



# **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

## **FACULTAD DE CIENCIAS**

**“MORFOLOGIA Y ESTRUCTURA DE  
NANOPARTICULAS METALICAS  
CRECIDAS EN SILICE POR MEDIO  
DE IMPLANTACION DE IONES”**

### **T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**F I S I C O**

**P R E S E N T A:**

**ENRIQUE POMPOSO DIAZ**



**TUTORA: Dra. ALICIA OLIVER GUTIERREZ**

**2006**

M. 708597



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.

## Hoja de Datos del Jurado

1. Datos del alumno.  
Pomposo  
Díaz  
Enrique  
Teléfono: 57432027  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ciencias  
Carrera: Física
2. Datos del tutor.  
Dra. Alicia  
Oliver  
Gutiérrez
3. Datos del sinodal 1.  
Dra. María Cristina  
Piña  
Barba
4. Datos del sinodal 2.  
Dr. Alejandro  
Crespo  
Sosa
5. Datos del sinodal 3.  
Dra. Beatriz Elizabeth  
Fuentes  
Madariaga
6. Datos del sinodal 4.  
Dr. Roberto  
Ortega  
Martínez
3. Datos del trabajo escrito.  
Título: Morfología y estructura de nanopartículas metálicas crecidas en sílice por medio de implantación de iones.  
Número de páginas: 27  
Año: 2006

## **AGRADECIMIENTOS:**

Deseo agradecer a los técnicos del acelerador Peletrón, Sres. Karim López y Francisco Jaimes su asistencia en las implantaciones de Ag en SiO<sub>2</sub>, que proporcionaron las muestras para esta tesis.

La paciencia y dedicación en el delicado trabajo de la preparación de las muestras para microscopía electrónica de transmisión, se debe a los M. en C. Juan Gabriel Morales y Roberto Hernández. Reciban mi agradecimiento.

Agradezco al Sr. Luís Rendón la observación de las muestras en el microscopio y la toma de las micrografías.

La digitalización y análisis de las imágenes se llevó a cabo bajo el asesoramiento del Ing. Samuel Tehuacanero. Su buena disposición y ayuda me han sido muy apreciadas.

Esta tesis se realizó bajo la dirección de la Dra. Alicia Oliver, para ella mi reconocimiento.

Las discusiones sobre la determinación de los parámetros de implantación, los experimentos de implantación, los análisis de los resultados, así como toda la planeación del proyecto, se llevó a cabo en las reuniones de grupo con la directora de tesis y los doctores Luís Rodríguez, Juan Carlos Cheang Wong, Alejandro Crespo y Jesús Arenas Alatorre. Los resultados de esta tesis no hubieran sido posibles sin la aportación de todos ellos.

*A mi familia:  
a mis padres, hermanos y  
amigos.*

*Quienes he me han enseñado  
el camino de la vida y la  
dirección en la cual me  
conviene caminar.*

*Porque la verdad es que en los templados días de primavera, cuando la cabeza se llena de sueños y el corazón de deseos, cuando el sol parece más brillante y el cielo más azul y más profundo, cuando el aire perezoso y tibio vaga a nuestro alrededor cargado de perfumes y de notas de armonías lejanas, cuando se bebe en la atmósfera un dulce y sutil fluido que circula con la sangre y aligera su curso, se siente un no sé qué de diáfano y agradable en uno mismo y en cuanto le rodea, que no se puede menos de confesar que la vida no es del todo mala.*

GAB

## ÍNDICE:

PRÓLOGO.....	ii
RESUMEN.....	iii
INTRODUCCIÓN.....	iv
1 IMPLANTACIÓN DE IONES.....	1
1.1 Síntesis de nanopartículas: implantación de iones.....	1
1.2 Dispositivo experimental para la implantación de iones.....	2
1.2.1 Acelerador Peletrón.....	2
1.2.2 Sistema de implantación.....	2
2 ANÁLISIS DE LA DISTRIBUCIÓN DE LA Ag IMPLANTADA.....	4
2.1 Rutherford Backscattering (RBS).....	4
3 ESTUDIO DE LA MORFOLOGÍA DE LAS NANOPARTÍCULAS.....	5
3.1 Microscopio Electrónico de Transmisión.....	5
3.1.1 Formación de una imagen en TEM.....	5
4 PROCESAMIENTO DE IMAGENES.....	7
4.1 Parámetros a considerar en un TEM.....	7
4.2 Digitalización de imágenes.....	7
5 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	9
5.1 Obtención de las muestras.....	9
5.2 Análisis de la distribución de la plata implantada.....	9
5.3 Estudio por HRTEM.....	9
5.3.1 Preparación de la muestra con Ion milling.....	9
5.3.2 Resultados.....	10
5.3.2.1 Muestras tipo A.....	11
5.3.2.2 Muestras del grupo B.....	18
DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES.....	22
APÉNDICE I.....	24
APÉNDICE II.....	26
BIBLIOGRAFÍA.....	27

## PRÓLOGO

El interés por las nanoestructuras se ha incrementado en los últimos diez años por su importancia tecnológica. Debido a los avances en las tecnologías de su síntesis, de su análisis y de su manipulación, así como de su modelación teórica sustentada en el gran desarrollo reciente de la Física Computacional, el conocimiento de estas estructuras avanza a pasos agigantados en el mundo.

En el Instituto de Física de la UNAM, grupos de investigación en nanociencias han formado una red para retroalimentar acciones que conduzcan a resolver problemas en estas estructuras. En particular, el grupo del acelerador Peletrón y el de microscopía electrónica, se encuentran trabajando en el estudio de la morfología de partículas metálicas sintetizadas por medio de implantación de iones en  $\text{SiO}_2$ .

En esta tesis presentamos los primeros estudios de morfologías de nanopartículas de Ag en  $\text{SiO}_2$  obtenidas por dicha técnica, analizando su morfología por microscopía electrónica de alta resolución.

## RESUMEN

En esta tesis presentamos un estudio de nanopartículas de Ag en SiO<sub>2</sub> sintetizadas por implantación de iones y tratamientos térmicos en atmósferas controladas. La trascendencia de este estudio radica en la determinación de la forma de las nanopartículas nucleadas con esta técnica dada la importancia tecnológica. Se describe sucintamente la implantación de iones así como las técnicas de análisis utilizadas para este trabajo, que fueron retrodispersión de iones (Rutherford backscattering RBS) para determinar la distribución de los iones implantados y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución HRTEM, para determinar el tamaño y forma de las nanopartículas.

Para muestras de sílice implantadas con iones de Ag<sup>+</sup> con energía de 2 MeV el espectro de RBS muestra que la profundidad de la plata implantada es de 1 μm y el ancho de la distribución es de 0.5 μm. Del análisis de las micrografías obtenidas en el microscopio electrónico de transmisión de alta resolución se observa que en las nanopartículas de plata de alrededor 5 nm de diámetro las formas preferenciales que se forman son: cubos, cuboctaedros, cuboctaedros truncados y decaedros. Para las nanopartículas de plata de diámetro mayor a 10 nm las formas preferenciales son icosaedros.

## INTRODUCCIÓN

Desde hace un par de décadas la industria electrónica ha tenido la tendencia a miniaturizar sus dispositivos con el afán de hacerlos más eficientes, ligeros, versátiles, rápidos y con un mayor número de circuitos integrados por unidad de superficie. Esta evolución ha despertado un gran interés en los sistemas a escala nanométrica. Por otro lado, la ciencia ha avanzado de manera tal que cada vez es más fácil estudiar y desarrollar sistemas submicrométricos, cuyas propiedades físicas, químicas y biológicas fundamentales han resultado de gran interés. Pero ¿por qué nos resultan tan fascinantes estas propiedades? En primer lugar porque estas propiedades fundamentales se ven alteradas conforme el tamaño, forma, superficie y topología del sistema, propiedades que a escala macroscópica eran irrelevantes. En segundo lugar, la miniaturización de ciertos dispositivos y el desarrollo de otros nuevos abre una gran posibilidad de novedosas aplicaciones, como transistores de muy pocos electrones, materiales superduros, máquinas moleculares, etc. La nanotecnología ha impactado la ciencia de materiales, las biológicas y la medicina, de manera que algunos se han aventurado y han comparado el desarrollo de esta reciente tecnología con una nueva revolución industrial.

Los nanomateriales están clasificados en materiales nanoestructurados y en materiales de nanofase ó nanopartículas. Los primeros se refieren a materiales condensados en bulto que están hechos con granos de tamaño nanométrico, mientras que los segundos son usualmente las nanopartículas dispersas. Entre los nano-objetos, las nanopartículas ocupan un lugar muy importante, ya que son los ladrillos sobre los que se construye las nanociencias. Las nanopartículas son agregados de átomos o moléculas de dimensiones nanométricas, conteniendo un número de partículas constituyentes que van desde 10 a  $10^6$  átomos [1]. La escala nanométrica cubre un amplio intervalo que puede ser tan grande como 100-200 nm. Para distinguir a los nanomateriales del bulto es primordialmente importante demostrar sus propiedades únicas y su impacto en la ciencia y la tecnología [2,3].

Los nanomateriales son un puente entre los elementos químicos fundamentales y las estructuras cristalinas de bulto. La teoría de la Mecánica Cuántica ha descrito exitosamente las estructuras electrónicas de los elementos químicos fundamentales y los cristales macroscópicos. Los enlaces iónicos, covalentes y metálicos son la base de la estructura de estado sólido. La teoría de la transición de los niveles de energía discretizados a bandas de energía continuas es la base de muchas propiedades electrónicas. Sin embargo aún queda pendiente una comprensión de las estructuras nanocristalinas que son la transición entre los átomos y los cristales macroscópicos [4].

Con el fin de tener una gran diversidad en las propiedades físicas de nuevos dispositivos, actualmente se fabrican estructuras nanométricas bien definidas de una gran variedad de materiales. A escalas nanométricas las leyes de la mecánica cuántica determinan las propiedades físicas de dichos sistemas, ya que la longitud de onda de un electrón en estos sistemas es comparable a las dimensiones de la nanopartícula. Es decir, los estados electrónicos del sistema cuyo tamaño es reducido se encuentran confinados. Cuando los electrones se confinan las propiedades mecánicas, entre otras, son totalmente distintas a las que se observan en un material de tamaño macroscópico, por lo que la geometría, el tamaño y la relación de superficie y bulto juegan un papel muy importante [2].

Recientemente se han comenzado a utilizar nanoestructuras en el desarrollo de dispositivos opto electrónicos como los rayos láser, diodos de emisión de luz, que se utilizan en pantallas de todo tipo, impresoras, sistemas que almacenan información en discos compactos, en el procesamiento de imágenes, etc. Estos dispositivos se han podido desarrollar gracias al entendimiento de la interacción de la luz con algunas nanoestructuras. Por otro lado, la misma interacción de la luz con estos sistemas ha permitido tener una forma de caracterizarlos. Es decir, es posible distinguir entre los diferentes átomos que componen el sistema al analizar la luz reflejada, transmitida, absorbida y/o dispersada por éste. También es posible conocer la forma de una nanoestructura por medio de la luz. Conocer de manera precisa la forma de una nanoestructura es importante ya que la exactitud con la que se pueden predecir los estados electrónicos del sistema depende de la aproximación en que se pueda determinar su forma y tamaño [2].

