por fase*. Aunque en estas imágenes, sobre todo si el haz de electrones no es paralelo al eje de zona, podemos tener también un contraste por diferencias en amplitud.

El contraste por diferencia de fase surge de la interferencia de las ondas (electrónicas) que se difractan al atravesar la estructura periódica del espécimen y de las que no se difractan. Las ondas difractadas tendrán un retraso de fase respecto de las que no se difractaron, por lo que estas ondas al interferir entre ellas, dan origen a la imagen por contraste por fase (ecuación (A.2)).

De la ecuación de Schrödinger para los electrones que se propagan en un material  $V(\vec{r})$ ,

$$\nabla^2\psi(\vec{r}) + \frac{2me}{\hbar^2}[E + V(\vec{r})]\psi(\vec{r}) = 0.$$

Podemos obtener la longitud de onda de los electrones que interactúan con el material del espécimen, a través del potencial  $V(\vec{r})$  cuando

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2me(E + V(\vec{r}))}} \quad (\text{A.4}),$$

mientras que los electrones que pasan de frente sin interactuar con el material, tienen una longitud de onda

$$\lambda' = \frac{h}{\sqrt{2meE}} \quad (\text{A.5}).$$

Así que podríamos decir, que la diferencia de fase que experimentan estos dos tipos de haces de electrones, al atravesar una rebanada del material de espesor  $dz$  es [58]

$$d\phi = 2\pi\left(\frac{dz}{\lambda} - \frac{dz}{\lambda'}\right) = \frac{\pi}{\lambda E}V(\vec{r})dz.$$

Al integrar sobre todo el espesor de la muestra tenemos que

$$\phi = \sigma V_t(x, y) \quad (\text{A.6}),$$

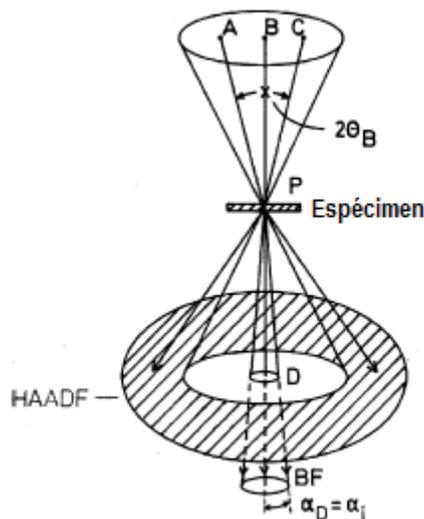
donde  $\sigma = c\pi/\lambda E$ , siendo  $c$  una constante de integración, por lo que  $\sigma$  será una constante y  $V_t(x, y)$  es el potencial proyectado en la dirección  $z$ . Por lo tanto  $\phi$  será la diferencia de fase  $\delta_1 - \delta_2$ , debida al potencial transversal.

Hasta aquí hemos usado la mayor simplificación posible, sin embargo no es fácil obtener un potencial  $V_t(x, y)$ , puesto que tenemos un problema de varios cuerpos de los electrones interactuando con la red cristalina. Pero cuando el espécimen es muy delgado, el desarrollo anterior de contraste por fase puede ser caracterizado por una función de modulación de fase, la cual es conocida como aproximación al objeto por fase (POA de sus siglas en inglés). Esta aproximación considera que los electrones que llegan a la imagen son modulados solo por la fase (ecuación (A.2)). Si el haz incidente viaja a lo largo de un eje de zona de bajo índice, la variación de  $V_t(x, y)$  entre renglones atómicos es una función que tiene una estrecha variación, ya que un átomo puede ser aproximado por un pozo de potencial angosto y su anchura se encuentra entre los 0.2 a 0.3 Å. Esta estrecha variación en la fase es la base del contraste por fase que es lo fundamental para obtener resolución atómica en las imágenes de HRTEM [21].

Cuando consideramos las alteraciones de la imagen de HRTEM causadas por los problemas de las aberraciones ópticas en las lentes y del desenfoque de las mismas, entonces la interpretación de las imágenes se complica. De esta forma, cuando no tengamos las condiciones óptimas en HRTEM, incluyendo contar con una muestra lo suficientemente delgada, resultaría muy difícil desenmarañar una imagen de HRTEM. Por eso es importante realizar simulaciones numéricas e interpretaciones tanto físicas como geométricas para comprender una imagen de HRTEM.

#### A.1.4.2 Imágenes de contraste Z (HAADF)

En esta técnica, las imágenes se obtienen en el modo de operación STEM, barriendo el haz convergente sobre el espécimen y detectando los electrones dispersados a un gran ángulo con un detector anular HAADF, como se ilustra en la Figura A.6. Aquí las imágenes se generan por contraste por amplitud, a partir de la interacción directa entre los electrones del haz y los núcleos de la muestra, que originan una dispersión elástica e incoherente a gran ángulo.



**Figura A.6** STEM que usa al detector HAADF, para la técnica de contraste Z [57].

Cuando un átomo dispersa a un electrón como consecuencia de una interacción coulombiana, lo hace al interactuar con la nube de electrones y con el núcleo en su conjunto. Si el electrón pasa a través de la nube electrónica del átomo, el electrón sufrirá una dispersión que podemos aproximar a la de tipo Rutherford,

principalmente debida a la interacción con su núcleo atómico. En la Figura A.7 se muestran tres posibles trayectorias de este tipo, una de las cuales es retrodispersada, mientras que las otras dos son dispersadas con un ángulo  $\theta$  que será mayor entre más cerca pase el electrón del núcleo.

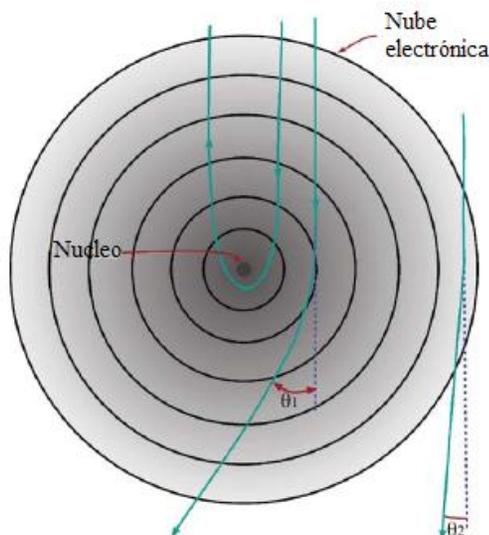
Sabemos que en la dispersión de Rutherford la sección eficaz está dada por:

$$\sigma \approx \pi r^2 = \pi \left( \frac{Ze}{V\theta} \right)^2 \quad (\text{A.7})$$

Aquí,  $r$  se refiere al radio efectivo o alcance donde se tiene ese tipo de dispersión, que debe ser mayor que el radio atómico antes de que el ángulo  $\theta$  se haga cero o negativo. Considerando que los electrones que llegan al detector angular HAADF, lo hacen prácticamente con el mismo ángulo, entonces tendríamos que la única variable sería  $Z$ , con lo que la sección eficaz se puede escribir como:

$$\sigma = KZ^2 \quad (\text{A.8})$$

siendo  $K$  una constante.



**Figura A.7** Un átomo aislado puede dispersar elásticamente a un electrón energético por medio de su núcleo.

Sin embargo, no olvidemos que esta sección eficaz fue calculada para un solo átomo que dispersa al electrón. Pero cuando tenemos muchos átomos enlazados formando un sólido que dispersan al electrón, el radio efectivo de la sección eficaz disminuye, por lo que la ecuación (A.7) ya no es tan válida y por lo tanto en la ecuación (A.8) no sólo se modifica el valor de la constante  $K$ , sino que el exponente de  $Z$  resultará diferente. Existen resultados teóricos publicados por S. Hillyard y J. Silcox [59], en donde muestran que el valor del exponente de  $Z$  se encuentra en el rango de 1.5 a 1.7. Luis Rendón *et al* [60], obtienen experimentalmente un exponente de 1.7113.

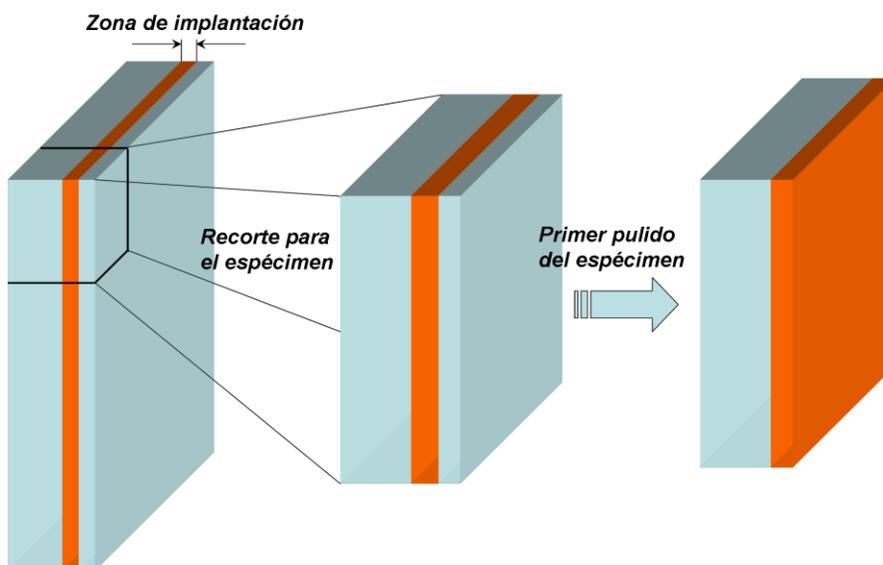
Se sabe que la intensidad que registra el detector HAADF es proporcional a la sección eficaz de dispersión del sólido, así en una micrografía de contraste  $Z$  lo que se registra es que

$$I(\vec{r}) = C\sigma = K'Z^{1.71} \quad (\text{A.9}).$$

### A.1.5 Preparación de especímenes

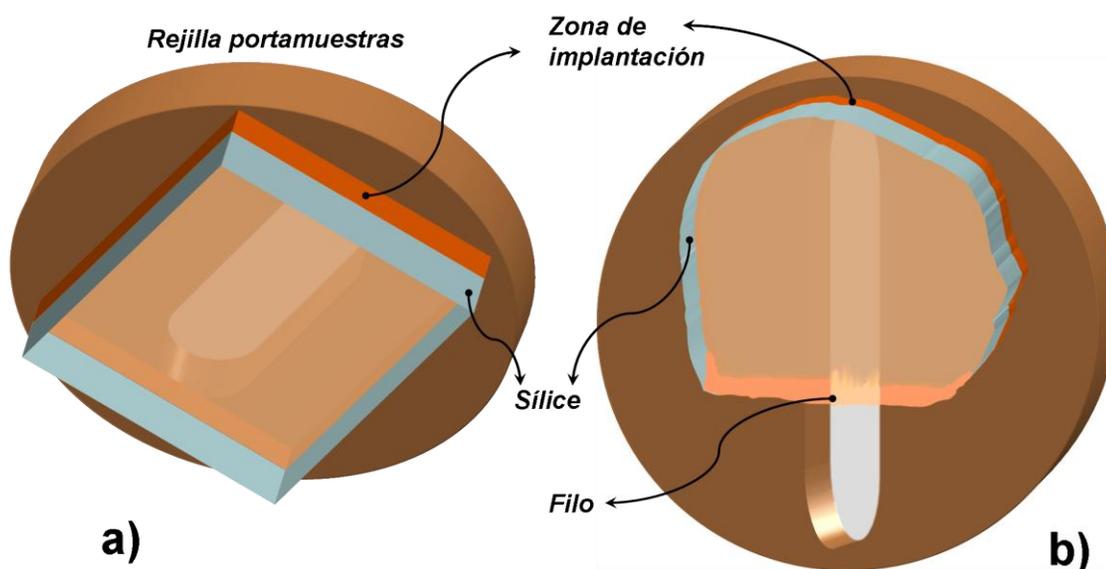
Para preparar el espécimen para TEM, primero a la placa del nanocompuesto se le corta un pedazo de 3mm×3mm, en el que se quiere lograr tener la zona de NPs de oro en la superficie, para lo cual se pule la superficie de la implantación intercalando mediciones de densidad óptica sobre ese pedacito, de tal forma que cuando la resonancia del plasmón de superficie decrece en altura, entonces termina ese proceso de pulido. En la Figura A.8, se ilustra este primer procedimiento.

Una vez que tenemos garantizado que las NPs se encuentran en superficie, adherimos esa superficie en una rejilla portamuestras para TEM con un pegamento epóxico especial. Esta rejilla es de cobre de 3 mm de diámetro con un agujero de 1 mm de largo y 0.2 mm de ancho. Esto se muestra en la Figura A.9 a). Con este montaje lo que resta es pulir la superficie expuesta del espécimen para eliminar la sílice que cubre a la zona de NPs. Todo el pulido que se le realiza al espécimen se hace con lija de agua (carburo de silicio), pero para esta última etapa se utiliza además un trípode pulidor modelo 590 de SPI Supplies. Con este aparato y con lija de agua se pule “a mano” el espécimen en forma de cuña, hasta lograr un filo expuesto con un espesor menor a una micra. El espécimen terminado se ilustra en la Figura A.9 b).

