



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**SÍNTESIS QUÍMICA Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE
NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS: EL CASO DE Au-Cu Y Au-Ag.**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
RUBÉN MENDOZA CRUZ

TUTOR PRINCIPAL:
Dr. RAÚL HERRERA BECERRA
INSTITUTO DE FÍSICA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

DR. JOSÉ REYES GASGA
INSTITUTO DE FÍSICA

DR. JOSÉ ÁLVARO CHÁVEZ CARVAYAR
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MEXICO D.F, MARZO DE 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Agradecimientos

A mi asesor principalmente, Dr. Raúl Herrera Becerra, quien me brindó su apoyo invaluable para desarrollarme académicamente, por toda su confianza, amistad y paciencia. Gracias.

Al Dr. Miguel José Yacamán por permitirme desarrollar el proyecto de investigación en el departamento de Física y Astronomía, por su consejo y apoyo.

Con gran aprecio al Dr. Grégory Guisbiers por todo el apoyo brindado durante el desarrollo del proyecto, por los cálculos termodinámicos, por su asesoría y gran amistad. A los Doctores Jesús Velázquez, Germán Plascencia y Josefina Arellano por sus enseñanzas, apoyo técnico en síntesis y caracterización y sobre todo por su amistad en esos años.

A la Ing. Cristina Zorrilla Cangas por su apoyo técnico en síntesis y microscopia, y por su puesto el apoyo personal. Con afecto a los Doctores José Reyes Gasga, Alfredo Gómez y David Romeu, por la motivación brindada.

A mis amigos del Instituto de Física, del Posgrado y de San Antonio por ser parte de mi vida, amigos que directa o indirectamente me han motivado a seguir adelante.

Agradezco también a mi comité tutor y sinodales por su tiempo y consejos en la realización de esta tesis: Dr. Ignacio Garzón, Dr. Rodrigo Esparza, Dr. Enrique Geffroy, Dr. Miguel José Yacamán y Dr. Raúl Herrera.

Al Fís. Roberto Hernández por sus atenciones y apoyo técnico en el Laboratorio Central de Microscopia, al M. C. Manuel Aguilar por los datos proporcionados así como a los Doctores Enrique Camarillo, José Manuel Hernández y Héctor Murrieta por el apoyo brindado en el uso de sus equipos.

Así también, agradezco al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, al Instituto de Física, al Instituto de Investigaciones en Materiales, al departamento de Física y Astronomía de la Universidad de Texas en San Antonio, y sobre todo, a la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme ser parte de la comunidad universitaria y abrirme las puertas para seguir preparándome académica y profesionalmente.

Conacyt

Gran Agradecimiento al Conacyt por el apoyo económico otorgado a través de la beca de posgrado, la beca mixta y de proyecto que tuve durante este tiempo.

Índice

AGRADECIMIENTOS	3
CONACYT	5
ÍNDICE.....	6
RESUMEN.....	8
ABSTRACT	10
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	12
1.1 JUSTIFICACIÓN.....	15
1.2 ORGANIZACIÓN DE LA TESIS	17
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	19
2.1 HISTORIA Y ANTECEDENTES DE LA NANOTECNOLOGÍA.....	19
2.1.1 <i>Conceptos básicos</i>	19
2.1.2 <i>Cronología de la nanotecnología</i>	20
2.1.3 <i>Clasificación de las nanopartículas</i>	22
2.2 SÍNTESIS DE NANOMATERIALES	24
2.3 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS POR MÉTODOS QUÍMICOS.....	25
2.3.1 <i>Método de dos fases líquido-líquido (Brust-Schiffrin)</i>	27
2.3.2 <i>Método de reducción térmica</i>	28
CAPÍTULO 3. ANTECEDENTES.....	32
3.1 NANOALAMBRES ULTRADELGADOS BASADOS EN METALES NOBLES.....	32
3.2 NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE AU-AG.....	37
CAPÍTULO 4. NANOALAMBRES ULTRADELGADOS DE AU-CU: SÍNTESIS QUÍMICA Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	40
4.1 MÉTODO EXPERIMENTAL	41
4.2 CARACTERIZACIÓN	43
4.3 RESULTADOS.....	43

4.4	DISCUSIÓN	57
4.5	CONCLUSIONES	62
CAPÍTULO 5. NANOCUBOS DE AU-CU: SÍNTESIS QUÍMICA Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.		
64		
5.1	MÉTODO EXPERIMENTAL	66
5.2	CARACTERIZACIÓN.	67
5.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	67
5.4	CONCLUSIONES.	79
CAPÍTULO 6. NANOPARTÍCULAS DE AU-AG: SÍNTESIS Y ESTUDIO DE LA SEGREGACIÓN.....		
80		
6.1	MÉTODO EXPERIMENTAL	81
6.2	CARACTERIZACIÓN.	82
6.3	RESULTADOS.....	82
6.4	CONCLUSIONES	92
	REFERENCIAS	94
ANEXOS	102
	PRODUCTOS ACADÉMICOS.....	102
	PRESENTACIÓN EN CONGRESOS:.....	102

Resumen

En este trabajo se realizó la síntesis y caracterización de nano-estructuras bimetálicas: oro-cobre (Au-Cu) y oro-plata (Au-Ag). En el caso del sistema oro-cobre, nano-alambres ultra delgados (diámetro menor a 10 nm) con estructura helicoidal fueron sintetizados a través de un método de síntesis química en solución acuosa. Los alambres helicoidales poseen un diámetro promedio de $1.8 \text{ nm} \pm 0.3 \text{ nm}$ y una estructura tipo Boerdijk-Coxeter-Bernal basada en el apilamiento de nanopartículas octaédricas, decaédricas o icosaédricas. Aunado a esto, estos alambres se auto-alinean en forma paralela entre ellos o en forma de espiral. Este tipo de alambres representan por sí mismos estructuras de gran interés, ya que la formación de distintos defectos en la estructura de un material conlleva un mejoramiento en sus propiedades.

Por otro lado, se estudió la transición orden-desorden del sistema Au-Cu para nanocubos menores a 20 nm de lado. Los cubos fueron sintetizados a través de un método químico sin solvente el cual permitió obtener una alta producción de nanocubos. Los cubos poseen una estructura FCC desordenada y con experimentos de calentamiento ex situ en alto vacío (10^{-5} torr) se observó la transición desorden-orden de su estructura. La transición fue modelada con una aproximación nano-termodinámica. Los resultados obtenidos mostraron buena concordancia entre ambos.

En el caso del sistema oro-plata, se estudió la segregación de los metales en la escala nanométrica. Las nanopartículas bimetálicas fueron sintetizadas a través de un método químico en solución no acuosa a alta temperatura ($\sim 350^\circ\text{C}$) y caracterizadas estructuralmente. Se observó la segregación de la plata hacia la superficie de la nanopartícula, cuya magnitud depende de la composición. Utilizando un modelo termodinámico, se calculó el diagrama de nano-fase para este

sistema. Además, el cálculo de segregación reveló que la plata se encuentra en la superficie para los tipos de nanopartículas considerados en el modelo (morfología). Este resultado tiene buena correlación con las partículas obtenidas experimentalmente, encontrando una buena correlación entre ambos.

Las nano-estructuras sintetizadas fueron caracterizadas a través de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, espectroscopia óptica (UV-Vis) y espectroscopia de dispersión de energía de Rayos-X (EDS). Ambos sistemas (Au-Cu, Au-Ag) son sistemas históricamente importantes ya que han sido ampliamente estudiados. La comprensión de las características estructurales a escala nanométrica es vital para las potenciales aplicaciones en diferentes campos hoy en día.

Abstract

In this work the synthesis and characterization of bimetallic nanostructures gold-copper (Au-Cu) and gold-silver (Au-Ag) was performed. In the case of the gold-copper system, ultrathin nanowires (diameter less than 10 nm) with helicoidally structure were synthesized through a wet chemical method in aqueous solution. The helix nanowires (diameter $1.8 \text{ nm} \pm 0.3 \text{ nm}$) presented a Boerdijk-Coxeter-Bernal-type structure based on the stacking of octahedral, decahedral or icosahedral nanoparticles. Moreover, these nanowires were self-assembled in a parallel or spiral way. They presented a structure with high density of twins and stacking faults. These nanowires represent structures of great interest by themselves, hence the formation of such defects into the structure of the wires can lead to an enhancement in their properties.

By other hand, the order-disorder transition of the Au-Cu system was studied for nanocubes of less than 20 nm in size. The nanocubes were synthesized through a solvent-less chemical method, which enabled a high yield of these cubes. The produced cubes have an FCC disordered structures, and by means of ex situ heating experiments in high vacuum (10^{-5} Torr) their disorder-order transition was observed. This transition was modeled through a nano-thermodynamic approach. Calculations and experiments were in good agreement.

Por otro lado, se estudió la transición orden-desorden del sistema Au-Cu para nanocubos menores a 20 nm de lado. Los cubos fueron sintetizados a través de un método químico sin solvente el cual permitió obtener una alta producción de nanocubos. Los cubos poseen una estructura FCC desordenada y con experimentos de calentamiento ex situ en alto vacío ($\times 10^{-5}$ Torr) se observó la transición desorden-orden de su estructura. La transición fue modelada con una

aproximación nano-termodinámica. Los resultados obtenidos mostraron buena concordancia entre ambos.

In the case of the Au-Ag system, the segregation of silver to the surface at nanometric scale was studied. The bimetallic nanoparticles were synthesized through a wet chemistry method at high temperature ($\sim 350^\circ\text{C}$) in organic solvent. We observed a segregation of silver to the nanoparticle surface, whose magnitude depends on the composition. Additionally, the nano-phase diagram was calculated by using a nano-thermodynamic approach for different particle shape. When segregation in this binary nanoalloy was considered in the calculation, a preferential diffusion of silver to the surface was predicted for any shape considered. Therefore, a good agreement was obtained with the experimental section.

The produced nano-structures were characterized by high resolution transmission electron microscopy, X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) and UV-Vis spectroscopy. Both systems of noble metals (Au-Cu and Au-Ag) have been widely studied and it is historically important. The understanding of their structural features at nano-scale is vital for the potential applications in different fields.

Capítulo 1. Introducción

Durante los últimos años, palabras como nanociencia y nanotecnología se han ido introduciendo paulatinamente en nuestro vocabulario cotidiano, pareciéndonos cada vez menos desconocidas y más familiares. Día a día escuchamos, por diferentes medios y de diferente manera, sobre nuevos productos, mecanismos o tecnologías que usan (o han usado) la nanociencia y la nanotecnología para su desarrollo y funcionamiento, y aunque en muchas ocasiones no tenemos una idea clara de la forma en que contribuyen a las nuevas “maravillas” que han surgido, nos permiten tener una idea general de la importancia de la investigación en estas áreas. Esta familiarización es debida a que estas ramas han sido un campo emergente de investigación en las últimas décadas que ha involucrado esfuerzos científicos y tecnológicos enfocados en su desarrollo y que constituyen la columna vertebral de sus futuros logros y alcances.

El estudio de la microestructura de la materia ha llevado a un entendimiento cada vez más detallado sobre ésta, así como la posible manipulación y transformación de sus atributos con el fin de encontrar nuevos y mejores usos. Existen reales y potenciales aplicaciones en áreas como la medicina, electrónica, catálisis, tecnología de la información, nuevas fuentes de energía, cosméticos, tratamiento de aguas residuales, óptica, fotónica, etc. que abren el camino hacia nuevos y mejores mecanismos para mejorar la calidad de vida en muchos aspectos. El desarrollo de aglomerados moleculares en escala nanométrica de diferentes

elementos, estructuras y tamaños ha conducido a un mejor conocimiento de las partículas pequeñas y de su uso en el diseño de nuevos materiales. Partículas de metales de transición como el oro (Au), la plata (Ag), cobre (Cu), platino (Pt), paladio (Pd) presentan propiedades ópticas, catalíticas, y electrónicas de gran importancia para fines biomédicos, farmacéuticos y tecnológicos. No obstante, estas características tan especiales son logradas cuando las partículas son lo suficientemente pequeñas como para tener efectos cuánticos por tamaño (quantum size effects). Por ejemplo, la disminución en el tamaño de partículas de un semiconductor lleva a la reducción en el ancho de las bandas de conducción y valencia, y por consiguiente a un incremento en la energía total de transiciones ópticas (corrimiento hacia el ultravioleta).¹

Se ha tenido gran interés en la síntesis de nanopartículas bimetálicas ya que se ha observado que existe una gran mejora en sus propiedades con respecto a nanopartículas de un solo elemento o que presentan comportamiento de ambos metales. Una gran variedad de combinaciones y composiciones son posibles en una nano-aleación. En forma general, las nano-aleaciones pueden ser clasificadas de acuerdo a su patrón de mezclado en 4 categorías: núcleo-cubierta, clúster-segregado, mezcla y multi-capa². Cada uno de estos patrones se ve afectado por factores como fuerza de enlace entre los elementos, los radios atómicos, la energía superficial, la transferencia de carga, etc. Las propiedades finales que presentan las nanopartículas bimetálicas (o multi-metálicas), dependerán así del tipo de combinación entre los metales y del tamaño de partícula, esencialmente. El tipo de patrón puede ser modificado a través del proceso de síntesis.

Existen diferentes métodos de síntesis de nanopartículas bimetálicas, tanto métodos físicos (sputtering, ablación laser, evaporación térmica, etc.) como métodos químicos (hidrotermales, deposición atómica por capas, reducción química, etc.). En particular, la síntesis por reducción química es uno de los

principales métodos para la producción de nanopartículas de diferentes elementos. La morfología y estructura de las partículas producidas pueden ser controladas desde su nucleación, variando parámetros tales como temperatura, presión, velocidad de reacción, tipo de solvente, surfactantes, etc.

Nano-estructuras basadas en los metales nobles oro, plata y cobre son de gran interés debido a sus propiedades catalíticas y ópticas, principalmente. Sus aleaciones presentan un comportamiento diferente a sus elementos constitutivos, lo que permite controlar sus propiedades. En partículas de oro-plata (Au-Ag), el control sobre su composición permite modificar su respuesta óptica, permitiendo su aplicación en áreas como medicina, biología, sensores moleculares, conversión de energía, etc³. Partículas de oro-cobre (Au-Cu) a su vez, resultan atractivas por la oxidación catalítica de CO, metanol, propano, etc⁴.

La aplicabilidad de las nano-estructuras formadas dependerá de sus características estructurales y morfológicas; por lo que el entendimiento de la estructura y mecanismos de formación a escala nanométrica se vuelve esencial. En este trabajo, se sintetizaron nanopartículas de dos sistemas de metales nobles: Au-Cu y Au-Ag, utilizando métodos químicos. En el caso del sistema Au-Cu, nanoalambres ultra-delgados (diámetro < 10 nm) fueron obtenidos en solución acuosa. Se produjeron dos tipos de alambres: helicoidales y lineales. Ambos tipos de alambres representan por sí mismos estructuras de gran interés, ya que la formación de distintos defectos en la estructura de un material conlleva un mejoramiento en sus propiedades mecánicas y electrónicas. Por otra parte, en el caso del sistema Au-Ag, la segregación atómica hacia la superficie fue estudiada experimentalmente y comparada con cálculos termodinámicos. Como se mencionó, el conocimiento y entendimiento de las características estructurales de las nanopartículas (morfología, superficie expuesta, etc.) se vuelven esenciales para su aplicabilidad. Las nanopartículas producidas fueron caracterizadas por microscopía electrónica de

transmisión y barrido (STEM, por sus siglas en inglés) de alta resolución con técnicas de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF, por sus siglas en inglés), espectroscopia de dispersión de energía de Rayos-X (EDS), y espectroscopia óptica (UV-Vis). En la técnica de HAADF-STEM el contraste en la imagen puede ser directamente relacionada con el peso atómico (o número Z) de los elementos presentes en la muestra y su espesor, por lo que su implementación se vuelve de suma importancia para el estudio a escala sub-nanométrica de las estructuras producidas.

1.1 Justificación

Se ha tenido un gran interés en la síntesis de nanopartículas bimetálicas ya que se ha observado que existe una gran mejora en sus propiedades con respecto a nanopartículas de un solo elemento o que presentan comportamiento de ambos metales. Debido a que gran parte de los electrones que componen a una nanopartícula están en la superficie, muchos nuevos fenómenos dependientes del tamaño son generados. El tamaño finito de la partícula confina la distribución espacial de los electrones, dando origen a niveles cuantizados de energía (confinamiento cuántico). Este confinamiento origina cambios en la energía superficial, en los parámetros de red o en la estructura electrónica. Nano-estructuras basadas en los metales nobles oro, plata y cobre son de gran interés debido a sus propiedades catalíticas y ópticas, principalmente.

Numerosos estudios sobre nanoalambres de metales y semiconductores han sido reportados debido a sus potenciales aplicaciones en electrónica, óptica y sensores. Algunos estudios han sido realizados sobre las propiedades mecánicas de nanoalambres de oro especialmente, encontrando un mejoramiento en la resistencia a la cedencia atribuible a su estructura de defectos^{5,6}. Algunos reportes

existen sobre el mejoramiento de sus propiedades de transporte^{7,8}. Se ha establecido que la presencia de defectos como las maclas en los materiales mejora grandemente sus propiedades mecánicas. Sin embargo, la alta densidad de defectos genera también un incremento en la resistividad del material. Es por ello que, nanoalambres de Au-Cu con una alta densidad de maclas representan un caso de interés, ya que sus propiedades mecánicas pueden ser mejoradas debido a su estructura y las propiedades electrónicas pueden beneficiarse debido a la naturaleza de la aleación.

En el mismo contexto, nanopartículas de Au-Ag han sido ampliamente estudiadas ya que presentan propiedades ópticas con gran aplicabilidad en diferentes campos. El grado de ordenamiento atómico en este tipo de aleación aún representa un campo de investigación más profundo, ya que la estructura de las nano-aleaciones depende no solo de su composición, sino de su tamaño, morfología e interacción con su medio ambiente. La segregación o interdifusión de alguno de los metales puede ser fomentada o inhibida por distintos parámetros durante la nucleación y el crecimiento como la creación de defectos, surfactantes y agentes de recubrimiento, pH, etc. que modificaran la estructura interna de las partículas y su ordenamiento químico, y por lo tanto, sus propiedades finales.

1.2 Organización de la tesis

En esta tesis se presentan los resultados de mi proyecto de investigación sobre aleaciones de nanopartículas bimetálicas enfocada en los sistemas de metales nobles: Au-Cu y Au-Ag. Se realizó un estudio minucioso de su forma, tamaño y estructura. En el capítulo 2 se presenta brevemente un marco introductorio al tema. En el capítulo 3 se presentan los antecedentes de cada sistema estudiado. En el capítulo 4 se describen los nano-alambres ultradelgados (diámetro menor a 10 nm) de Au-Cu producidos a través de síntesis química, utilizando como surfactante hexadecilamina para controlar su crecimiento. La caracterización por microscopía electrónica permitió observar que dos clases de alambres pueden ser producidos: helicoidales y lineales. Los alambres helicoidales presentan una estructura tipo Boerdijk-Coxeter-Bernal basada en el apilamiento de nanopartículas octaédricas, decaédricas o icosaédricas. Los alambres lineales presentaron un diámetro mayor y su dirección de crecimiento es constante. Ambos tipos de alambres presentan una gran densidad de maclas, lo que puede mejorar en gran medida sus propiedades mecánicas.

En el Capítulo 5 se describe el proyecto sobre nanocubos de Au-Cu sintetizados a través de un protocolo sin solvente. Los cubos sirvieron para estudiar la transición orden-desorden a escala nanométrica. A través de experimentos *ex situ* de calentamiento en alto vacío y caracterizando por microscopía electrónica de transmisión se observó la transición. Estos resultados son respaldados por cálculos teóricos usando un modelo de nano-termodinámica.

En el Capítulo 6 se presentan los resultados obtenidos del estudio de la estructura de nanopartículas de Au-Ag con diferentes concentraciones. Estas partículas fueron obtenidas a través de síntesis química utilizando oleilamina como solvente, reductor y estabilizante principal. Por medio de microscopía electrónica

de alta resolución fue posible observar el grado de segregación de la plata hacia la superficie de la partícula. El diagrama de fases de estas partículas fue calculado para dos formas específicas comúnmente encontradas en la solución, decaedros e icosaedros. Considerando el efecto de la segregación en el cálculo se encontró que la plata se segrega hacia la superficie para todos los casos considerados, teniendo buena concordancia con los resultados experimentales.

Capítulo 2. Marco Teórico

2.1 Historia y antecedentes de la Nanotecnología

El constante avance para el desarrollo de nuevos materiales, ha dado como resultado el surgimiento de nuevas técnicas y procesos. Una de las técnicas ampliamente utilizada en las últimas décadas, es la miniaturización de los materiales a nivel nanométrico, dando como resultado nanomateriales con sus diferentes propiedades y de gran interés para el desarrollo de la catálisis, celdas solares, sensores y almacenamiento de datos entre otros. Además, el rápido desarrollo de la nanotecnología y la nanociencia ha ocasionado la necesidad de la estandarización de los conceptos relacionados a los nanomateriales, proveyendo así un entendimiento global para la exploración de sus posibles aplicaciones.

2.1.1 Conceptos básicos

De acuerdo con la Organización internacional para la estandarización (ISO por sus siglas en inglés), el prefijo “Nano” es otorgado a partículas en el rango entre 1 a 100 nm.⁹ Mientras que la “nanociencia” trata del estudio, descubrimiento y entendimiento de la dependencia de las propiedades de la materia debido a su tamaño y estructura. La “nanotecnología” es la encargada de la aplicación del conocimiento científico para controlar y manipular la materia a nivel nanométrico.

De los términos más relevantes referentes a “nano”, se encuentran los nanomateriales y las nanopartículas. Estos términos han sido discutidos a lo largo de muchos años, actualmente han sido definidos por diversas organizaciones (Tabla 1.1) como la Organización Internacional de Normalización (ISO),⁹ Sociedad Americana de Pruebas y Materiales (ASTM),¹⁰ Instituto Nacional de seguridad y Salud ocupacional (NIOSH), Comité Científico de los Productos de Consumo (CCPC)¹¹ y Organización para la cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE),¹² entre otras organizaciones para su estandarización.

	Nanomateriales	Nanopartícula
ASTM	Material con cualquier dimensión en la nano-escala.	Una sub-clasificación de una partícula ultra fina con medidas en dos o tres dimensiones mayores a 1 nm y menores a 100 nm, que puede o no exhibir una propiedad intensiva relacionada con el tamaño.
NIOSH	Material con cualquier dimensión en la nano-escala.	Una sub-clasificación de una partícula ultra fina con medidas en dos o tres dimensiones mayores a 1 nm y menores a 100 nm.
ISO		Una partícula que abarca desde 1 hasta 100 nm (diámetro).
OECD	Material que es un nano-objeto o esta nanoestructurado.	Nano-Objeto con las tres dimensiones in la nano-escala (1-100 nm).
SCCP	Material con una o más dimensiones internas o externas en la nano-escala	Nano-Objeto con las tres dimensiones in la nano-escala (1-100nm).

Tabla 2.1 Definiciones de “nanomateriales” y “nanopartícula”.

En conclusión podemos decir que la escala nanométrica se encuentra entre 1-100 nm y una nanopartícula será toda aquella partícula que se encuentre dentro del rango de la nanoescala.