Para conocer la forma y tamaño de las nanoestructuras típicamente se usan técnicas de microscopía o de espectroscopía. Entre las técnicas de microscopía más usadas se encuentran la de transmisión electrónica, la de barrido, y la de fuerza atómica. Todas estas técnicas microscópicas tienen en común la fuerte interacción entre el microscopio con la muestra a caracterizar.

En esta tesis presentamos un estudio de nanopartículas de Ag en SiO<sub>2</sub> sintetizadas por implantación de iones y tratamientos térmicos en atmósferas controladas. La trascendencia de este estudio radica en la determinación de la forma de las nanopartículas nucleadas con esta técnica dada la importancia tecnológica. Describiremos sucintamente la implantación de iones así como las técnicas de análisis utilizadas para este trabajo, que fueron retrodispersión de iones (Rutherford backscattering RBS) para determinar la distribución de los iones implantados y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución HRTEM, para determinar el tamaño y forma de las nanopartículas.

## 1. IMPLANTACIÓN DE IONES

La implantación de iones metálicos dentro de una matriz está bien establecida como una técnica adecuada para el mejoramiento de las propiedades mecánicas, ópticas y las propiedades superficiales estructurales de las matrices. Este tiene varias ventajas, tales como procesamiento en bajas temperaturas, control de la distribución y concentración de los dopantes, disponibilidad de estados químicos que no pueden ser realizados por técnicas convencionales, superando los límites de solubilidad. Además, la implantación de iones puede ser explotada para el diseño de estructuras de guías de ondas en patrones prescritos [5].

Luego de la implantación de iones, por ejemplo de un metal, las matrices son tratadas por los tratamientos de combinación apropiados, incluyendo irradiación ya sea por haces de iones o electrones de baja masa, tratamientos de calentamiento en atmósfera reducida, o irradiación de pulsos de láser. Con todos estos métodos, la agregación de un metal en cúmulos de tamaño nanométrico es promovida, con varios grados de libertad en la metodología de preparación de varias etapas para definir efectivamente la estructura del cúmulo e igualmente el desempeño óptico del compuesto.

### *1.1 Síntesis de nanopartículas: implantación de iones en sílice*

La inserción de iones energéticos (de energías típicas en el rango de 10keV-10Mev) dentro de las matrices resulta en varias modificaciones de la matriz que dependen de la composición del material, el tipo de ión, la fluencia, la energía, y, en algunos casos, de la interacción con el ambiente cuando las matrices implantadas son removidas de la cámara de implantación. Los iones energéticos se depositan en un material a través de diferentes interacciones: por la interacción con el sistema electrónico y por colisión directa con los núcleos de los átomos de la matriz (colisiones de Coulomb o de esferas rígidas). Las colisiones elásticas con los electrones del material producen ionización y ocurren a velocidades del ión que son grandes en relación con la velocidad del electrón en las órbitas atómicas de los átomos de la matriz, mientras que los procesos inelásticos ocurren a velocidades menores que la velocidad del electrón en una órbita atómica. La partición de la energía del ión en procesos electrónicos y de colisión puede ser obtenida fácilmente, así como el alcance del ión proyectado,  $R_p$ , y el straggling (dispersión de energía del ión incitado), a través del uso del código TRIM (Transporte de iones en materia). Las comparaciones de los resultados experimentales con la deposición energética ya sea por procesos electrónicos o colisionales permiten comprender los procesos de formación de defectos, que modifican a la matriz, dando como resultado cambios en sus propiedades ópticas o mecánicas. Los efectos de straggling resultan en una distribución de iones que es en la mayor parte de los casos de forma aproximadamente gaussiana. Los frenamientos electrónico y nuclear dan origen a cambios estructurales en los materiales, y en particular en la sílice. En nuestro caso, se ha podido constatar por otros trabajos que los defectos así producidos sirven como centros de nucleación de los iones implantados, que a su vez dan origen a las nanopartículas [6].

## 1.2 Dispositivo experimental para la implantación de iones

### 1.2.1 Acelerador Peletron

El acelerador Peletrón es un acelerador electrostático de tipo Tandem que permite acelerar iones de elementos metálicos a energías del orden de millones de electrón-volts. Una vez que los iones positivos de plata adquieren la energía deseada con el acelerador, son enviados hacia la cámara de implantación donde se encuentra el blanco que será irradiado con ellos. Una descripción sencilla del acelerador con sus equipos periféricos se muestran en la Fig. 1.

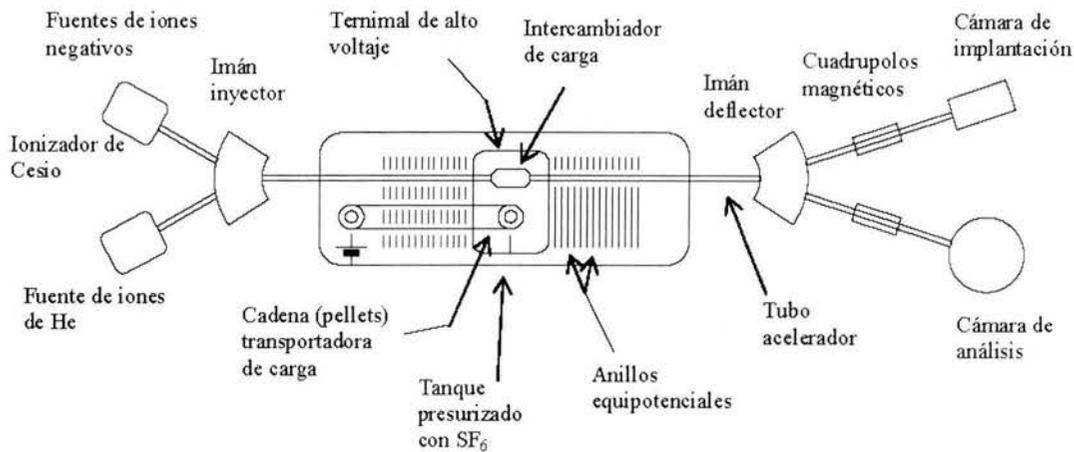


Figura 1. Diagrama del acelerador Peletron y sus equipos periféricos

### 1.2.2 Sistema de implantación

Los iones que salen del imán deflector se reflejan hacia la cámara donde se quiera hacer el experimento. Para el caso de la implantación, solamente los iones que son desviados por el deflector van a entrar a la siguiente sección de la línea de vacío la cual consiste en un sistema de dos pares de placas paralelas, uno en posición horizontal y otro en vertical. Este sistema de placas es semejante al de barrido de electrones que tienen los cinescopios de los aparatos de televisión. Cada uno de los pares de placas de esta sección de la línea se conectan a fuentes de voltaje alterno que cambian la polaridad de las placas con una determinada frecuencia. El resultado es que el haz comenzará a realizar un barrido de un lado hacia otro de arriba hacia abajo. Así pues, esta sección de la línea de vacío actúa como un barredor de haz.

El haz de iones que sale del barredor va a entrar en la cámara de implantación donde se encuentra la muestra a irradiar. El haz se irá moviendo de un lado hacia otro sobre la superficie de la cara de la muestra que se encuentre expuesta al haz. El ancho del barrido sobre la muestra depende de la magnitud del voltaje promedio que se aplique a las placas del barredor. Antes de implantar la muestra se tiene que determinar cuales son las

condiciones de barrido del haz para que la irradiación sea uniforme sobre toda la superficie de la muestra. Esto es, el voltaje rms que se aplica a las placas depende del área que se quiera barrer en la zona del portamuestras donde se encuentra la muestra. Para mayor área de barrido se requiere de más voltaje, para menores áreas menor será el voltaje. También, a mayor energía del ión mayor tiene que ser el voltaje para barrer un área dada. El esquema del sistema de implantación de iones se muestra en la Fig. 2.

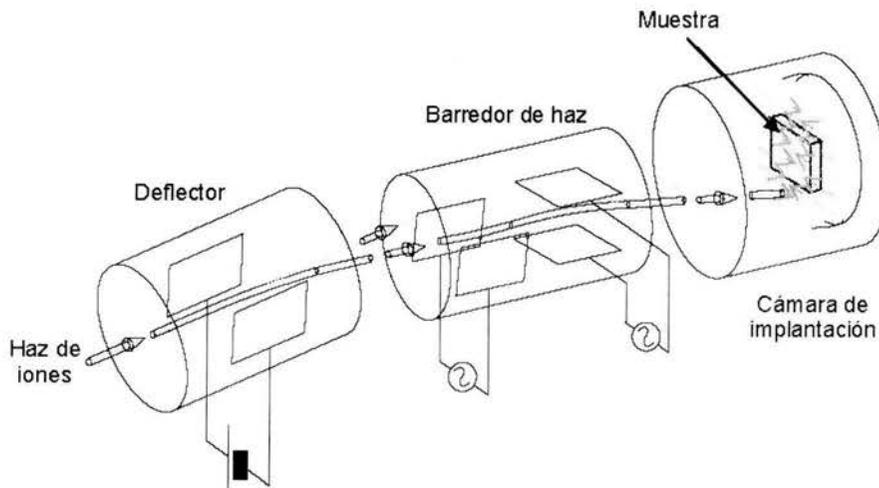


Figura 2. Esquema del sistema de implantación.

Para determinar la cantidad total de iones que llegan a la muestra se tiene que integrar toda la carga eléctrica que recibe la muestra. Esto se hace de la siguiente manera: La muestra se encuentra montada sobre un portamuestras que está aislado eléctricamente del resto de la cámara de implantación. Este portamuestras se conecta con un cable coaxial a un amperímetro que mide la corriente eléctrica que circula por el portamuestras debido a los iones. Luego este amperímetro está conectado a un integrador de carga que al final de la irradiación indica cual ha sido la carga total  $Q$  que se ha acumulado en el blanco.

El número de iones  $N$  que llegan a la muestra será entonces la carga total  $Q$  dividida entre el estado de carga del ión  $q$  y entre la carga fundamental  $e = 1.609 \times 10^{-19}$  C. Esto es:

$$N = Q / (q e)$$

Ahora, como estos iones se implantaron durante un barrido del haz es de esperarse que la cantidad de iones implantados por unidad de área sea constante. De aquí que la "dosis" que recibe un blanco al irradiarse se dará en términos de la fluencia  $F$ , que mide la cantidad de iones implantados por unidad de área:  $F = N/A$ , donde  $A$  es el área de la cara de la muestra irradiada.

## 2. ANÁLISIS DE LA DISTRIBUCIÓN DE LA AG IMPLANTADA

### 2.1 Rutherford Backscattering (RBS)

La dispersión de Rutherford es un experimento bastante sencillo. Un haz colimado de partículas alfa ( $^4\text{He}$ ) monoenergéticas incide perpendicularmente en un blanco. Cuando la muestra que constituye el blanco es delgada casi todas las partículas aparecen en la parte posterior de la muestra, con una energía ligeramente reducida y una alteración de la dirección inicial, debido a las colisiones de los iones incidentes con los átomos del blanco. Una pequeña cantidad de una en  $10^5$  partículas incidentes, puede rebotar frontalmente con el núcleo de un átomo del blanco, lo que provoca que dicha partícula sea retrodispersada. Si la muestra es gruesa, solo las partículas dispersadas hacia atrás por ángulos mayores de  $90^\circ$  medidos desde la dirección incidente pueden ser detectadas. Entonces se tienen partículas retrodispersadas que al ser analizadas en energía dan origen a la técnica analítica de retrodispersión de iones RBS. Esta técnica nos da el perfil de distribución de los iones implantados.