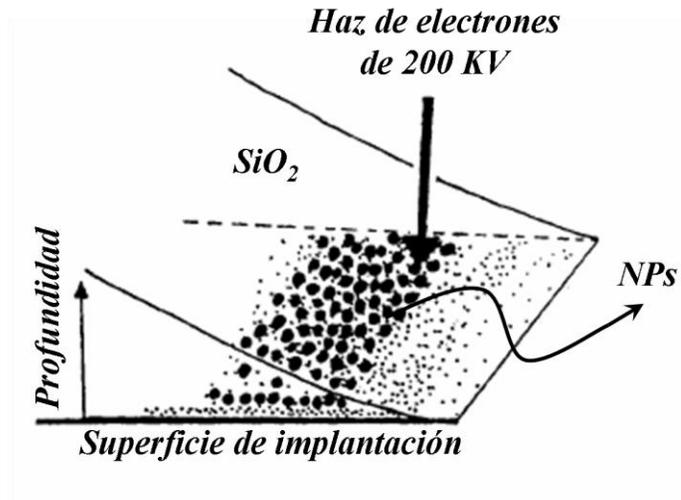


**Figura A.8** Preparación del espécimen antes de adherirlo a la rejilla portamuestras del TEM.

En la Figura A.10 se indica un esquema de las características del filo obtenido por medio del pulido con el trípode. Ahí se ilustra la forma de la cuña resultante, que va a ser expuesta al haz de electrones del TEM. Sin embargo como tenemos un material aislante que se carga y polariza con el haz de electrones, al intentar realizarle la microscopía electrónica, por efectos de repulsión eléctrica dañaríamos el espécimen en el preciso instante de observación, por lo que se hace necesario aterrizar la muestra depositándole una película de carbón, para permitir que las cargas fluyan a través del portamuestras de cobre.



**Figura A.9** a) Especimen adherido a la rejilla portamuestras del TEM y b) Especimen terminado con un filo expuesto.



*Figura A.10* Esquema del espécimen terminado, en donde se muestra el filo expuesto al haz del TEM [68].

## Apéndice B Una primera aproximación a la conformación de las nanopartículas dentro de la sílice

Apéndice B Una primera aproximación a la conformación de las nanopartículas dentro de la sílice.....	157
B.1 Relajación de nanocúmulos (clusters) de diversas formas geométricas.....	159
<i>B.1.1 Monómeros</i> .....	159
<i>B.1.2 Dímeros</i> .....	160
B.2 Construcción de los potenciales atractivos para los átomos de oro.....	164
B.3 Dinámica molecular de seis átomos de oro distribuidos dentro de una matriz de cuarzo.....	165
B.4 Estudio de la estabilidad de un átomo de oro en el cuarzo.....	166
<i>B.4.1 Estudio dentro de la matriz de cuarzo</i> .....	166
<i>B.4.2 Estudio en la superficie del cuarzo</i> .....	168
B.5 Formación de las nanopartículas de oro dentro de la sílice.....	168



## B.1 Relajación de nanocúmulos (clusters) de diversas formas geométricas

Aquí se usan simulaciones por “*primeros principios*” utilizando Teoría Funcional de la Densidad (DFT de sus siglas en inglés) de la dinámica que realizan los átomos de oro en un conglomerado para alcanzar su mínima energía y por lo tanto nos permite hacer estudios de la estabilidad de los nanocúmulos (NCs) de oro<sup>40</sup>. En este análisis no se realizó ningún tipo de estudio sobre las condiciones iniciales de la conformación de los NCs de oro, sólo se propusieron ciertas geometrías para algunos monómeros (monocapa,  $k=1$ ) y dímero (bicapa  $k=2$ ), para realizar estudios de estabilidad energética [13].

### B.1.1 Monómeros

Para poder realizar estudios de mínima energía de los monómeros de oro, es decir para efectuar relajaciones de los más básicos NCs que se pueden construir con sólo 13 átomos de oro, utilizamos la supercomputadora KanBalam de la UNAM. A continuación se enlistan las energías que alcanzan ciertos monómeros, que se obtuvieron a partir de diversas configuraciones geométricas que a lo largo de la relajación se conservaron:

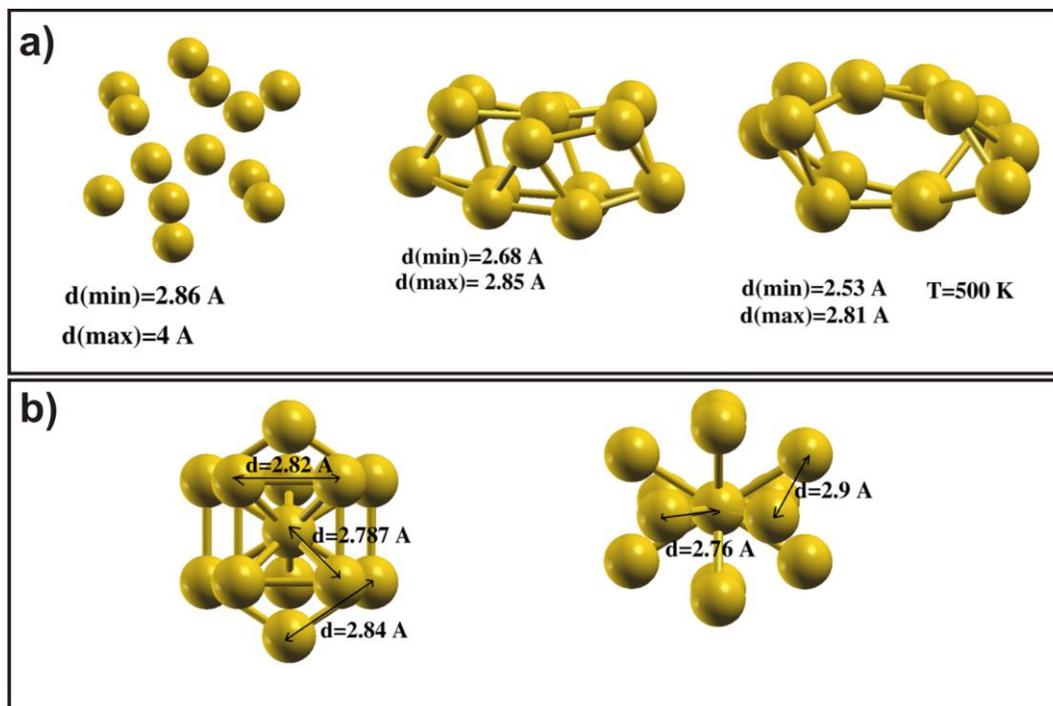
Para un monómero construido sin simetría;  $E=-11851.87$  eV.

Para un decaedro truncado;  $E=-11850.71$  eV.

Para un icosaedro;  $E=-11850.49$  eV.

Para el monómero sin simetría pero que evoluciona en un baño térmico de 500K;  $E=-11851.58$  eV.

En la Figura B.1 se ilustran las relajaciones que se obtienen para el monómero deforme, el decaedro truncado y el icosaedro, donde se indican sus distancias interatómicas finales que siempre son menores a las del oro cristalino en bulto, así que estos conglomerados tienen una red contraída.

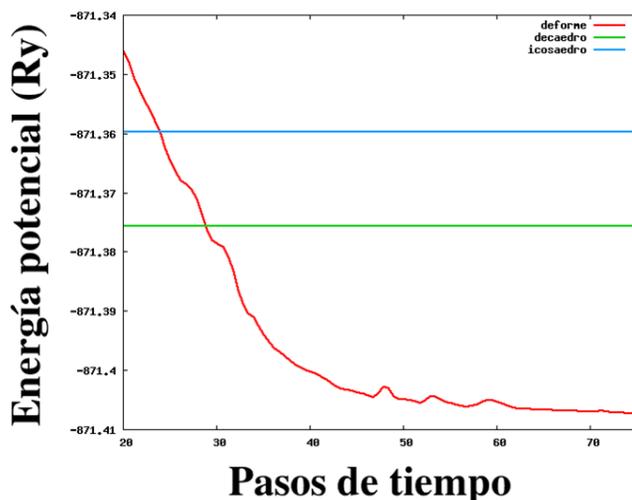


**Figura B.1** Relajación de monómeros. a) Monómero sin simetría, se muestra el estado inicial y los estados finales, con y sin temperatura. b) Estados finales de un decaedro truncado y de un icosaedro. La distancia interatómica en un cristal de oro en bulto es de 2.88 Å.

<sup>40</sup> El desarrollo de estas simulaciones numéricas se llevaron a cabo utilizando el programa de cómputo “Quantum ESPRESSO”, con la valiosa asesoría del Dr. Eduardo Rangel Cortes que es un especialista en el tema.

Tanto en los resultados que se enlistan como en los que se grafican en la Figura B.2, se muestra que el monómero sin simetría fue el que alcanzó la configuración más estable. Este monómero se construyó acercando “a mano” los 13 átomos de oro, procurando que se mantuviese entre cada uno de ellos una distancia mayor a la cristalográfica del oro en bulto. Aquí cabe detenernos en lo que le sucedió al monómero asimétrico. La configuración que alcanzó éste sin temperatura es más estable que la que alcanza con temperatura. Lo que nos dice eso, es que la energía que le proporciona la temperatura lo hace explorar nuevos mínimos, por lo que nos hace pensar que esos mínimos corresponden a estados metaestables.

En la Figura B.2, se realiza una gráfica del cambio de la energía por unidad de tiempo que se da durante el proceso de relajación para cada monómero. Para el decaedro truncado y el icosaedro, aparecen líneas horizontales, puesto que estos monómeros alcanzaron, rápidamente su estabilidad. Los cruces que se dan entre cada gráfica, nos hace pensar que de alguna manera, existe la posibilidad de cambios de fase entre ellos.



**Figura B.2** Gráfica del cambio de la energía por unidad de tiempo, para cada monómero. Cada paso de tiempo, correspondería a 1.5 femtosegundos durante el proceso.

### B.1.2 Dímeros

Los dímeros tienen en general alrededor de 55 átomos [13], sin embargo el trímero (tres capas:  $k=3$ ) correspondiente al decaedro tiene 54 átomos, así que aquí utilizamos ese trímero para esa forma geométrica. Las otras formas geométricas que se prueban en esta sección son: el decaedro truncado, el icosaedro, el cuboctaedro y un dímero construido sin simetría como en el caso anterior de los monómeros. Para construir estas formas geométricas, al igual que en la sección anterior se usaron las distancias interatómicas cristalinas del oro en bulto y mayores. Las energías que se alcanzaron en las relajaciones de todas estas geometrías se enlistan a continuación:

Para un dímero asimétrico;  $E=-50167.27$  eV.

Para un decaedro truncado;  $E=-50167.33$  eV.

Para un icosaedro;  $E=-50168.22$  eV.

Para un cuboctaedro FCC;  $E=-50166.97$  eV.

Para un decaedro;  $E=-49257.1$  eV.

Claramente la configuración más estable es en este caso para el icosaedro, tal y como se muestra en los resultados de las gráficas de la Figura B.3. Donde de nuevo en los puntos donde se cortan las gráficas sugieren la posibilidad de cambios de fase.

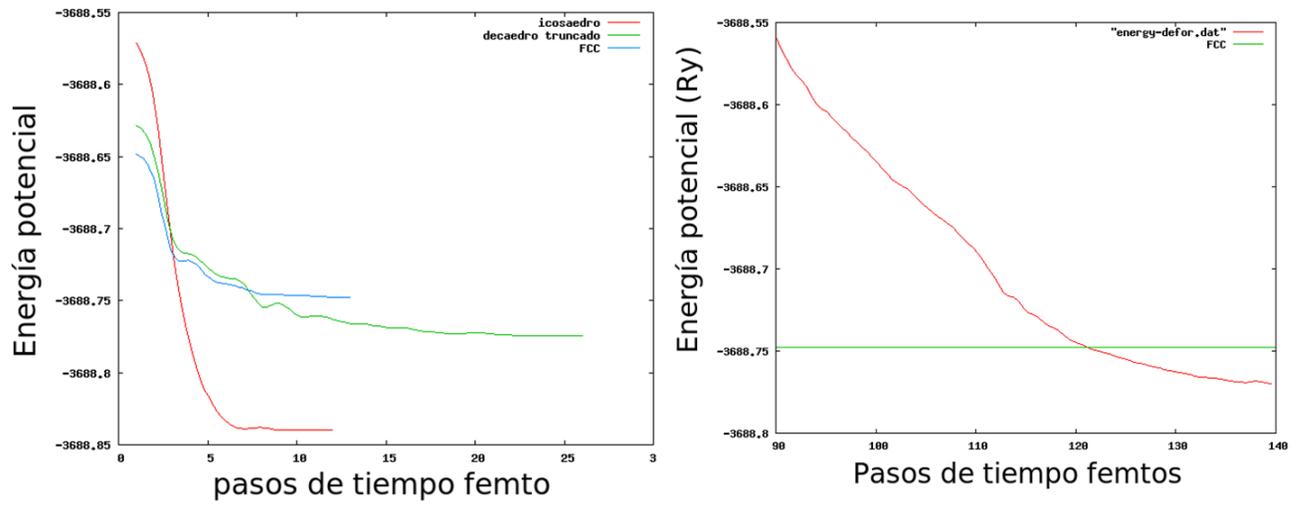


Figura B.3 Gráfica del cambio de la energía por unidad de tiempo, para cada dímero.