2.1.2 Cronología de la nanotecnología

Actualmente se ha incrementado el estudio de las nanopartículas por las propiedades intrínsecas de las mismas, pero no solo la intervención del ser humano ha generado la creación de las nanopartículas, la naturaleza por su parte ha sido

creadora de partículas con formas y tamaños diferentes ejemplo de ello son las nanopartículas producidas por las erupciones volcánicas, así también como las partículas encontradas en las conchas de abulón, entre otros.¹³

Los primeros experimentos con nanopartículas fueron realizados por los antiguos chinos y egipcios, ocupando soluciones coloidales como medidas de prevención de enfermedades. Ya sin saberlo, los vidrieros romanos fabricaban vitrales y utensilios comunes de cristalería, con nanopartículas, generaban diversos colores de cristales mediante la adición de metales como el oro, uno de los ejemplos más reconocidos es sin duda la copa de Licurgo,¹⁴ la cual muestra propiedades interesantes; es de color verde con luz reflejada y de color rojo con luz transmitida, este efecto es atribuido a las nanopartículas de oro y plata encontradas en su interior. En la tabla 2.2 se muestra la cronología de los hechos más relevantes en la nanotecnología.¹³

Año	Hecho	País/Persona
1200 – 1300 A.C	Oro coloidal utilizado como tratamiento contra enfermedades.	Egipto y China
290 – 325 D.C	Copa de Lycurgus	Alexandria o Roma
1618	Primer libro acerca de Oro coloidal	F. Antonii
1676	Publicación de un libro acerca de oro bebible que contiene oro metálico en un medio neutro	J.von Löwenstern-Kunckel (Germany)
1718	Publicación de un tratado completo acerca de oro coloidal	Hans Heinrich Helcher
1857	Síntesis de oro coloidal	M. Faraday (The Royal Institution of Great Britain)
1902	Plasmón de resonancia superficial	R. W. Wood (Johns Hopkins University, USA)
1908	Dispersión y absorción de los campos electromagnéticos por un nanoesferas	G. Mie (University of Göttingen, Germany)
1931	Microscopio electrónico de transmisión (TEM)	M. Knoll and E. Ruska (Technical University of Berlin, Germany)
1937	Microscopio electrónico de Barrido (SEM)	M. von Ardenne (Forschungslaboratorium für Elektronen- physik, Germany)

1959	Conferencia de Feynman sobre "Hay bastante espacio en el fondo"	R. P. Feynman (California Institute of Technology, Pasadena, CA, USA)
1960	Sistemas microelectromecánicos (MEMS)	I. Igarashi (Toyota Central R&D Labs, Japan)
1962	El efecto Kubo	R. Kubo (University of Tokyo, Japan)
1965	Ley de Moore	G. Moore (Fairchild Semiconductor Inc., USA)
1974	Propuesta del concepto Nanotecnología	N. Taniguchi (Tokyo University of Science, Japan)
1976	Nanofibras de carbón	M. Endo (Shinshu University, Japan)
1976	Celdas solares con silicio amorfo	D. E. Carlson and C. R. Wronski (RCA, USA)
1980	Efecto Hall cuántico (Premio nobel)	K. von Klitzing (University of Würzburg, Germany)
1982	Microscopio de efecto túnel (STM)(Premio nobel)	G. Binnig and H. Rohrer (IBM Zurich Research Lab., Switzerland)
1986	Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)	G. Binnig (IBM Zurich Research Lab., Switzerland)
1987	Nanopartículas de Oro en catálisis	M. Haruta (Industrial Research Institute of Osaka, Japan)

*Tabla 2.2 Cronología de la nanotecnología*¹³

2.1.3 Clasificación de las nanopartículas

Las nanopartículas pueden ser clasificadas de distintas maneras; por su origen, sus dimensiones o por sus materiales constitutivos. Una de las clasificaciones más significativas para las nanopartículas es la clasificación debido a su dimensionalidad. Los nanomateriales pueden ser catalogados por su dimensionalidad en cuatro categorías: 0D, 1D, 2D y 3D. En la tabla 2.3 se presentan definiciones de las cuatro diferentes categorías y ejemplos de las mismas, además en la Figura 2.1 se representan gráficamente las diferentes categorías de los nanomateriales.

Dimensión	Definición	Ejemplos
0D	Todas las tres dimensiones en la nanoescala	Nanopartículas, Nanoesferas y Clusters
1D	Al menos una de sus dimensiones se encuentra dentro de la nanoescala y las otras dos en la microescala	Nanofibras, nanoalambres, nanorods
2D	Al menos dos de sus dimensiones se encuentran dentro de la nanoescala	Películas delgadas, nanoplatos, redes
3D	Ninguna de las dimensiones se encuentran en la nanoescala, todas sus dimensiones son pertenecientes a la microescala (nanoestructuras con nanomateriales)	Nanotubos, dendrimeros, puntos cuánticos y fullerenos

Tabla 2.3 Clasificación de las nanopartículas por sus dimensiones.¹⁵

La dimensionalidad de las nanopartículas influye en las propiedades de los nanomateriales. Uno de los ejemplos mejor conocidos en cuanto a la correlación entre la estructura atómica y las propiedades del material en bulto, son sin duda las estructuras de carbono; donde los fullerenos caen dentro de la clasificación 0D, los nanotubos de carbono en la 1D, mientras el grafeno y el grafito caen dentro de la clasificación 2D y 3D respectivamente y en bulto podemos encontrar estructuras de carbono en forma de diamante. Este es un claro ejemplo donde podemos ver como la dimensionalidad influye en las propiedades de los nanomateriales.¹⁶

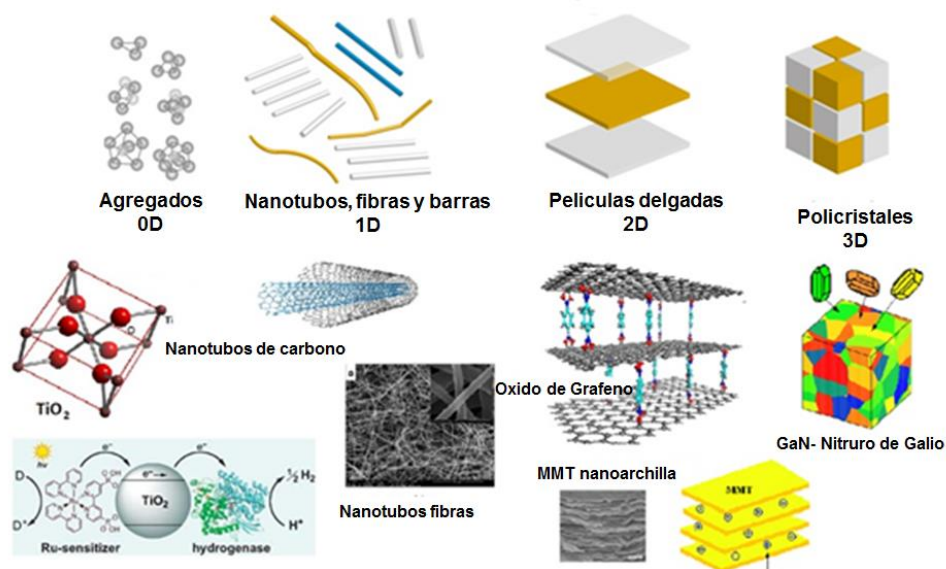


Figura 2.1 Clasificación de las nanoestructuras según su dimensionalidad. (Imagen tomada de Ref¹⁵)

2.2 Síntesis de nanomateriales

Existen dos enfoques ampliamente conocidos para la preparación de nanopartículas.¹⁷ El primer enfoque es un método de ruptura mejor conocido como “*Top-down*” (de arriba hacia abajo), este método se distingue por la aplicación de una fuerza externa a un sólido para la desintegración del mismo en partículas pequeñas. El enfoque Top-down está basado en procesos fundamentalmente físicos, partiendo de un material macroscópico hasta llegar a un material de dimensiones dentro de la escala nanométrica. Con este método es posible la creación de material a gran escala, aunque uno de los inconvenientes que presenta es el elevado costo energético.

El segundo enfoque es un método de construcción conocido como “*Bottom-up*” (de abajo hacia arriba), este método está basado en la preparación de nanopartículas a partir de átomos en medios gaseosos o líquidos hasta su transformación en nanopartículas. El enfoque Bottom-up está generalmente basado métodos químicos dependientes de la descomposición y/o reducción controlada de precursores metálicos para su formación en estructuras dentro de la escala nanométrica. Estos dos enfoques se encuentran ejemplificados en la Figura 2.2.

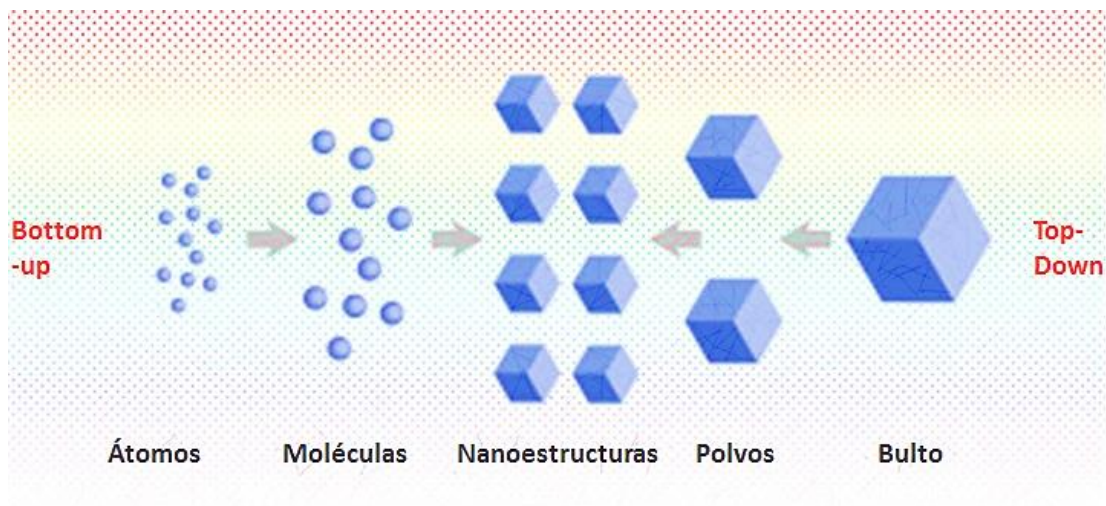


Figura 2.2 Ilustración esquemática de los métodos para la preparación de nanopartículas.

En la Tabla 2.3 se presentan los dos enfoques para la síntesis de nanopartículas y ejemplos de las mismas. Las soluciones coloidales son ejemplo del enfoque Bottom-up dentro de las síntesis de nanopartículas.

Síntesis con enfoque Bottom-Up	Síntesis con enfoque Top-Down
Hilado (Spinning), pirolisis, procesos Sol-Gel, síntesis de fluidos supercríticos, deposición de vapor químico.	Grabado (etching), fresado mecánico, pulverización, ablación laser, litografía, descomposición térmica.

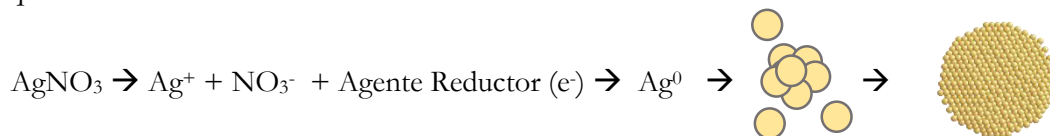
Tabla 2.4 Enfoques para la síntesis de nanopartículas. Bottom-Up y Top-Down

2.2.1 Síntesis de nanopartículas por métodos químicos

Diversos métodos han sido implementados para la producción de nanopartículas. En particular, la síntesis por reducción química en solución es uno de los principales métodos para la producción de nanopartículas de diferentes elementos. La morfología y estructura de las partículas producidas pueden ser controladas desde su nucleación, variando parámetros tales como temperatura, presión, velocidad de reacción, tipo de solvente, surfactantes, etc.

Diferentes aminas han sido empleadas como agentes surfactantes o de recubrimiento en la producción de nanoestructuras, como oleilamina (ODA), octadecilamina (ODA) o hexadecilamina (HDA)¹⁸⁻²¹. Los tres compuestos orgánicos son utilizados como surfactantes catiónicos y consisten en un grupo amina (R-NH₂) atado a una cadena de hidrocarburos, y varían una de la otra en la longitud de la cadena. La HDA (C₁₆H₃₃NH₂) difiere en lo largo de la cadena con respecto de la OLA y la ODA, mientras que la ODA (C₁₈H₃₇NH₂) y la OLA (C₁₈H₃₅NH₂) difieren entre ellas en la presencia de un doble enlace C=C en la OLA. Por otra parte, la glucosa es un agente reductor débil a temperatura ambiente y bajo ciertas condiciones es usada como surfactante o agente de transferencia. El uso de los compuestos mencionados ha demostrado ser eficaz en producir y controlar el crecimiento de nanopartículas de diferentes metales.

Especialmente, la OLA como agente reductor y estabilizador ha sido utilizada ampliamente durante los últimos años para la producción de nanopartículas de metales y semiconductores con una baja dispersión de tamaño y forma^{20,22}. Así mismo, HDA ha sido implementada como agente surfactante en la síntesis de nanopartículas de metales nobles en diferentes solventes^{23,24}. En conjunto con agentes reductores adicionales como la glucosa, se han podido producir nanoestructuras anisotrópicas cuyo crecimiento se ve afectado por la naturaleza de los reactivos utilizados^{19,25}. Las propiedades físicas y químicas de nano-cristales de metales nobles son particularmente dependientes de su forma y tamaño. La morfología depende de distintos parámetros internos como la su estructura cristalina y naturaleza atómica, así como factores externos como el medio ambiente en el que crecen.



2.2.1.1 Método de dos fases líquido-líquido (Brust-Schiffrin).

Mediante este método es posible obtener nanopartículas menores a 3 nm con una distribución de tamaño relativamente estrecha¹³. Con la variación de los distintos parámetros involucrados en la síntesis, es posible obtener distribuciones de tamaño más cerradas. El método consiste en la transferencia de iones metálicos de una fase acuosa a una fase orgánica mediante la utilización de un agente que forma complejos órgano-metálicos con la sal metálica. Posteriormente, el complejo M-Cl₄⁻ (donde M es un metal) es reducido utilizando NaBH₄ en presencia de DDT como agente protector (capping agent). El método se ilustra a continuación para la producción de nanopartículas de oro:

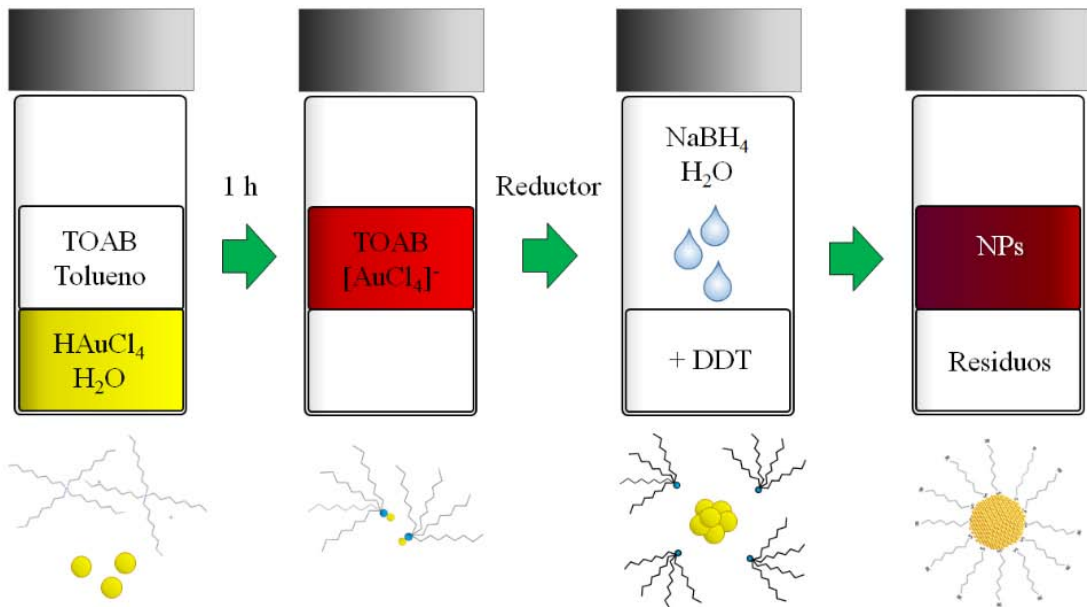


Figura 2.3. Esquema del método de síntesis por transferencia de fases.

Las nanopartículas producidas son precipitadas utilizando etanol y enfriando la solución a -4°C para remover los productos solubles indeseados,

posteriormente pueden ser redispersadas en solventes orgánicos como tolueno, hexano o cloroformo.

2.2.1.2 *Método de reducción térmica.*

Este método es también ampliamente implementado para la producción de nanopartículas con una distribución de tamaño cerrada. Puede considerarse como una variante de la reducción química, ya que la reducción se origina al incrementar la temperatura del sistema. Un surfactante popular en estos métodos es la oleilamina (OLA). A baja temperatura, la OLA actúa como surfactante en la síntesis de nanopartículas, pero a alta temperatura actúa también como agente reductor, teniendo una doble función en la formación de partículas. La OLA junto con el ácido oleico (OA) como surfactante adicional ha sido utilizada en la producción de nanopartículas magnéticas generalmente; sin embargo, su uso se ha extendido hacia metales puros, semiconductores, tierras raras, etc^{20,26,27}. El método puede ser modificado para controlar el producto final. Cuando la temperatura de reducción es alta, la OLA es utilizada tanto como solvente como agente reductor, ya que su punto de ebullición está muy por encima de los solventes utilizados comúnmente en la síntesis química (348-350°C).

2.3 Nanopartículas Bimetálicas

La síntesis de nanopartículas metálicas como el oro, son frecuentemente utilizadas debido a las propiedades ópticas, eléctricas y catalíticas. Es bien sabido que metales nobles como la plata (Ag), oro (Au) o Cobre (Cu) poseen propiedades ópticas únicas y similares. Estas propiedades ha sido ampliamente estudiadas comprobando su eficacia en distintas aplicaciones.²⁸⁻³¹ La producción de nanopartículas de oro

representa un alto costo de producción, pero, si combinamos un material con excelentes propiedades como lo es el oro con otro material con propiedades similares como el cobre, podemos obtener nanopartículas bimetálicas de oro-cobre de menor costo.

En años recientes, las nanopartículas bimetálicas ha llamado la atención de la comunidad científica, debido a su capacidad para controlar la composición de las nanopartículas y por ende sus propiedades, cambiando la composición y el ordenamiento atómico. Ejemplo de ello son las nanopartículas bimetálicas de Pt-M (M= Au, Pd, Ru) que muestran una mejora en la actividad catalítica, en la reducción de oxígeno, en la oxidación de ácidos fórmicos y metanol oxígeno, en comparación con los catalizadores de Pt.^{32,33}

Las nanopartículas bimetálicas son un grupo importante de nanomateriales que presentan tamaño, forma, estructura y propiedades dependientes de la composición. Por ejemplo, en aleaciones de oro-cobre en bulto, existen fases ordenadas Au_3Cu (L1₂), $AuCu$ (L1₀), $AuCu_3$ (L1₂).³⁴ Estas fases pueden ser modificadas con la temperatura y la composición en la nanoescala. En bulto, las aleaciones presentan un amplio rango de combinaciones y composiciones posibles. Las aleaciones bimetálicas (A_mB_n) pueden ser generadas con tamaños ($m+n$) y composiciones (m/n) relativamente controlados.

Además, las nanoaleaciones pueden ser producidas en diversos medios, tales como en soluciones coloidales. Por ejemplo, los ligantes juegan un papel importante en la síntesis de nanopartículas bimetálicas debido a su influencia sobre la forma y el tamaño final de las nanopartículas. El método más común usado para sintetizar nanopartículas de aleación es la síntesis química que hacen uso de ácidos fosfóricos, cadenas poliméricas o grupos tiol como surfactantes en disolventes

orgánicos tales como tolueno, controlando la distribución espacial y la forma de las nanopartículas.

2.3.1 Tipos de nanopartículas bimetálicas

Generalmente, las nanoaleaciones pueden ser clasificadas de acuerdo a su ordenamiento químico y a su estructura geométrica.

2.3.1.1 Ordenamiento químico

Existen cuatro tipos de ordenamientos para las nanoaleaciones (Figura 2.4) ().

- a) *Núcleo-Coraza*: Este ordenamiento está formado por una coraza de un tipo de átomo (B) que rodea un núcleo de otro tipo de átomo (A). Puede haber un tipo de mezcla entre las corazas $A_{\text{núcleo}}B_{\text{coraza}}$.
- b) *De segregación*: Consiste en dos fases separadas A y B, cuya interface puede ser compartida entre ambos (Figura 2.4b izquierda) o puede tener un pequeño número de enlaces entre A-B (Figura 2.4b derecha).
- c) *Mezclado*: Este patrón puede ordenarse de dos maneras, bien ordenados (2.4c izquierda) o con ordenamiento al azar (Figura 2.4c derecha).
- d) *Múltiples capas*: Presentan una estructura de tipo cebolla con corazas alternantes de dos elementos (-A-B-A-), como se puede observar en la Figura 2.4 d.

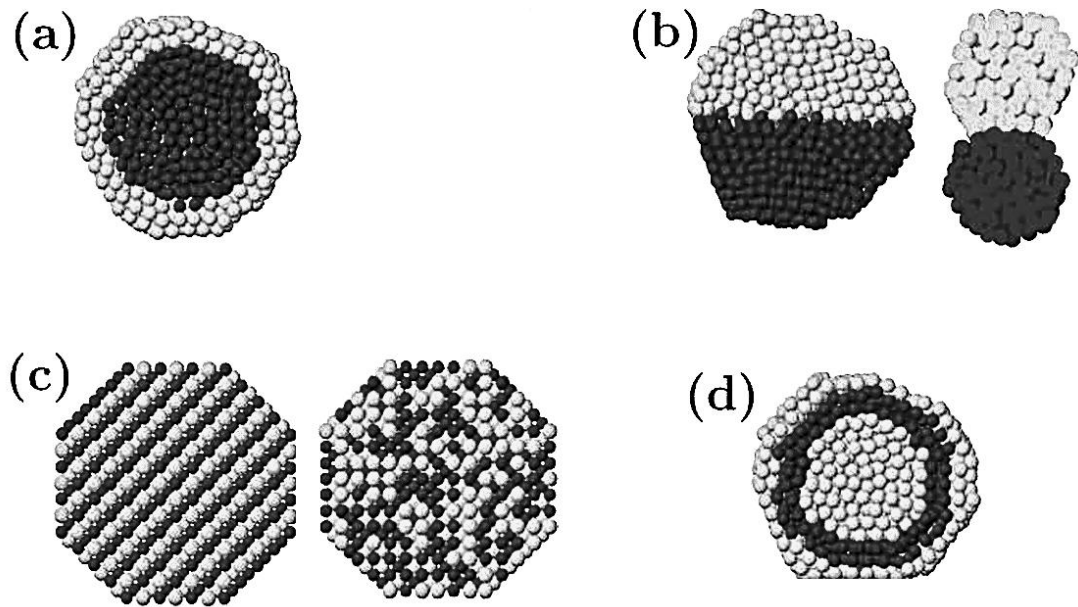


Figura 2.4 Representación esquemática de las posibles mezclas en las nanoaleaciones. a) Nucleo-Coraza, b) agregado, c) Mixto, d) multicapas. Tomada de la Ref.²

Capítulo 3. Antecedentes

3.1 Nanoalambres ultradelgados basados en metales nobles.

En particular, nanoestructuras unidimensionales (1D) de metales y semiconductores resultan atractivas debido a sus potenciales aplicaciones en área como la nano-electrónica, microfluidos o en bio-medicina, debido al mejoramiento de sus propiedades ópticas, electrónicas, mecánicas y de su estabilidad coloidal. En los últimos años, diversos reportes se han hecho sobre alambres ultradelgados de metales nobles, en especial por nanoalambres de oro y el método de síntesis más utilizado involucra la reducción lenta de complejos de AuCl-OLA en medios orgánicos.

Byung Hee Hong et al³⁵ reportaron la síntesis de nanoalambres ultradelgados de plata formados por hidroquinonas calix[4] en solución acuosa. Chuanlang Zhan et al³⁶ obtuvieron nano-hélices de plata utilizando 2-acriloylamida-dodecano-1 ácido sulfónico (ADSA), el cual forma un templete de gel orgánico helicoidal en combinación con cloroformo y tetrahidrofurano. Lihua Pei³⁷ et al reportaron la formación de nano-redes 2D de nanoalambres de oro producidos por la reducción de AuCl₄⁻ por citrato sódico. Aditi Halder et al³⁸ reportaron la producción de nanoalambres ultradelgados de oro a través de la reducción de HAuCl₄ por OLA en tolueno utilizando ácido ascórbico como surfactante

adicional. Propusieron un mecanismo de formación basado en la unión orientada de pequeñas partículas de oro en la solución, y la formación de maclas que representan un beneficio en términos de energía para la formación de alambres. Xiaowei Teng et al³⁹ reportaron la síntesis de nanoalambres de paladio y platino usando ODA, tolueno, bromuro de *n*-dodecil-trimetil-amonio (DTAB) y borohidruro de sodio (NaBH₄) en un protocolo de transferencia de fase. Modificaron la forma de nanoalambres a nanopartículas alongadas, y posteriormente a partículas esféricas variando el tiempo de desbaste oxidativo (*oxidative etching*). Estudiaron sus propiedades magnéticas y encontraron que los alambres mostraron un comportamiento ferromagnético más que superparamagnético hasta temperatura ambiente.