Los equipos de hoy en día suelen ser muy sofisticados tanto en la generación de iones que se hacen incidir en la muestra, como en la recolección de datos. Pero a pesar de esta sofisticación la cámara en la cual el experimento de dispersión se lleva a cabo es muy simple. Además de la cámara y la muestra o blanco, este tiene sólo tres elementos: el haz, el detector, y la bomba de vacío. Los requerimientos en el vacío son bastante modestos para los estándares de hoy en día:  $10^{-5}$  Torr es suficiente, y  $10^{-6}$  es bastante adecuado. Una cámara convencional para RBS se muestra en la Fig. 3. La detección de los iones retrodispersados se realiza con un detector de partículas de estado sólido de barrera superficial.

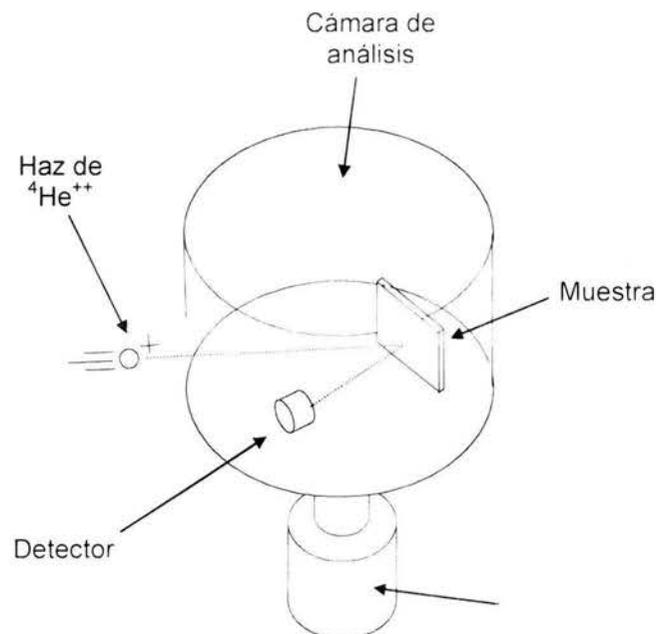


Figura 3. Cámara de dispersión para análisis de RBS

### 3. ESTUDIO DE LA MORFOLOGÍA DE LAS NANOPARTÍCULAS

#### 3.1 *Microscopio Electrónico de Transmisión*

La Figura 4 muestra esquemáticamente un microscopio electrónico de transmisión moderno. Éste está compuesto de un sistema de iluminación, un sistema de amplificación (lentes electromagnéticas), el sistema de grabación de imágenes, y un sistema de vacío. El cañón de electrones es el corazón del sistema de iluminación, que utiliza típicamente una fuente de emisión termoiónica o una fuente de emisión de campo utilizando filamento de  $\text{LaB}_6$ . La emisión termoiónica da una alta corriente de iluminación pero la densidad de corriente y la coherencia del haz no son tan altas como las de una fuente de emisión de campo. La fuente de emisión de campo es única para la obtención de imágenes de alta resolución y en los equipos modernos SC tiene la capacidad de realizar holografía de electrones y microanálisis en áreas de hasta  $30 \text{ nm}^2$ . El sistema de iluminación incluye las lentes condensadoras que son vitales para formar un haz muy fino, la lente objetiva que determina el límite de resolución del equipo. El sistema de amplificación consiste de lentes electromagnéticas intermedias y proyectoras, logrando una magnificación de hasta 1.5 millones. El sistema de grabación tiende a ser digital con el uso de una cámara (CCD), el cual permite procesar la información. Finalmente, el sistema de análisis químico es el espectrómetro por dispersión energía de rayos X (EDS) y el espectrómetro por pérdida de energía de electrones (EELS); estas técnicas pueden ser usadas complementariamente para cuantificar la composición química del espécimen. EELS puede proporcionar también información de la estructura electrónica del espécimen.

##### 3.1.1 *Formación de una imagen*

En la Fig. 5 se presentan esquemáticamente la trayectoria simplificada que siguen los electrones en un microscopio electrónico de transmisión convencional. La amplificación de la imagen es llevada a cabo de la siguiente manera: la imagen producida por la lente objetiva sirve como objeto para la lente intermedia, la cual producirá una segunda imagen, que a su vez es amplificada por la lente proyectora para producir la imagen final en la pantalla.

Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales, las cuales nos permiten hacer la caracterización estructural y química de ésta. Estas señales son: electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos X. Los haces transmitidos y difractados son los que usa la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en un microscopio electrónico de transmisión, como ellos pasan a través de la muestra, portan información sobre las características estructurales de ésta. Si en lugar de enfocar el plano-imagen de la lente objetiva para observar la imagen de la muestra, enfocamos el plano focal de ésta, lo que se observa es un arreglo de puntos luminosos que no son más que el arreglo de los haces difractados y transmitidos. Este arreglo recibe el nombre de patrón de difracción y es característico de la muestra. Por lo tanto, el análisis del patrón de difracción nos permitirá

hacer el estudio de la estructura atómica de la muestra. De hecho, los patrones de difracción son la huella digital de ésta.

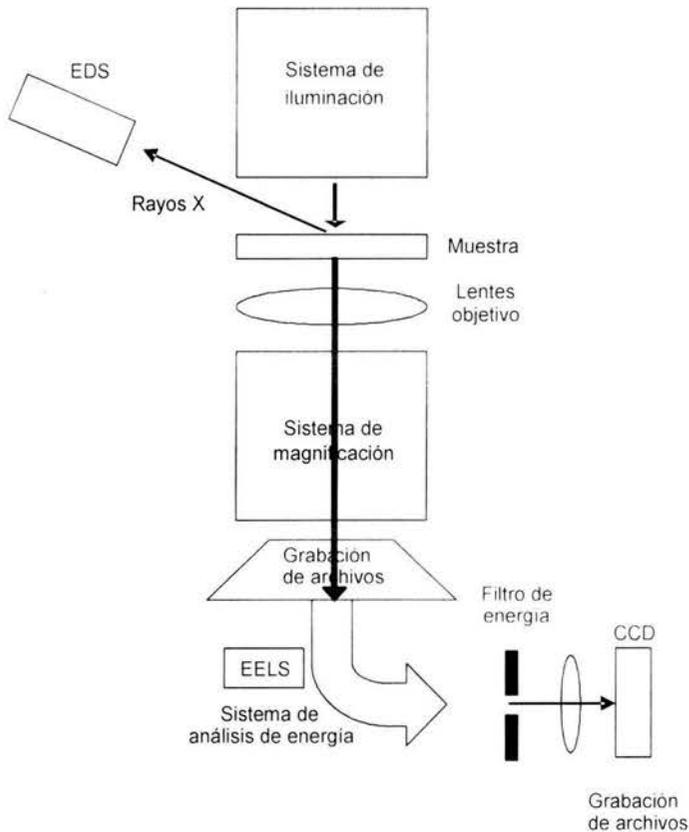


Figura 4. Diagrama esquemático de un TEM

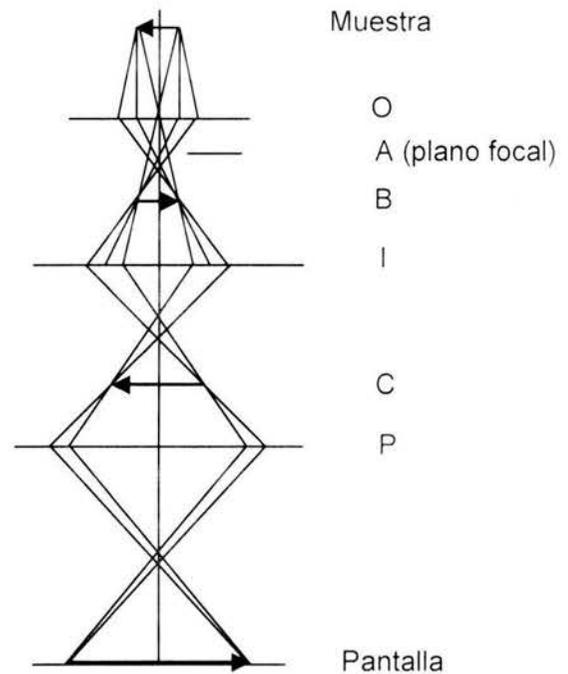


Figura 5. Esquema de la formación de la imagen. La lente O es una lente objetiva. El plano A es donde se forma el patrón de difracción. La lente intermedia I utiliza como objeto la primera imagen formada en el plano B y la magnifica. La lente proyectora P amplifica la imagen formada en el plano C.

## 4. PROCESAMIENTO DE IMAGENES

### 4.1 Parámetros a considerar en un TEM

Entre las condiciones óptimas para obtener una buena imagen en microscopía electrónica de alta resolución se encuentran la alineación del instrumento y la estabilidad de la muestra. Sin embargo, aún bajo las mejores condiciones, pueden surgir efectos de distorsión (ruido) y oscurecer la información asociada con la estructura de la muestra en la imagen. Este ruido está formado por contrastes aleatorios y de alta frecuencia los cuales son producidos por interferencia del haz de electrones con la película de soporte (carbón) y daños por radiación. Por lo tanto, una imagen de microscopía electrónica de alta resolución presenta dos aspectos importantes como contraste: la contribución debido a la estructura del material y el ruido: si se calcula la transformada de Fourier de la imagen. La señal debido a la estructura, es concentrada en pequeñas regiones en el espacio de Fourier (llamados puntos de Bragg) los cuales corresponden a los nodos de la red recíproca de la estructura, mientras que el ruido corresponderá al resto de puntos distribuidos al azar del punto central.

### 4.2 Digitalización de imágenes

El procesamiento de una imagen actualmente requiere de una computadora con dispositivos de entrada/salida y un digitalizador de imágenes. Como una computadora trabaja con datos numéricos y no con intensidades luminosas, las imágenes deberán ser convertidas a una forma numérica. Al proceso por medio del cual una imagen es representada numéricamente se le conoce como digitalización de imágenes. Puesto que una imagen es un objeto plano cuyo contraste claro/oscuro varía de punto a punto, se tiene que para poder representarla numéricamente ésta deberá ser dividida en pequeñas regiones y entonces la intensidad luminosa de cada una de esas regiones será descrita mediante un número que será proporcional al oscurecimiento promedio de esa región. Además, a una imagen se le pueden asociar unos ejes de coordenadas de tal forma que cada una de esas regiones pueda ser localizada por un par de números. A esa pequeña región de la imagen se le conoce como elemento de la imagen o píxel, y el número correspondiente a la intensidad de la luz en un píxel se le denomina nivel de gris. Las coordenadas de un píxel y los niveles de gris deben ser muestreados (discretizados) de tal forma que esos muestreos sean representativos de la información que existe en la imagen y además de que no sean demasiado grandes para su fácil almacenamiento y posterior procesamiento. La digitalización de una imagen se hace por medio de un dispositivo llamado digitalizador. De lo anterior se desprende que éste debe ser capaz de dividir una imagen en pequeñas regiones (píxeles) y poder localizar cada una de ellas, medir su nivel de gris, cuantizar esta cantidad continua y asociarle un número entero y escribir el conjunto de enteros en algún dispositivo de almacenamiento. Una descripción más detallada de este se puede encontrar en la Tesis de Licenciatura de A.R. Robles [7]. Para poder realizar esto, un digitalizador debe tener 5 componentes:

- 1) Un sensor para medir la brillantez de la imagen en cada píxel. El sensor es comúnmente un transductor que convierte la intensidad de la luz en voltaje o en corriente.