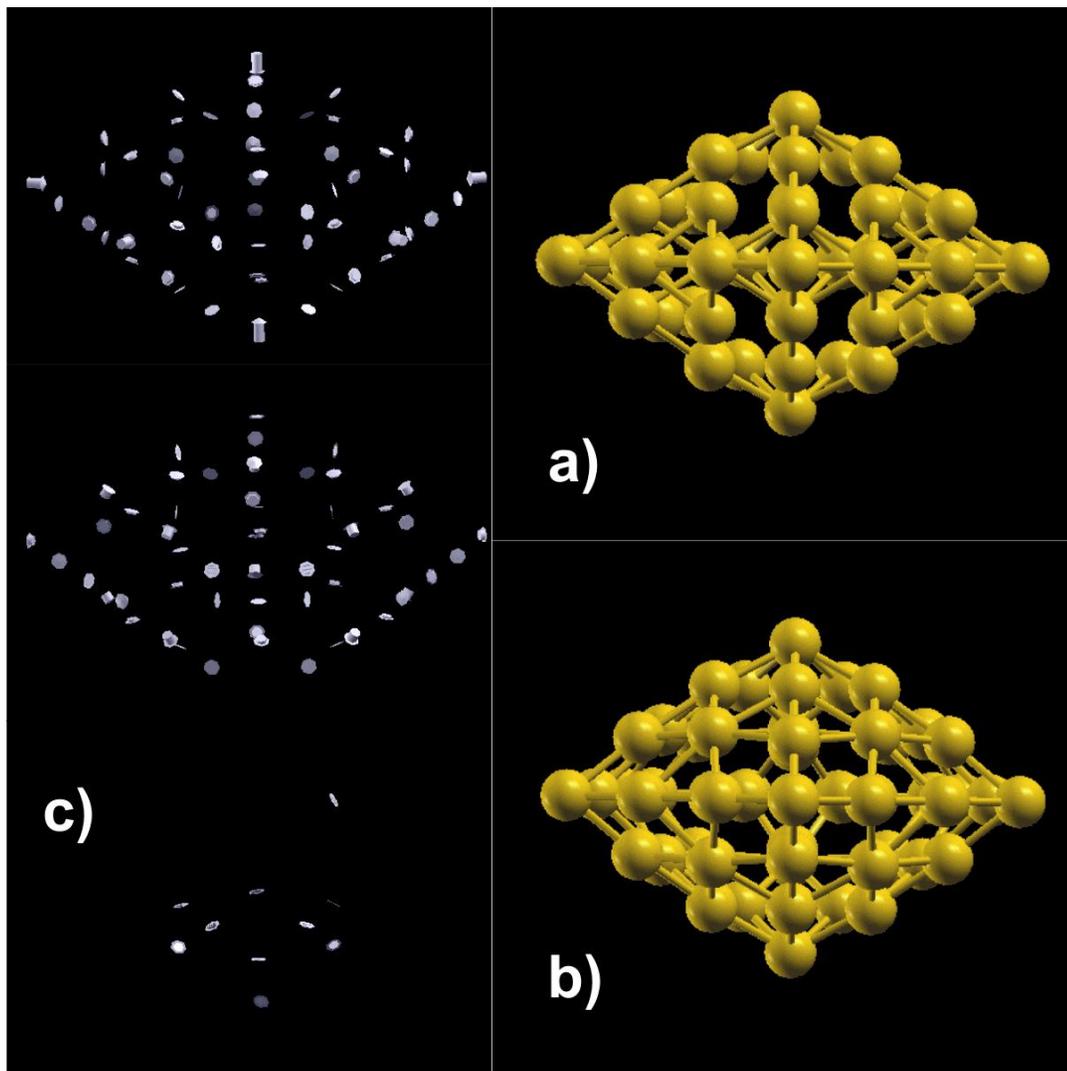
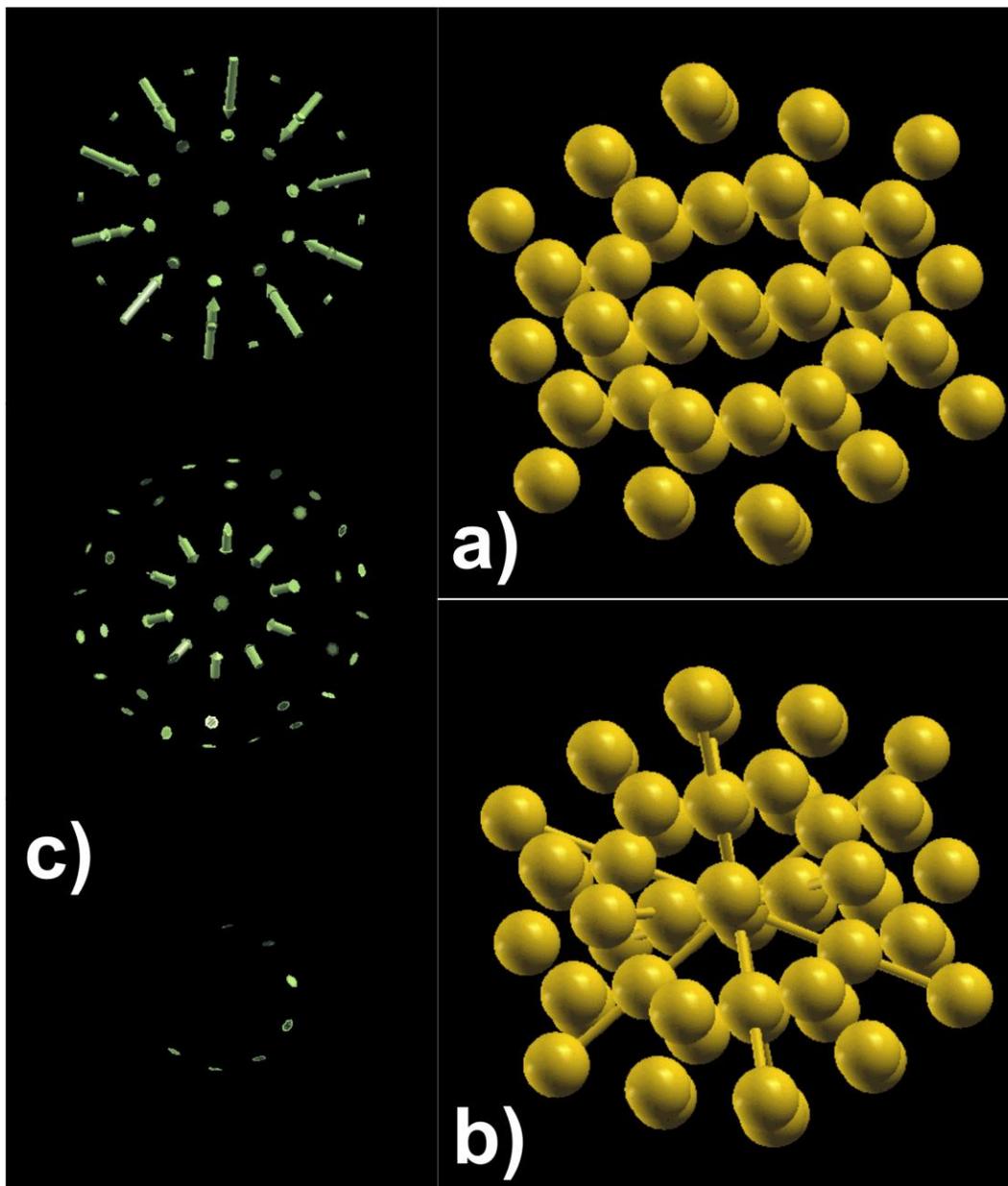


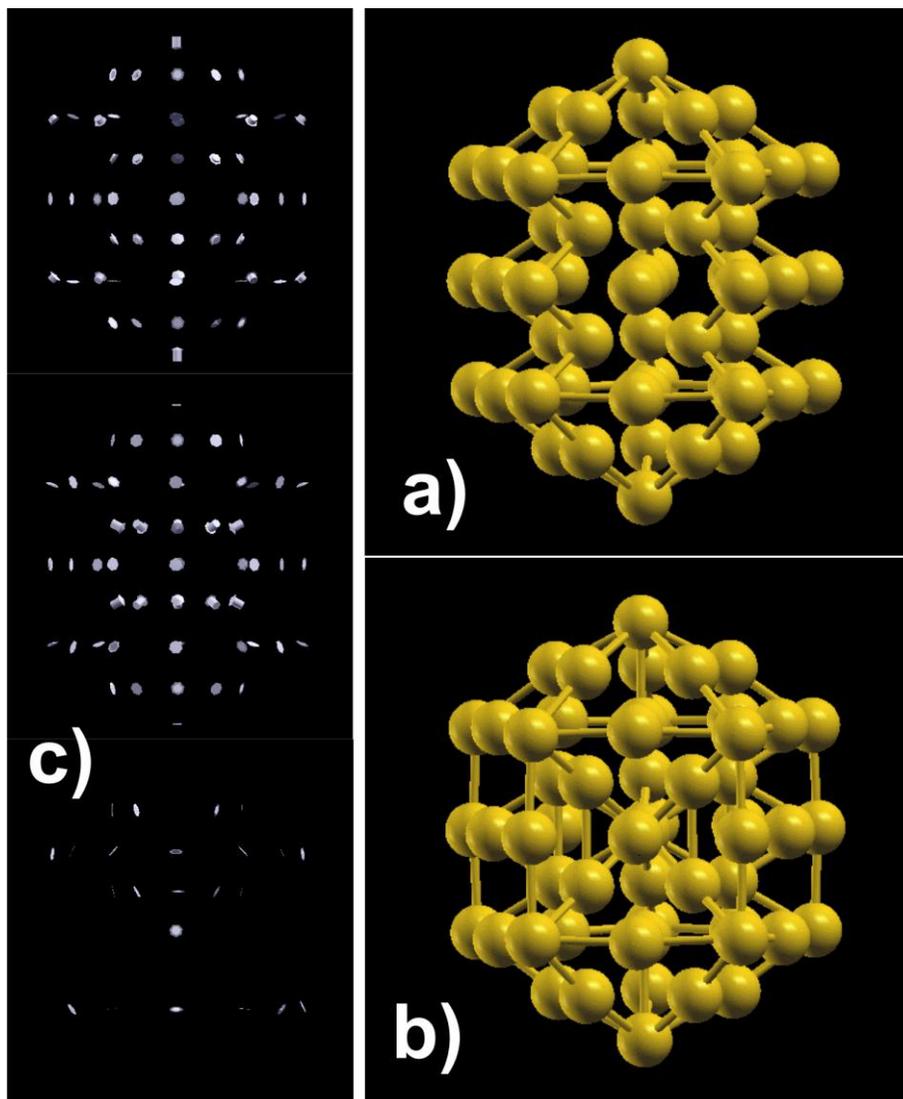
Figura B.4 Relajación de un dímero decaedro. a) Estado inicial, b) estado final y c) evolución de las fuerzas interatómicas.

En la Figura B.4 se muestra la relajación del trímero decaedral, donde aparece la evolución de las fuerzas interatómicas utilizando flechas con apariencia tridimensional. En la Figura B.5 se ilustra también la relajación del icosaedro con su respectiva evolución de sus fuerzas interatómicas. En todas estas relajaciones resulta que se reducen las distancias interatómicas, tal y como se plantea en el modelo de “la gota” para NCs pequeños [14 a 16]. Esta compactación de las distancias interatómicas es más notoria en los vértices o picos que tienen las figuras geométricas, pues es posible medir su compactación.

En la Figura B.6 se muestra la relajación de un decaedro truncado donde se hace más evidente la compactación de las distancias interatómicas y se adjunta su diagrama de la evolución de las fuerzas interatómicas que existen al principio, a la mitad y al final de la relajación, como se mostró en las dos figuras anteriores.



**Figura B.5** Relajación de un dímero icosaedral. a) Estado inicial, b) estado final y c) evolución de las fuerzas interatómicas.



**Figura B.6** Relajación de un dímero en forma de decaedro truncado. a) Estado inicial, b) estado final y c) evolución de las fuerzas interatómicas.

	monómero	dímero
Energía de los átomos aislados para el sistema	11824.11 eV	50025.09 eV
Energía de los sistemas enlazados	11850.49 eV	50168.22 eV
Energía de enlace por átomo	2.029 eV	2.602 eV
# átomos superficiales	12	42

**Tabla B.1** Una estimación de la energía de enlace de los átomos superficiales de oro utilizando la información que nos proporcionan las relajaciones.