Pazos-Pérez⁴⁰ et al sintetizaron también nanoalambres de oro controlando su longitud variando la relación OLA/Au. Chao Wang et al⁷ reportaron la formación de nanoalambres de oro de 3 nm y 9 nm de diámetro a través de la reducción de HAuCl₄ en ácido oleico (OA) y OLA en hexano, a 80°C. Los nanoalambres de 9 nm de diámetro mostraron buena conductividad eléctrica con una resistividad de 260 Ω·nm la cual resultó mayor que los alambres de oro policristalinos reportados a esa fecha. El grupo de Younan Xia et al^{41,42} describió la formación de nanoalambres de oro utilizando OLA y AuCl en hexano, adicionando nanopartículas de Ag como promotores de crecimiento. Posteriormente, a través de la reducción lenta del complejo de AuCl-OLA en cloroformo utilizaron partículas de Fe amorfas como promotores del desbaste oxidativo, llevando a la restructuración de los alambres formados. Por otra parte, Ziyang Huo et al⁴³ estudiaron la evolución de las especies de oro formadas durante las etapas de crecimiento de nanoalambres ultradelgados sintetizados con OLA. Los resultados de espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X (XPS) mostraron la transición de especies Au³⁺ → Au⁺ → Au durante el crecimiento. Además los

resultados de dispersión de rayos-X y difracción de rayos-X de bajo ángulo sugieren la formación de una mesoestructura de complejos Au⁺-OLA, los cuales fungen como templates el crecimiento unidireccional. Hiroaki Kura y Tomoyuki Ogawa⁴⁴ a su vez reportaron nanoalambres de Au homogéneos con 1.5 nm de diámetro y 100 um de largo, obtenidos a través de la reducción de HAuCl₄ en OLA a 85°C. Estos nanoalambres crecieron en la dirección <111> con apilamientos atómicos hexagonales compactos (HCP) a lo largo de su estructura. Proponen que los alambres son formados a partir de la aglomeración de pequeñas partículas en las primeras fases de crecimiento seguida de la reconstrucción por difusión atómica, la cual depende fuertemente de la temperatura de reacción.

Huajun Feng et al⁴⁵ estudiaron la respuesta SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) de redes de alambres de oro auto-ensamblados utilizando ácido 4-mercaptobenzoico, encontrando un mejoramiento en la señal debido a su adsorción en la superficie de los alambres. Christopher Kownigsmann et al⁴⁶ estudiaron las propiedades electro-catalíticas de nanoalambres ultradelgados de platino. Reportan una actividad electrocatalítica de 1.45 mA/cm², la cual es mayor a la reportada anteriormente para nanotubos y nanopartículas de platino.

Nanoalambres de otros metales han sido también estudiados, principalmente con modelos teóricos^{5,47-49}. Sin embargo, relativamente pocos trabajos han sido reportados sobre la producción de nanoalambres bimetálicos. Zhenmeng Peng et al⁵⁰ describieron la formación de nanoalambres de Pt-Ag en presencia de oleilamina y ácido oleico. Además, propusieron que el crecimiento de estos nanoalambres se da a través de la unión orientada de pequeñas partículas, y que a su vez, esta tendencia depende de la composición de estas partículas. Cuando las partículas constituyentes están en el rango rico en Pt o Ag se produjo partículas individuales, mientras que para la composición Pt₅₀Ag₅₀ se formaron alambres. Xun Hong⁸ et al reportaron la síntesis de nanoalambres ultradelgados de Au-Ag

utilizando octadecilamina como solvente y surfactante. La formación de los nanoalambres fue atribuida a la unión orientada de pequeñas semillas, que posteriormente llevaron a la unión alambre-alambre originando cambios en la dirección de crecimiento. Cabe destacar que estos alambres presentaron una estructura monocristalina. Posteriormente, Velázquez-Salazar et al⁵¹ describieron experimentalmente la producción de nanoalambres de Au-Ag con simetría 5 formados a partir del empaquetamiento orientado de decaedros e icosaedros como unidades fundamentales. Con base en resultados de microscopia electrónica de alta resolución y simulación, los nanoalambres fueron descritos como hélices tipo Boerdijk-Coxeter-Bernal. Señalaron también que la relación molar entre el oro y la plata es determinante para la formación de los alambres. Xia Cao⁵² et al reportaron la síntesis de nanoalambres de Pt-Ag de 8 nm de diámetro y 2-3 μm de longitud con alta actividad en la reducción de oxígeno. Esta actividad fue atribuída a la estructura y las características sinérgicas entre el platino y la plata. Estos alambres fueron ocupados en el desarrollo de un inmuno-sensor para la detección de alfa fetoproteínas.

3.2 Transición orden-desorden en nanopartículas.

El oro y el cobre son altamente miscibles y forman soluciones sólidas en todo el rango de composiciones, es decir, los átomos de oro y cobre ocupan posiciones de una red cúbica centrada en las caras (FCC) de manera aleatoria. Sin embargo, a composiciones y temperaturas determinadas, pueden formar aleaciones ordenadas, es decir, sus átomos ocupan posiciones fijas en la red. La transición orden-desorden de la aleación oro-cobre en bulto ha sido ampliamente estudiada desde hace inicios del siglo XX.^{53,54} Esto debido al interés sobre las fuerzas que

gobiernan esta transición y que hacen que los átomos se reacomoden en una forma ordenada.

En la década de los 50's importantes trabajos fueron hechos sobre la descripción y observación de las fases ordenadas del sistema Au-Cu, así como sus transiciones de fase y características estructurales.⁵⁵⁻⁵⁹ Muchos de los trabajos fueron basados en difracción de electrones donde la observación de las reflexiones de superred ayudó en la interpretación de las transiciones observadas.^{60,61} Fue en los años 80's, cuando Okamoto et al.⁶² realizó una descripción del diagrama de fase completo de la aleación oro-cobre en bulto. Posteriormente, Bonneaux et al. estudió la transición orden-desorden en una aleación Au-Cu a través de microscopía electrónica *in situ*.⁶³ Observó una serie de transformaciones de la fase AuCu I --> AuCu II --> AuCu A1, encontrando que existe histéresis la cual depende fuertemente de la velocidad de calentamiento/enfriamiento.

Sin embargo, existe relativamente poco trabajo sobre estas transiciones para nanopartículas. B. Pauwels et al.⁶⁴ produjo clústeres de Au-Cu por vaporización laser con diferentes composiciones. Los clústeres poseen una estructura FCC desordenada. Usando simulaciones Monte Carlo para un clúster de Cu₃Au encontraron que éste posee un centro ordenado, mientras que la superficie del cluster (rica en Au) es desordenada. Amandeep K. Sra et al.⁶⁵ reportó la síntesis de nanocristales intermetálicos directamente en solución. Reportan que los nanocristales de AuCu son atómicamente ordenados a 250°C, y un ordenamiento completo se da a 310°C para las partículas de 10 y 8 nm aproximadamente. S. Najafshirtari et al.⁶⁶ preparó nanocristales de Au-Cu con fase tetragonal, los cuales fueron depositados en alúmina y estudió su transformación bajo diferentes tratamientos redox. Observaron la transición de la fase tetragonal a la fase FCC desordenada. Posteriormente, S. Suzuki et al.⁶⁷ sintetizaron nanopartículas de AuCu en un líquido iónico usando deposición por sputtering. Estudiaron su

transformación de fase de FCC a L10 a través de dos aproximaciones. Ambas exhibieron un decremento en la temperatura de transición respecto al bulto. K Sato et al⁶⁸ estudió la estructura atómica de nanopartículas de FePd usando microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, con corrección de aberración esférica. Observó el ordenamiento químico de las partículas usando una reconstrucción de la fase de la imagen. Reportan que el orden de largo alcance se pierde para partículas menores a 5 nm, donde partículas con una mezcla de orden local empiezan a dominar. Un estudio más profundo de la transición orden-desorden en nanopartículas de CoPt de 2-3 nm fue descrito por D. Alloyeau, donde estudian los efectos de la forma y tamaño en la temperatura de transición, experimental y teóricamente, encontrando un decremento de 325-175°C comparado con el valor en bulto.

Aunque la aleación de Au-Cu ha sido ampliamente estudiada en la escala macroscópica, los diagramas de fase a la escala nanométrica aún siguen sin ser estudiados. Por lo tanto, el estudio de las transiciones orden-desorden en nanoaleaciones resulta de gran interés científico y tecnológico.

3.3 Nanopartículas bimetálicas de Au-Ag.

Como se ha mencionado, las propiedades de los nanomateriales dependen fuertemente de sus características estructurales y morfológicas, de su tamaño, superficie expuesta, composición química, etc. Nanoestructuras de Au-Ag presentan importantes propiedades ópticas que pueden ser explotadas en áreas biomédicas, sensores, opto-electrónica, etc. por lo que el entendimiento de su comportamiento como nanoaleación resulta de gran importancia. En nanoaleaciones, además de su composición química, hay tres parámetros

fundamentales: tamaño, forma y segregación/ordenamiento. En bulto, el oro y la plata presentan total miscibilidad en la fase sólida en todo el rango de composiciones⁶⁹ y consecuentemente, forman el diagrama de fase binario más simple. Ambos metales cristalizan en una estructura cúbica centrada en las caras (FCC, por sus siglas en inglés), cuyos parámetros de red y radios atómicos son sumamente similares ($a = 4.078 \text{ \AA}$, $r = 144 \text{ pm}$ para el oro; $a = 4.086 \text{ \AA}$, $r = 144 \text{ pm}$ para la plata). Sus aleaciones por ende, cristalizan también en un sistema FCC cuyos parámetros de red varían de 4.0752 \AA a 4.144 \AA según su composición y temperatura⁶⁹.

Se han reportado numerosos trabajos concernientes a la síntesis de nanopartículas bimetálicas de Au-Ag. Stheban Link et al⁷⁰ y Michael Mallin et al⁷¹ estudiaron la absorción óptica de nanopartículas de Au-Ag entre 5 y 20 nm de diámetro con diferentes composiciones. Calcularon también la dependencia del pico de absorción óptica respecto a su composición final utilizando una aproximación dipolar de la teoría de Mie. En ambos estudios, un corrimiento hacia el infrarrojo es observado cuando la proporción de Au en las partículas aumenta. Tomohiro Shibata et al⁷² estudiaron experimentalmente y teóricamente la dependencia del tamaño de partícula en la formación de la aleación en nanopartículas core-shell de Au@Ag. Observaron que para partículas pequeñas (núcleo < 4.6 nm) la espontánea interdifusión de los metales es fomentada por la presencia de defectos de vacancias en la frontera entre los dos metales. Z. Y. Li et al⁷³ estudiaron nanopartículas de Au-Ag sinterizadas en solución con diferente composición y estructura interna por medio de TEM, HAADF-STEM y espectroscopia UV-Vis. Observaron que para partículas con estructura tipo núcleo-cubierta (core-shell), sus propiedades ópticas pueden ser dominadas por las propiedades ópticas de la cubierta para composiciones core:shell > 1:2. Además, sus consideraciones termodinámicas sugieren que la presencia de la plata es

favorecida y que el oro segrega hacia el núcleo; sin embargo, esto puede ser modificado con parámetros como surfactantes (o agentes de recubrimiento) que estabilicen de manera efectiva una superficie rica en Au.

Más recientemente, Qi et al⁷⁴ observaron con métodos de Dinámica Molecular (DM) que la formación de una aleación es más estable que la formación de un core-shell. Simulando un proceso de fusión (aleación), encontraron que la formación de una aleación depende significativamente de la forma de la partícula, siguiendo el orden: cuboctaedro > icosaedro > decaedro. Lei Deng et al⁷⁵, utilizando simulaciones Monte Carlo, estudiaron la segregación de cuboctaedros truncados de Au-Ag variando su composición, tamaño y temperatura, y observaron que la plata se segrega hacia la superficie para todas las nanopartículas contempladas en el estudio, mientras que las fracciones de plata son mayores en partículas más grandes y ricas en plata. Este comportamiento es dependiente por lo tanto de su tamaño, composición y temperatura. Por otra parte, diferentes estudios basadas en cálculos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y optimización global para clústeres pequeños indican que los átomos de Au ocupan sitios periféricos^{76,77}. Aunado a esto, cuando se incluyó la diferencia de electronegatividades en los cálculos, se observó un incremento de la energía de cohesión, por lo que la contribución iónica induce la migración de átomos de Au hacia la superficie, favoreciendo la aleación⁷⁸.

Como puede apreciarse, el grado de ordenamiento atómico en este tipo de aleación aún representa un campo de investigación más profundo, ya que la estructura de las nano-aleaciones depende no solo de su composición, sino de su tamaño, morfología e interacción con su medio ambiente. La segregación o interdifusión de alguno de los metales puede ser fomentada o inhibida por distintos parámetros como defectos, surfactantes, etc. que modificaran la estructura interna de las partículas.

Capítulo 4. Nanoalambres

ultradelgados de Au-Cu: Síntesis química y caracterización estructural.

Nanomateriales unidimensionales (1D) tales como nanotubos y nanoalambres han demostrado tener interesantes aplicaciones en diferentes áreas de nano-electrónica, catálisis, sensores, etc. Sin embargo, para dicha aplicabilidad es necesario conocer y entender sus propiedades físicas, por lo que diversos estudios se han hecho sobre este tipo de nanoestructuras. Las nanotubos y nanoalambres pueden adoptar dos configuraciones geométricas generales: lineales o helicoidales. El segundo tipo posee características adicionales como helicidad, quiralidad y periodicidad que pueden ser explotadas en aplicaciones nano-ingenieriles tales nano-fotónica^{79,80}, nano-catálisis⁸¹, nano-mecánica⁸² y nano-electrónica⁸³. Aunado a esto, se ha observado que la incorporación de defectos como maclas y fallas de apilamiento en nanoalambres metálicos mejoran en gran medida sus propiedades mecánicas^{5,84}. Estructuras helicoidales son más comúnmente encontradas en sistemas orgánicos, y son menos comunes en materiales inorgánicos. Diferentes grupos han producido nanoalambres helicoidales principalmente de semiconductores como SiO_x, SiC/SiO₂, WO₃, ZnO, GaN, a través distintos métodos^{80,82,83}. Algunos más se han centrado en la producción de nanoalambres de un solo metal^{85,86}. Sin embargo,

pocos trabajos se han reportado sobre nanoalambres ultradelgados, es decir, cuyo diámetro es menor a los 10 nm; y la mayoría de los trabajos se han realizado sobre oro principalmente basados en la reducción lenta de complejos de AuCl-OLA in medios orgánicos^{7,38,41,43,44}. Con el uso de compuestos adicionales en la reacción, es decir, agentes co-surfactantes, nanopartículas metálicas, iones, etc., promueve el crecimiento anisotrópico y ha sido posible mejorar la producción de estos alambres^{37,40,45,87}.

Por otra parte, los nanoalambres bimetálicos representan un caso especial debido a la presencia de dos diferentes especies atómicas y, por lo tanto, dos diferentes procesos de nucleación y crecimiento. Adicionalmente, uno de las limitaciones de la generación de este tipo de alambres es la reducción de su diámetro y en pocas ocasiones se obtienen alambres ultradelgados⁴⁸. Hasta la fecha, se han hecho pocos reportes de nanoalambres ultradelgados bimetálicos, sobre todo en aleaciones Au-Ag o Ag-Pt^{8,51,52,88}. Por lo tanto, en este capítulo se describe se describe la síntesis química y la caracterización de nanoalambres de Au-Cu ultradelgados: Nanoalambres con estructura tipo Boerdijk-Coxeter-Bernal cuya estructura interna es rica en defectos como maclas y fallas de apilamiento.

4.1 Método experimental.

Reactivos utilizados: Ácido tetracloroaúrico tri-hidratado (HAuCl₄), cloruro de cobre (CuCl₂), octadecilamina (ODA) y glucosa D-(+)-. El método se realiza en solución acuosa.

Metodología: En 4 ml de agua desionizada, se disolvieron 42 mM (45.3 mg) de ODA in 4 ml de agua desionizada en un vial de 40 ml con base redonda y esta

disolución fue sometida a un baño ultrasónico por 1 h a temperatura ambiente para disolver completamente la ODA. Por otra parte, se prepararon tres soluciones más por separado: una solución de 0.1 M de HAuCl_4 en 1 ml de agua, otra de 0.1 M de CuCl_2 en 1 ml de agua, y una más de 1 M de glucosa en 1 ml de agua. Estas soluciones son utilizadas como stock de donde se pueden usar diferentes volúmenes.

La solución que contiene ODA fue agitada magnéticamente a temperatura ambiente. Entonces, utilizando dos jeringas se inyectaron rápida y simultáneamente volúmenes de 0.3 ml de la solución de HAuCl_4 y 0.3 ml de la solución de CuCl_2 dentro de la solución de ODA, permitiendo su mezclado por 5 minutos. Eventualmente la solución experimenta un cambio en la coloración, pasando a un tono verde. Posteriormente, la solución fue calentada a 70°C en un baño de aceite para homogeneizar su temperatura y se mantuvo así por 20 minutos más. Durante este proceso, la solución cambia de color nuevamente de un tono verde a un color azul claro después de unos pocos minutos. En este punto, se inyectaron rápidamente 0.3 ml de la solución de glucosa dentro de esta solución caliente, se cerró el vial (dejando un pequeño juego entre el vial y la tapa) y la agitación fue mantenida por 15 minutos. Después de este tiempo, el vial fue retirado de la fuente de calor y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. La solución final tiene una tonalidad café-morada indicativa de la presencia de nanoalambres. La solución coloidal fue purificada varias veces utilizando un exceso de etanol para precipitar el producto y centrifugando a 6000 rpm por 5 min para remover todos los productos solubles de la reacción. Por último, los nanoalambres fueron re-dispersados en etanol nuevamente para su subsecuente caracterización.

4.2 Caracterización

Para la caracterización estructural de los nanoalambres de Au-Cu se emplearon dos diferentes técnicas de microscopía electrónica principalmente. Las imágenes de barrido fueron tomadas en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo marca Hitachi modelo 5500 operando a 30 keV; las imágenes de alta resolución fueron adquiridas en un microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo marca Jeol modelo 2010F, operando a 200 keV. Las imágenes HAADF-STEM de resolución atómica así como el análisis EDS se realizaron en un microscopio electrónico de transmisión con corrección de aberraciones marca Jeol modelo ARM200F, operado a 200 y 80 keV y equipado con un detector EDAX Apollo XLT.

4.3 Resultados

En la Figura 4.1 se muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido a baja amplificación de los alambres sintetizados. Como puede apreciarse, los alambres tienen un diámetro promedio de 1.8 ± 0.3 nm y tienen varios micrómetros de largo, por lo que son clasificados como “ultra-delgados”. Estos alambres yacen sobre el soporte de carbón como espirales o de forma paralela con un espaciamiento regular entre ellos. El espaciamiento entre los alambres alineados paralelamente es de alrededor de 1.4 nm como se aprecia en la figura donde se graficó un perfil de intensidad para resaltar su regularidad. La manera en que estos alambres se auto-alinean revela la alta ductilidad que poseen y es una característica importante para su aplicación.

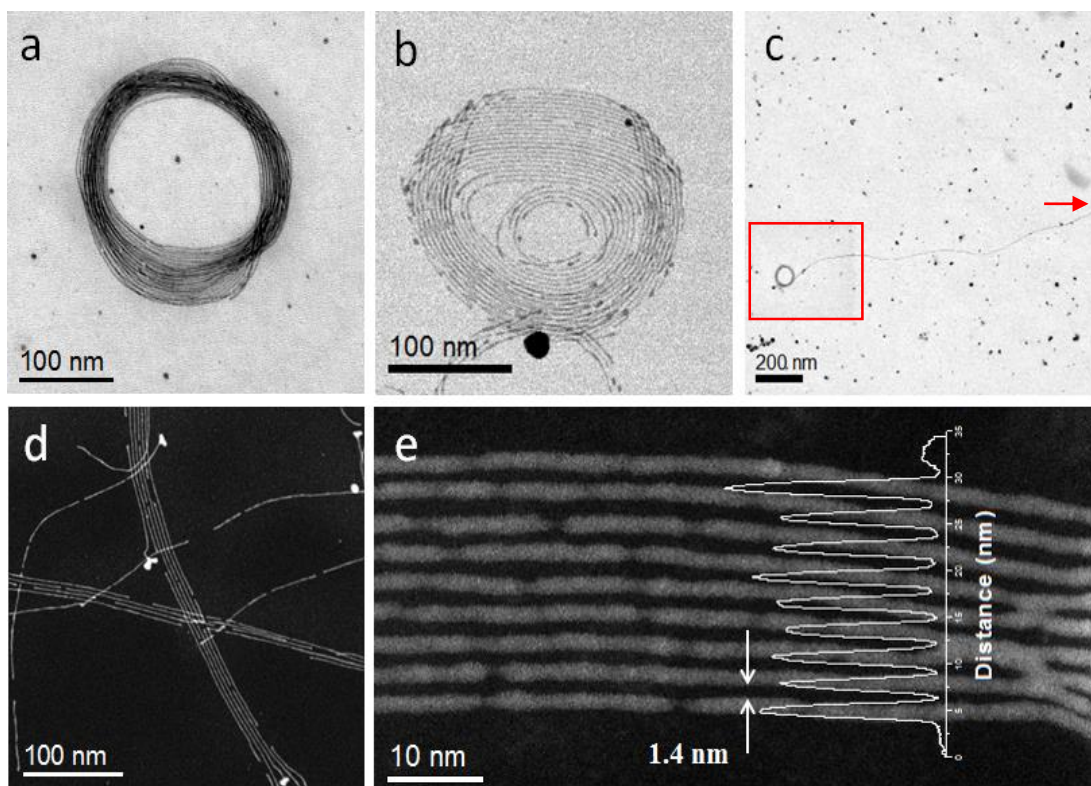


Figura 4.1 Micrografías a baja amplificación de los nanoalambres producidos que yacen sobre el soporte de carbón en forma de espiral (a-c) o paralelamente entre ellos (d). Se puede apreciar la alta ductilidad que poseen. La separación entre los alambres alineados paralelamente es aproximadamente 1.4 nm. La flecha roja en la Figura c señala que el alambre se extiende más allá del área de observación.

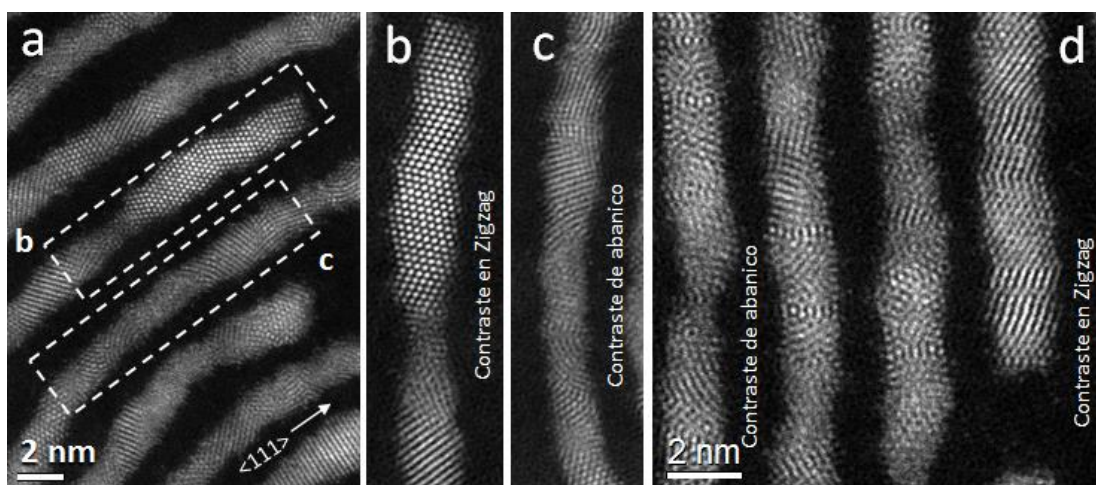


Figura 4.2 Micrografías HAADF-STEM de los alambres en un espiral (a-c) y en el arreglo paralelo (d). Se observan dos tipos de contraste: tipo zigzag y tipo abanico.