- 2) Una ventana de muestreo, la cual le permita tener acceso a una pequeña región de la imagen mientras ignora el resto.
- 3) Un mecanismo para barrer la imagen. Este proceso consiste en mover la apertura de muestreo sobre la imagen en una forma predeterminada. El barrido permite a la apertura tener acceso a los píxeles en una forma ordenada.
- 4) Un cuantizador, que convierta la salida continua de un sensor en un valor entero. El cuantizador es un circuito electrónico llamado convertidor analógico-digital. Este componente produce un número que es proporcional al voltaje o corriente de entrada.
- 5) El medio de salida, los valores de niveles de gris producidos por el cuantizador deben ser almacenados en un formato apropiado para el subsiguiente procesamiento en la computadora.

## 5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 5.1 Obtención de las muestras

La sílice utilizada es de alta pureza. El contenido de OH es menor a 1 ppm, con otras impurezas individuales menores a 1 ppm, con un contenido total menor a 20 ppm. Las muestras fueron implantadas a temperatura ambiente con  $\text{Ag}^{++}$  a 2 MeV. Las afluencias de implantación fueron de  $8 \times 10^{16}$  y  $1.5 \times 10^{17}$   $\text{Ag}/\text{cm}^2$ . Después de la implantación, ambas muestras fueron calentadas a  $600^\circ\text{C}$  en atmósfera reductora (50%  $\text{N}_2$ + 50%  $\text{H}_2$ ), durante una hora. Esto fue con el fin de tener la máxima nucleación de la Ag implantada, y tener una distribución lo más homogénea de tamaños.

### 5.2 Análisis de la distribución de la plata implantada

Es importante conocer el perfil de distribución de la Ag implantada en la sílice, así como su profundidad, ya que para la preparación de la muestra para la microscopía de transmisión esto es muy importante. Con este fin se obtuvieron espectros RBS a las muestras. La Fig. 6 muestra un espectro característico. La profundidad aproximadamente de  $1 \mu\text{m}$  y el ancho de la distribución es de  $0.5 \mu\text{m}$ .

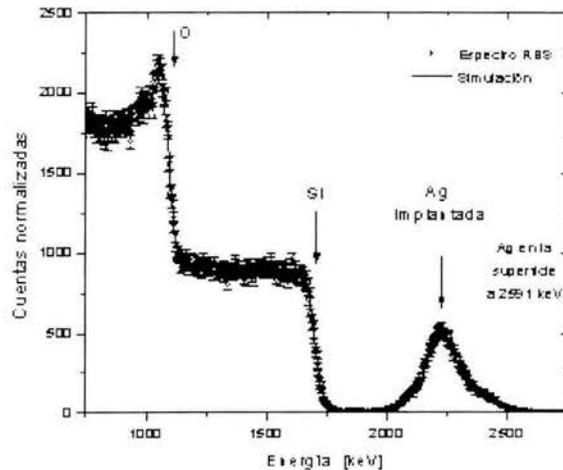


Figura 6 Espectro de RBS de una muestra Muesa de  $\text{SiO}_2$  implantada con 2 MeV de Ag a  $7 \times 10^{16}$   $\text{at}/\text{cm}^2$  con tratamiento térmico a  $600^\circ\text{C}$  durante una hora en atmósfera reductora.

### 5.3 Estudio por HRTEM

#### 5.3.1 Preparación de la muestra con Ion milling

El Ion-milling (Fig. 7) es usado para completar el proceso de preparación de una muestra por medios no mecánicos hasta que la región central permita la transmisión de los electrones provenientes de la fuente termoiónica (un grueso menor a 100nm). Esto se logra erosionando la muestra con un haz de iones energéticos de argón, "sand blasting"

hasta que se consigue el grosor deseado. Los componentes esenciales del Ion-milling son los siguientes.

- Tres Fuentes de iones (guns); Dos para erosionar desde lados opuestos a la muestra, y uno para determinar el espesor de la muestra. Cada uno puede producir ya sea haces de iones o de átomos usando una fuente de 8kV.
- Ángulos de las Fuentes de iones de 5° a 25°.
- Tasas de adelgazamiento de aproximadamente 10 micrómetros por hora que dependen del material a adelgazar.
- Apagado automático al alcanzar el espesor deseado.
- Normalmente usa gas de Argón para producir las Fuentes de iones, pero puede utilizar otros gases más reactivos.
- Rotación de la muestra variable
- Sistema de vacío de aproximadamente  $10^{-6}$  Torr.

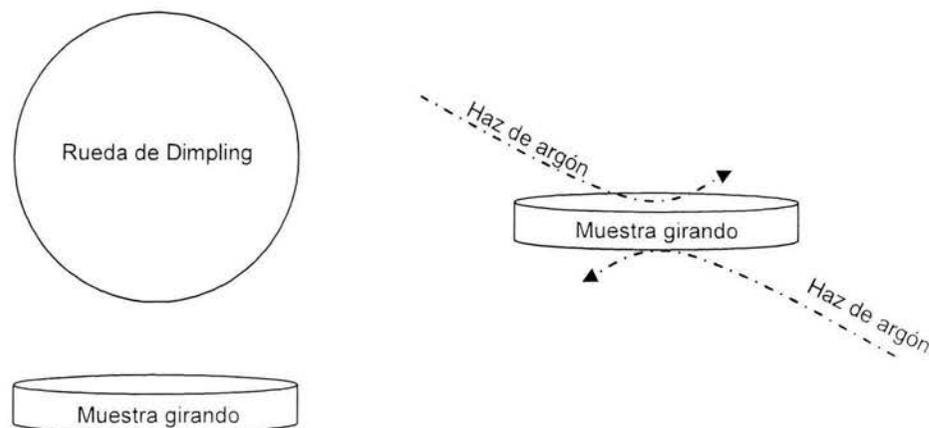


Figura 7 Diagramas que muestran los procesos de rebajamiento de la muestra por *dimpling* e *ion milling* para ser observada por TEM

### 5.3.2 Resultados

En este trabajo se estudiaron dos grupos de muestras. El grupo A, son muestras que fueron implantadas a una fluencia de Ag de  $8 \times 10^{16}$  Ag/cm<sup>2</sup>, con un tratamiento térmico a 600° C en atmósfera controlada de 50% de H<sub>2</sub> + 50% de N<sub>2</sub> por una hora, con una implantación posterior al calentamiento de iones de Si a una fluencia de  $5 \times 10^{15}$  Si/cm<sup>2</sup>. El segundo grupo de muestras recibió una fluencia de Ag de  $1.5 \times 10^{17}$  Ag/cm<sup>2</sup> y un tratamiento térmico de 600° C en la misma atmósfera y también durante una hora. Esta muestra no fue bombardeada con Si. Dadas las diferencias de fluencia de Ag y del tratamiento posterior con bombardeo de iones de Si, se obtuvieron distribuciones de tamaño diferentes: para la menor fluencia de Ag y un tratamiento de bombardeo con Si la distribución se encuentra alrededor de un diámetro de partícula de entre 5 y 6 nm, para la mayor fluencia de Ag y sin bombardeo de iones de Si, la distribución de tamaños es de alrededor de 14 nm.

### 5.3.2.1 Muestras tipo A

En micrografías de HRTEM ( Fig. 8) se muestra una panorámica de las nanopartículas obtenidas. Como se puede observar la distribución en tamaños es bastante homogénea, lo cual es ideal para las aplicaciones.

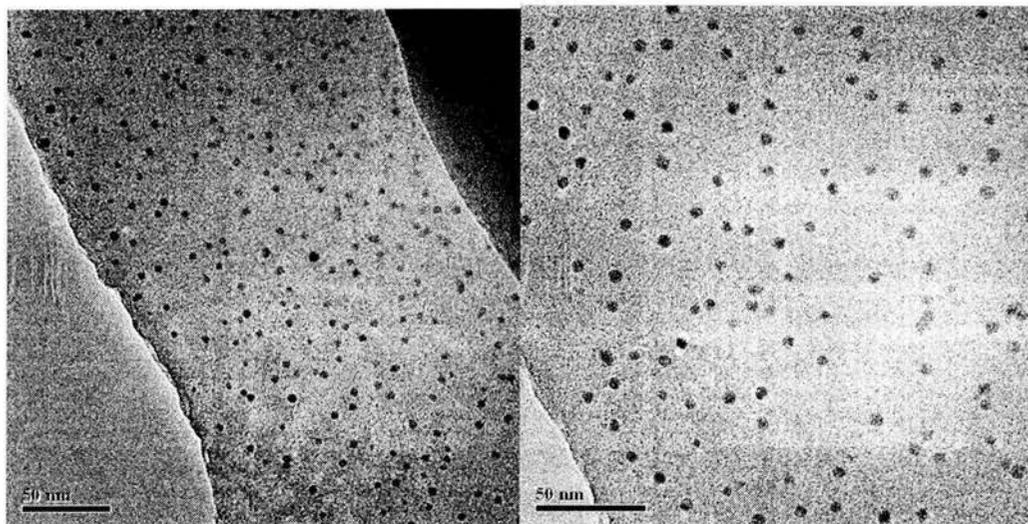


Figura 8 Micrografía panorámica mostrando una región con nanopartículas de Ag

La distribución de los tamaños de las partículas se muestra en la Fig. 9.

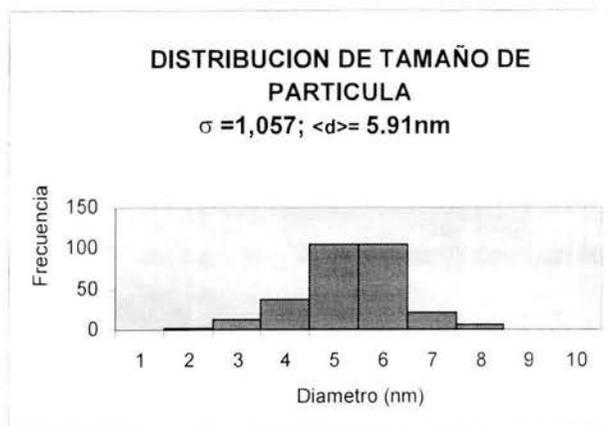


Figura 9 Histograma que muestra la distribución de los tamaños de las nanopartículas.

En las figuras siguientes mostramos micrografías con una resolución de 1.9 Å, se muestran los diferentes tamaños y formas obtenidas para el grupo de muestras A.