De estas relajaciones podemos extraer información útil, para lo cual queremos hacer una comparación de las energías que existen entre los átomos de los monómeros con las que tienen los dímeros. Para llevar a cabo esta comparación debemos tomar las mismas formas geométricas que aparecen en los dos casos. Sólo los icosaedros y los decaedros truncados aparecen simulados, tanto en los monómeros como en los dímeros. Tomando una de esas geometrías el icosaedro por ejemplo, podemos obtener directamente una tosca aproximación para la energía de enlace de los átomos superficiales. Para lo cual hay que conocer la energía que tiene un átomo de oro aislado, para poder sustraer la energía que tendrían 13 o 55 átomos aislados o no enlazados correspondientes a los monómeros y dímeros, de la energía que tendrían estando en sus respectivas

configuraciones geométricas. Dicha energía es de 909.55 eV, por lo tanto tenemos la información suficiente para completar la Tabla B.1. Como prácticamente todos los átomos de un monómero son superficiales, la energía de enlace por átomo que obtenemos para los monómeros, en realidad representa la energía de enlace de los átomos superficiales del oro. Así que hemos obtenido por “*primeros principios*” la energía de enlace superficial del oro que resultó ser de 2 eV. Como el dímero tiene una menor cantidad de átomos superficiales que el monómero, es de esperar que la energía de enlace por átomo vaya creciendo hasta alcanzar el valor de la energía de enlace superficial del oro en bulto, que debe ser menor a la energía de enlace volumétrica del oro, que es un valor conocido que se reporta en tablas de 3.81 eV.

## B.2 Construcción de los potenciales atractivos para los átomos de oro

Utilizando las técnicas de *primeros principios*, fue posible construir el potencial existente entre dos átomos de oro, así como también el potencial entre un decaedro de trece átomos y un átomo de oro. Las gráficas de estos dos potenciales se muestran en la Figura B.7. Ahí la profundidad del potencial entre dos átomos fue de 2.69 eV, mientras que para el otro potencial fue de 1.65 eV. De aquí, podemos concluir, que entre más grandes son los NCs, el alcance y la profundidad del potencial se reduce. Así que entre más grande es el NC, mucho menor será la intensidad de la atracción que ejerce sobre los átomos de oro.

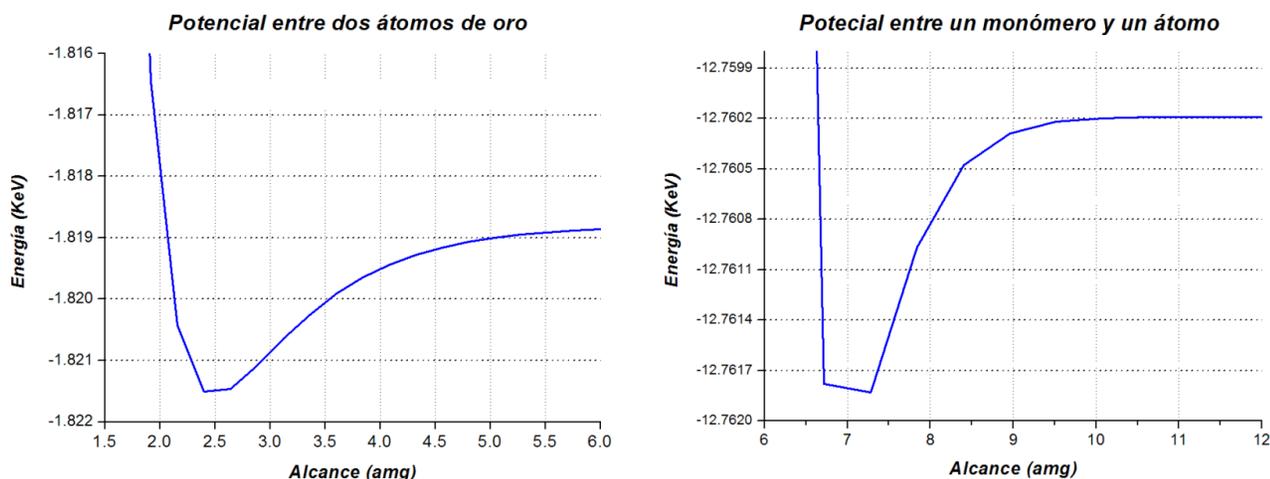


Figura B.7 Potenciales atractivos contruidos para el oro.

Así mismo se pueden obtener por simulación los potenciales que existen, entre un par de átomos de oro contra uno de ese metal, para dos arreglos geométricos diferentes como se muestran en la Figura B.8. Dichos potenciales se grafican en la Figura B.9, donde podemos observar que la profundidad de ellos es muy semejante a la que existe entre el decaedro truncado y el átomo de oro. Esto nos hace suponer que la profundidad del potencial entre una NP y un átomo aislado de oro alcanza una profundidad constante, probablemente cercana a los 1.6 eV. De esta forma, sólo el alcance del potencial atractivo entre ambos sistemas se reduce cabalmente, conforme aumenta el tamaño del NC.

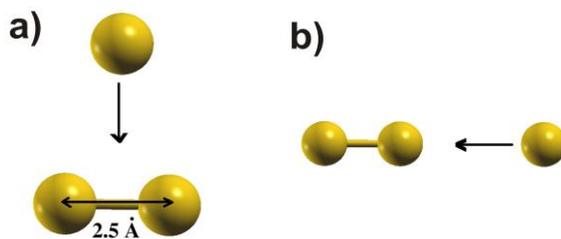
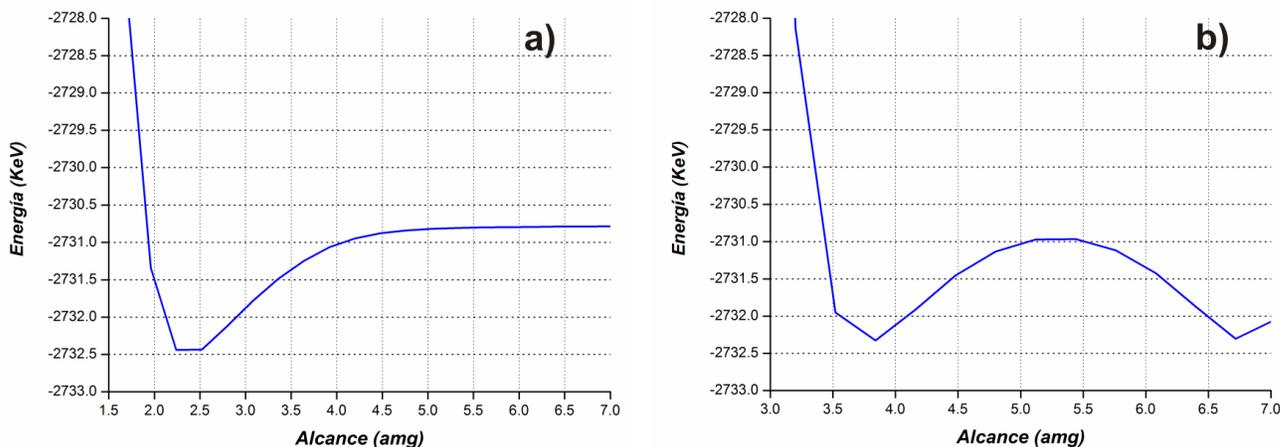


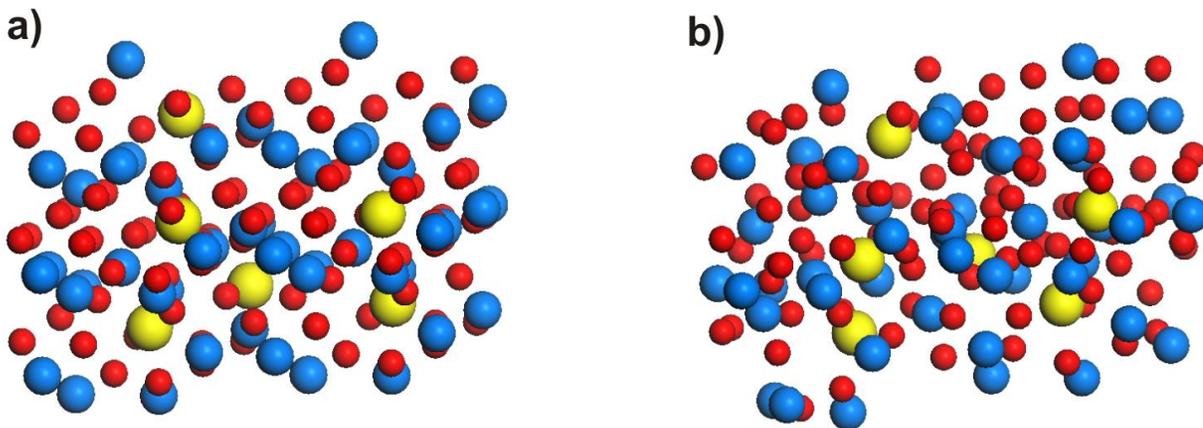
Figura B.8 Formas de acercamiento entre un átomo de oro con un par enlazado de ellos para generar los potenciales de la Figura B.9.



**Figura B.9** Potenciales atractivos que se dan entre un átomo de oro con respecto a un par de ellos, para las dos configuraciones diferentes de acercamiento que se muestran en la Figura anterior.

### B.3 Dinámica molecular de seis átomos de oro distribuidos dentro de una matriz de cuarzo

En esta sección se pretende simular directamente la nucleación de seis átomos de oro que se encuentran dispersos dentro de una matriz de cuarzo tipo  $\alpha^{41}$ , con una separación entre ellos semejante a la que se obtuvo para la parte más densa de la distribución que se encontró en la sección 2.1 de este Capítulo. Así que se construye una metacelda de ese tipo de cuarzo en donde se introducen “a mano” seis átomos de oro, y se deja evolucionar la dinámica del sistema. Sólo se realizaron 95 pasos de 1.5 femtosegundos, dentro de un baño térmico de 1100°C correspondiente a la temperatura a la que se recuece la muestra, de tal forma que se modeló el movimiento de los átomos durante 142.5 femtosegundos. Para lograr la nucleación que se obtienen en nuestras muestras, debería haber transcurrido una hora. Sin embargo, los recursos de cómputo necesarios para lograrlo serían inimaginables.

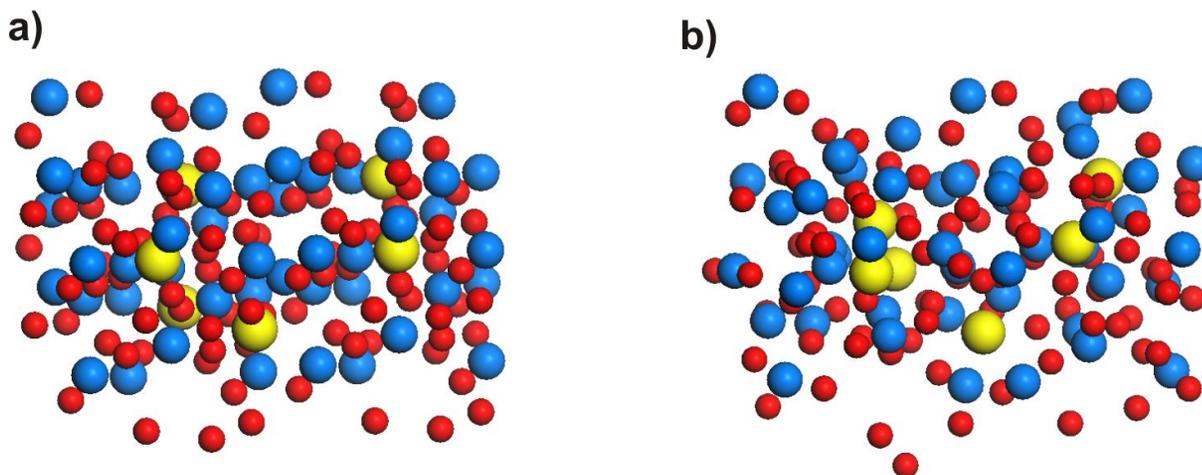


**Figura B.10** Vista sobre el eje  $x$ , considerando que el eje  $z$  es horizontal a la página. a) Estado inicial y b) estado final del sistema. Las esferas rojas representan los átomos de oxígeno, las azules a los de silicio y las amarillas a los átomos de oro<sup>42</sup>.

<sup>41</sup> Se usó este tipo de cuarzo, debido a que el software utilizado sólo puede modelar cristales.

<sup>42</sup> Los tamaños atómicos representados en las figuras son considerablemente menores a los que normalmente se asignan en el empaquetamiento compacto de la cristalografía, pero se representan así para poderlos visualizar.

En la Figura B.10 y en la Figura B.11 se muestran dos diferentes vistas del estado inicial del sistema comparada con la situación final, después de haber realizado la simulación numérica. En el pequeño lapso que transcurrió para el sistema<sup>43</sup> es posible observar que los átomos de oro se alcanzan a mover erráticamente, e inclusive parece ser que tres de ellos comienzan a juntarse. Así que al aplicarle energía térmica al sistema, se logra que los átomos de oro se muevan dentro de la matriz de cuarzo, al parecer de manera azarosa lo suficiente para que choquen entre sí.



**Figura B.11** Vista sobre un eje arbitrario, girando el sistema sobre el eje  $z$ . a) Estado inicial y b) estado final del sistema.

Con la información obtenida en estas dos últimas secciones, al considerar el alcance y la profundidad del potencial que existe entre los conglomerados atómicos y un átomo de oro, los que van disminuyendo conforme los conglomerados crecen. Por lo que podemos pensar, que una pequeña NP tiene un potencial atractivo de corto alcance, a la que sólo se adhieren los átomos de oro cuando la “tocan”, como consecuencia del movimiento infringido por la energía térmica. Podríamos imaginar a la NP como una bola de plastilina y a los átomos de oro como pedacitos de ese pegajoso material. Así, la atracción entre átomos de oro y conglomerados atómicos del mismo, no es suficiente por sí sola para que se logre la nucleación de NPs, se hace necesario el efecto de la temperatura.