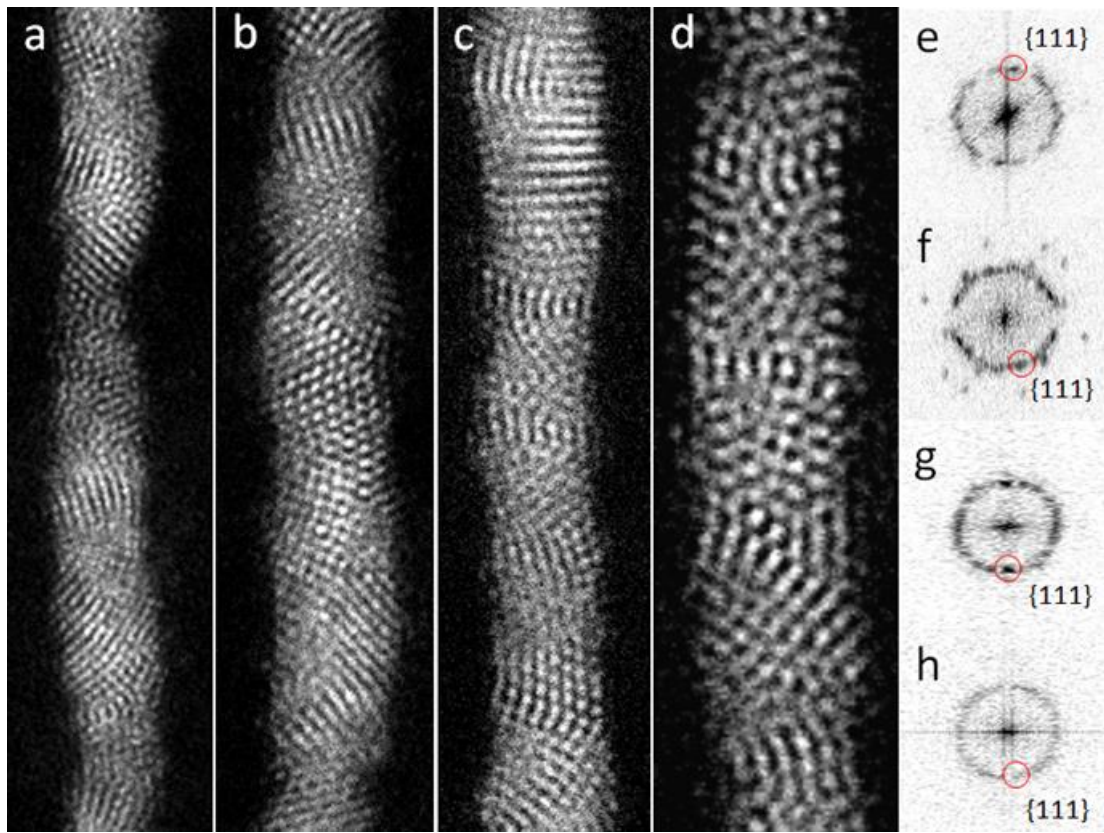


Figura 4.3 Micrografías a alta magnificación de distintos nanoalambres que muestran un arreglo atómico no mono-cristalino (a-d). Las FFT de a, b, c y d respectivamente, se muestran a la derecha para resaltar esta característica (e-h). Se señala también el anillo de reflexiones correspondiente a la familia de planos $\{111\}$ de una estructura cúbica centrada en las caras

Estos nanoalambres se analizaron por microscopía electrónica de alta resolución para obtener información de su estructura y su posible mecanismo de formación. Las imágenes HAADF-STEM en la Figura 2.2 fueron tomadas de una porción de los alambres formando una espiral (Figura 2.2a-c) y de los alambres alineados paralelamente (Figure 2.2d). Estas micrografías revelan que los alambres presentan diferente estructura a lo largo de su longitud. Dos tipos de arreglos atómicos son evidentes: un arreglo tipo zigzag y un arreglo tipo abanico que no corresponde con un arreglo mono-cristalino de átomos. Ambos tipos de contrastes son observados muchos de los alambres analizados. La Figura 2.3 muestra micrografías a mayor amplificación de distintos alambres que muestran un arreglo

atómico no mono-cristalino. También se muestran las Transformadas Rápidas de Fourier (FFT) de cada imagen (a-d) a la derecha para resaltar la simetría que presentan los alambres. La distancia medida del primer anillo de reflexiones en las FFT es de 0.22 nm la cual fue indizada como planos $\{111\}$ de una celda cúbica centrada en las caras (FCC) de la aleación Au-Cu. Los parámetros de red de las aleaciones Au-Cu varían de acuerdo a su composición entre 4.078 Å (100% oro) a 3.615 Å (100% cobre)⁶². Tomando en consideración lo anterior, a través de la expresión siguiente es posible obtener el parámetro de red (a) de nuestro sistema:

$$d = \frac{a^2}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{Ecuación 3.1.}$$

Donde h, k, l son los índices del plano en consideración, y d es su distancia interplanar. Considerando las distancias medidas de 0.22 nm y 0.19 nm para los planos $\{111\}$ y $\{200\}$, el parámetro de red es cercano a 3.80 Å. Cabe mencionar que deben considerarse las fuentes de error en la medición y el efecto del tamaño de partícula que pueden recorrer este valor hasta $\sim 1.47\%$ ^{89,90}. Sin embargo, el parámetro de red calculado recae entre los valores conocidos del oro (4.078 Å) y del cobre (3.61 Å), como era de esperarse para esta aleación.

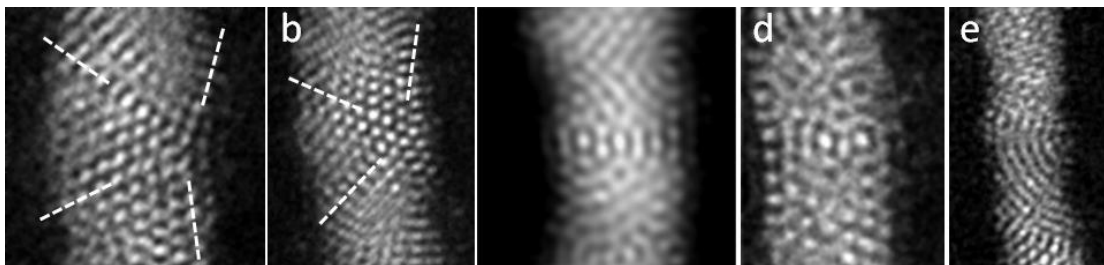


Figura 4.4 . Imágenes ampliadas de zonas de los alambres que muestran el arreglo tipo decaedro (a,b), tipo icosaedro (c,d) y tipo abanico (e).

La estructura de partículas metálicas pequeñas y sus imágenes de microscopía electrónica de alta resolución han sido ampliamente estudiadas, por lo que sus características principales son conocidas en la actualidad. Con base en el análisis minucioso de las imágenes de alta resolución se sugiere que estos nanoalambres están conformados por pequeñas unidades decaédricas e icosaédricas acomodadas a lo largo del nanoalambre. En la Figura 2.4 se resaltan algunas zonas de los alambres donde las estructuras de tipo decaedro o icosaedro son más evidentes. El contraste de abanico observado en los nanoalambres es similar a aquel formado por la unión de dos o más espirales tipo Boerdijk-Coxeter-Bernal descrito por Velázquez-Salazar et al⁵¹ para el caso de nanoalambres de Au-Ag.

El modelo resultante de esta unión corresponde a un modelo de icosaedros interpenetrados, el cual reprodujo eficientemente el contraste de abanico y las características observadas en las imágenes de microscopía. Por lo tanto, el contraste que se observa en nuestros alambres puede relacionarse directamente al empaquetamiento de icosaedros y decaedros formados en las etapas iniciales de la reacción química y que posteriormente se apilan compartiendo caras $\{111\}$ en la dirección de crecimiento del alambre formando una estructura helicoidal. El arreglo de tipo decaedro fue observado en menor proporción comparado con el de tipo icosaedro en los nanoalambres analizados.

Así mismo, se tomaron imágenes a alta amplificación de las zonas que muestran un arreglo de zigzag. A diferencia de las zonas de los alambres anteriormente discutidas, estos nanoalambres muestran un arreglo cristalino múltiplemente maclado. La Figura 2.5 muestra la presencia la alta densidad de maclas (TB) y fallas de apilamiento (SF) que poseen los nanoalambres.

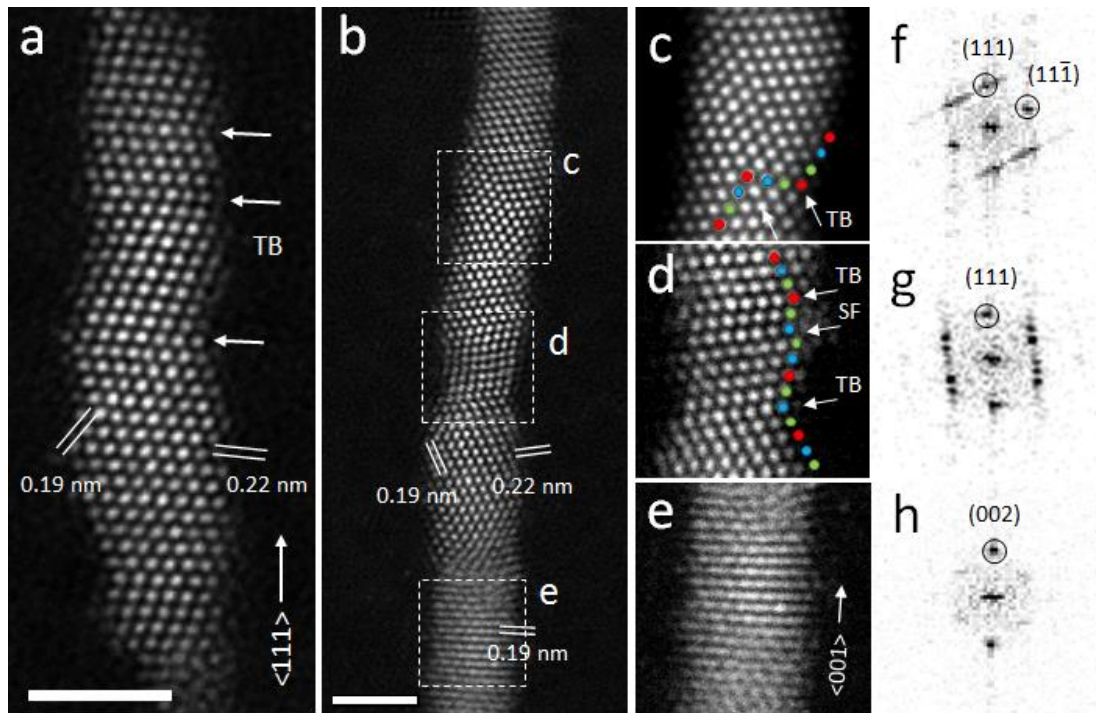


Figura 4.5 . (a) Micrografía HAADF-STEM de un nanoalambre con un arreglo tipo zigzag debido a las múltiples maclas (111)[11-2] que presenta. (b) Otro nanoalambre con maclas (11-1)[112] y (111)[11-2]. (c-e) Zonas amplificadas del alambre en b. Los planos que contienen las maclas son señalados con flechas. Las variaciones en el empaquetamiento atómico son resaltadas con círculos de color rojo, azul y verde que corresponden a las capas atómicas A, B y C, respectivamente. (e-f) Se muestran las FFT de cada región para acentuar la estructura de los

Las distancias interplanares medidas fueron de 0.22 nm y 0.19 nm que corresponden a los planos $\{111\}$ y $\{200\}$. La Figura 2.5a muestra un alambre con un arreglo de zigzag visto desde el eje de zona [1-10]. Su crecimiento fue a lo largo de la dirección [111]. El contraste en zigzag es debido a la existencia de múltiples maclas de tipo (111)[11-2] de longitud nanométrica, perpendiculares al eje de crecimiento. La Figura 2.5b muestra otro alambre que también posee alta densidad de maclas en su estructura del cual se muestran acercamientos de diferentes zonas.

En la Figura 2.5c se aprecian maclas tipo (11-1)[112] con un apilamiento ABCACBABCABC... de tres espaciamentos atómicos de longitud (~ 0.66 Å). La

Figura 2.5d muestra un apilamiento de capas atómicas ABCACBCBACBCABC... con maclas (111)[11-2] y fallas de apilamiento casi perpendiculares a la dirección de crecimiento. La Figura 2.5e corresponde a una región aparentemente libre de maclas orientada de tal forma que los planos {200} (distancia medida de 0.19 nm) son perpendiculares al eje largo del alambre. Las FFT de cada región se muestran a la derecha con sus reflexiones indizadas. La dirección de observación es paralela a eje de zona [1-10] y las reflexiones presentes en las FFT resultan características de los defectos observados en las imágenes^{49,91}. Se dibujaron pequeños círculos de color rojo, azul y verde que corresponden a capas atómicas A, B y C, respectivamente, con la finalidad de resaltar el apilamiento atómico.

En la Figura 2.6 se muestra un alambre ultradelgado cuya dirección de crecimiento es a lo largo de la dirección [111]; además, presenta un arreglo aparentemente mono-cristalino visto desde el eje de zona [11-2]. En las Figuras 2.6b y 2.6c se muestran acercamientos de las zonas marcadas en la Figura 2.6a. El contraste en el alambre en la Figura 2.6b sugiere un torcimiento en su estructura debido a un crecimiento de tipo helicoidal de este nanoalambre. De hecho, al igual que los nanoalambres anteriormente descritos, el crecimiento de estos alambres puede deberse al apilamiento orientado de pequeñas unidades, pero en este caso mono-cristalinas. La Figura 2.6c es un acercamiento de la zona en donde el alambre presenta un cambio en la dirección de crecimiento. En esta zona, el alambre presenta una restructuración de su arreglo cristalino. Esta zona está compuesta por unidades tetraédricas formando una simetría casi pentagonal, después de la cual el alambre recupera su dirección de crecimiento perpendicular a los planos {111}. Por lo tanto, el doblez del alambre en estas zonas pueden ser acreditadas a una diferencia en las unidades que conforman el alambre. Las FFT de las dos zonas se muestran en las Figuras 2.6d y 2.6e donde se aprecia este cambio en el arreglo cristalino.

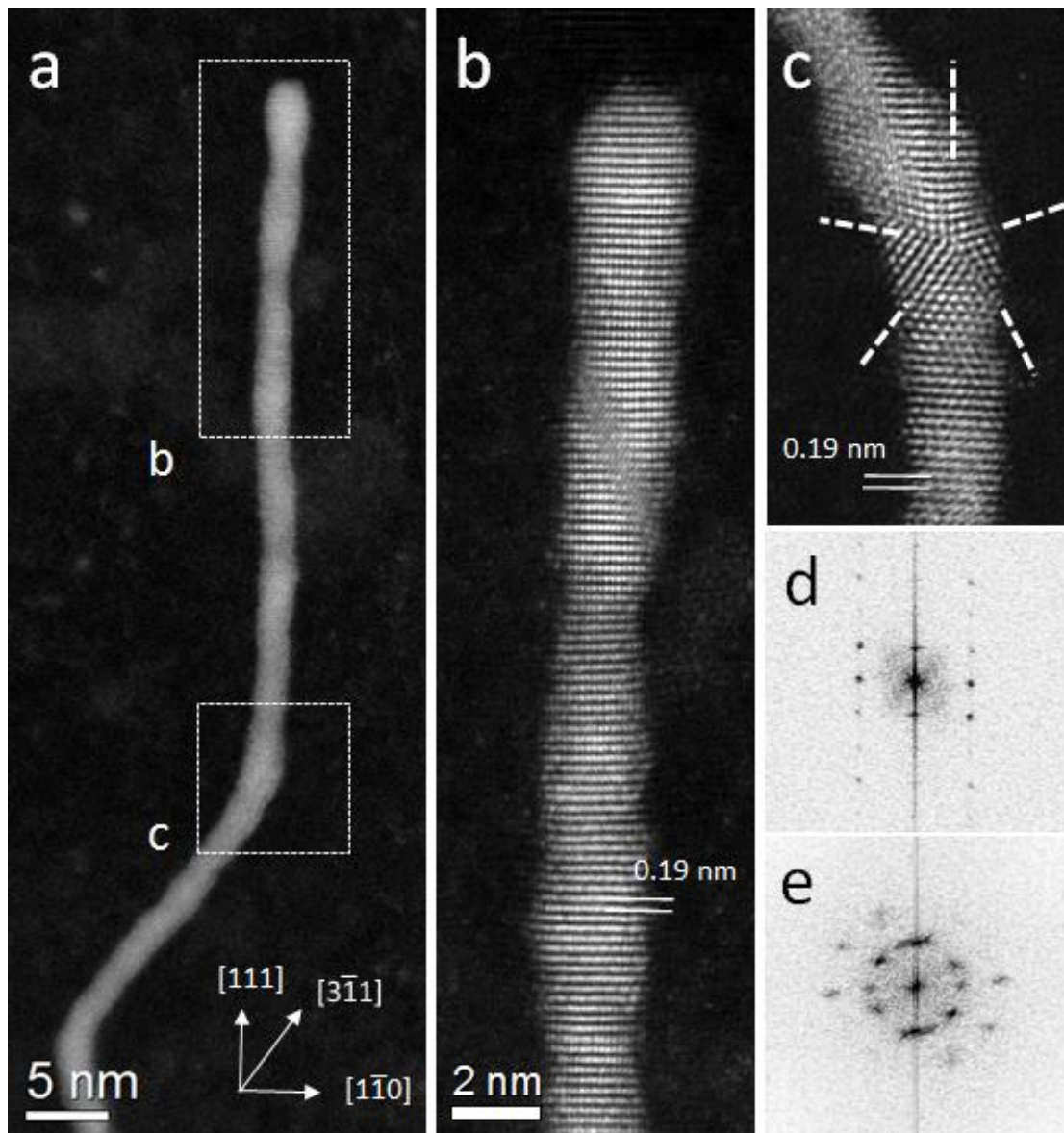


Figura 4.6 (a) Micrografías HAADF-STEM de un alambre mostrando un arreglo mono-cristalino. (b,c) Imágenes amplificadas de las zonas marcadas en (a). (d,e) FFT de las zonas (b) y (c), respectivamente.

Aunado a esto, el contraste en la Figura 2.6b permite ver zonas más brillantes que otras. El contraste en las imágenes en la técnica HAADF-STEM está relacionado directamente a la masa atómica (o número Z) de los elementos

presentes en la muestra y a su espesor⁹². Por lo tanto, este contraste nos permite apreciar las zonas ricas en oro ($Z = 79$) y las zonas ricas en cobre ($Z = 29$) del alambre.

En la Figura 2.7a se muestra una sección a alta amplificación de un nanoalambre que presenta maclas (111)[11-2]. Los perfiles de intensidad señalados se muestran en las Figuras 2.7b-d. Como puede notarse, cada columna atómica difiere en intensidad de manera irregular sugiriendo una distribución aleatoria de átomos de Au y Cu, es decir, ciertas columnas están enriquecidas en Au y otras en Cu (estructura desordenada). Adicionalmente, en las Figuras 2.7f y 2.7e se muestra un alambre visto en la dirección [11-2]. Se realizaron tres perfiles de intensidad señalados con las líneas negra (Figura 2.7h), café y amarilla (Figura 2.7i). Del perfil de intensidad en la Figura 2.7h es notoria la existencia de pequeños picos entre dos capas atómicas de mayor intensidad los cuales fueron denotados como zonas ricas en Cu. Igualmente, en la Figura 2.7i se muestra la diferencia entre los dos perfiles señalados, los cuales son asignados a capas ricas en Au y Cu, respectivamente.

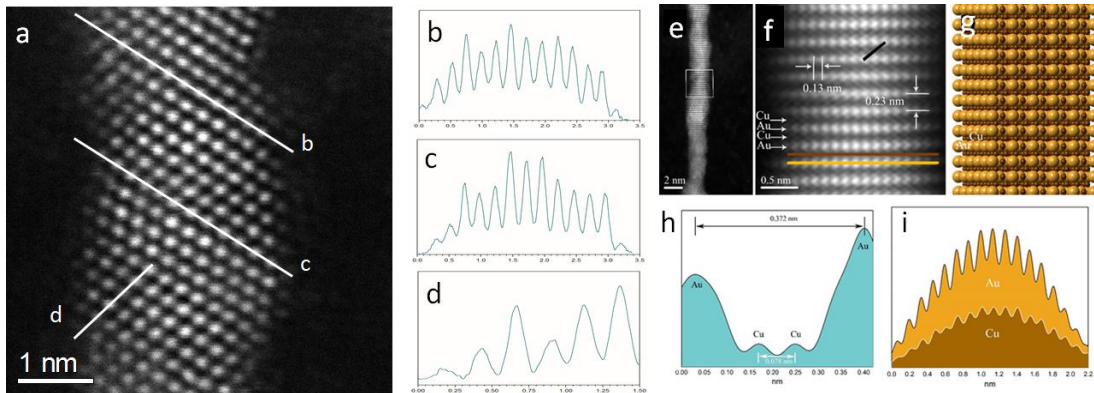


Figura 4.7 Perfiles de intensidad de zonas seleccionadas en los nanoalambres. (a) Micrografía a alta magnificación de un alambre con maclas (111)[11-2]. (b-d) Perfiles de intensidad señalados en la imagen (a). (e) Nanoalambre visto desde el eje de zona [11-2]. (f) Zona magnificada de (e). (g) Modelo atómico del alambre resaltando zonas ricas en Au y Cu. (h) Perfil de intensidad marcado con la línea negra en (f). (i) Perfiles de intensidad señalados en amarillo y café en la imagen (f) donde se comparan zonas ricas en Au o Cu, respectivamente.

Para confirmar la presencia de Au y Cu en los nanoalambres producidos, se realizaron análisis EDS de varios alambres. En la Figura 2.8 se muestra el espectro EDS de un solo nanoalambres donde los picos característicos de los elementos presentes en la muestra fueron etiquetados. La cuantificación elemental mostró que este nanoalambre posee una composición química de alrededor de $Au_{23}Cu_{77}$; sin embargo, realizando un conteo estadístico se encontró que esta composición varía cerca del 10% de alambre a alambre.

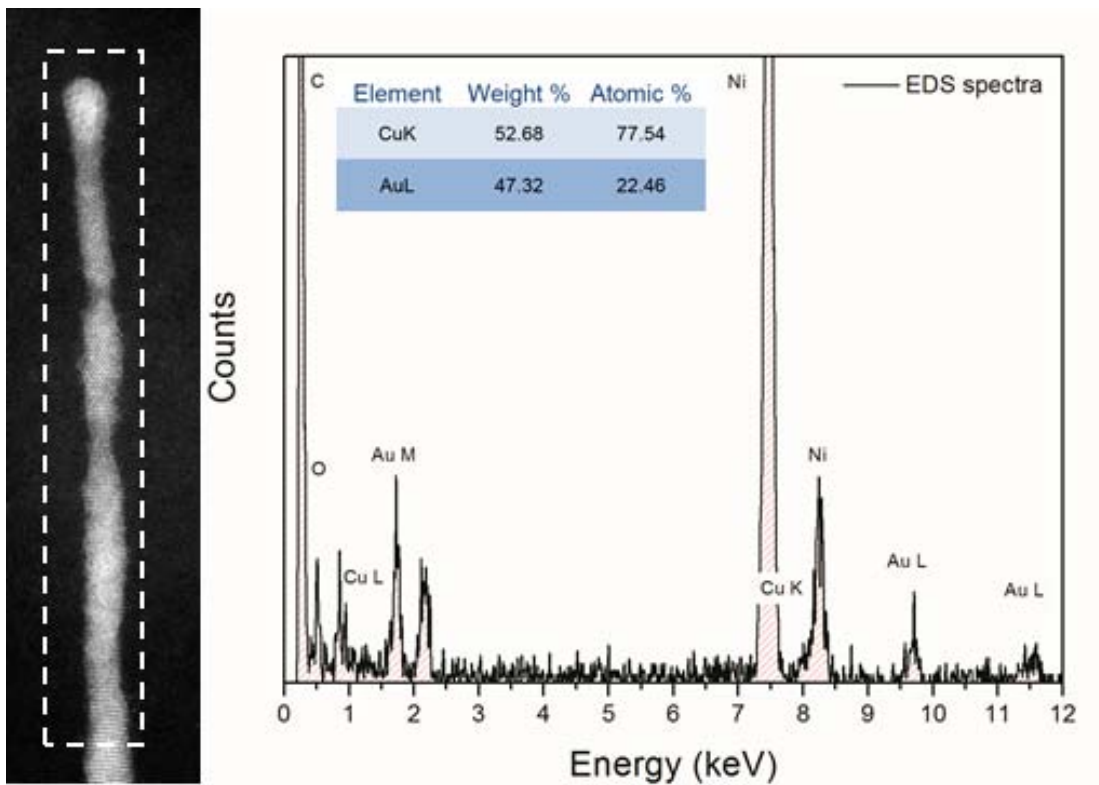


Figura 4.8 Análisis EDS de un solo nanoalambre. Se etiquetan los picos característicos de los elementos presentes en la muestra. La señal de carbón y níquel son debido al soporte de la rejilla. La cuantificación elemental muestra una composición cercana a $Au_{23}Cu_{77}$ para este alambre.

Por otra parte, variando el tiempo de sonicación de los precursores de 1 h a 0.5 h, se produjeron nanoalambres con un diámetro de $7 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$ y una longitud de pocos micrómetros que coexisten dentro de la solución con los alambres de $1.8 \text{ nm} \pm 0.3 \text{ nm}$. Éstos también pueden ser clasificados como ultradelgados ya que su

diámetro es menor a los 10 nm. En la Figura 2.9 se muestran micrografías a baja amplificación. Estos nanoalambres, a diferencia de los anteriormente descritos, poseen una estructura lineal. Sin embargo, también presentan cierto grado de flexibilidad como se puede apreciar en las imágenes, aunque no forman espirales y se encuentran separados uno de otros.