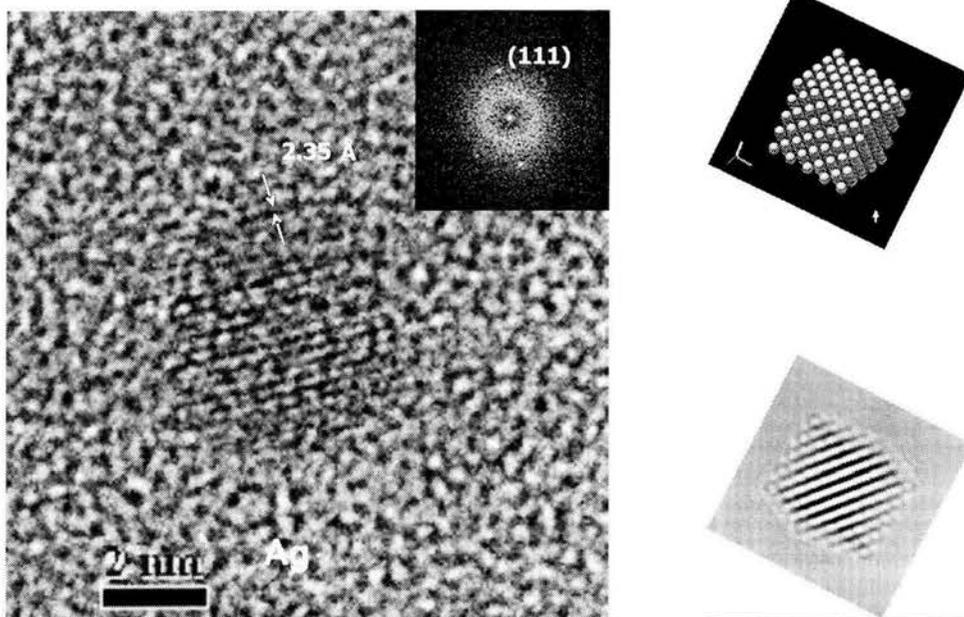


Figura 10 Se muestra una nanopartícula de Ag de 5 nm que muestra una forma de cubo.

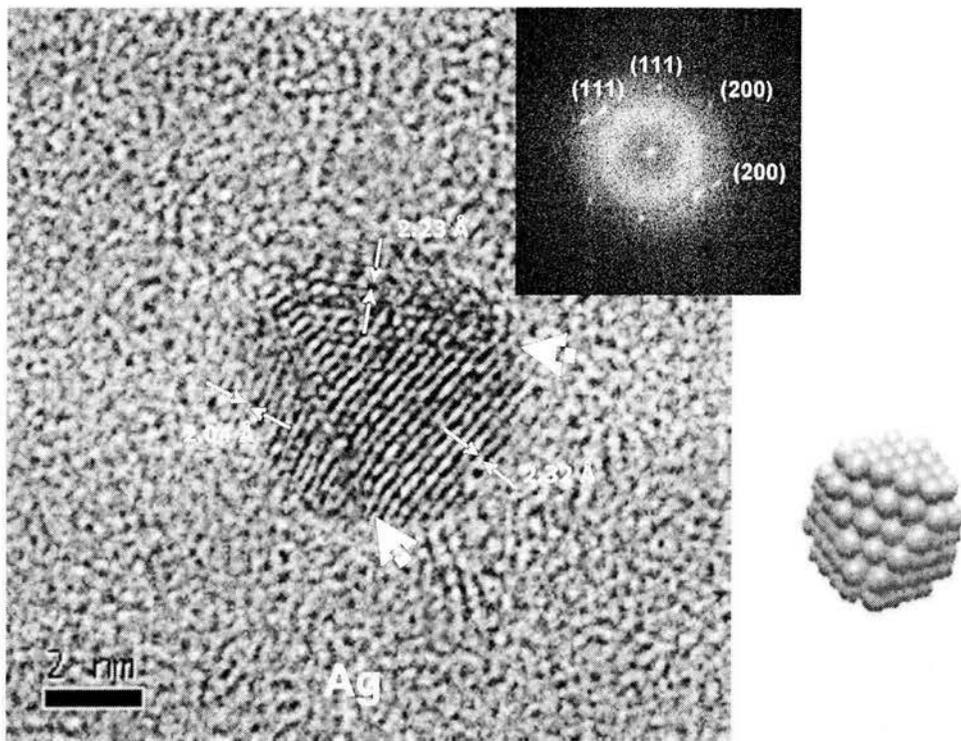


Figura 11 Se muestra una nanopartícula de Ag con forma de un octaedro truncado, con un tamaño de 6 nm.

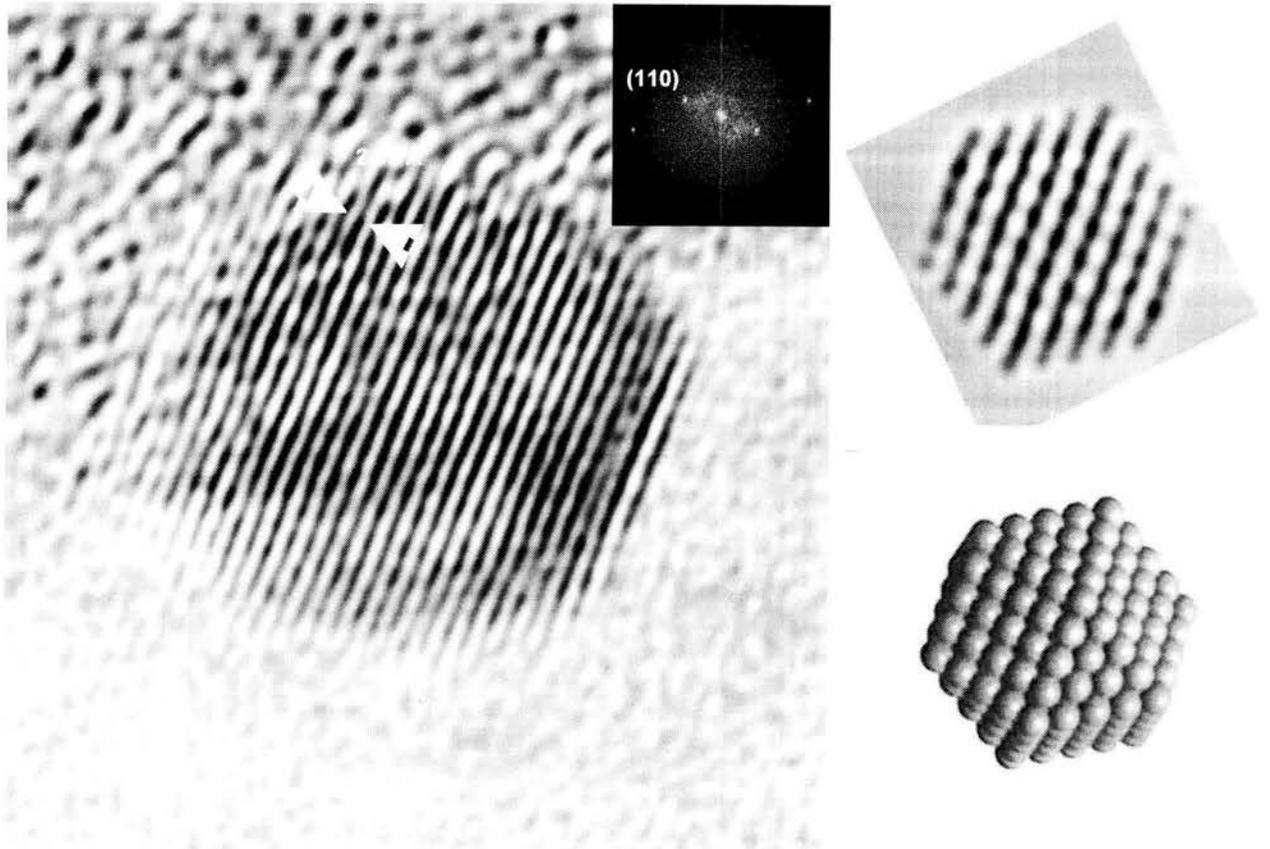


Figura 12 Se muestra una nanopartícula de AgO que muestra una forma de cuboctaedro, con un tamaño de 6 nm.

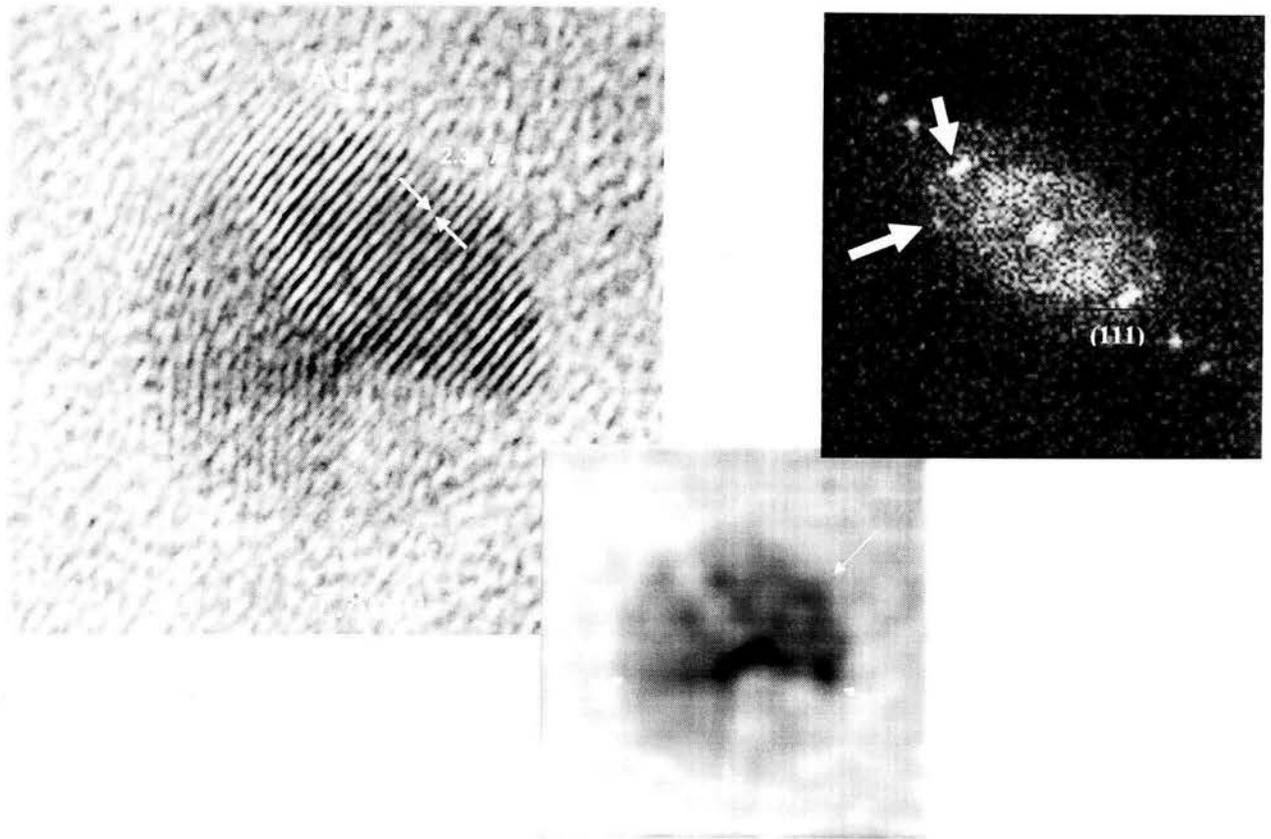


Figura 13 Se muestra una nanopartícula de Ag de de tamaño de 7.8 nm con forma decaedral que se presenta como bipirámide. En el cuadro inferior se muestra la micrografía filtrada para identificar más claramente las aristas.