## ***B.4 Estudio de la estabilidad de un átomo de oro en el cuarzo***

Para determinar la estabilidad de un átomo de oro en el cuarzo tipo  $\alpha$ , se desarrollan dos tipos de estudio, uno cuando el átomo de oro se encuentra dentro de la matriz de cuarzo y otro cuando se encuentra sobre la superficie del mismo.

### ***B.4.1 Estudio dentro de la matriz de cuarzo***

Se realiza el cálculo de la energía total que tiene un sistema con un átomo de oro, colocado “a mano”, en distintas posiciones dentro del cuarzo, para después compararla con la energía total que tendrían los sistemas separados, es decir con la energía que tiene el cuarzo y la de un átomo de oro aislados entre sí.

Así, para los sistemas separados se tendría una energía de -25.13121 keV, mientras que la energía total del sistema completo, calculado por “*primeros principios*” para 15 diferentes posiciones del átomo de oro dentro de la matriz de cuarzo, se tabula en la Tabla B.2. Puede verse que la energía de los sistemas separados es menor que la del sistema en donde se encuentra el átomo de oro dentro de la matriz de cuarzo. Por lo que el sistema

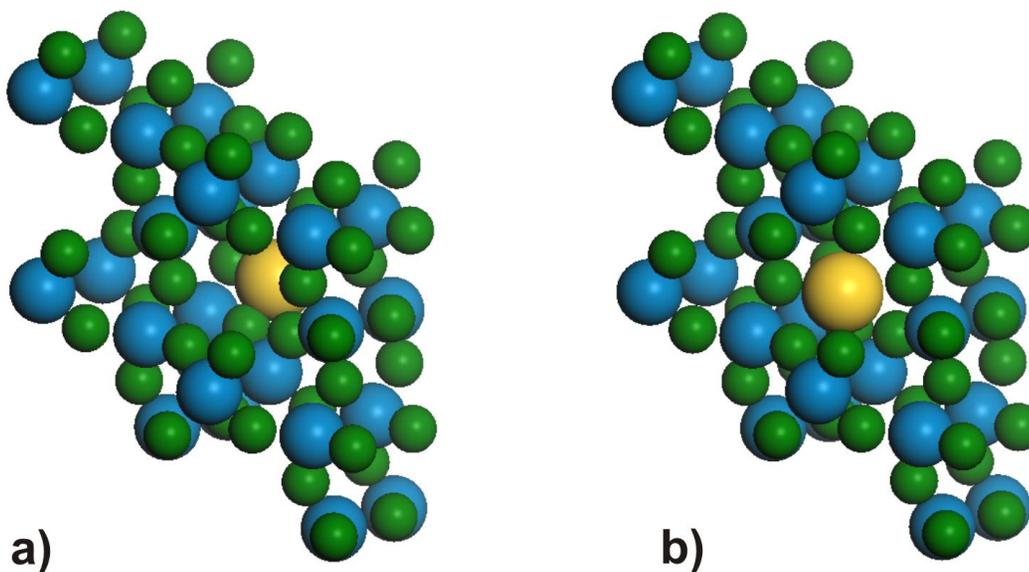
<sup>43</sup> Sin embargo el tiempo que transcurrió para los 60 microprocesadores de la supercomputadora KanBalam fue de 504 horas.

“contaminado” con el átomo de oro será más inestable. El grado de inestabilidad se cuantifica en la columna que en esa tabla se denomina energía de enlace.

Energía del sistema: átomo de oro dentro del cuarzo. (keV)	Energía de enlace del oro con la matriz de cuarzo. (eV)
-25.11419	17.02
-25.11135	19.85
-25.11031	20.90
-25.11172	19.49
-25.11480	16.41
-25.11797	13.23
-25.11992	11.28
-25.12057	10.64
-25.12070	10.51
-25.12085	10.36
-25.12119	10.02
-25.12187	9.34
-25.12273	8.48
-25.12296	8.25
-25.12214	9.07

**Tabla B.2** Tabulación de la energía del sistema “contaminado” con un átomo de oro. La energía de enlace, resulta de la diferencia con la energía que tienen los componentes separados: cuarzo más átomo de oro.

En la Figura B.12 se muestran las dos posiciones más extremas del átomo de oro dentro de la matriz de cuarzo. Entre esas dos posiciones se tienen otras trece diferentes ubicaciones dentro de la matriz, con las que se enlistan los resultados de inestabilidad en la tabla anterior.



**Figura B.12** En a) y en b) se ilustran dos posiciones del átomo de oro dentro de la matriz de cuarzo. Las esferas verdes representan los átomos de oxígeno, las azules a los de silicio y la amarilla al átomo de oro.

Para notar la magnitud del grado de inestabilidad del átomo de oro dentro de la matriz de cuarzo, se realiza el cálculo de la energía de enlace que tiene el oro en bulto. A esa energía de enlace se le denomina energía de cohesión del oro y resultó de -3.11 eV. Para sondear la validez de nuestro modelo, comparamos este valor con

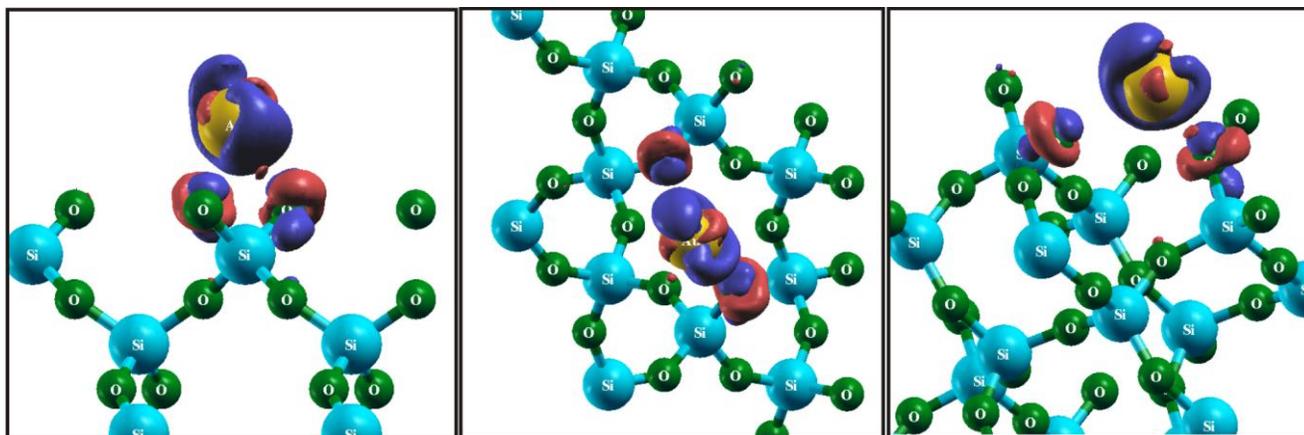
el que se mide y que se reporta en tablas, que es de  $-3.81$  eV. Aunque existe una diferencia considerable, ésta no es suficiente para impedir que se hagan las interpretaciones cualitativas que resultan de estos cálculos.

Así que para que un sistema sea estable, esto es para que sus átomos se mantengan cohesionados, la energía de enlace debe ser negativa. La Tabla B.2 muestra energías de enlace positivas y además de un valor mucho mayor que la energía de cohesión del oro. Lo que nos dice esto, es que a los átomos de oro “no les gusta” estar dentro del cuarzo, de ahí la inestabilidad del sistema. Es como si existiese una presión que ejerce la matriz, sobre los átomos de oro a los que intenta expulsar de ella. Y como lo muestran los valores de esa tabla, parece ser que es una presión mucho mayor que la que mantiene unido al oro en bulto, alrededor de seis veces mayor.

#### B.4.2 Estudio en la superficie del cuarzo

Para este caso se colocó un átomo de oro sobre la superficie del cuarzo en una posición arbitraria, a una distancia cercana a la del enlace entre átomos de oro, con lo que se obtuvo una energía de enlace de  $-3.07$  eV, que es muy cercana a la energía de enlace del oro en bulto. Esto nos dice que a diferencia del caso anterior, a los átomos de oro “*si les gusta*” estar sobre la superficie del cuarzo, incluso más que estar unido a una superficie del mismo oro en bulto, recuérdese que al final de la sección 3.1 se obtuvo que el oro tiene una energía de enlace superficial que está por debajo de los  $-3$  eV.

En la Figura B.13 se indican esquemáticamente las transferencias de carga que se dan entre el átomo de oro y la superficie del cuarzo, para conformar el enlace entre las partes. Ahí el color azul oscuro, indica una carencia de electrones, mientras que el rojo corresponde al exceso de electrones. Esa redistribución de carga es la que conforma al enlace del oro con la superficie del cuarzo.



**Figura B.13** Tres diferentes vistas de la transferencia de carga entre el átomo de oro y la superficie del cuarzo. El color azul oscuro, representa una carencia de electrones, mientras que el rojo corresponde al exceso de electrones.

#### B.5 Formación de las nanopartículas de oro dentro de la sílice

Básicamente lo que se hace en este Apéndice es comenzar a estudiar el proceso de nucleación de las NPs de oro dentro de la sílice utilizando técnicas de simulación numérica con DFT. De la sección 2.1 del Capítulo 2 podemos concluir que después de la implantación los átomos de oro se encuentran muy diluidos: para la muestra implantada con oro a un ángulo de  $80^\circ$  tenemos cerca de  $1.5$  átomos por  $\text{nm}^3$ , mientras que para la muestra implantada a  $0^\circ$  tenemos cerca de  $0.5$  átomos por  $\text{nm}^3$ . Así que para que se puedan formar nanocúmulos (clusters) de oro, cada átomo requiere moverse varios nanómetros a través de la sílice, ni se diga para formar NPs de ese metal, donde muchos de los átomos que las conformen tienen que moverse varias decenas de nanómetros. Esto nos sugiere que debe existir una fuerza que los impulse esas “grandes distancias” a través de la sílice. Los resultados que nos arroja la simulación numérica que utiliza DFT que se realizan en la sección C.2, nos dice que no puede deberse a la atracción que existe entre los átomos de oro, pues ésta es de

muy corto alcance, sobre todo cuando los conglomerados atómicos crecen. Sin embargo en las secciones C.3 y C.4.1 de ese mismo Capítulo se encuentra la respuesta a la fuerza impulsora para que los átomos de oro viajen grandes distancias. Básicamente la razón se debe a dos factores combinados, uno es la energía térmica que produce un movimiento errático o aleatorio de los átomos de oro y el otro es la enorme presión de repulsión que ejerce la matriz de sílice sobre los mismos. Así que el átomo puede recorrer grandes distancias, debido a la vibración térmica combinada con la gran necesidad que tiene la sílice de deshacerse de los átomos de oro. Hasta aquí se justifica el movimiento errático a lo largo de grandes distancias de los átomos de oro dentro de la sílice, por lo que tendríamos algo parecido a un enjambre de abejas dentro de la sílice, como consecuencia del recocido del material, pero nos falta justificar la razón por la cual los átomos se juntan para formar conglomerados que puedan crecer hasta formar NPs. Gracias a que existen muchos huecos dentro de la matriz, en la zona de implantación que conforman los defectos producidos por la misma implantación, como se explica en la sección 1.1.5.1 del primer Capítulo, podemos plantear el siguiente escenario:

Al aplicar el tratamiento térmico, los átomos de oro se desplazan a través de la matriz de sílice con bastante facilidad, tratando de huir de ese medio como consecuencia de la presión que ejerce la sílice sobre ellos. En ese punto cuando alcanzan un hueco que podría ser grande a nivel atómico para ser considerado como una superficie interna (una “caverna”), los átomos van a ser expulsados de la matriz hacia el interior del hueco y se van adherir a la superficie interna<sup>44</sup>. Ese proceso se repite para muchos átomos hasta cubrir por completo, no sólo la superficie interna del orificio, sino que incluso el volumen mismo del hueco, como consecuencia de ser empujados por la fuerte repulsión que sienten por parte de la sílice. Es lógico pensar que las NPs de mayor tamaño crecen en los grandes huecos dentro de la matriz. De esta forma los huecos que existan dentro de la matriz se convierten en los centros de nucleación de las NPs. Cabe agregar que es posible, que aunque el material metálico llene toda la cavidad, la NP siga creciendo, puesto que mientras haya temperatura la repulsión que ejerce la matriz sobre los átomos de oro seguirá moviéndolos hasta que sean sujetados a algo, aunque los potenciales de atracción que ejercen las NPs sobre los átomos de oro son de corto alcance no dejan de ser potenciales de atracción, que aunado a la presión que ejerce la matriz sobre dichos átomos, permiten que los átomos de oro se puedan enlazar a las NPs, siempre y cuando las alcancen a “tocar”, es decir que alcancen una distancia menor al alcance del potencial de atracción que anda alrededor de  $2. \text{Å}$ <sup>45</sup>

---

<sup>44</sup> Según la sección C.4.2, los átomos de oro tienen un “amarre” mayor en la superficie de la sílice que en la superficie del mismo oro.