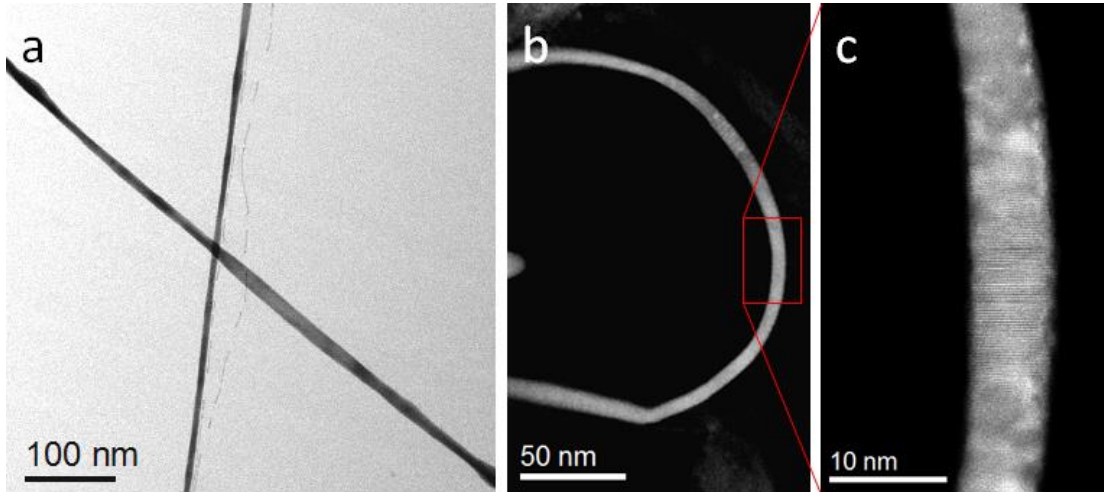


Figura 4.9 Micrografías a baja amplificación de los nanoalambres de $7 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$ de diámetro.

En la Figura 2.10 se muestran imágenes a alta magnificación de estos nanoalambres. Como puede observarse, su crecimiento es a lo largo de la dirección [111] y presentan una alta densidad de defectos tales como maclas y fallas de apilamiento. En la Figura 2.10c se muestra una zona amplificada donde el ordenamiento atómico puede verse con claridad. El alambre presenta maclas tipo (111)[11-2] de solo unos cuantos espaciamentos atómicos de longitud en toda su estructura. Con pequeños círculos de color azul, rojo y verde se resaltan las capas atómicas A, B y C respectivamente, marcados además con flechas y líneas punteadas. Este tipo de maclas mostraron una secuencia ABCACBCACBA... y las fallas de apilamiento secuencias ABCBCABC... y ABCBCBA... Cabe destacar que en todos los alambres analizados la dirección [111] es la dirección de

crecimiento; es decir, su crecimiento fue más homogéneo sin sufrir cambios de dirección. En la Figura 2.10d se muestra la FFT de la zona del alambre en (b) acentuando los defectos observados. Se señala la reflexión correspondiente a los planos $\{111\}$ perpendiculares al eje largo del alambre. Adicionalmente, con pequeñas flechas amarillas se indican también las reflexiones que provienen de un ordenamiento periódico de las maclas en la estructura, cuya separación es de ~ 0.88 nm, aproximadamente cuatro capas de planos $\{111\}$. Este ordenamiento periódico es de corto alcance, ya que en otras zonas el tamaño de la macla puede variar de tres a seis capas atómicas.

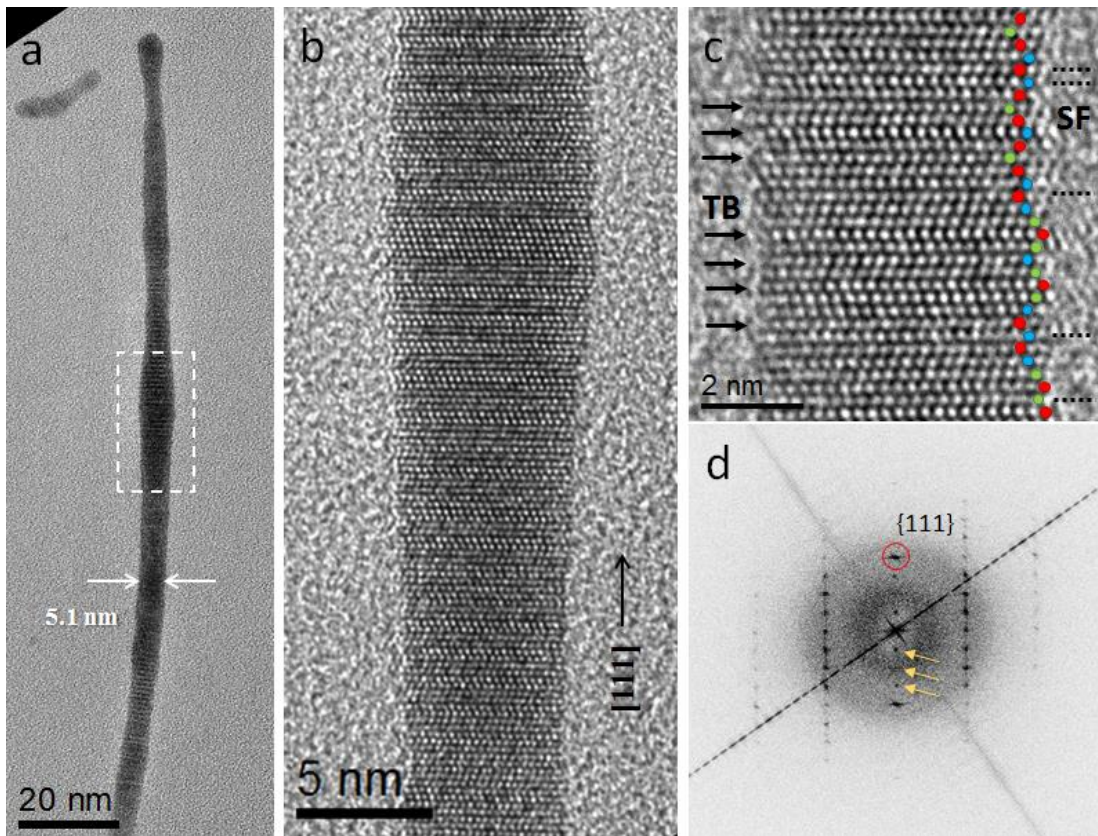


Figura 4.10 Micrografías de TEM a alta amplificación de un nanoalambre. (a) Extremo de un solo nanoalambre. (b) Acercamiento de la zona delimitada en (a). El crecimiento es a lo largo de la dirección $[111]$. (c) Micrografía a alta amplificación de una sección del alambre donde se aprecia claramente la estructura del alambre. En círculos azules, rojos y verdes se resalta el apilamiento de capas atómicas A, B y C, respectivamente. (d) FFT de la imagen (b). Se señala con un círculo con la reflexión correspondiente a los planos $\{111\}$ perpendiculares a la dirección de crecimiento, y con flechas amarillas las reflexiones provenientes del ordenamiento periódico de las maclas

En la Figura 2.11 se muestran dos secciones de un alambre donde se observa un cambio en estructura. Las FFT en las Figuras 2.11(c-e) a la derecha corresponden a las zonas señaladas en las Figuras 2.11(a,b). En (c) y (d) es notoria la diferencia entre ambos patrones. Las múltiples reflexiones y *streaks* en las FFT son características de una alta densidad de maclas. No obstante, a lo largo de la dirección de crecimiento sólo se observan aquellas reflexiones correspondientes a los planos (111); es decir, no hay un ordenamiento periódico marcado como en el alambre en la Figura 2.10.

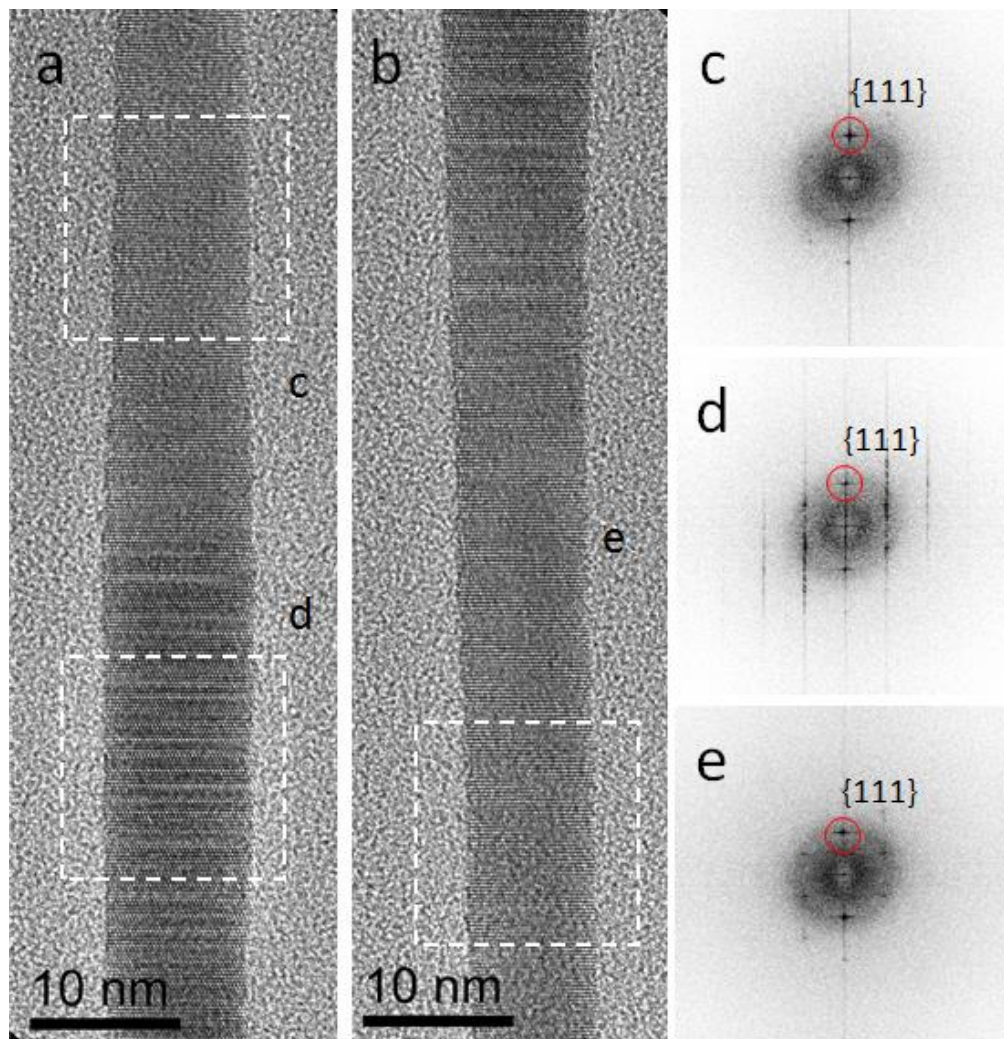


Figura 4.11 (a,b) Micrografías de TEM de dos alambres mostrando diferencias en su arreglo estructural. (c-d) FFT de las zonas marcadas en a y b. En estos nanolambres no se observa un ordenamiento periódico de sus maclas.

La composición química de los alambres producidos fue confirmada por EDS. La relación atómica promedio de los alambres de $7 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$ de diámetro fue de $\text{Au}_{41}\text{Cu}_{59}$, aunque estos valores difirieron alrededor del 8% durante el muestreo. En la Figura 2.12 se muestra el espectro y el mapeo EDS de un nanoalambre donde se etiquetan los elementos presentes en la muestra. Este análisis confirma que el alambre es una aleación de Au-Cu.

A través de la ecuación 3.1 para una estructura cúbica, y nuevamente tomando en cuenta la distancia medida de 0.222 nm entre dos planos $\{111\}$ de un nanoalambre, podemos calcular el parámetro de red de nuestro sistema, $a = 0.384 \text{ nm}$. Este parámetro de red calculado es consistente con el parámetro de red para una aleación de composición $\text{Au}(45\%)\text{-Cu}(55\%)^{62}$, la cual se aproxima en al valor estimado por el análisis EDS. Así mismo, el valor del parámetro de red calculado para los nanoalambres recae entre el parámetro de red del Au (4.078 \AA) y el del cobre (3.61 \AA), confirmando de igual manera la aleación entre ambos metales.

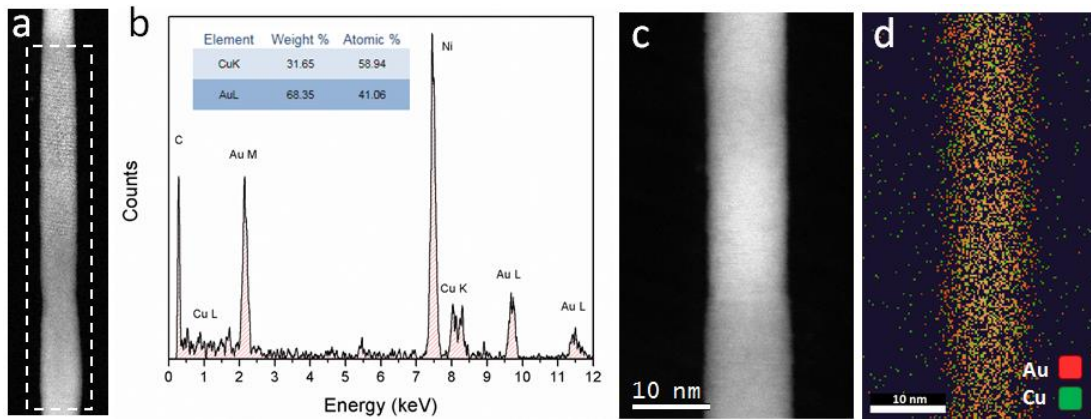


Figura 4.12(a,c) Nanoalambres de 7 nm de diámetro promedio. (b) Espectro EDS del nanoalambre mostrado en a. Los elementos presentes son etiquetados. La composición promedio de los alambres se muestra en la tabla. (d) Mapeo EDS del alambre en c donde se muestra la presencia del Au y Cu.

4.4 Discusión

Existen diversos estudios sobre la formación de nano-alambres ultra-delgados; sin embargo, la mayoría de ellos tratan sobre nanoalambres de oro puro y el método de síntesis es generalmente a través de la reducción muy lenta de complejos de metal-OLA, reducción química con NaBH_4 o citrato de sodio. Además, se ha reportado que la naturaleza de estos alambres ha sido monocristalina, o cuyas defectos tales como las maclas yacen perpendicularmente a la dirección de crecimiento. Muy pocos reportes se han hecho sobre nano-alambres ultra-delgados bimetalicos, y menor es el número sobre alambres helicoidales. Además, hasta donde sabemos, no ha habido otros trabajos reportando la síntesis de nanoalambres ultradelgados para el sistema Au-Cu. Se ha reportado el uso de iones de cobre para promover el crecimiento anisotrópico y formar nanoalambres de oro a través de un método que involucra ODA en etanol; no obstante, no se detectó presencia de cobre en la estructura de los alambres resultando en alambres de oro puro con distintos múltiples maclas y fallas de apilamiento, además de que su diámetro es considerablemente mayor al obtenido en la presente investigación.⁸⁷

En términos generales, se han propuesto dos mecanismos de la síntesis dirigida de nanopartículas debido a la presencia de diferentes adsorbatos: el crecimiento directo y la agregación orientada^{93,94}. Basados en los resultados obtenidos por microscopía electrónica, se propone que los nanoalambres de 1.8 nm fueron formados por una combinación de (1) la formación de pequeñas partículas unidad, y (2) el apilamiento orientado de estas unidades. En las primeras etapas de la reacción química se forman pequeñas partículas semillas de Au-Cu con facetas {111} expuestas en las cuales las moléculas del agente de recubrimiento gobiernan el reordenamiento atómico. Una vez que las semillas se forman, el

crecimiento prosigue debido a la coalescencia orientada de estas semillas en una dirección preferencial, como a lo largo de las caras $\{111\}$ de una semilla octaédrica correspondiente a su eje de simetría 3, por ejemplo. La unión de planos $\{111\}$ en semillas octaédricas puede estar rotada 60° dando lugar a maclas coherentes de baja energía como las que se muestran en la Figura 2.5b. Además, el apilamiento de unidades octaédricas originaría también el contraste helicoidal observado en la Figura 2.6b. En la Figura 2.13 se muestra un modelo propuesto del crecimiento de estos alambres.

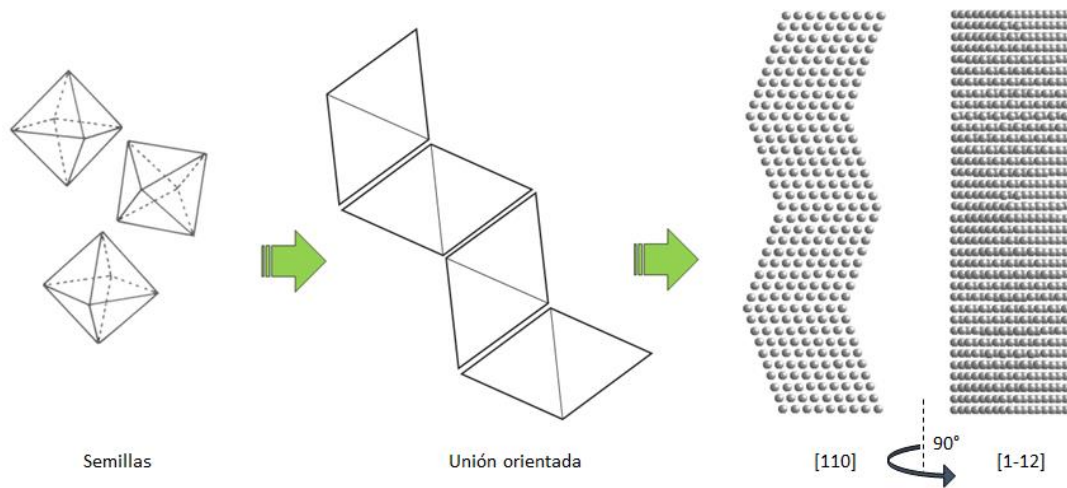


Figura 4.13 Modelo de crecimiento propuesto. En este caso, semillas octaédricas se unen en sus caras $\{111\}$ originando maclas perpendiculares a la dirección de crecimiento (eje de zona $[110]$). Rotando este modelo 90° como se muestra, se puede observar el arreglo aparentemente mono-cristalino (eje de zona $[1-12]$).

Para darle soporte al modelo de crecimiento propuesto por la unión orientada de semillas, se tomaron pequeñas alícuotas de las soluciones durante las primeras etapas de reacción y se analizaron por TEM. En la Figura 2.14, se muestran micrografías BF-STEM y HAADF-STEM del producto en esta etapa. Como se observa, el producto está formado principalmente por pequeñas nanopartículas de Au-Cu que posteriormente evolucionan en nanoalambres (Figura

2.14a-c). El análisis EDS confirmó la presencia de ambos metales en estas partículas (Figura 2.14d).

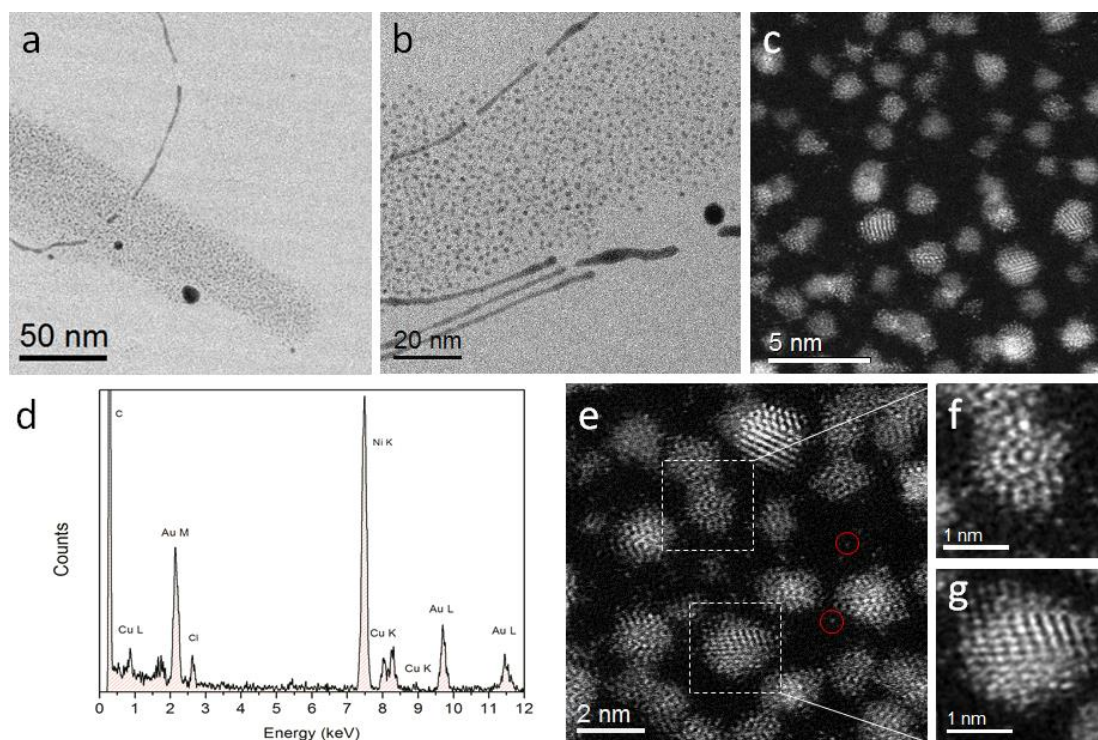


Figura 4.14 Nanopartículas obtenidas en las primeras etapas de la reacción química. (a-b) Micrografías BF-STEM a baja amplificación donde se observa que las partículas se encuentran confinadas en cierto espacio. (c) Micrografía HAADF-STEM a alta amplificación de la zona mostrada en b. (d) Espectro EDS de la zona en c, donde se confirma la presencia de Au-Cu en las nanopartículas. (e-g) Micrografías HAADF-STEM a alta amplificación donde se observa el arreglo atómico de las partículas semilla.

Generalmente, las partículas pequeñas adoptan tres formas principales de mínima energía: icosaedros, decaedros y cuboctaedros (del tipo fcc)⁹⁵. En el caso de las nanopartículas de Au-Cu, la proporción entre ambos elementos influye en su estructura final, y las morfologías más estables que se han observado corresponden al icosaedro, dodecaedro y octaedros truncados^{2,96-98}. En nuestra síntesis, a comparación de la reducción lenta utilizando OLA como agente de reducción, la

glucosa directamente redujo los iones de Au^+ y Cu^+ más rápidamente, abriendo la posibilidad de que se produzcan nanopartículas con una distribución de formas más amplia. Por lo tanto, el crecimiento de las nanopartículas con las tres morfologías principales anteriormente mencionadas, aunado con la deposición continua de nuevos átomos disponibles regida por las interacciones metal-surfactante y a la unión orientada de las pequeñas semillas, conlleva a la formación de los nanoalambres con diferentes orientaciones cristalográficas. En las Figuras 2.14e-g se muestran micrografías a alta amplificación donde las características de las partículas semilla son resaltadas.

De esta manera, el uso de glucosa y aminos (en este caso ODA) como agentes de reducción y recubrimiento, representa una excelente alternativa para promover el crecimiento de nanopartículas anisotrópicas. En el caso de los nanoalambres de 7 nm de espesor, el proceso de crecimiento podría deberse a la competición entre la interacción del surfactante (que guía a un proceso de crecimiento capa por capa en una dirección preferencial), a la diferencia en los parámetros de red de los dos metales (que sirve como fuerza motriz para el crecimiento anisotrópico⁹⁹), y las contribuciones de los defectos internos (maclas) y las energías superficiales que promueven el crecimiento de los nanoalambres altamente maclados debido a su diámetro nanométrico^{100,101}.

Se ha señalado que perturbaciones mecánicas como la impuesta por la agitación magnética durante la síntesis de nanoalambres de oro sintetizados con OLA y hexano a 80°C generan nanoalambres con varios tipos de defectos cristalinos, incluyendo dislocaciones, maclas y fronteras de grano alrededor de las zonas de doblez causados por la baja energía de fallas de apilamiento del oro y la deformación-redistribución de la capa del surfactante debida al flujo viscoso bajo la agitación¹⁰². Por lo tanto, la agitación magnética en nuestra síntesis puede tener una contribución en la formación de los nanoalambres, sin embargo, no es

restrictivo en nuestro caso. La forma en que se ensamblan los nanoalambres es relacionado directamente con el mecanismo de crecimiento arriba descrito y la agitación magnética tiene una contribución menor en nuestros experimentos. Se observó que un factor crítico para la producción selectiva de los alambres de 1.8 nm de diámetro es el tiempo del tratamiento de ultrasonido de los precursores. Aumentando el tiempo de ultrasonido fue posible aumentar la producción de alambres de 1.8 nm y disminuir considerablemente (>90%) la producción de alambres de 7 nm.