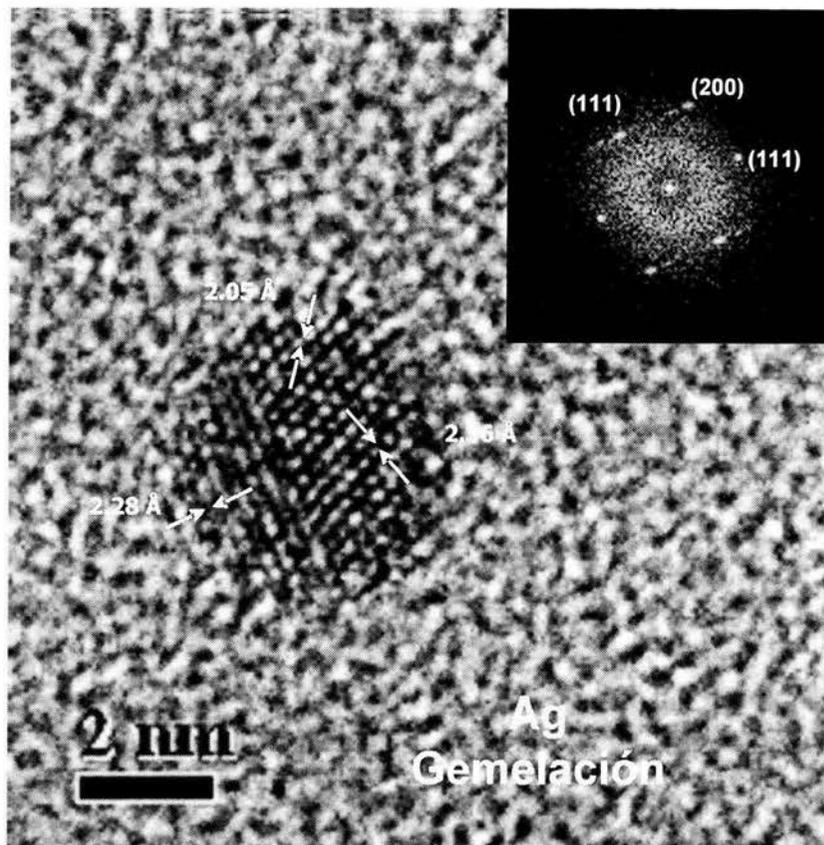


Figura 14 Se muestra una nanopartícula de Ag de 4 nm que muestra una gemelación que es lo que da origen a las aristas y por lo tanto las formas a las diferentes partículas.

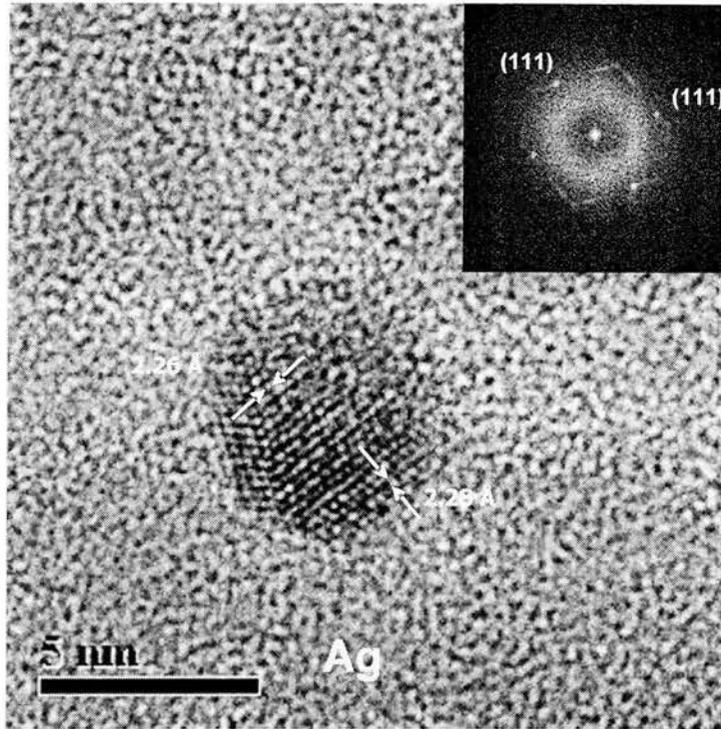


Figura 15 Se muestra una nanopartícula de Ag que está múltiplemente gemelada dando origen a una forma poliédrica no identificada.

### 5.3.2.2 Muestras del grupo B

En la Fig. 16 se muestran las micrografías panorámicas de nanopartículas de Ag obtenidas con un afluencia de Ag de  $1.5 \times 10^{17}$  Ag/cm<sup>2</sup>. Como se puede observar los tamaños son mayores que los de la muestra A. En la Fig. 17 se muestra la distribución de tamaños correspondiente.

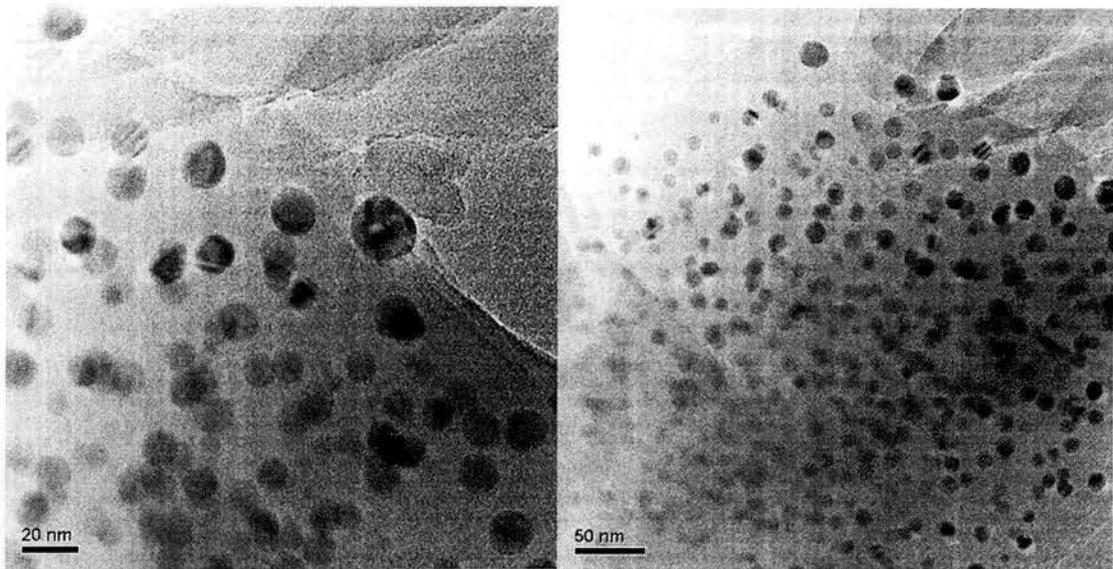


Figura 16 Micrografía panorámica mostrando una región con nanopartículas de Ag

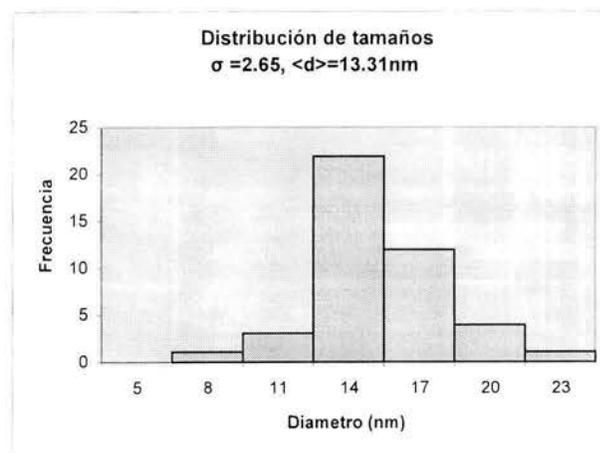


Figura 17 Histograma que muestra la distribución de los tamaños de las nanopartículas.

En las siguientes figuras se muestran nanopartículas de Ag características de esta distribución de tamaños.

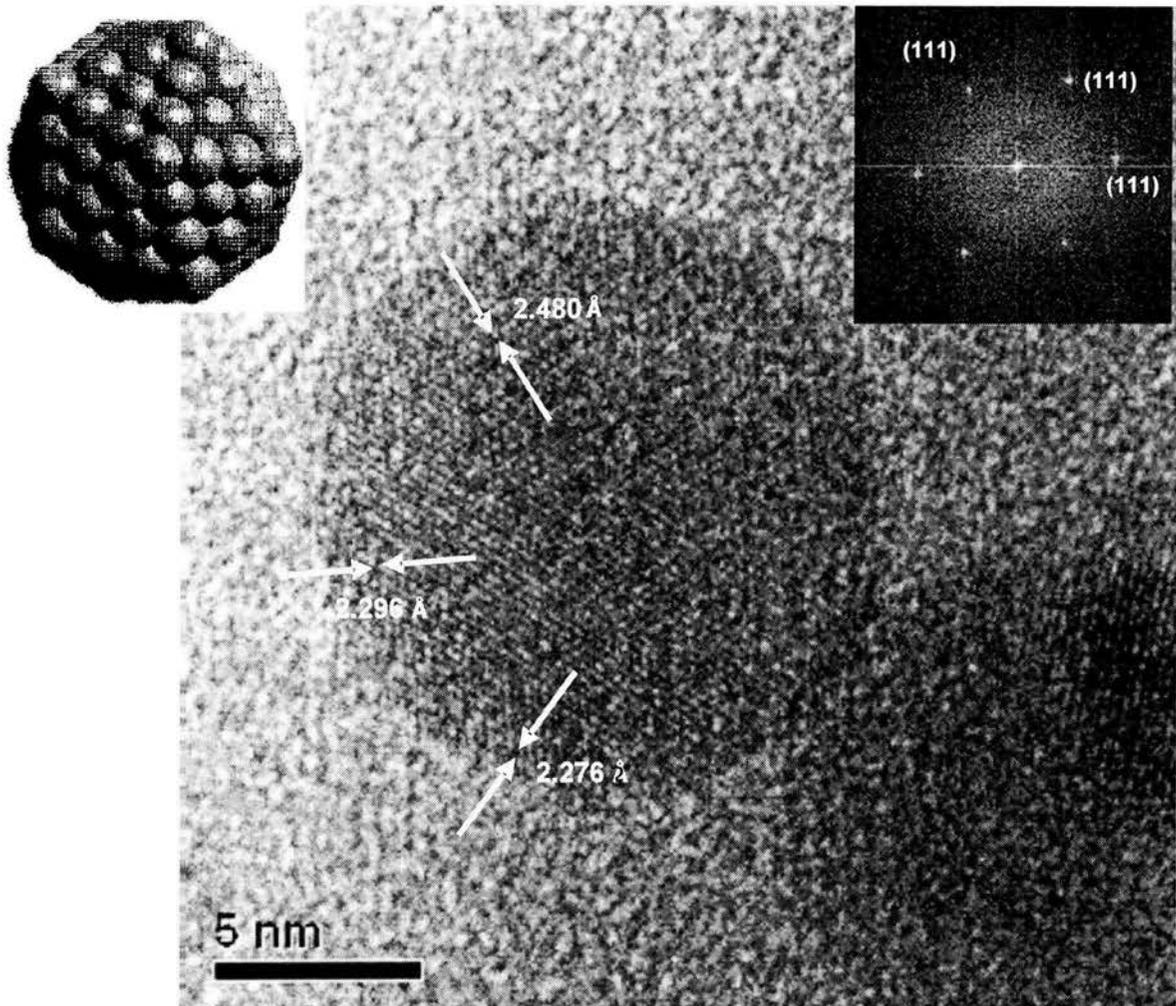


Figura 18 Se muestra una nanopartícula de Ag de 14 nm que presenta una forma icosaedral.