<sup>45</sup> Según la sección C.2.



## **Apéndice C Programas para construir nanopartículas pentasimétricas**

Apéndice C Programas para construir nanopartículas pentasimétricas.....	171
C.1 Nanopartículas icosaedrales .....	173
C.2 Nanopartículas decaedrales .....	177
C.3 Nanopartículas con formas de decaedros truncados.....	179



**C.1 Nanopartículas icosaedrales**

```

#include <math.h>
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <string.h>

main()
{
double z[13][3],A[20][2][3],B[20][1000][3],C[10000][3],D[100000][3],distancia;
int met,K,tamano;
char metal[3], indice[10000], archivo[13];
z[0][0]=0.52569437; z[0][1]=0.0; z[0][2]=0.85067351;
z[1][0]=0.52569437; z[1][1]=0.0; z[1][2]=-0.85067351;
z[2][0]=-0.52569437; z[2][1]=0.0; z[2][2]=0.85067351;
z[3][0]=-0.52569437; z[3][1]=0.0; z[3][2]=-0.85067351;
z[4][0]=0.85067351; z[4][1]=0.52569437; z[4][2]=0.0;
z[5][0]=0.85067351; z[5][1]=-0.52569437; z[5][2]=0.0;
z[6][0]=-0.85067351; z[6][1]=0.52569437; z[6][2]=0.0;
z[7][0]=-0.85067351; z[7][1]=-0.52569437; z[7][2]=0.0;
z[8][0]=0.0; z[8][1]=0.85067351; z[8][2]=-0.52569437;
z[9][0]=0.0; z[9][1]=-0.85067351; z[9][2]=0.52569437;
z[10][0]=0.0; z[10][1]=0.85067351; z[10][2]=-0.52569437;
z[11][0]=0.0; z[11][1]=0.85067351; z[11][2]=0.52569437;
z[12][0]=0.0; z[12][1]=0.0; z[12][2]=0.0;
FILE *fp;
int i,j,k,n,m,l,p,q,total;
total=0;
p=0;

printf("\n\t¿De qué metal está formado su Cluster?\n");
printf("\n\t\t1. Plata\n");
printf("\n\t\t2. Oro\n");
printf("\n\t\t3. Cobre\n");
printf("\n\n\t\tseleccione una opción... ");
scanf("%d", &met);
switch(met){
case 1:
strcpy(metal,"Ag\0"); distancia=2.288304406;
break;
case 2:
strcpy(metal,"Au\0"); distancia=2.88400572;
break;
case 3:
strcpy(metal,"Cu\0"); distancia=2.55619102;
break;
default:
printf("\n\tno seleccionó adecuadamente");
}

printf("\n\n\t¿De qué tamaño es su Cluster?\n");
printf("\n\tEscriba el número de átomos que hay en la arista... ");
scanf("%d", &K);

/* Cálculo de las aristas que determinan cada cara */
for(i=0;i<3;i++){
/* caras laterales */
A[0][0][i]=z[0][i]-z[11][i];
A[0][1][i]=z[4][i]-z[11][i];
A[1][0][i]=z[4][i]-z[11][i];

```

```

A[1][1][i]=z[10][i]-z[11][i];

A[2][0][i]=z[5][i]-z[0][i];
A[2][1][i]=z[4][i]-z[0][i];
A[3][0][i]=z[9][i]-z[0][i];
A[3][1][i]=z[5][i]-z[0][i];

A[4][0][i]=z[10][i]-z[6][i];
A[4][1][i]=z[3][i]-z[6][i];
A[5][0][i]=z[10][i]-z[6][i];
A[5][1][i]=z[11][i]-z[6][i];

A[6][0][i]=z[5][i]-z[9][i];
A[6][1][i]=z[8][i]-z[9][i];
A[7][0][i]=z[7][i]-z[9][i];
A[7][1][i]=z[8][i]-z[9][i];

A[8][0][i]=z[3][i]-z[7][i];
A[8][1][i]=z[8][i]-z[7][i];
A[9][0][i]=z[3][i]-z[7][i];
A[9][1][i]=z[6][i]-z[7][i];

/* tapas superiores */
A[10][0][i]=z[0][i]-z[2][i];
A[10][1][i]=z[11][i]-z[2][i];
A[11][0][i]=z[9][i]-z[2][i];
A[11][1][i]=z[0][i]-z[2][i];
A[12][0][i]=z[7][i]-z[2][i];
A[12][1][i]=z[9][i]-z[2][i];
A[13][0][i]=z[6][i]-z[2][i];
A[13][1][i]=z[7][i]-z[2][i];
A[14][0][i]=z[6][i]-z[2][i];
A[14][1][i]=z[11][i]-z[2][i];

/* tapas inferiores */
A[15][0][i]=z[10][i]-z[1][i];
A[15][1][i]=z[4][i]-z[1][i];
A[16][0][i]=z[5][i]-z[1][i];
A[16][1][i]=z[4][i]-z[1][i];
A[17][0][i]=z[5][i]-z[1][i];
A[17][1][i]=z[8][i]-z[1][i];
A[18][0][i]=z[8][i]-z[1][i];
A[18][1][i]=z[3][i]-z[1][i];
A[19][0][i]=z[10][i]-z[1][i];
A[19][1][i]=z[3][i]-z[1][i];
}

for(q=3;q<=K;q++){
/* ubicación de átomos en las aristas */
l=0;
for(i=0;i<20;i++){
for(k=0;k<2;k++){
for(n=1;n<q-1;n++){
for(j=0;j<3;j++){
if(i<2)
C[l][j]=n*A[i][k][j]/(q-1)+z[11][j];
else if((i>1)&&(i<4))
C[l][j]=n*A[i][k][j]/(q-1)+z[0][j];
else if((i>3)&&(i<6))
C[l][j]=n*A[i][k][j]/(q-1)+z[6][j];
else if((i>5)&&(i<8))

```

```

        C[l][j]=n*A[i][k][j]/(q-1)+z[9][j];
    else if((i>7)&&(i<10))
        C[l][j]=n*A[i][k][j]/(q-1)+z[7][j];
    else if((i>9)&&(i<15))
        C[l][j]=n*A[i][k][j]/(q-1)+z[2][j];
    else if((i>14)&&(i<20))
        C[l][j]=n*A[i][k][j]/(q-1)+z[1][j];
    }
    l++;
}
}
}

/* Cálculo de las posiciones de los átomos en cada cara */
for(i=0;i<20;i++){
    n=0;
    for(m=1;m<q;m++){
        for(k=1;k<q-m;k++){
            for(j=0;j<3;j++){
                B[i][n][j]=(m*A[i][0][j]+k*A[i][1][j])/(q-1);
            }
            n++;
        }
    }
}

/* ubicación de los átomos en las caras */
for(i=0;i<20;i++){
    for(j=0;j<n;j++){
        for(k=0;k<3;k++){
            if(i<2)
                C[l][k]=B[i][j][k]+z[11][k];
            else if((i>1)&&(i<4))
                C[l][k]=B[i][j][k]+z[0][k];
            else if((i>3)&&(i<6))
                C[l][k]=B[i][j][k]+z[6][k];
            else if((i>5)&&(i<8))
                C[l][k]=B[i][j][k]+z[9][k];
            else if((i>7)&&(i<10))
                C[l][k]=B[i][j][k]+z[7][k];
            else if((i>9)&&(i<15))
                C[l][k]=B[i][j][k]+z[2][k];
            else if((i>14)&&(i<20))
                C[l][k]=B[i][j][k]+z[1][k];
        }
        l++;
    }
}

/* Etiquetación de los vectores repetidos */
for(k=0;k<10000;k++) indice[k]='0';
for(i=0;i<l;i++){
    for(j=0;j<l;j++){
        if(((float)C[i][0]==(float)C[j][0])&&((float)C[i][1]==(float)C[j][1])&&((float)C[i][2]==(float)C[j][2])&&(i<j)) indice[j]='1';
    }
}

/* Conteo de los vectores efectivos */
j=0;

```

```

for(i=0;i<1;i++){
    if(indice[i]=='1') j++;
}
total=1-j+12+total;

/* Reconocimiento de los vectores efectivos */
for(j=0;j<1;j++){
    if(indice[j]!='1'){
        for(i=0;i<3;i++){
            D[p][i]=(q-1)*C[j][i]*distancia;
        }
        p++;
    }
}
for(i=0;i<12;i++){
    for(j=0;j<3;j++){
        D[p][j]=(q-1)*z[i][j]*distancia;
    }
    p++;
}
}
}
/* Nombramiento automático del archivo */
strcpy(archivo,"ico");
strcpy(&archivo[3],metal);
if(K<10){
    archivo[5]='0'+K;
    strcpy(&archivo[6],".xyz\0");
}
else if((K>9)&&(K<20)){
    archivo[5]='0'+1;
    archivo[6]='0'+K-10;
    strcpy(&archivo[7],".xyz\0");
}
else if((K>19)&&(K<30)){
    archivo[5]='0'+2;
    archivo[6]='0'+K-20;
    strcpy(&archivo[7],".xyz\0");
}
else if((K>29)&&(K<40)){
    archivo[5]='0'+3;
    archivo[6]='0'+K-30;
    strcpy(&archivo[7],".xyz\0");
}

/* Apertura del archivo de datos */
if((fp=fopen(archivo,"w"))==NULL){
    printf("no se puede abrir el archivo\n");
    exit(1);
}

fprintf(fp,"%d\n\\n",total+13);

if(K!=2){
for(j=0;j<total;j++){
    fprintf(fp,"%s",metal);
    for(i=0;i<3;i++){
        fprintf(fp,"\t%.10lf",D[j][i]);
    }
    fprintf(fp,"\n");
}
}
}

```

```

/* Impresión del icosaedro base */
for(i=0;i<13;i++){
    fprintf(fp,"%s\t",metal);
    for(j=0;j<3;j++){
        fprintf(fp,"%0.10lf\t",z[i][j]*distancia);
    }
    fprintf(fp,"\n");
}

fclose(fp);
}

```

## C.2 Nanopartículas decaedrales

```

#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <string.h>
#include <math.h>
main()
{
double z[7][3], A[5][2][3], B[5][1000][3], C[10000][3], distancia, escala;
int K, tipo, menu, met, magic, total;
char metal[3], indice[10000];
FILE *fp;
int i, j, k, n, m, l;
escala=1.0514622255;
total=0;

/* decaedro base */
z[1][0]=0.000000000; z[1][1]=0.8506508084; z[1][2]=0.000000000;
z[2][0]=0.8090169944; z[2][1]=0.2628655561; z[2][2]=0.000000000;
z[3][0]=0.500000000; z[3][1]=-0.6881909602; z[3][2]=0.000000000;
z[4][0]=-0.500000000; z[4][1]=-0.6881909602; z[4][2]=0.000000000;
z[5][0]=-0.8090169944; z[5][1]=0.2628655561; z[5][2]=0.000000000;
z[6][0]=0.000000000; z[6][1]=0.000000000000; z[6][2]=0.5257311121;
z[0][0]=0.000000000; z[0][1]=0.000000000000; z[0][2]=-0.5257311121;

/* menú de entrada */
printf("\n\t¿De qué metal está formado su Cluster?\n");
printf("\n\t\t1. Plata\n");
printf("\n\t\t2. Oro\n");
printf("\n\t\t3. Cobre\n");
printf("\n\n\t\tseleccione una opción... ");
scanf("%d", &met);
switch(met){
    case 1:
        strcpy(metal,"Ag\0"); distancia=2.8830440525;
        break;
    case 2:
        strcpy(metal,"Au\0"); distancia=2.884005718;
        break;
    case 3:
        strcpy(metal,"Cu\0"); distancia=2.556191014;
        break;
    default:
        printf("\n\tno seleccionó adecuadamente");
}

printf("\n\n\t¿De qué tamaño es su Cluster?\n");

```

```

printf("\n\tEscriba el número de átomos que hay en la arista... ");
scanf("%d",&K);

/* tapas superiores */
for(i=0;i<3;i++){
A[0][0][i]=z[1][i]-z[6][i];
A[0][1][i]=z[2][i]-z[6][i];
A[1][0][i]=z[2][i]-z[6][i];
A[1][1][i]=z[3][i]-z[6][i];
A[2][0][i]=z[3][i]-z[6][i];
A[2][1][i]=z[4][i]-z[6][i];
A[3][0][i]=z[4][i]-z[6][i];
A[3][1][i]=z[5][i]-z[6][i];
A[4][0][i]=z[5][i]-z[6][i];
A[4][1][i]=z[1][i]-z[6][i];
}

/* ubicación de átomos en las aristas */
l=0;
for(i=0;i<5;i++){
for(k=0;k<2;k++){
for(n=1;n<K;n++){
for(j=0;j<3;j++){
C[l][j]=n*A[i][k][j]/(K-1)+z[6][j];

}
l++;
}
}
}

/* Cálculo de las posiciones de los átomos en cada cara */
for(i=0;i<5;i++){
n=0;
for(m=1;m<K;m++){
for(k=1;k<K-m;k++){
for(j=0;j<3;j++){
B[i][n][j]=(m*A[i][0][j]+k*A[i][1][j])/(K-1);
}
n++;
}
}
}

/* ubicación de los átomos en las caras */
for(i=0;i<5;i++){
for(j=0;j<n;j++){
for(k=0;k<3;k++){
C[l][k]=B[i][j][k]+z[6][k];
}
l++;
}
}

/* Etiquetación de los vectores repetidos */
for(k=0;k<2000;k++) indice[k]='0';
for(i=0;i<l;i++){
for(j=0;j<l;j++){

if(((float)C[i][0]==(float)C[j][0])&&((float)C[i][1]==(float)C[j][1])&&((float)C[i][2]==(float)C[j][2])&&(i<j)) indice[j]='1';
}
}