Se sabe que la formación de diferentes defectos en la estructura de un material con estructura FCC tales como las maclas y las fallas de apilamiento, se originan durante su crecimiento o cuando sufren una transformación de fase. Su formación y presencia puede dar origen no solo a un crecimiento anisotrópico, sino también a un mejoramiento de las propiedades de un material^{103,104}. Una alta densidad de micro-maclas en metales con baja energía de fallas de apilamiento como lo son el oro y el cobre, afecta directamente en sus propiedades ya que tales defectos impiden el movimiento de dislocaciones, mejorando su plasticidad y resistencia, inclusive sin perder su alta conductividad eléctrica¹⁰⁵. En la escala nanométrica, los alambres de metales con una estructura con alta densidad de nano-maclas presentan también un mejoramiento en sus propiedades mecánicas comparadas con su contraparte en bulto u otros sistemas con defectos incorporados. Por lo tanto, la formación de nanoalambres ultradelgados de la aleación de Au-Cu podría generar no solo propiedades mecánicas únicas, sino también presentar mejoras en sus propiedades eléctricas y electrónicas para su aplicabilidad en diferentes áreas.

4.5 Conclusiones

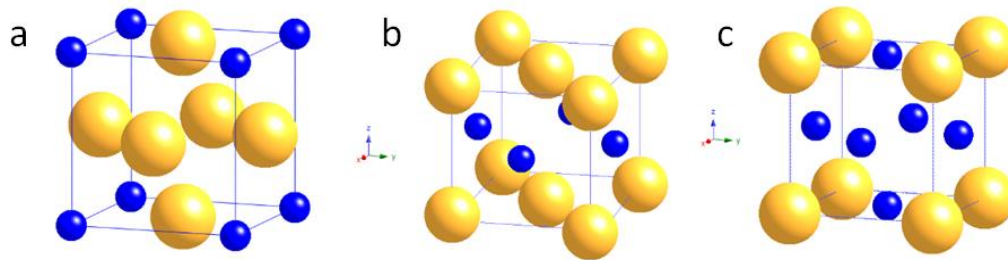
En este trabajo, se sintetizaron nanoalambres de Au-Cu con diámetros menores a 10 nm, por lo que son clasificados como ultradelgados. Variando las condiciones de síntesis se obtuvieron dos diferentes tipos de alambres: helicoidales y lineales. Los alambres helicoidales presentaron una estructura tipo Boerdijk-Coxeter-Bernal y yacen sobre el soporte de carbón en forma de espiral o se alinean paralelamente entre ellos. Por otra parte, los alambres lineales tuvieron un diámetro un poco mayor que los helicoidales y presentan también una alta densidad de maclas y fallas de apilamiento. El mecanismo de formación es explicado por la unión de las diferentes partículas pequeñas formadas en las primeras etapas de crecimiento. Así, cada tipo de nanopartícula llevó a la formación de distintos nano-alambres, y en ocasiones, un mismo alambre puede presentar dos diferentes estructuras. La manera helicoidal de crecimiento de estos alambres fue entonces explicada por la unión orientada de las pequeñas partículas, compartiendo caras $\{111\}$ principalmente. La unión desorientada de algunas partículas conlleva a un cambio drástico de la dirección de crecimiento del alambre o la incorporación de defectos como fallas de apilamiento o fronteras de grano. Diferentes estudios sobre propiedades mecánicas de nano-alambres de oro principalmente, han señalado que la incorporación de nano-maclas en su estructura conlleva a un incremento notable en su resistencia mecánica, ya que la existencia de defectos en la estructura de un material sirve como barrera en la propagación de dislocaciones, que es uno de los principales mecanismos que llevan a la falla de un material. Por lo tanto, ambos tipos de alambres representan por sí mismos estructuras de gran interés, ya que la formación de distintos defectos en la estructura de un material y la naturaleza bimetalica de los alambres producidos en este estudio, podría llevar a un mejoramiento en sus propiedades tanto mecánicas como electrónicas. Este trabajo

abre la posibilidad de diseñar nanomateriales con nuevas propiedades físicas, químicas o biológicas que difícilmente podrían alcanzarse sin una estructura helicoidal.

Capítulo 5. Nanocubos de Au-Cu: Síntesis química y caracterización estructural.

Los nanomateriales han sido estudiados ampliamente en los últimos años debido a su tamaño, forma y composición, dando lugar a potenciales aplicaciones en diferentes campos tales como la catálisis, medicina y también para el almacenamiento de información.^{25,106,107} Entre las distintas formas en que pueden obtenerse materiales a nanoescala^{108–111}, la forma cúbica juega un papel especial debido a que constituyen la fácil construcción en bloque de estructuras auto-ensambladas^{112–114}. Por otra parte, las aleaciones conllevan a un mejoramiento en las propiedades de un material, respecto a aquellas de sus elementos constituyentes debido a los efectos sinérgicos.^{115–119} Entre las aleaciones bimetálicas, el sistema oro-cobre (Au-Cu) en partículas es un sistema atractivo por sus posibles aplicaciones, ya que es completamente miscible en todo el rango de composiciones.¹¹⁰ Las nanopartículas de Au-Cu han demostrado ser catalizadores importantes en la oxidación de monóxido de carbono, benzil alcohol y propileno¹²⁰; además presentan una fuerte respuesta óptica debido al plasmón de resonancia superficial (SPR)^{97,121}, la cual puede ser variada con la concentración de los metales en las nanopartículas. Por otra parte, este sistema ha sido ampliamente estudiado, ya que a relativamente bajas temperaturas presenta también fases ordenadas Au₃Cu (L1₂), AuCu (L1₀) y AuCu₃ (L1₂) dependiendo de la composición de la aleación. En

la fase $L1_2$ los átomos de Au y Cu se distribuyen en cada sitio $(0,0,0)$ y $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$ respectivamente de una red FCC, intercambiando posiciones al variar de Au_3Cu a $AuCu_3$. En el caso de la estructura $L1_0$ capas atómicas de solo Au o Cu son apiladas alternadamente a lo largo del eje c , el cual sufre una contracción del 6-7% debido a la diferencia entre los radios atómicos de ambos metales. Para el resto de composiciones y temperatura, la aleación consta de una solución sólida en la que los átomos ocupan posiciones al azar en la celda. Las celdas unitarias son ilustradas en la Figura 5.1 para las composiciones Au_3Cu , Au-Cu y $AuCu_3$.



En nivel macroscópico, estas transiciones de fase han sido ampliamente estudiadas y su diagrama de fases bien determinado^{62,54,58,60,122-124}. Sin embargo, a nivel nanométrico su diagrama de fases aún es desconocido debido a efectos de tamaño intrínsecos de las nanopartículas y porque sus propiedades difieren en gran medida de su contraparte macroscópica. Por lo tanto, el propósito de este trabajo es ofrecer observaciones experimentales de la transición orden-desorden de nanocubos de Au-Cu menores a 20 nm en longitud, los cuales fueron sintetizados a través de un nuevo método de termólisis y caracterizados mediante Microscopía Electrónica de Transmisión. Los resultados experimentales fueron comparados con un modelo teórico del diagrama de fase para nanocubos de Au-Cu.

5.1 Método experimental.

Los nanocubos de oro y cobre fueron sintetizados químicamente a través de un protocolo sin solvente, basado en la termólisis de sales de oro y cobre, transfiriendo los iones metálicos de la fase acuosa a la fase orgánica del 1-dodecanetiol (DDT), el cual funge como agente protector y al mismo tiempo como estabilizante.¹²⁵ El protocolo se describe a continuación: 10 μ l de ácido tetracloroaurico (HAuCl_4) a 0,07 M y 10 μ l de cloruro de cobre (CuCl_2) a 0,028 M fueron mezclados en solución acuosa y calentados en un vial de vidrio de 20 ml a 150 ° C, dejando evaporar el agua manteniendo los restos sólidos. Una vez que se evapora la fase acuosa y quedan los restos sólidos, inmediatamente fueron añadidos 0.2 ml de DDT. Esta mezcla fue calentada a 200 ° C durante 2 h. El vial se retiró de la fuente de calor y se enfrió naturalmente a temperatura ambiente. Las nanopartículas producidas fueron dispersadas en cloroformo. El color final de la solución es azul-morado, el cual nos indica que nanocubos de Au-Cu fueron obtenidos.

Los nanocubos fueron purificados mezclando 1 ml de nanocubos con 14 ml de etanol para la fácil floculación y precipitación, centrifugando a 3000 rpm por 10 minutos, descartando el sobrenadante y dispersando nuevamente en cloroformo. Este proceso fue repetido varias veces con la finalidad de remover los productos de reacción indeseables. Por último, los nanocubos de Au-Cu pueden ser re-dispersados en cloroformo para su posterior caracterización.

Se realizaron experimentos ex situ de calentamiento. Los nanocubos fueron calentados a 200°C y 300°C en una cámara de alto vacío ($\sim 10^{-5}$ torr) con control de temperatura para inducir su transición de fase. Los cubos fueron analizados posteriormente por microscopía electrónica de transmisión.

5.2 Caracterización.

La caracterización estructural de los nanocubos de Au-Cu fue realizada empleando diferentes técnicas de microscopia. Imágenes de alta resolución fueron adquiridas en un microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo marca Jeol modelo 2010F, operando a 200 keV. Las imágenes HAADF-STEM de resolución atómica así como el análisis EDS se realizaron en un microscopio electrónico de transmisión con corrección de aberraciones marca Jeol modelo ARM200F, operado a 200 y 80 keV y equipado con un detector EDAX Apollo XLT. La caracterización óptica se realizó en un espectrofotómetro marca Thermo modelo Evolution 200 con un rango de barrido de 170 nm a 1100 nm.

5.3 Resultados y Discusión.

En la figura 5.1 se muestra una imagen a baja amplificación de los nanocubos producidos. Un histograma de tamaño de los nanocubos se muestra en el recuadro interior. El diámetro promedio medido fue de $13.2 \text{ nm} \pm 2.8 \text{ nm}$. En la figura 5.1b se puede observar la solución coloidal obtenida y el espectro de absorción UV-Vis, el cual muestra un pico máximo a 664 nm. El máximo muestra un corrimiento hacia mayores longitudes de onda con respecto a aquellos para nanopartículas de oro ($\sim 520 \text{ nm}$) y cobre ($\sim 580 \text{ nm}$) debido a la su forma, tamaño, composición química, y auto-ensamble de los cubos, parámetro que afectan fuertemente su respuesta óptica.^{126–129}

La optimización del método experimental permitió obtener nanocubos en un alto porcentaje ($>80\%$). Esto debido a la reducción de los iones de Au-Cu mediante

termólisis en presencia de 1-dodecanotiol (DDT) y sin la presencia de bromuro de tetraoctilamonio (TOABr) y PVP que son de los materiales comúnmente utilizados para la producción de nanocubos. Cambiando las concentraciones entre Au:Cu y del ligante (DDT) fue posible cambiar el tamaño y composición estructural de los nanocubos de Au-Cu. El rol del DDT para la producción de diferentes tipos de nanopartículas ha sido reportado con anterioridad por Xu, Dan et al.¹³⁰ sugiriendo que el DDT es un prerrequisito para la formación de nanocubos, actuando como agente co-reductor con el TOABr. Siendo este el antecedente para nuestra síntesis de nanocubos de oro cobre. En nuestro caso el DDT actúa como agente protector y al mismo tiempo como estabilizante.

La Figura 5.2 muestra imágenes de HRTEM de dos nanocubos de Au-Cu de diferente tamaño vistos en el mismo eje de zona. Del análisis morfológico de estos nanocubos se observa que se formaron nanocubos truncados cuando el tamaño de la partícula es menor. A mayor tamaño, el truncamiento es menor. El truncamiento existe en esquinas y bordes en las caras $\{110\}$ y $\{111\}$. La Figura 5.2 b) y e) muestra la transformada rápida de Fourier (FFT) referente a la Figura 5.2 a) y d) respectivamente. Las distancias interplanares medidas fueron de 0.194 nm (Figura 5.2a) y 0.137 nm (Figura 5.2d) asociadas a los planos $\{200\}$ y $\{220\}$ de una celda FCC, respectivamente.

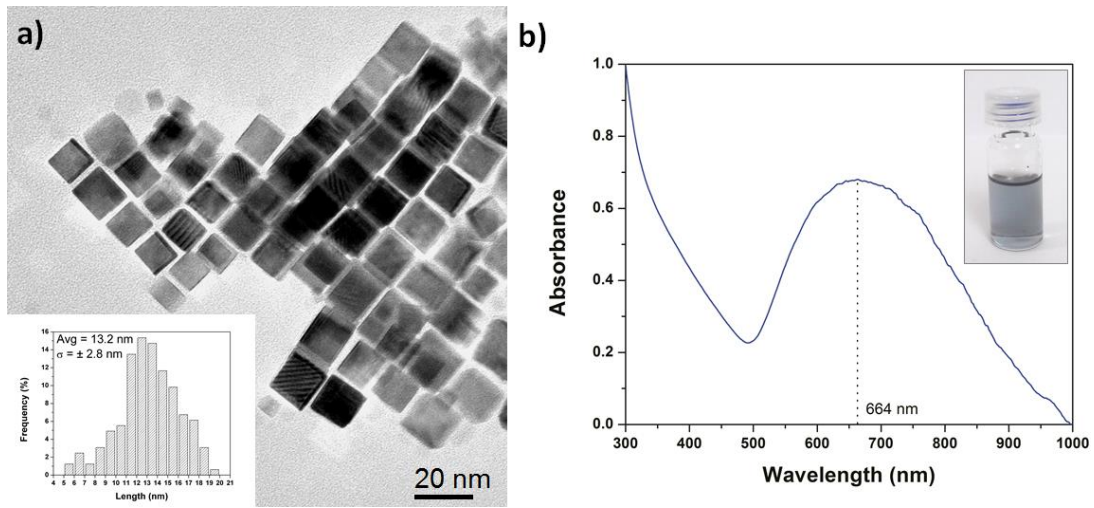


Figura 5.1 a) Imagen TEM de baja amplificación de los nanocubos Au-Cu sintetizados. El recuadro insertado muestra un histograma de tamaño, con diámetro promedio de 13,2 nm \pm 2,8 nm. b) Espectro de Absorción de nanocubos Au-Cu.

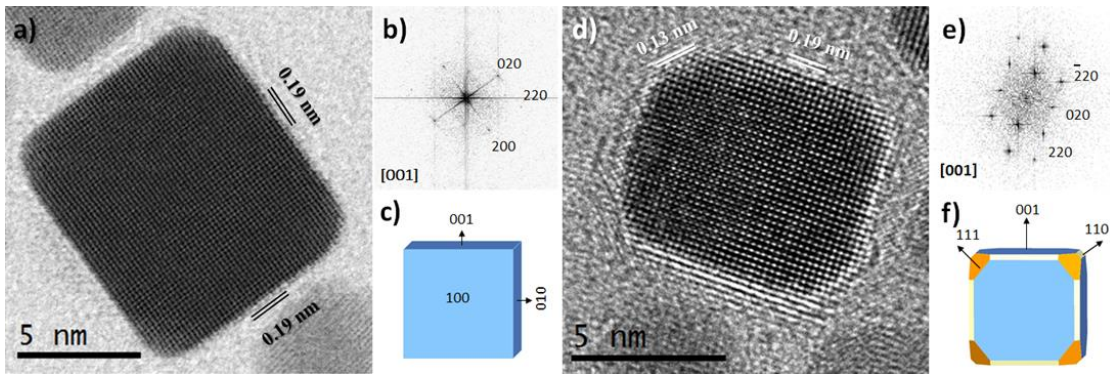


Figura 5.2 a) HRTEM de una sola gran nanocubo mostrando una geometría perfecta. b) patrón FFT indexado del nanocubo que se muestra en a). c) Modelo geométrico del nanocubo. d) HRTEM de un nanocubo pequeña el cual muestra un truncamiento en las esquinas y bordes en las caras $\{110\}$ y $\{111\}$. e) patrón FFT indexado del nanocubo en d). f) modelo geométrico del nanocubo truncadas. El truncamiento aumenta a medida que las dimensiones del cubo se hacen más pequeños.

Es bien sabido que la aleación de oro-cobre adopta una estructura desordenada FCC en casi todo el rango de composición, donde la energía superficial de las facetas siguen la relación siguiente: $\gamma(111) < \gamma(100) < \gamma(110)$ ¹³¹. En consecuencia, las facetas $\{100\}$ presentes en una forma cúbica perfecta no se ven favorecidos en comparación con las faceta $\{111\}$. La estabilización de las facetas $\{100\}$ se puede lograr mediante la adición de diferentes surfactantes en la

reacción o por reconstrucción de la superficie que disminuye la energía superficial de las facetas. Han sido reportados diversos métodos para la producción de nanocubos, dentro de los métodos más destacados son los métodos donde interviene el DDT. El DDT, ha sido ampliamente reportado.^{130,132} Se sabe que durante el proceso de síntesis el DDT forma complejos con iones metálicos durante las primeras etapas de la reacción. En nuestra síntesis, DDT juega un papel crítico en la formación de nanocubos, ya que también actúa como estabilizador y reductor. Un recubrimiento insuficiente del surfactante sobre las nanocubos podría provocar el truncamiento o la reconstrucción de la superficie de las facetas {100}.

En la Figura 5.3 podemos observar una imagen HAADF-STEM en la cual se observa una variación en el contraste dentro de la estructura de los nanocubos. Para realzar esta variación, se realizó un mapeo de intensidades como se muestra en la Figura 6.3b. La escala de colores en un rango que va de violeta al rojo, para representar las zonas más oscuras y más brillantes, respectivamente. El contraste e intensidad en imágenes HAADF son directamente relacionados con la masa atómica de los elementos presentes en la muestra y su espesor. La forma cúbica de las partículas resulta por lo tanto en dos hechos interesantes. En primer lugar, su geometría con caras paralelas planas permite así relacionar la diferencia en el contraste e intensidad de la imagen con su composición química asumiendo que no hay diferencia en espesor. La distribución aleatoria de los colores rojo y amarillo sugiere también una distribución aleatoria del Au y Cu dentro de la estructura. En segundo lugar; en cuanto a los bordes y las esquinas de los nanocubos, se puede observar que en estas posiciones, la intensidad se ve reducida en comparación con el centro. Esto puede ser relacionado con la diferencia de espesor en estas áreas debido al ligero truncamiento en los nanocubos, como se puede observar en la Figura 5.2.

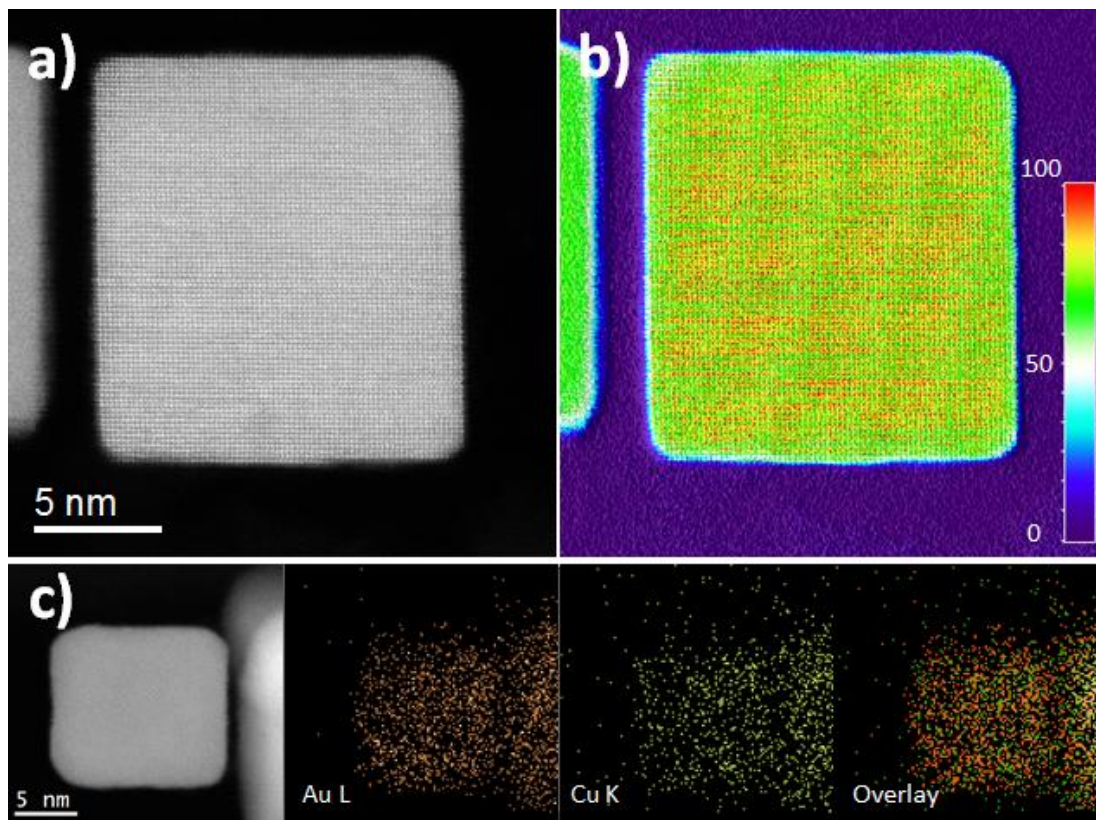


Figura 5.3 Se muestran imágenes HAADF-STEM de un solo nanocubo. b) Mapas de intensidad del nanocubo que es mostrado en a). c) mapeo EDS de un nanocubo de Au-Cu que confirma la naturaleza aleada de la

En sistemas bimetálicos cuyos constituyentes tienen la misma estructura cristalina y radios atómicos comparables (en el caso del Au y Cu la diferencia es $\sim 11\%$), es posible estimar la composición atómica utilizando las distancias interplanares a través de la expresión de Vegard:^{89,133}

$$d_{al} = C_{Au}d_{Au} + C_{Cu}d_{Cu} \quad \text{Ecuación 5.1.}$$

Donde d_{al} es la distancia interplanar de la aleación, C la concentración y d las distancias interplanares de cada constituyente. De esta manera, y asumiendo que $C_{Au} + C_{Cu} = 1$, para las distancias interplanares medidas experimentalmente de las

imágenes de alta resolución la composición promedio de los cubos producidos es alrededor de $\text{Au}_{57}\text{Cu}_{43}$.

Para confirmar la aleación en los nanocubos, fueron realizados mapeos EDS. La Figura 5.3C muestra un mapeo EDS de un nanocubo de AuCu, se puede observar la presencia de oro y cobre en toda la partícula lo cual nos indica que es una aleación de oro-cobre. La composición atómica de los nanocubos analizados determinada por EDS fue $\text{Au}_{59}\text{Cu}_{41}$ (acorde a las mediaciones estadísticas de nanopartículas individuales). La Figura 5.4 muestra un espectro EDS de un solo nanocubo de Au-Cu. Así, las composiciones calculadas y medidas por análisis químicos tienen buena correspondencia una con otra, y ambas son considerablemente cercanas a la composición del punto congruente de la aleación (Au 55%, Cu 45%).

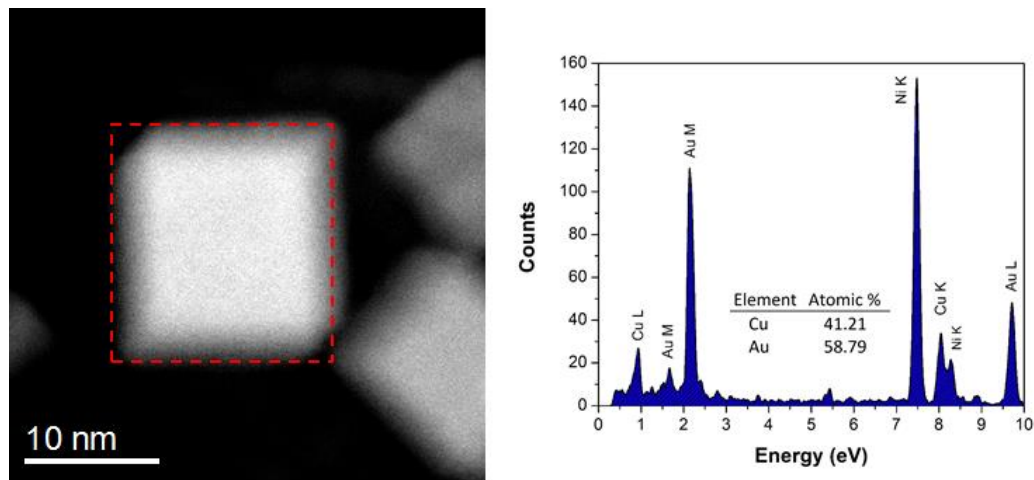


Figura 5.4 Se muestra el espectro EDS de un solo nanocubo. La composición atómica promedio de los nanocubos analizados fue de alrededor de $\text{Au}_{60}\text{Cu}_{40}$.