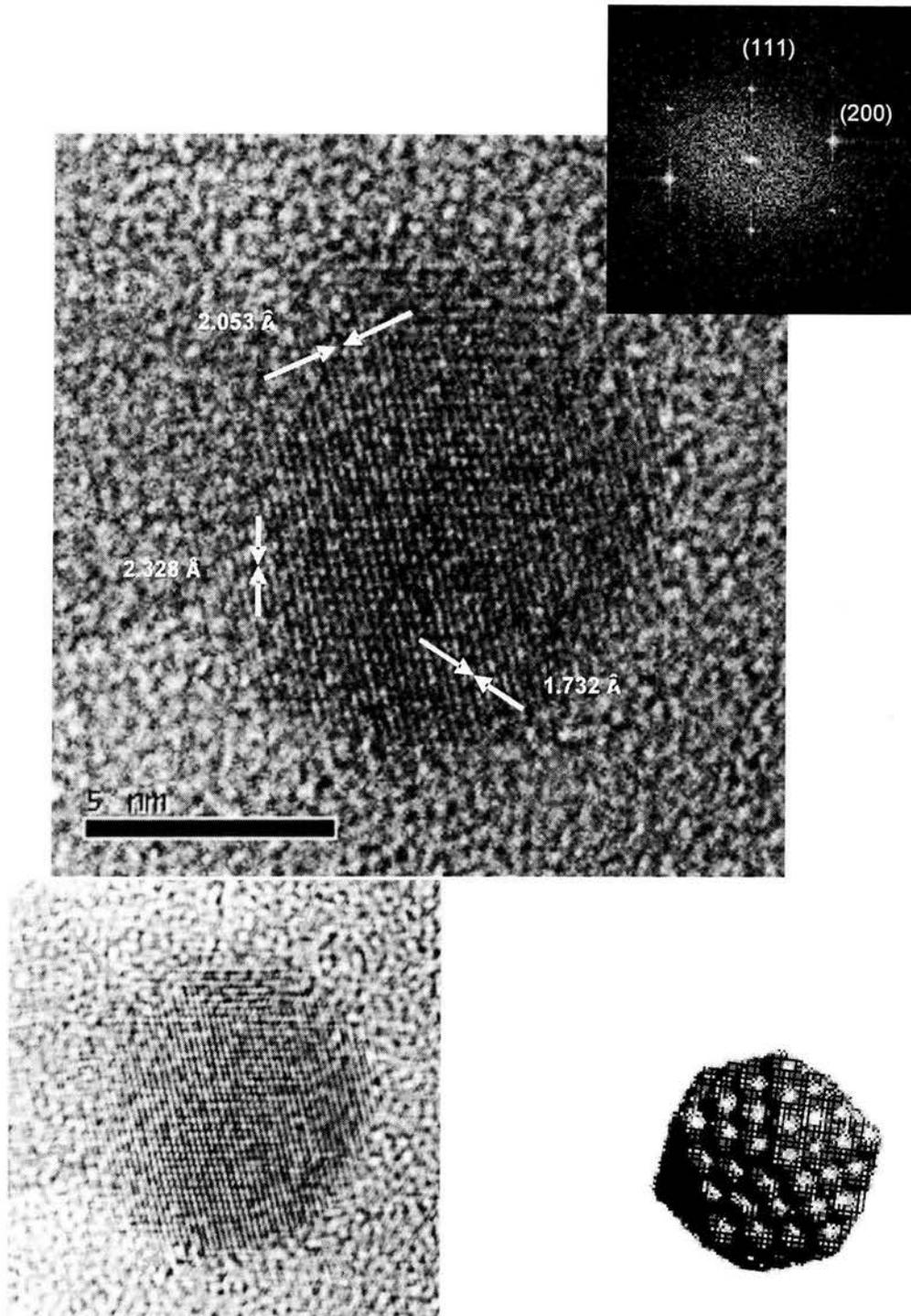


Figura 19 muestra una nanopartícula de Ag de tamaño de 10 nm que presenta una forma icosaedral.

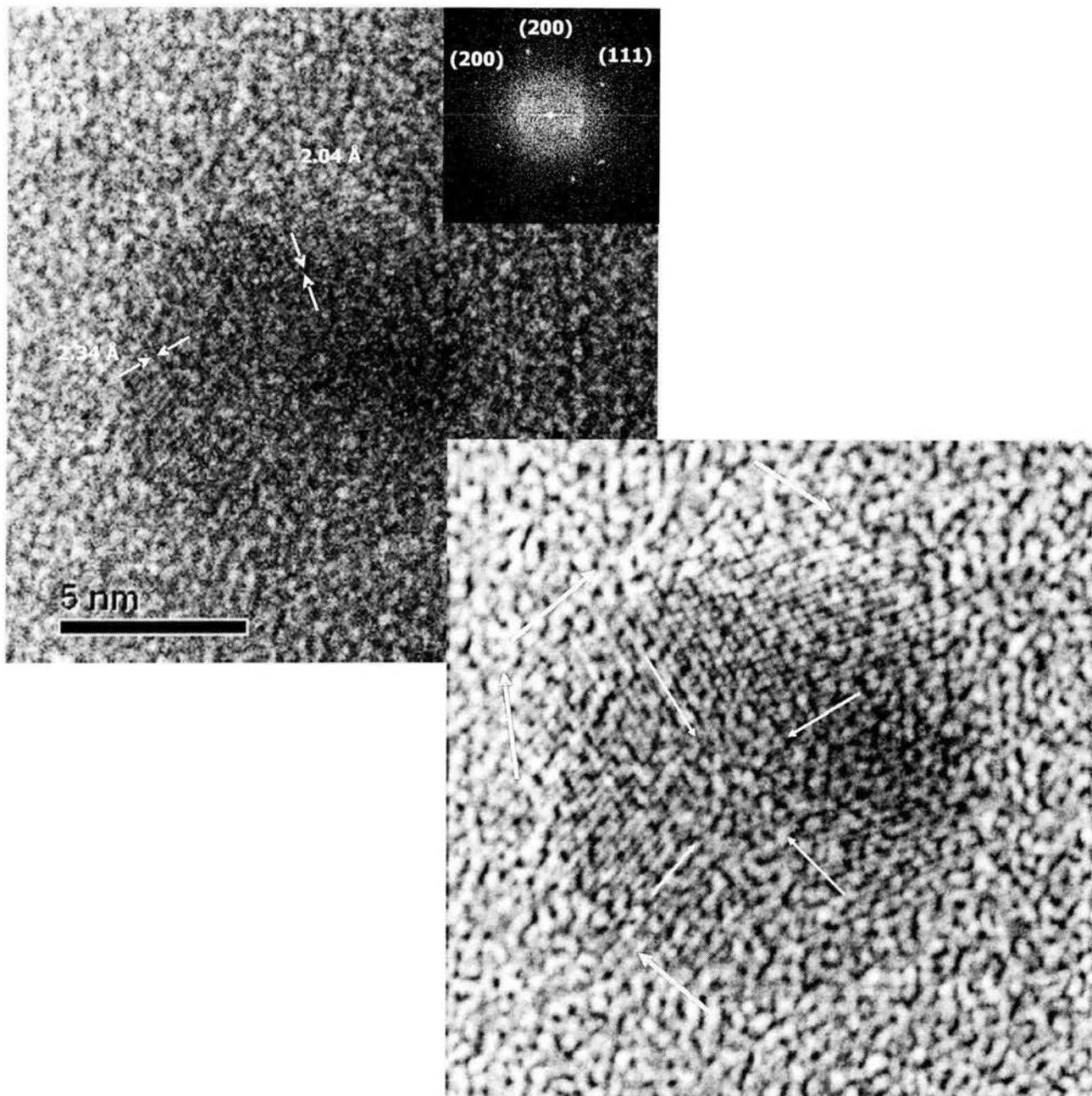


Figura 20 Se muestra una nanopartícula de plata (a la izquierda) con un tamaño de 11 nm. En la micrografía filtrada (a la derecha) se pueden apreciar facetas características de un icosaedro.

## DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos se puede observar que dependiendo de la afluencia de Ag y del tratamiento que se le da a la muestra, se puede obtener una distribución de tamaños más o menos homogénea. La serie A de las muestras tiene una distribución más estrecha de tamaños, que la serie B. Esto puede deberse tanto a la diferente afluencia de Ag como a la implantación de Si en las muestras de la serie A, que promueve una mayor cantidad de defectos que favorece la nucleación de la Ag.

De las micrografías de HRTEM se puede ver una mayor nitidez de las nanopartículas en la serie A que en la B, debido a que las muestras de la serie A fueron más delgadas que las de la B. Esto se debe a que se tuvieron muchos problemas en la preparación de la muestra, sobre todo en el control con el ion-milling por ser un aparato ya muy viejo y en algunas ocasiones no se pudo controlar el parámetro de la determinación del espesor de la muestra.