```

```

    }
}

/* Conteo de los vectores efectivos */
if(K!=2){
    j=0;
    for(i=0;i<1;i++){
        if(indice[i]=='1') j++;
    }
    total=1-j+1;
}

/* Apertura del archivo de datos */
if((fp=fopen("decaedro.xyz","w"))==NULL){
    printf("no se puede abrir el archivo\n");
    exit(1);
}

/* Impresión de los vectores en el archivo xyz */

fprintf(fp,"%d\n\\n",total+7);

if(K!=2){

    for(j=0;j<1;j++){
        if(indice[j]!='1'){
            fprintf(fp,"%s",metal);
            for(i=0;i<2;i++){
                fprintf(fp,"%t%.10lf", (K-1)*C[j][i]*distancia);
            }
            fprintf(fp,"%t%.10lf", (C[j][2]*(K-1)+escala*(K-2)/2)*distancia);
            fprintf(fp,"\n");
        }
    }
    fprintf(fp,"%s",metal);
    for(i=0;i<2;i++){
        fprintf(fp,"%t%.10lf", (K-1)*z[6][i]*distancia);
    }
    fprintf(fp,"%t%.10lf", (z[6][2]*(K-1)+escala*(K-2)/2)*distancia);
    fprintf(fp,"\n");
}

for(i=0;i<7;i++){
    fprintf(fp,"%s\t",metal);
    for(j=0;j<3;j++){
        fprintf(fp,"%1.10lf\t",z[i][j]*distancia);
    }
    fprintf(fp,"\n");
}
fclose(fp);
}

```

### C.3 Nanopartículas con formas de decaedros truncados

```

#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <string.h>
#include <math.h>

```

```

main()
{
double z[7][3], A[5][2][3], B[5][2000][3], C[10000][3], D[50000][3], distancia,
escala;
int K, T, tipo, menu, met, total;
char metal[3], indice[3000], archivo[18];
FILE *fp;
int i, j, k, n, m, l, p, q;
escala=1.0514622255;
total=0;
p=0;

/* decaedro base */
z[1][0]=0.000000000; z[1][1]=0.8506508084; z[1][2]=0.000000000;
z[2][0]=0.8090169944; z[2][1]=0.2628655561; z[2][2]=0.000000000;
z[3][0]=0.500000000; z[3][1]=-0.6881909602; z[3][2]=0.000000000;
z[4][0]=-0.500000000; z[4][1]=-0.6881909602; z[4][2]=0.000000000;
z[5][0]=-0.8090169944; z[5][1]=0.2628655561; z[5][2]=0.000000000;
z[6][0]=0.000000000; z[6][1]=0.000000000000; z[6][2]=0.5257311121;
z[0][0]=0.000000000; z[0][1]=0.000000000000; z[0][2]=-0.5257311121;

/* menú de entrada */
printf("\n\t¿De qué metal está formado su Cluster?\n");
printf("\n\t\t1. Plata\n");
printf("\n\t\t2. Oro\n");
printf("\n\t\t3. Cobre\n");
printf("\n\t\tseleccione una opción... ");
scanf("%d", &met);
switch(met){
case 1:
strcpy(metal,"Ag\0"); distancia=2.8830440525;
break;
case 2:
strcpy(metal,"Au\0"); distancia=2.884005718;
break;
case 3:
strcpy(metal,"Cu\0"); distancia=2.556191014;
break;
default:
printf("\n\tno seleccionó adecuadamente");
}

printf("\n\t¿De qué tamaño es su Cluster?\n");
printf("\n\tEscriba el número de átomos que hay en la arista... ");
scanf("%d",&K);

printf("\n\t¿De qué tamaño es el truncamiento del Cluster?\n");
printf("\n\tEscriba el número de átomos que hay en la arista truncada... ");
scanf("%d",&T);

/* tapas superiores */
for(i=0;i<3;i++){
A[0][0][i]=z[1][i]-z[6][i];
A[0][1][i]=z[2][i]-z[6][i];
A[1][0][i]=z[2][i]-z[6][i];
A[1][1][i]=z[3][i]-z[6][i];
A[2][0][i]=z[3][i]-z[6][i];
A[2][1][i]=z[4][i]-z[6][i];
A[3][0][i]=z[4][i]-z[6][i];
A[3][1][i]=z[5][i]-z[6][i];
A[4][0][i]=z[5][i]-z[6][i];

```

```

A[4][1][i]=z[1][i]-z[6][i];
}

/* Construcción del decaedro semilla del truncamiento */

for(q=3;q<=K;q++){
  /* ubicación de átomos en las aristas */
  l=0;
  for(i=0;i<5;i++){
    for(k=0;k<2;k++){
      for(n=1;n<q;n++){
        for(j=0;j<3;j++){
          C[1][j]=n*A[i][k][j]/(q-1)+z[6][j];
        }
        l++;
      }
    }
  }

  /* Cálculo de las posiciones de los átomos en cada cara */
  for(i=0;i<5;i++){
    n=0;
    for(m=1;m<q;m++){
      for(k=1;k<q-m;k++){
        for(j=0;j<3;j++){
          B[i][n][j]=(m*A[i][0][j]+k*A[i][1][j])/(q-1);
        }
        n++;
      }
    }
  }

  /* ubicación de los átomos en las caras */
  for(i=0;i<5;i++){
    for(j=0;j<n;j++){
      for(k=0;k<3;k++){
        C[1][k]=B[i][j][k]+z[6][k];
      }
      l++;
    }
  }

  /* Etiquetación de los vectores repetidos */
  for(k=0;k<3000;k++) indice[k]='0';
  for(i=0;i<l;i++){
    for(j=0;j<l;j++){
      if(((float)C[i][0]==(float)C[j][0])&&((float)C[i][1]==(float)C[j][1])&&((float)C[i][2]==(float)C[j][2])&&(i<j)) indice[j]='1';
    }
  }

  /* Conteo de los vectores efectivos */
  j=0;
  for(i=0;i<l;i++){
    if(indice[i]=='1') j++;
  }
  total=l-j+1+total;

  /* Reconocimiento de los vectores efectivos */

```

```

for(j=0;j<1;j++){
  if(indice[j]!='1'){
    for(i=0;i<2;i++){
      D[p][i]=(q-1)*C[j][i]*distancia;
    }
    D[p][i]=(C[j][2]*(q-1)+escala*(q-2)/2)*distancia;
    p++;
  }
}
for(i=0;i<2;i++){
  D[p][i]=(q-1)*z[6][i]*distancia;
}
D[p][i]=(z[6][2]*(q-1)+escala*(q-2)/2)*distancia;
p++;
}

/* Agrupamiento de las sombrillas del mismo orden que determinan la magnitud del
runcamiento */

for(q=1;q<T;q++){
  /* ubicación de átomos en las aristas */
  l=0;
  for(i=0;i<5;i++){
    for(k=0;k<2;k++){
      for(n=1;n<K;n++){
        for(j=0;j<3;j++){
          C[l][j]=n*A[i][k][j]/(K-1)+z[6][j];
        }
        l++;
      }
    }
  }
}
/* Cálculo de las posiciones de los átomos en cada cara */
for(i=0;i<5;i++){
  n=0;
  for(m=1;m<K;m++){
    for(k=1;k<K-m;k++){
      for(j=0;j<3;j++){
        B[i][n][j]=(m*A[i][0][j]+k*A[i][1][j])/ (K-1);
      }
      n++;
    }
  }
}
/* ubicación de los átomos en las caras */
for(i=0;i<5;i++){
  for(j=0;j<n;j++){
    for(k=0;k<3;k++){
      C[l][k]=B[i][j][k]+z[6][k];
    }
    l++;
  }
}
/* Etiquetación de los vectores repetidos */
for(k=0;k<3000;k++) indice[k]='0';
for(i=0;i<1;i++){
  for(j=0;j<1;j++){
    if(((float)C[i][0]==(float)C[j][0])&&((float)C[i][1]==(float)C[j][1])&&((float)C[i]
][2]==(float)C[j][2])&&(i<j)) indice[j]='1';
  }
}

```

```

    }
}
/* Conteo de los vectores efectivos */
j=0;
for(i=0;i<l;i++){
    if(indice[i]=='1') j++;
}
total=l-j+1+total;
/* Reconocimiento de los vectores efectivos */
for(j=0;j<l;j++){
    if(indice[j]!='1'){
        for(i=0;i<2;i++){
            D[p][i]=(K-1)*C[j][i]*distancia;
        }
        D[p][i]=(C[j][2]*(K-1)+escala*((K-2)/2.0+q))*distancia;
        p++;
    }
}
for(i=0;i<2;i++){
    D[p][i]=(K-1)*z[6][i]*distancia;
}
D[p][i]=(z[6][2]*(K-1)+escala*((K-2)/2.0+q))*distancia;
p++;
}
/* Nombramiento automático del archivo */
strcpy(archivo,"deca");
strcpy(&archivo[4],metal);
if(K<10){
    archivo[6]='0'+K;
    strcpy(&archivo[7],"trun");
    archivo[11]='0'+T;
    strcpy(&archivo[12],".xyz\0");
}
else if((K>9)&&(K<20)){
    archivo[6]='0'+1;
    archivo[7]='0'+K-10;
    strcpy(&archivo[8],"trun");
    if(T<10){
        archivo[11]='0'+T;
        strcpy(&archivo[12],".xyz\0");
    }
    else if((K>9)&&(K<20)){
        archivo[11]='0'+1;
        archivo[12]='0'+T-10;
        strcpy(&archivo[13],".xyz\0");
    }
}
else if((K>19)&&(K<30)){
    archivo[6]='0'+2;
    archivo[7]='0'+K-20;
    strcpy(&archivo[8],"trun");
    if(T<10){
        archivo[11]='0'+T;
        strcpy(&archivo[12],".xyz\0");
    }
    else if((T>9)&&(T<20)){
        archivo[11]='0'+1;
        archivo[12]='0'+T-10;
        strcpy(&archivo[13],".xyz\0");
    }
}
else if((T>19)&&(T<30)){

```

```

    archivo[11]='0'+2;
    archivo[12]='0'+T-20;
    strcpy(&archivo[13], ".xyz\0");
}
}

/* Apertura del archivo de datos */
if((fp=fopen(archivo, "w"))==NULL){
    printf("no se puede abrir el archivo\n");
    exit(1);
}

/* Impresión de los vectores en el archivo xyz */
fprintf(fp, "%d\n\\n", total+7);

    for(j=0; j<total; j++){
        fprintf(fp, "%s", metal);
        for(i=0; i<3; i++){
            fprintf(fp, "\t%.10lf", D[j][i]);
        }
        fprintf(fp, "\n");
    }

/* Impresión del decaedro base */
for(i=0; i<7; i++){
    fprintf(fp, "%s\t", metal);
    for(j=0; j<3; j++){
        fprintf(fp, "%1.10lf\t", z[i][j]*distancia);
    }
    fprintf(fp, "\n");
}
fclose(fp);
}

```

## REFERENCIAS

1. Harry A. Atwater, “*The promise of Plasmonics*”, *Scientific American* 296, 56-62 (April 2007) doi:10.1038
2. WL Barnes, A Dereux, TW Ebbesen, “*Surface plasmon subwavelength optics*”, *Nature* 424, 824-830 (2003).
3. KL Kelly, E Coronado, LL Zhao, GC Shatz, “*The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape and dielectric environment*”, *The Journal of Physical Chemistry B* 107, 668-677 (2003).
4. A. Oliver, J. A. Reyes-Esqueda, J.C. Cheang-Wong, C. E. Román-Velázquez, A. Crespo-Sosa, L. Rodríguez-Fernández, J. A. Seman, and Cecilia Noguez, “*Controlled anisotropic deformation of Ag nanoparticles by Si ion irradiation*”, *PHYSICAL REVIEW B* 74, 245425 (2006).
5. S Roorda, T van Dillen, A Polman, C Graf, van A Blaanderen, BJ Kooi, “*Aligned gold nanorods in silica made by irradiation of core shell colloidal particles*”, *Adv Mater* 16, 235-237 (2004).
6. Patrick Kluth, Mark C. Ridgway, “*Effects of irradiation on metallic nanocrystals formed by ion beam synthesis in SiO<sub>2</sub>*”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 242 (2006) 458-460.
7. C. Harkati Kerboua, J. M. Lamarre, L. Martinu, S. Roorda, “*Deformation, alignment and anisotropic optical properties of gold nanoparticles embedded in silica*”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 257 (2007) 42-46.
8. Y. K. Mishra, F. Singh and D. K. Avasthi, J. C. Pivin, D. Malinowska, E. Pippel, “*Synthesis of elongated Au nanoparticles in silica matrix by ion irradiation*”, *Applied Physics Letters* 91,063103 (2007).
9. R. Giulian, P. Kluth, L. L. Araujo and D. J. Sprouster, A. P. Byrne, D. J. Cookson, M. C. Ridgway, “*Shape transformation of Pt nanoparticles induced by swift heavy-ion irradiation*”, *Physical Review B* 78, 125413 (2008).
10. C. D’Orléans, J. P. Stoquert, C. Estournès, C. Cerruti, J. J. Grob, J. L. Guille, F. Haas, D Muller and M. Richard-Plouet, “*Anisotropy of Co nanoparticles induced by swift heavy ions*”, *Physical Review B* 67, 220101 (2003).
11. Vladimir Rodríguez Iglesias, “*Caracterización y propiedades ópticas de Nanocúmulos de oro y plata embebidos en Sílice*”, Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales, IIM, UNAM, 2008.
12. F. Hache, D. Ricard, C. Flytzanis, and U. Kreibig, “*The Optical Kerr Effect in small Metal Particles and Metal Colloids: The case of gold*”, *Applied Physics A*, 47, 347-357 (1988).
13. Francesca Baletto and Riccardo Ferrando, “*Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects*”, *Reviews of Modern Physics*, volume 77, January 2005, 371-423.
14. A. D. Pomogailo V.N. Kestelman “*Metallopolymer Nanocomposites*”, Capítulo 2, Springer 2005.
15. P. Kluth, B. Johannessen, V.Giraud, A. Cheung, C. J. Glover and G. de M. Azevedo, G. J. Foran, M. C. Ridgway, “*Bond length contraction in Au nanocrystals formed by ion implantation into SiO<sub>2</sub>*”, *Applied Physics Letters*, Vol. 85, No. 16, October 2004.