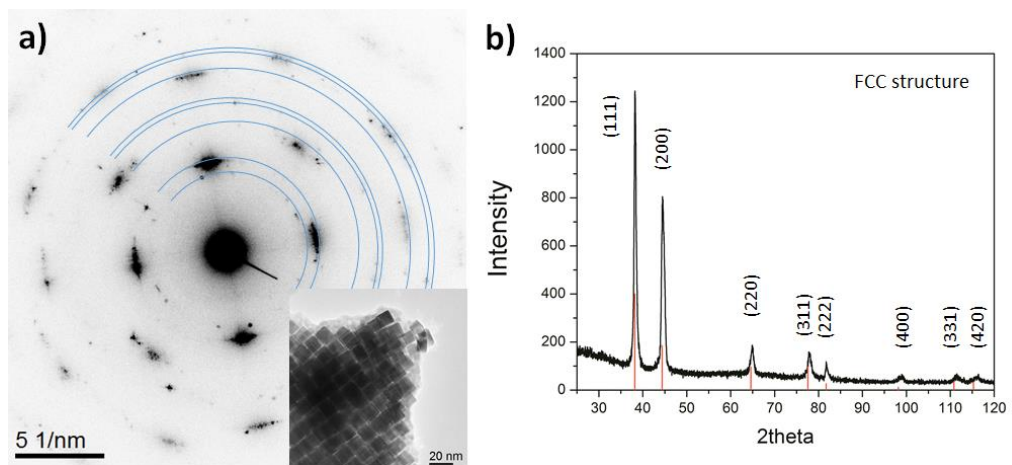


Figura 5.5 a) Muestra el patrón de difracción de electrones de la zona en el recuadro. b) difractograma XRD de los nanocubos Au-Cu sintetizados.

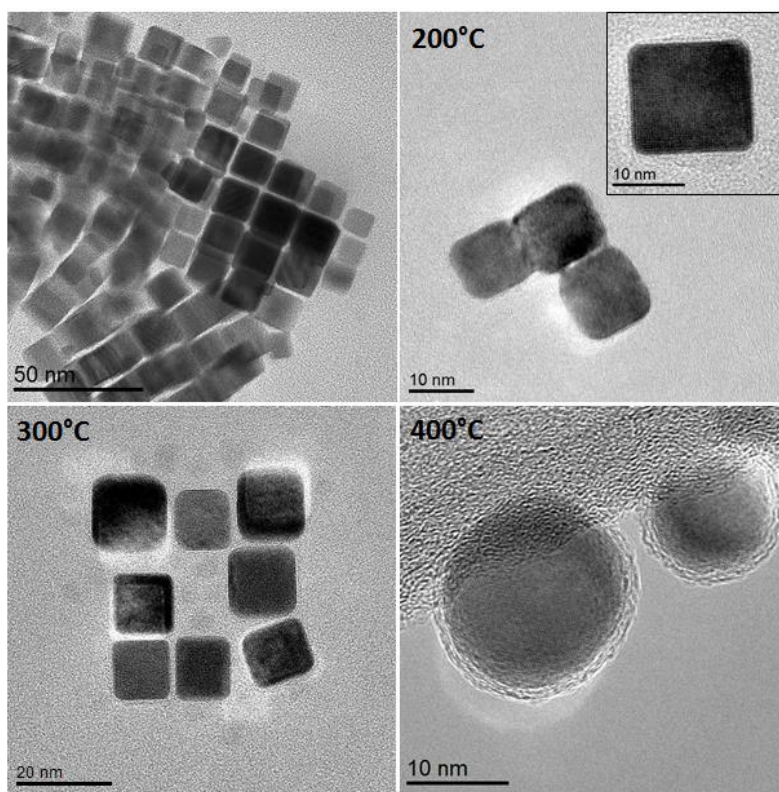


Figura 5.6 Nanocubos después de calentamiento en vacío a 200° C y 300 ° C. La forma permaneció estable por encima de 300 ° C lo que indica una buena estabilidad.

Experimentos ex situ fueron realizados para inducir la transición desorden-orden en los cubos. En la Figura 5.6 se muestran micrografías de TEM de los nanocubos calentados en vacío a 200°C, 300°C y 400°C. Como se observa, las partículas no presentaron una fuerte modificación de la forma hasta los 300°C, indicando así una buena estabilidad de las facetas {100} debido al agente protector. A 400°C, los cubos se transformaron en partículas casi esféricas.

Los nanocubos calentados a las diferentes temperaturas fueron estudiados posteriormente mediante difracción de electrones. En la Figura 5.7 se muestran dos nanocubos calentados a 200°C y 300°C con sus respectivos patrones de difracción de electrones. A 200°C reflexiones de superred están presentes en los nanocubos, indicativo del ordenamiento de la estructura (resaltadas con círculos rojos). Sin embargo, a 300°C solo una porción menor de los nanocubos analizados presentaron reflexiones de superred, mostrando la mayor parte solo las reflexiones características de una estructura FCC.

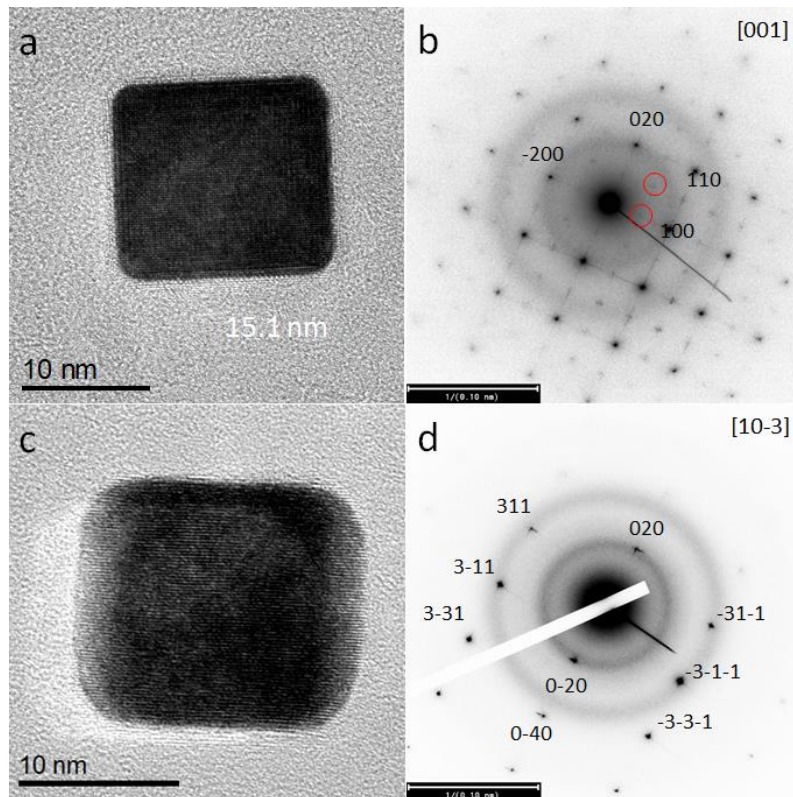


Figura 5.7 Nanocubos calentados a 200°C (a), y 300°C (c), donde la transición orden-desorden puede ser apreciada a través de la aparición de reflexiones de super-red en sus respectivos patrones de difracción (b,d).

En la Figura 5.7 se presenta una micrografía HAADF-STEM de un solo nanocubo calentado a 200°C. La zona indicada en la Figura 5.7a es ampliada en la Figura 5.7b. En esta imagen se puede apreciar el arreglo ordenado de átomos resaltado por las variaciones de contraste en cada columna atómica. Dicho contraste revela un arreglo de tipo AuCuAu... ordenando a lo largo de una línea atómica. Los perfiles de intensidad mostrados en la Figura 5.7c muestran la sucesión de las distintas capas de oro y cobre a lo largo de la partícula. La medida de las distancias de enlace entre Au-Au, Cu-Cu y Au-Cu son 0,37 nm, 0,37 y 0,19 nm a lo largo de la dirección [010]. En el recuadro de la Figura 5.7b se muestra un modelo atómico de la estructura de Au-Cu.

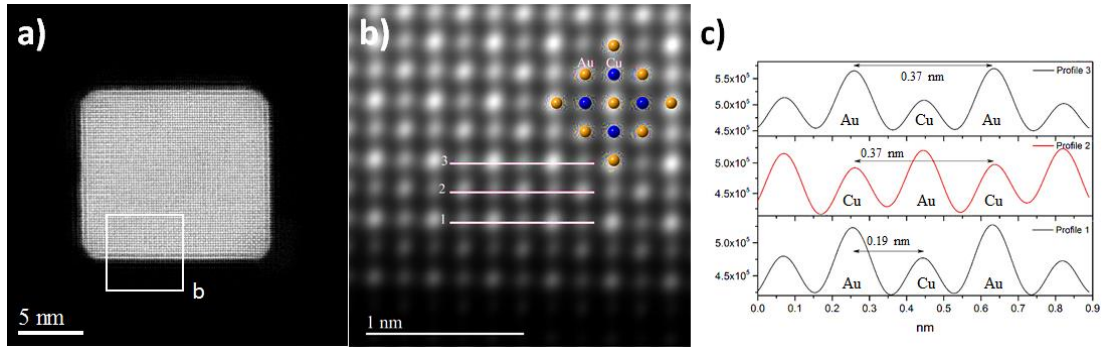


Figura 5.8 Imagen de HAAD-STEM de un solo nanocubo. (B) zona ampliada mostrada en (a) en la que se observa el orden de Au-Cu. En (c) se muestran los perfiles de intensidad señalados en (b).

Lo anterior demuestra que los cubos sufrieron la transición esperada de una estructura desordenada a una estructura ordenada, y a una desordenada posteriormente al incrementar la temperatura. En una aleación AuCu en bulto, para la misma composición ($\text{Au}_{55}\text{Cu}_{45}$) la transición es esperada hasta alrededor de los 370°C . El hecho de que la transición fue observada a los 200°C demuestra la fuerte dependencia del tamaño de las propiedades de estos nanocubos, así como también de su morfología.

En colaboración con el Dr. Grégory Guisbiers se utilizó un modelo nanotermodinámico para calcular el diagrama de fase adaptado para la transición orden-desorden de estos nanocubos para el tamaño y a la concentración obtenida experimentalmente.⁹⁶ Cuando las dimensiones de un material son reducidas, la energía libre inducida por la superficie tiene un mayor papel y debe ser considerada para modelar el sistema. En términos generales, la energía libre de Gibbs para una nanoestructura puede ser expresada como una suma de la energía libre de Gibbs del bulto (G_∞), junto con la energía libre a la nano-escala (G_Σ), la cual toma en consideración el efecto de la superficie:

$$G = G_\infty + G_\Sigma \quad \text{Ecuación 6.2.}$$

$$G_{\Sigma} = \gamma \left(\frac{A}{V} \right) \quad \text{Ecuación 6.3}$$

Donde γ es el valor de la energía superficial, A el área superficial y V el volumen de la nanopartícula.¹³⁴ De esta manera, la transición orden-desorden puede ser estimada para un nanocubo de Au-Cu de 15 nm de longitud de composición cercana a Au₅₉Cu₄₁ como el mostrado en la Figura 5.4 a través de la expresión:¹³⁵

$$G_o - G_d = G_{o,\infty} - G_{d,\infty} + \left(\frac{A}{V} \right) (\gamma_{ov} - \gamma_{dv}) \quad \text{Ecuación 6.4.}$$

Donde los subíndices o y d corresponden a las fases ordenada y desordenada, respectivamente. La gráfica obtenida es mostrada en la Figura 5.9. Los puntos experimentales son también mostrados a 200 y 300°C. Como se aprecia, los puntos experimentales concuerdan aceptablemente con las zonas calculadas para la transición de la estructura ordenada (punto b) y desordenada (punto c).

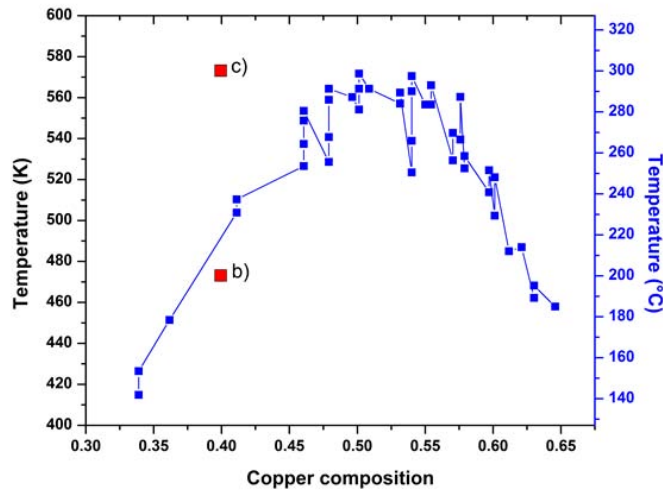


Figura 5.9 a) de transición de fase orden-desorden calculado para un cubo con una longitud lateral igual a 15 nm. El punto b) corresponde al experimento a 200°C y el punto c) al experimento a 300°C.

De igual manera, aplicando este modelo a las tres composiciones representativas del diagrama de fases del Au-Cu, es decir, Au_3Cu , Au-Cu y $AuCu_3$ fue posible estimar los puntos en los cuales ocurre la transición para la morfología estudiada. En la Figura 5.9 se muestran en comparativa los puntos calculados para un nanocubo de 10 nm de lado, y los diagramas para la aleación en bulto. Así, el efecto de los parámetros del tamaño y la morfología sobre las propiedades de la aleación son claramente observados. El desplazamiento del punto de fusión de las nanoestructuras cuando su tamaño disminuye ha sido estudiado durante los últimos años; sin embargo, la transición orden-desorden en sistemas a escala nanométrica ha sido poco explorada.

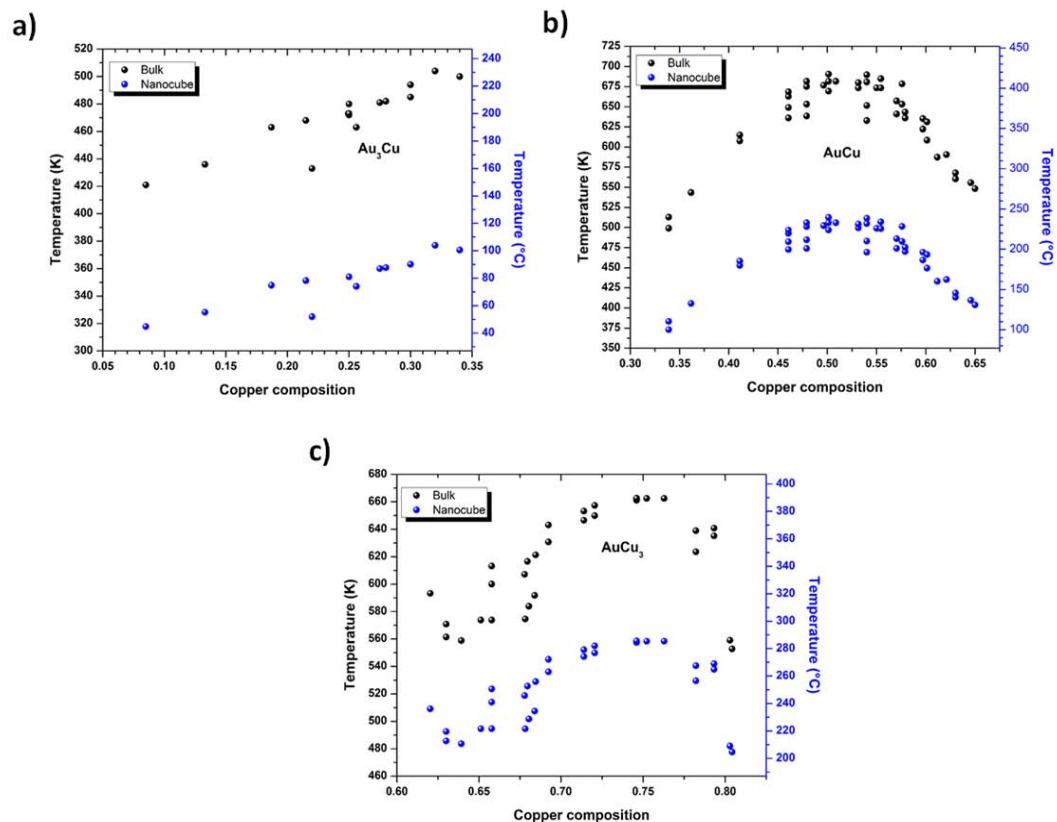


Figura 5.10 Diagramas de fase teóricos enfocados en las transiciones de fase orden-desorden en bulto (círculo negro) y en la nanoescala (círculos azules) para un cubo de longitud de lado 10 nm. a) Au_3Cu , b) AuCu, c) $AuCu_3$.

5.4 Conclusiones.

Nanocubos de Au-Cu fueron sintetizados a través de un nuevo método sin solvente. Este método permitió una alta producción de nanocubos con diámetro promedio de $13.2 \text{ nm} \pm 2.8 \text{ nm}$. A través de experimentos de calentamiento ex situ se indujo la transición orden-desorden de la estructura de los cubos. Antes y después de los experimentos de calentamiento se estudió la estructura cristalina de los cubos, observando la transición por difracción de electrones. Se encontró que la transición para los nanocubos producidos se da a una temperatura mucho menor ($\sim 150^\circ\text{C}$) que la reportada para las aleaciones en bulto. Este resultado resalta los efectos de tamaño y morfología sobre las propiedades de una aleación. Los resultados obtenidos fueron soportados por cálculos teóricos de la transición orden-desorden usando un modelo de nano-termodinámica, encontrando buena correspondencia entre ambas partes. A pesar de que el desplazamiento del punto de fusión de las nanoestructuras cuando su tamaño disminuye es bien conocido, la transición orden-desorden en sistemas a escala nanométrica ha sido, sin embargo, poco explorada. De esta manera, este trabajo da a conocer la posibilidad de seguir investigando en el campo de las transiciones a escala nanométrica tanto experimental como teóricamente a través de nuevas consideraciones en los modelos.

Capítulo 6. Nanopartículas de Au-Ag: Síntesis y estudio de la segregación.

En los últimos años, nanopartículas de oro-plata (Au-Ag) han sido extensivamente estudiadas y diferentes rutas de producción han sido exploradas. Esto debido a las propiedades únicas que presentan las cuales son ampliamente mejoradas debido al efecto sinérgico entre los dos metales constitutivos. En especial sus propiedades ópticas y catalíticas pueden ser explotadas en diferentes áreas. Por ejemplo, los plasmones de resonancia superficial (SPR, por sus siglas en inglés) de estas nanopartículas abren la oportunidad de su aplicación como sensores biomoleculares, en terapias fototérmicas, etc. La respuesta óptica de estas nanopartículas bimetálicas así como su actividad catalítica es altamente sensible a su composición, forma y tamaño, por lo que variando alguno de estos parámetros es posible modificarlas según se requiera. Sin embargo, para cualquier aplicación es necesario conocer la estructura y estabilidad final de estas partículas. En bulto, el oro y la plata presentan total miscibilidad en la fase sólida en todo el rango de composiciones y consecuentemente, forman el diagrama de fase binario más simple.

En escala nanométrica, el grado de ordenamiento atómico en este tipo de aleación aún representa un campo de investigación más profundo, ya que la estructura de las nano-aleaciones depende no solo de su composición como se ha mencionado,

sino de su tamaño, morfología e interacción con su medio ambiente. La segregación o interdifusión de alguno de los metales puede ser fomentada o inhibida por distintos parámetros como defectos, surfactantes, etc. que modificaran la estructura interna de las partículas y por lo tanto sus propiedades. Es por ello, que en este trabajo se estudió la estructura y segregación de nanopartículas de Au-Ag sintetizadas químicamente.

6.1 Método experimental.

Para la síntesis nanopartículas de Au-Ag se ocuparon los siguientes reactivos: cloruro de oro (AuCl), nitrato de plata (AgNO₃), oleilamina (OLA) y ácido oleico (OA). Los reactivos fueron utilizados sin alguna purificación previa. La síntesis se llevó a cabo por una reducción simultánea de las sales de oro y plata in presencia de OA. La concentración total de metales se mantuvo constante a 28 mM (en los 5 ml de volumen total) y se varió la relación molar entre el oro y la plata para obtener nanopartículas con diferentes composiciones. Primeramente se combinaron cloruro de oro, nitrato de plata, 0.5 ml de OA y 4.5 ml de OLA a temperatura ambiente utilizando un agitador vórtex. Una vez disueltos, la solución se calentó a 130°C bajo agitación magnética por 2 horas. El color de la solución cambió a un tono oscuro. Posteriormente, la temperatura fue incrementada a 300°C (a una velocidad de 10°C/min) y mantenida así por 30 min. Eventualmente, la solución coloidal fue retirada de la fuente de calor y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Las partículas obtenidas fueron precipitadas añadiendo un exceso de etanol/acetona y centrifugadas a 9000 rpm para remover todos los residuos de la reacción. El sobrenadante fue descartado y el precipitado fue dispersado en hexano. Este proceso se repitió dos veces para purificar la muestra. El precipitado final se dispersó en hexano nuevamente para su posterior caracterización.

6.2 Caracterización.

Para la caracterización estructural de los nanoalambres de Au-Cu se emplearon diferentes técnicas de microscopía electrónica. Las imágenes de alta resolución fueron adquiridas en un microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo marca Jeol modelo 2010F, operando a 200 keV. Las imágenes HAADF-STEM de resolución atómica así como el análisis químico (EDS) se realizaron en un microscopio electrónico de transmisión con corrección de aberraciones marca Jeol modelo ARM200F, operado a 200 y 80 keV y equipado con un detector EDAX Apollo XLT. La caracterización óptica se realizó en un espectrofotómetro marca Thermo modelo Evolution 200 con un rango de barrido de 170 nm a 1100 nm.

6.3 Resultados y Discusión.

Para comprender las características estructurales de esta aleación, así como su estabilidad termodinámica, se sintetizaron nanopartículas de Au-Ag por reducción térmica simultánea de sales de oro y plata utilizando OLA como solvente y agente reductor, y con OA como surfactante adicional. La concentración entre ambos metales fue variada para obtener nanopartículas con diferente composición. Una gota de la solución coloidal fue puesta sobre una rejilla de cobre para su caracterización por microscopía electrónica.

En la Figura 6.1 se muestra una fotografía de las soluciones coloidales finales. En ésta, es posible apreciar el cambio en la coloración de las soluciones según la concentración de los metales, desde 100% Ag hasta 100% Au. El color amarillo y café de las soluciones de Ag y Au, respectivamente, es un fuerte indicativo de que

se formaron partículas pequeñas (<15 nm). La respuesta óptica de estas soluciones fue seguida. En la Figura 6.1b se muestran los espectros de absorción para las tres concentraciones nominales principales: $Au_{25}Ag_{75}$, $Au_{50}Ag_{50}$ y $Au_{75}Ag_{25}$. La absorción observada en la región del UV-visible está relacionada con el SPR de los metales que constituyen las partículas. Se sabe que la plata muestra un pico intenso y angosto, mientras que el oro exhibe un pico más amplio y menos intenso¹³⁶⁻¹³⁸. Esto es debido a las diferencias en la estructura electrónica de los dos metales. Así también, el tamaño y forma de las nanopartículas influye fuertemente en la respuesta óptica.^{139,140} Debido a la naturaleza bimetalica de las nanopartículas, se esperan los picos característicos de la plata y el oro. A mayor concentración de plata en las nanopartículas la respuesta óptica sería dominada por esta ésta, y cuando el contenido de oro aumente se espera un ensanchamiento de la banda de absorción dominada ahora por el oro. Esto se observa en la Figura 6.1b, donde a mayor contenido de oro se observa la un ensanchamiento debido a la presencia de la banda a mayores longitudes de onda. Así también, la forma de la banda de absorción puede ser afectada por la morfología de las partículas, y el grado de segregación de los metales hacia la superficie.

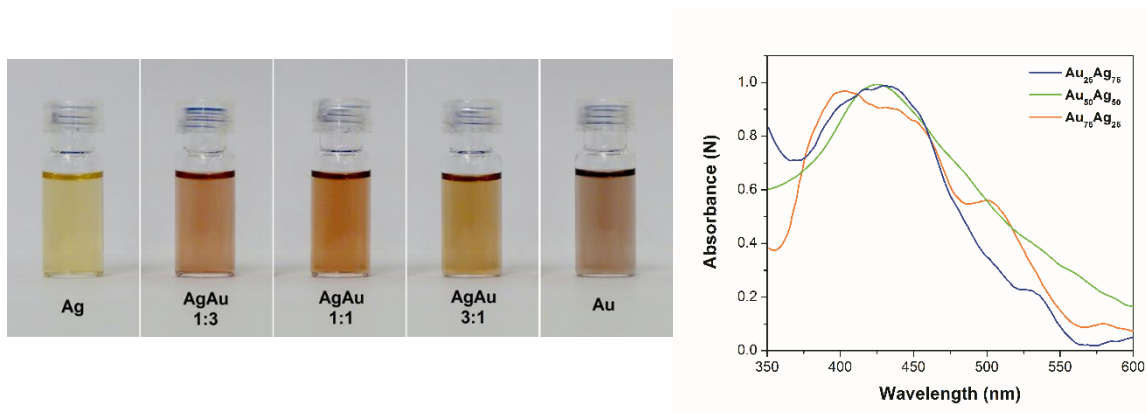


Figura 6.1 Soluciones coloidales de nanopartículas de Au-Ag y su espectro de absorción.