Por tener una mayor nitidez en las muestras de la serie A, las formas de las partículas se pudieron determinar con mayor certeza. Lo que sí es indudable, es que en las partículas de alrededor de 5 nm, las formas preferenciales son cubos, cuboctaedros, cuboctaedros truncados y decaedros. A medida que las nanopartículas alcanzan un diámetro de 10 nm, comienzan a presentar una forma icosaedrales, y para tamaños mayores la partícula cada vez es más redondeada. Nuestros resultados concuerdan con los reportados recientemente para nanopartículas de Ag nucleadas por implantación en sílice [8]. Se ha visto, de acuerdo a resultados reportados en la literatura, que los aglomerados de átomos metálicos se pueden nuclear por diferentes métodos, y su arreglo final es el resultado de factores termodinámicos y cinéticos [9]. Por cálculos de partículas aisladas realizados por dinámica molecular, se ha obtenido que las estructuras icosaedrales son las más estables a tamaños muy pequeños, menores a 2300 átomos, es decir menores a 4 nm. Para tamaños intermedios, con un número mayor de 2300 átomos, en un intervalo de 4 a 10 nm, la forma decaedrales es la más favorable y la estructura cristalina ya aparece en tamaños más grandes dando como forma preferencial a las nanopartículas octaedros truncados [10]. Sin embargo, experimentalmente se ha detectado que se tienen partículas icosaedrales de Ag, como es nuestro caso, para partículas grandes, del orden de 10 nm. Esto se puede explicar por factores cinéticos de atrapamiento que pueden inducir que un decaedro se transforme en icosaedro [11]. Lo que sugiere que por implantación se crean partículas metaestables de forma icosaedrales. Un artículo reciente de revisión sobre la estructura de las nanopartículas ha sido publicado por Baletto *et al.* [12]. Las formas asociadas a las nanopartículas aquí analizadas, de acuerdo a sus distancias interplanares y a los ángulos de dichos planos, se realizó con base en el estudio del Au publicado por Ascencio y colaboradores [13].

Por lo tanto podemos concluir:

I.- Que dependiendo del tratamiento que se le da a la muestra se puede controlar la distribución de tamaños de las nanopartículas de plata.

- 2.- Que la afluencia de Ag en la implantación es un parámetro para poder determinar el tamaño de las nanopartículas.
- 3.- Que la forma de las nanopartículas depende de su tamaño como se ha podido observar en otros experimentos.
- 4.- Que las formas de las nanopartículas obtenidas en este trabajo no necesariamente coinciden con las de las simulaciones realizadas por dinámica molecular, pero coinciden con otras observaciones experimentales.

## APÉNDICE I

### ESTRUCTURA CRISTALINA

Un cristal ideal esta compuesto de átomos arreglados en una red definida por tres vectores fundamentales de translación **a**, **b**, **c** tal que el arreglo atómico se ve igual cuando se ve desde cualquier punto **r** así como desde cualquier punto

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}$$

donde  $n_1, n_2, n_3$  son enteros arbitrarios. Los cristalógrafos también suelen escribir **a**<sub>1</sub>, **a**<sub>2</sub>, **a**<sub>3</sub>, para denotar los vectores fundamentales de translación.

El conjunto de puntos **r'** para todos los valores  $n_1, n_2, n_3$  definen una red. Una red es un arreglo regular periódico de puntos en el espacio. Una red es una abstracción: la estructura cristalina esta formada cuando una base de átomos es asignada a cada punto de la red. Es decir:

$$\text{red} + \text{base} = \text{estructura cristalina}$$

### ÍNDICES DE MILLER (POSICIÓN Y ORIENTACIÓN DE LOS PLANOS CRISTALINOS).

La posición y orientación de un plano cristalino están determinados por tres puntos del plano, siempre y cuando los puntos no sean colineales. Si cada uno de estos puntos están sobre un eje cristalino, el plano puede ser especificado por las posiciones de los puntos a lo largo de los ejes en términos de las constantes de red. Sin embargo en análisis estructural esta establecido especificar la orientación de un plano por los índices de Miller determinados como sigue:

- Encontrar las intercepciones de los ejes **a**, **b**, **c** en términos de las constantes de red. Los ejes pueden ser primitivos o no primitivos.
- Tomar el recíproco de estos números y reducirlos a tres enteros con la misma razón.. usualmente se toman los enteros más pequeños. El resultado se encierra entre paréntesis.

Para el plano cuyas intercepciones son 4, 1, 2 los recíprocos son  $\frac{1}{4}$ , 1, y  $\frac{1}{2}$  y los índices de Miller son (1 4 2). Sí una intercepción es en infinito, el correspondiente índice es cero. Un ejemplo se puede ver en la Fig I.1

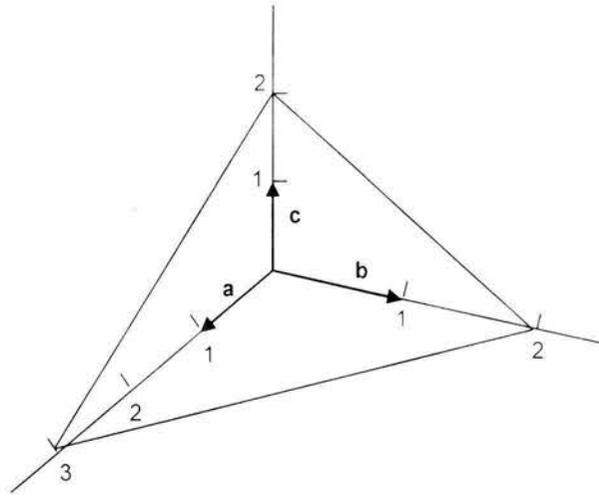


Figura I.1 Este plano interseca los ejes **a**, **b**, **c** en  $3a$ ,  $2b$ ,  $2c$ . Los recíprocos de estos números son  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ . Los enteros más pequeños con la misma razón son 2, 3, 3, y entonces los índices de Miller del plano son  $(2\ 3\ 3)$ .

## APÉNDICE II

### FILTRACIÓN DE IMAGENES

La filtración de imágenes consiste en realizar una selección de los haces difractados por una muestra para resaltar ciertos aspectos de interés, como en nuestro caso las aristas de los poliedros. Esta selección se puede hacer directamente en el microscopio por medio de aperturas, o digitalmente mediante una convolución de matrices en el espacio de frecuencias (ver Fig II.1).

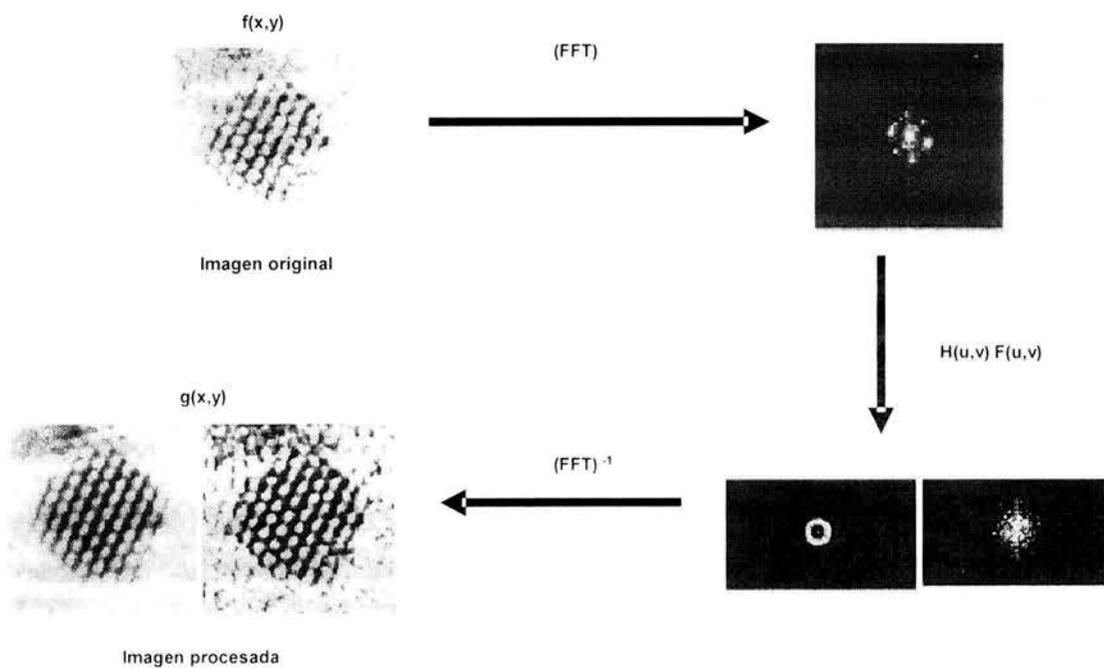


Figura II.1 Diagrama del procesamiento de imágenes. A la imagen original, representada por una matriz  $f(x,y)$ , se le aplica una Transformada de Fourier, después se aplica una convolución multiplicando por una matriz de unos y ceros eliminando los haces no deseados y finalmente se aplica una Transformada de Fourier Inversa para obtener la imagen procesada.

## BIBLIOGRAFÍA

- 1.- D.J. Walles, *Energy Landscapes with Applications to Clusters, Biomolecules and Glasses*, Ed. By Cambridge University, England, 2003.
- 2-C. Noguez, "Física de nanoestructuras: caracterización y propiedades ópticas". Notas. Instituto de Física. UNAM. 2002.
- 3-D.L. Feldheim, "Metal Nanoparticles. Synthesis, Characterization, and applications" Edited by Daniel L. Feldheim, Colby A. Foss, Jr. Editorial Marcel Dekker Inc. 2000.
- 4.-Z.L. Wang, "Characterization of Nanophase Materials" Edited by Zhon Lin Wang. Editorial Wiley, 2000.
- 5- F. Gonella, P. Mazzoldi, "Metal Nanoclusters Composite Glasses", Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology, Vol. 4, Edited by H. S. Nalwa , Academic Press, 2000.
- 6- A. Oliver, J.C. Cheang-Wong, A. Crespo, J.M. Hernández, C. Solís, E Muñoz, R. Espejel-Morales, "Study of the Optical Properties of Fused Quartz after a sequential Implantation with Si and Au ions" Appl. Phys. Let. **73** (1998) 1574.
- 7-A.R. Robles, "Procesamiento digital de imágenes en microscopia electronica de alta resolución" , Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, UNAM: 1991.
- 8- H. Hofmeister, G.L. Tan, M. Dubiel, J. Mater. Res., **20** (2005) 1551.
- 9.- W. de Heer, Rev. Mod. Phys. **65** (1993) 611.
- 10.- F. Baletto, A. Rapallo, G. Rossi, and R. Ferrando, Phys. Rev. B, **69** (2004) 235421
- 11.- F. Baletto, P.K. Doye, C. Mottet, and R. Ferrando, Surf. Sci. **532** (2003) 898.
- 12.- F. Baletto, R. Ferrando, Rev. Mod. Phys., **77** (2005) 371.
- 13.-J.A. Ascencio, C. Gutiérrez-Wing, M.E. Espinosa, M. Marín, S. Tehuacanero, C. Zorrilla, M. José-Yacamán. Surface Science, **396** (1998) 349.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ**  
**Jefe de la División de Estudios Profesionales de la**  
**Facultad de Ciencias**  
**Presente**

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:  
"Morfología y estructura de nanopartículas metálicas crecidas en sílice por  
medio de implantación de iones"

realizado por Pomposo Díaz Enrique

con número de cuenta 09725812-6, quien cubrió los créditos de la carrera de: Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario Dra. Alicia Oliver Gutiérrez 

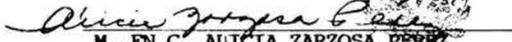
Propietario Dra. María Cristina Piña Barba

Propietario Dr. Alejandro Crespo Sosa 

Suplente Dra. Beatriz Elizabeth Fuentes Madariaga 

Suplente Dr. Roberto Ortega Martínez 

Consejo Departamental de Física

  
M. EN C. ALICIA ZARZOSA PÉREZ  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Enrique Pomposo Diaz

9725812-6

Tel: 57432027

eupodi@yahoo.com.mx