16. P. Kluth, B. Johannessen, R. Giulian, C. S. Schnohr, G. J. Foran, D. J. Cookson, A. P. Byrne, and M. C. Ridgway, “*Ion irradiation effects on metallic nanocrystals*”, *Radiation Effects & Defects in Solids*, Vol. 162, Nos. 7-8, July-August 2007, 501-513.
17. P. Kluth, B. Johannessen, D.J. Cookson, G.J. Foran, M.C. Ridgway, “*SAXS and EXAFS studies of ion beam synthesized Au nanocrystals*”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 246 (2006) 30–34.
18. M. Dubiel, X. Yang, R Schneider, H. Hofmeister & K. D. Schicke, “*Structure of silver nanoparticles in silicate glass and of nanoparticles-glass interfaces*”, *Physics and Chemistry of Glasses*, Vol. 46, No. 4 , 389-393, 2005.
19. Ricardo Aroca, “*Surface-enhanced Vibrational Spectroscopy*”, John Wiley & Sons, Ltd.
20. B. Pauwels, W. Bouwen, *et al.* “*Low-energy-deposited Au clusters investigated by high-resolution electron microscopy and molecular dynamics simulations*”, *Physical Review B*, Vol. 62, No. 15, October 2000-I.
21. Z. L. Wang, “*Transmission Electron Microscopy of Shape-Controlled Nanocrystals and Their Assemblies*”, *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 1153–1175.
22. Koichi Awazu, Xiaomin Wang, Makoto Fujimaki, and Junji Tominaga, Hirohiko Aiba, Yoshimichi Ohki and Tetsuro Komatsubara “*Elongation of gold nanoparticles in silica glass by irradiation with swift heavy ions*”, *Physical Review B* 78, 054102 (2008).
23. H. Tsuji, N. Arai, K. Ueno, T. Matsumoto, N. Gotoh, K. Adachi, H. Kotaki, Y. Gotoh, J. Ishikawa, “*Formation of mono-layered gold nanoparticles in shallow depth of SiO<sub>2</sub> thin film by low-energy negative-ion implantation*”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 242 (2006) 125–128.
24. A. Oliver, J.C. Cheang-Wong, J. Roiz, L. Rodríguez-Fernández, J.M. Hernández, A. Crespo-Sosa, E. Muñoz, “*Metallic nanoparticle formation in ion-implanted silica after thermal annealing in reducing or oxidizing atmospheres*”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 191 (2002) 333-336.
25. Jorge Rickards Campbell, “*La física de las radiaciones en materia*” Dirección General de Divulgación de la Ciencia, UNAM, 2001.
26. M. Nastasi, J.W. Mayer, “*Ion Implantation and Synthesis of Materials*”, Springer, 2006.
27. S. Klaumünzer, “*Modification of nanostructures by high-energy ion beams*”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 244 (2006) 1-7.
28. R. A. B. Devine, J. P. Duraud and E. Dooryhée, “*Structure and Imperfections in Amorphous and Crystalline Silicon Dioxide*”, John Wiley & Sons, Ltd.
29. Charles Kittel “*Introducción a la Física de lo Estado Sólido*”, 3ª Edición, Editorial Reverté, Capítulo 17: Sólidos no cristalinos, 1995.
30. Dimo Kashchiev, “*Nucleation: Basic Theory with Applications*”, Butterworth Heinemann, 2000.
31. Jörn W. P. Schmelzer, “*Nucleation Theory and Applications*”, Wiley-Vch Verlag GmbH & Co.KGaA, 2005.

32. Hanna Vehkamäki, “*Classical Nucleation Theory in Multicomponent Systems*”, Springer, 2006.
33. G. Rizza and Y. Ramjauny, T. Gacoin and L. Vieille, S. Henry, “*Chemically synthesized gold nanoparticles embedded in a SiO<sub>2</sub> matrix: A model system to give insights into nucleation and growth under irradiation*”, Physical Review B 76, 245414 (2007).
34. T. van Dillen, E. van der Giessen, P. R. Onck and A. Polman, “*Size-dependent ion-beam-induced anisotropic plastic deformation at the nanoscale by nonhydrostatic capillary stresses*”, Physical Review B 74, 132103 (2006).
35. T. van Dillen and A. Polman, P. R. Onck and E. van der Huyesen, “*Anisotropic plastic deformation by viscous flow in ion traces*”, Physical Review B 71, 024103 (2005).
36. Donald E. Sands, “*Introducción a la cristalografía*”, Editorial Reverté, 1978.
37. I. L. Garzón, M. R. Beltrán, G. Gonzalez, I. Gutierrez-Gonzalez, K. Michaelian, J. A. Reyes-Nava, and J. I. Rodriguez-Hernandez, 2003, Eur. Phys. J. D 24, 105.
38. I. L. Garzón, K. Michaelian, M. R. Beltrán, A. Posada-Amarillas, P. Ordejón, E. Artacho, D. Sánchez-Portal, and J. M. Soler, 1998, Phys. Rev. Lett. 81, 1600.
39. David B. Williams and C. Barry Carter, “*Transmission Electron Microscopy*”, 1996 Plenum Press, New York.
40. H. Hofmeister, G.L. Tan and M. Dubiel: *Shape and internal structure of silver nanoparticles embedded in glass*. J. Mater. Res., Vol. 20, No. 6, Jun 2005.
41. David Romeu, “*La física de los cuasicristales*”, Ciencia y Desarrollo 114 (1994).
42. C. Y. Yang, “*Crystallography of Decahedral and Icosahedral Particles*”, Journal of Crystal Growth 47 (1979) 274-282.
43. C. Y. Yang, M. J. Yacamán and K. Heinemann, “*Crystallography of Decahedral and Icosahedral Particles*”, Journal of Crystal Growth 47 (1979) 283-290.
44. M. Avalos-Borja, F. A. Ponce, and K. Heinemann, “*HRTEM of Decahedral Gold Particles*”, Springer Proceedings in Physics, Vol. 62, 83-92.
45. T. P. Martin, “*Shells of Atoms*”, Physics Reports 273 (1996) 199-241.
46. J. M. Montejano-Carrizales, J. L. Rodríguez-López, C. Gutiérrez-Wing, M. Miki-Yoshida, M. José-Yacaman, “*Crystallography and Shape of Nanoparticles and Clusters*”, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 2 (2004) 237-282.
47. V. Rodríguez-Iglesias, O. Peña-Rodríguez, H. G. Silva-Pereyra, L. Rodríguez-Fernández, G. Kellermann, J. C. Cheang-Wong, A. Crespo-Sosa, and A. Oliver. “*Elongated Gold Nanoparticles Obtained by Ion Implantation in Silica: Characterization and T-Matrix Simulations*”, J. Phys. Chem. C 2010, 114, 746–751.
48. Eduardo Rangel Cortes, “*Adsorción de H<sub>2</sub>O y H<sub>2</sub> en superficies de Carbono*”, Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas, IFUNAM, 2010.
49. Ana Lilia González Ronquillo, “*Propiedades ópticas de Nanopartículas metálicas*”, Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias (Física), IF, UNAM, 2007.

50. V. Rodríguez-Iglesias, O. Peña, H.G. Silva-Pereyra, L. Rodríguez-Fernández, G. Kellermann, J.C. Cheang-Wong, A. Crespo-Sosa, A. Oliver, “*Elongated gold nanoparticles obtained by ion implantation in silica: characterization and T-matrix simulations*”, The Journal of Physical Chemistry C, 114 (2010) 746-751.
51. Xianmao Lu, Matthew Rycenga, Sara E. Skrabalak, Benjamin Wiley, and Younan Xia, “*Chemical Synthesis of Novel Plasmonic Nanoparticles*”, Annual Review of Physical Chemistry, 2009, 60:167–92.
52. Michael I. Mishchenko, Larry D. Travis and Andrew A. Lacis, “*Scattering, Absorption, and Emission of Light by Small Particles*”, NASA Goddard Institute for Space Studies, New York, Cambridge University Press, 2005.
53. J. Parsons, C. P. Burrows, J. R. Sambles and W. L. Barnes, “*A comparison of techniques used to simulate the scattering of electromagnetic radiation by metallic nanostructures*”, Journal of Modern Optics, Vol 57, No. 5, 10 March 2010, 356-365.
54. P. B. Johnson and R. W. Christy, “*Optical Constants of the Noble Metals*”, Physical Review B, 6 (1972) 4370-4379.
55. Elti Cattaruzza, Francesco Gonella, “*Metal Nanoclusters by Ion Implantation*”, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 5, 369-385, 2004.
56. J. Roiz, “*Formación de nanocúmulos por implantación de metales nobles en sílice*”, Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales, IIM, UNAM, 2004.
57. L. Reimer H. Kohl, “*Transmission Electron Microscopy. Physics of Image Formation*”, Springer Series in Optical Sciences, Fifth Edition, 2008.
58. Noemi Jasmín Salazar Hermenegildo, “*Observación de óxidos complejos de Niobio Tungsteno por HAADF y holografía de electrones*”, Tesis para obtener el grado de Físico, Facultad de Ciencias, UNAM.
59. J. Silcox, S. Hillyard, Ultramicroscopy, 58, 6-17, 1995.
60. L. Rendón and P. Santiago, “*Statistical behavior of exponent in Z from an experimental approximation study using HAADF-STEM analysis*”, Poster, 10<sup>th</sup> Inter-American Congress of Electron microscopy 2009. CIASEM 2009.
61. Anatoly I. Frenkel, Charles W. Hills, and Ralph G. Nuzzo, “*A View from the Inside: Complexity in the Atomic Scale Ordering of Supported Metal Nanoparticles*”, The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 105, No. 51, December 2001.
62. O. A. Belyakova and Yu. L. Slovokhotov, “*Structures of large transition metal clusters*”, Reviews, Russian Chemical Bulletin, International Edition, Vol. 52, No. 11, pp. 2299-2327, November, 2003.
63. B. Johannessen, P. Kluth, D. J. Llewellyn, G. J. Foran, D. J. Cookson and M. C. Ridgway, “*Ion-irradiation-induced amorphization of Cu nanoparticles embedded in SiO<sub>2</sub>*”, Physical Review B, 76 184203 (2007).
64. Base de tablas cristalográficas PCPDFWIN Versión 2.2, junio de 2001, JCPDS-ICDD.
65. D. K. Sarkar, S. Dhara, A. Gupta, K.G.M. Nair, S. Chaudhury, “*Structural instability of the ion beam-mixed Au/Si(111) systems at elevated temperatures*”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 168 (2000) 21-28.

66. L. Hultman, A. Robertsson and H. T. G. Hentzell, I. Engström and P. A. Psaras, "*Crystallization of amorphous silicon during thin-film gold reaction*", J. Appl. Phys 62 (9), November 1987.
67. H. G. Silva-Pereyra, J. Arenas-Alatorre, L. Rodríguez-Fernández, A. Crespo-Sosa, J.C. Cheang-Wong, J. A. Reyes-Esqueda, A. Oliver, "*High stability of the crystalline configuration of Au nanoparticles embedded in silica under ion and electron irradiation*", J. Nanopart. Res. (2010) 12, 1787-1795.
68. Zhengxin Liu, Hao Li, Xiaodong Feng, Shuguang Ren, Zhenghui and Baofu Lu, "*Formation effects and optical absorption of Ag nanocrystals embedded in single crystal SiO<sub>2</sub> by implantation*", Journal of Applied Physics, Vol. 84, No. 4 (1998).