Para estudiar la estructura de las nanopartículas sintetizadas, se utilizaron diferentes técnicas de microscopía electrónica. En la Figura 6.2 se muestran micrografías de TEM de nanopartículas sintetizadas con tres composiciones diferentes. Una primera inspección de estas micrografías nos da una idea del tipo de partículas obtenidas. De manera general, cuando la proporción de plata es mayor, se produjeron nanopartículas múltiplemente macladas principalmente. A mayor contenido de oro las nanopartículas se formaron con estructura monocristalina. Es clara la influencia de la relación molar de los metales en la morfología final de las nanopartículas. El oro y la plata cristalizan ambos en una estructura cúbica centrada en las caras, cuyos parámetros de red y radios atómicos son sumamente similares ($a = 4.078 \text{ \AA}$, $r = 144 \text{ pm}$ para el oro; $a = 4.086 \text{ \AA}$, $r = 144 \text{ pm}$ para la plata). Debido a la gran similitud entre ambos metales, el estudio por TEM convencional resulta en una difícil tarea. Por esta razón, la técnica de HAADF-STEM fue implementada en este trabajo para estudiar la estructura y segregación en estas partículas ya que el contraste e intensidad en imágenes HAADF son directamente relacionados con la masa atómica de los elementos presentes en la muestra y su espesor, siendo posible así diferenciar entre ambos metales (número atómico del Au: 79, número atómico de la plata: 47).

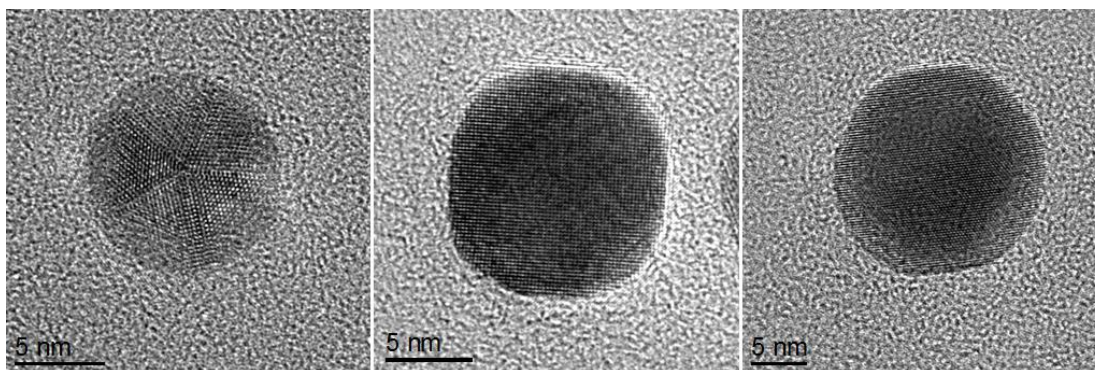


Figura 6.2 Micrografías de HRTEM de las nanopartículas con tres composiciones diferentes: $Au_{25}Ag_{75}$, $Au_{50}Ag_{50}$ y $Au_{75}Ag_{25}$.

En la Figura 6.3, se muestran imágenes HAADF-STEM de la muestra de nanopartículas con proporción molar de 1:3 ($\text{Au}_{25}\text{Ag}_{75}$). Inmediatamente se aprecia la diferencia en el contraste entre el núcleo de la partícula y su superficie, además es evidente la estructura múltiplemente maclada de las nanopartículas. La morfología final de estas nanopartículas está dominada principalmente por icosaedros y decaedros, las cuales son dos de las morfologías más estables en nanopartículas pequeñas de plata y oro, respectivamente, las cuales evolucionan a mono-cristales al aumentar su tamaño⁹⁵.

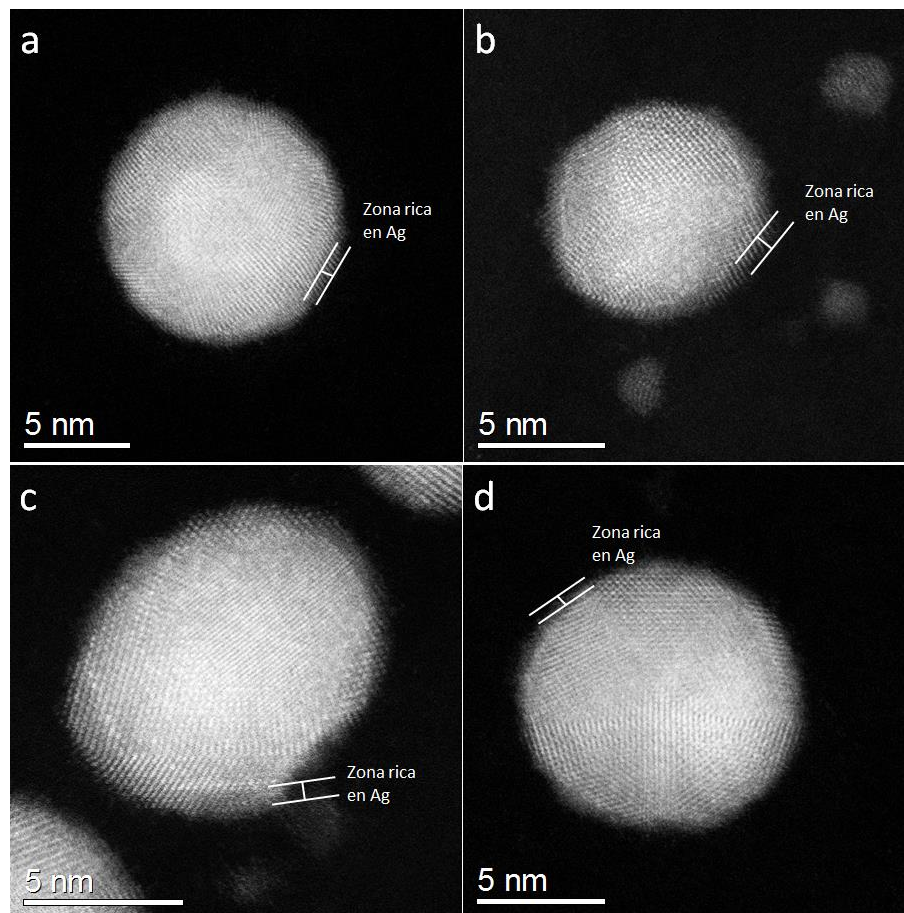


Figura 6.3 Imágenes HAADF-STEM de las nanopartículas sintetizadas con relación molar $\text{Au}_{25}\text{Ag}_{75}$. La morfología final está dominada por icosaedros y decaedros.. Es evidente el menor contraste en la superficie de las nanopartículas respecto a su centro.

En la Figura 6.4 se muestra una micrografía HAADF-STEM de dos nanopartículas fusionándose donde la diferencia en contraste de la imagen es más evidente. Se trazó un perfil de intensidad para observar su cambio a lo largo de la partícula como se muestra. El perfil de intensidad sugiere que el elemento menos pesado se encuentra preferencialmente en la superficie de la partícula. De igual manera, la Figura 6.5 muestra un decaedro cuya superficie es rica en Ag. Un zoom de la orilla del decaedro permite observar la intercalación de átomos de Au y Ag, terminando en Ag en la superficie de la partícula. Esto se resalta con el perfil de intensidades trazado desde el centro hacia la superficie (Figura 6.5b).

De igual manera, en la Figura 6.6 se muestran imágenes HAADF-STEM de las nanopartículas con relación molar de $Au_{50}Ag_{50}$. Nuevamente, el contraste en las imágenes nos permite identificar las zonas ricas en plata, las cuales se encuentran principalmente en la superficie de las partículas. En la Figura 6.7 se muestra un decaedro con su superficie rica en plata. Un acercamiento de la zona marcada permite observar nuevamente que la plata tiende a segregarse hacia la superficie. Los perfiles de intensidad de las zonas señaladas son presentados en las Figuras 6.7c y 5.7d.

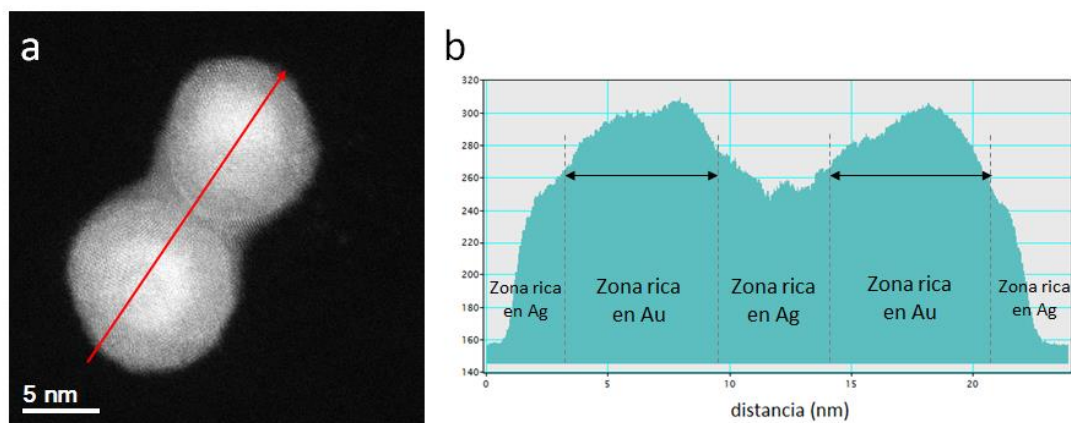


Figura 6.4 (a) Imagen HAADF-STEM de dos nanopartículas fusionándose, (b) Perfil de intensidades señalado en (a) donde pueden apreciarse las zonas ricas en Au (más intensas) y las zonas ricas en Ag (zonas menos intensas).

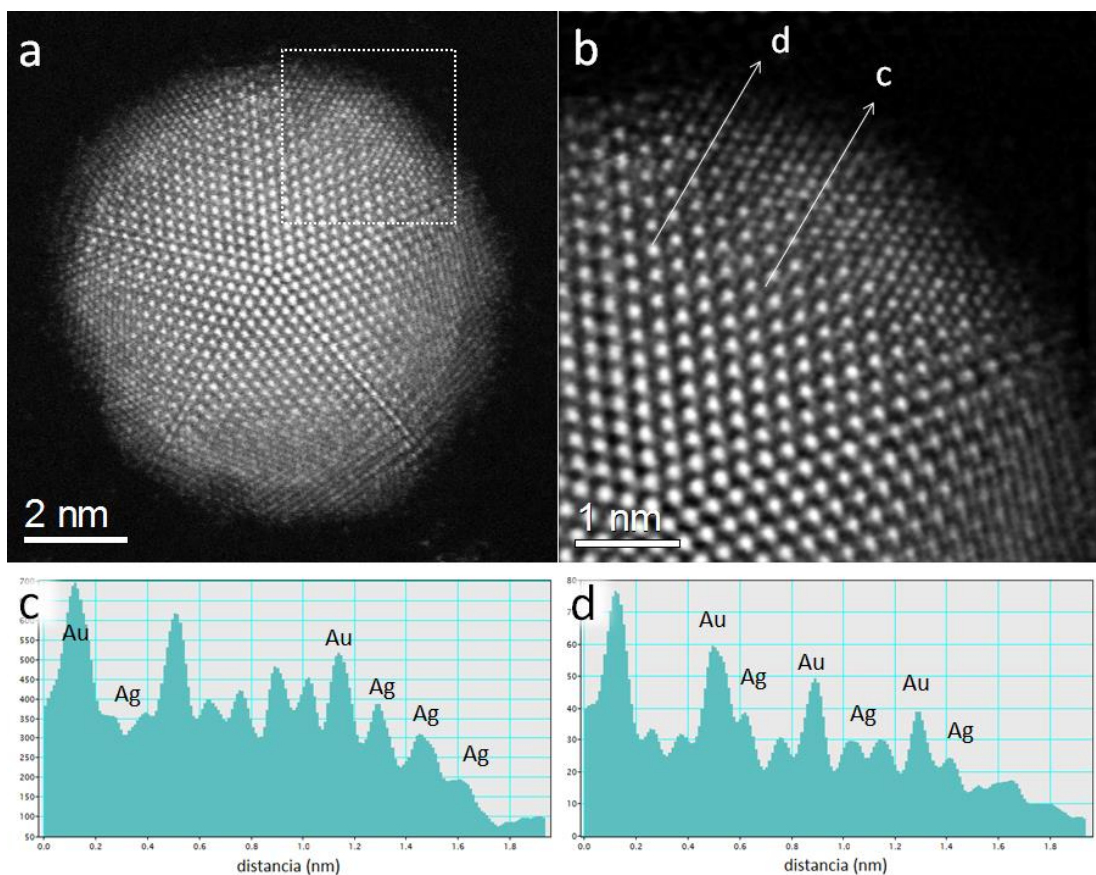


Figura 6.5 (a) Decaedro de $Au_{25}Ag_{75}$, (b) Zoom de la zona señalada en (a) donde se aprecia la intercalación entre átomos de Au y Ag. (c,d) Perfiles de intensidad mostrados en (b).

Para confirmar que el contraste observado en las imágenes es debido a la plata que se encuentra preferencialmente en la superficie de las nanopartículas se realizaron mapeos EDS y escaneos en línea a lo largo de las partículas estudiadas. Los resultados se presentan en la Figura 6.8. Como puede observarse en la Figura 6.8b el escaneo en línea revela que aunque la ambos metales se encuentran distribuidos en toda la partícula, la superficie de ésta está compuesta preferencialmente por plata. De igual manera, el mapeo EDS en la Figura 6.8c confirma la mayor presencia de oro al centro de la partícula y de plata en la superficie.

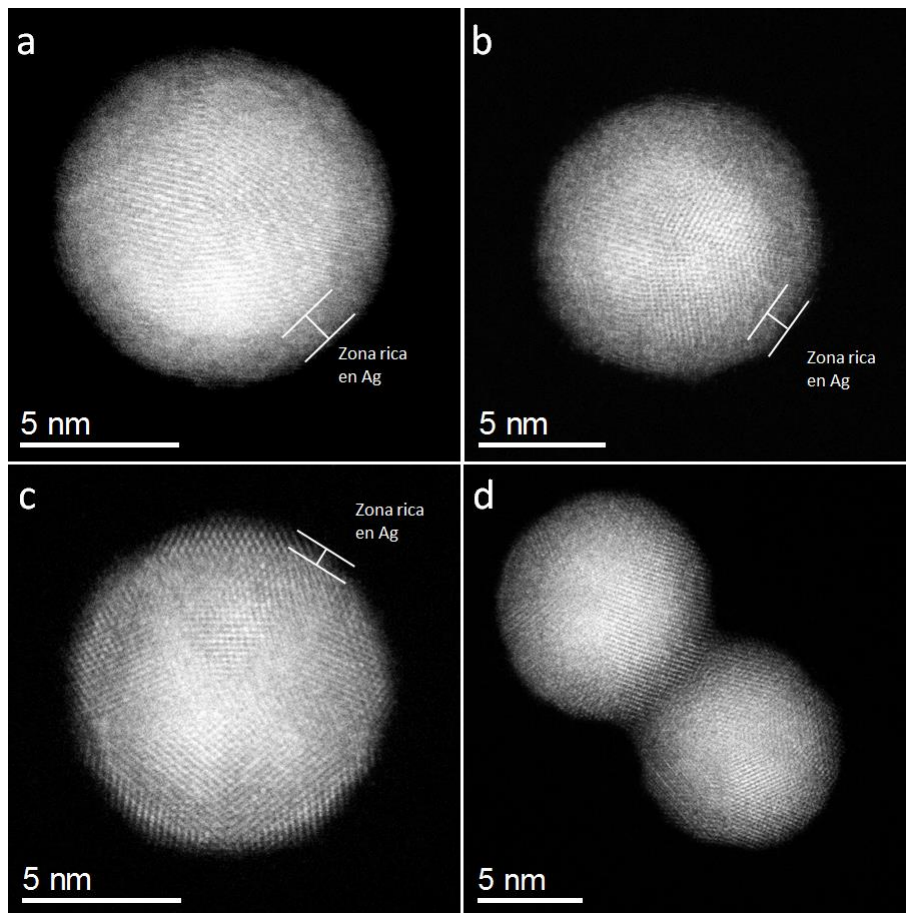


Figura 6.6 Imágenes HAADF-STEM de las nanopartículas sintetizadas con relación molar de $Au_{50}Ag_{50}$. Las zonas ricas en plata son señaladas.

Para el caso de las partículas sintetizadas con una relación molar de $Au_{75}Ag_{25}$, en las micrografías HAADF-STEM se puede observar una pequeña segregación de la plata hacia la superficie, aunque en mucha menor proporción que las muestras anteriores debido al alto contenido de oro en las partículas. Por lo tanto, la segregación de la plata es menos evidente o se ve disminuida.

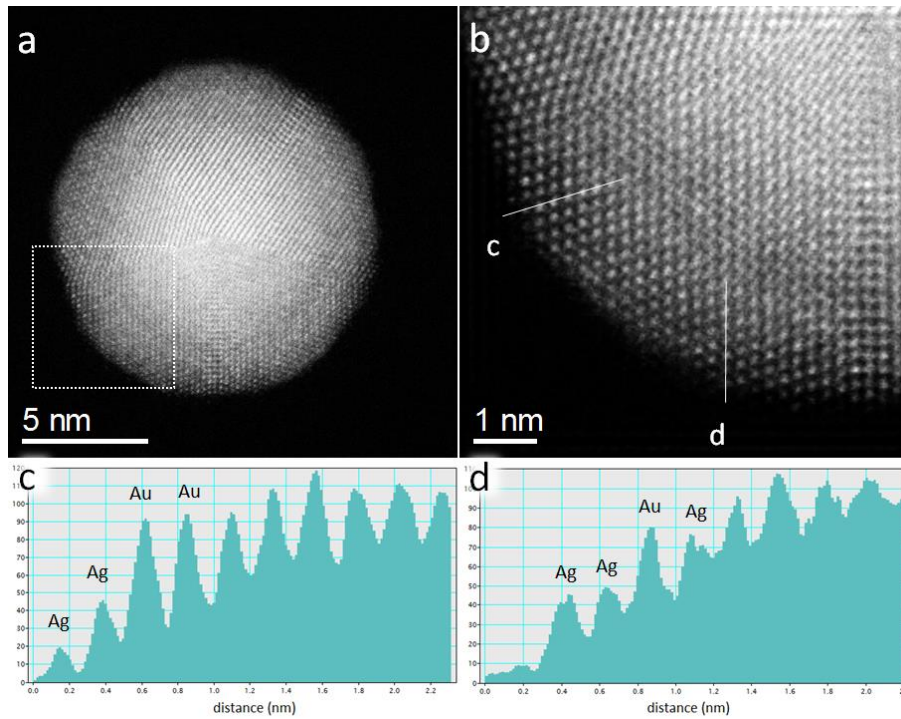


Figura 6.7 (a) Imagen HAADF-STEM de un decaedro en la cual se observa la diferencia de contraste entre la superficie y el centro de la partícula. (b) Zona ampliada mostrada en (a). (c,d) Perfiles de intensidad señalados en (b).

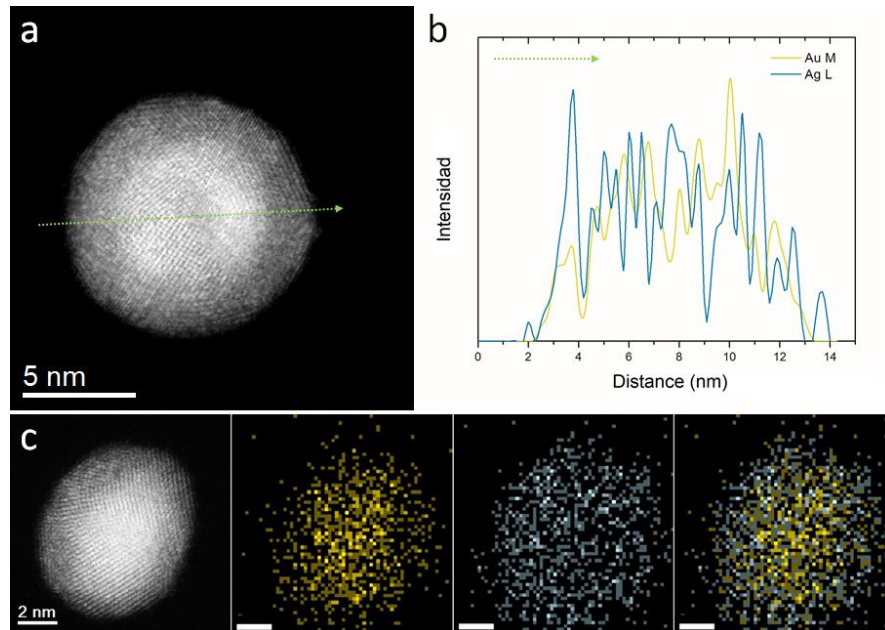


Figura 6.8 (a) Imagen HAADF-STEM de una nanopartícula de Au-Ag, (b) Escaneo EDS en línea del área mostrada en (a). (c) Mapeo EDS de otra nanopartícula. Ambos análisis confirman la presencia de Ag preferentemente en la superficie de la partícula.

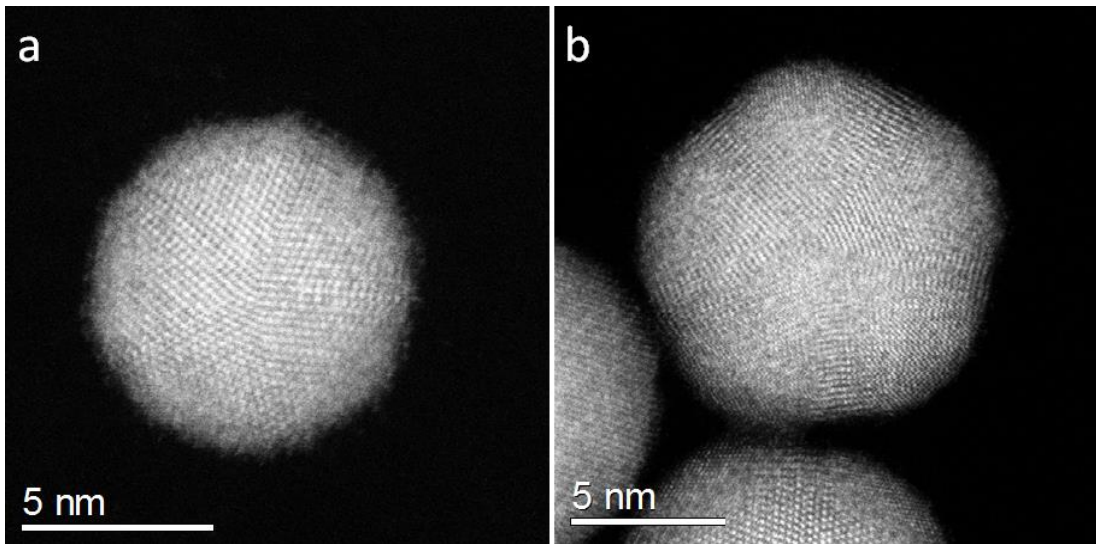


Figura 6.9 Imágenes HAADF-STEM de nanopartículas de $Au_{75}Ag_{25}$. Segregación ya no es tan evidente debido al alto contenido de oro en las partículas.

La segregación de la plata hacia la superficie conlleva una respuesta óptica diferente respecto a una total aleación. De hecho, un corrimiento de las bandas de absorción hacia mayores longitudes de onda, así como la atenuación del pico de oro, se originan cuando el contenido y el grado de segregación de la plata hacia la superficie aumentan. Esto explica el comportamiento de los espectros de absorción de las soluciones coloidales producidas (Figura 6.1b).

Teóricamente, la segregación en nanopartículas de Au-Ag para diferentes morfologías ha sido estudiada recientemente^{75,138}. En colaboración con el Dr. Grégory Guisbiers, se calculó la segregación de la aleación de Au-Ag para la morfología de las partículas producidas con base en una aproximación nanotermodinámica descrita por Guisbiers et al^{96,138}. Considerando que los puntos de fusión y evaporación son indicativos de la estabilidad térmica, el diagrama de fases para esta nano-aleación fue construido para los tipos de partículas comúnmente encontradas experimentalmente: icosaedros, tomando en cuenta o no la segregación superficial. En la Figura 6.10 se muestra el diagrama de fase calculado.

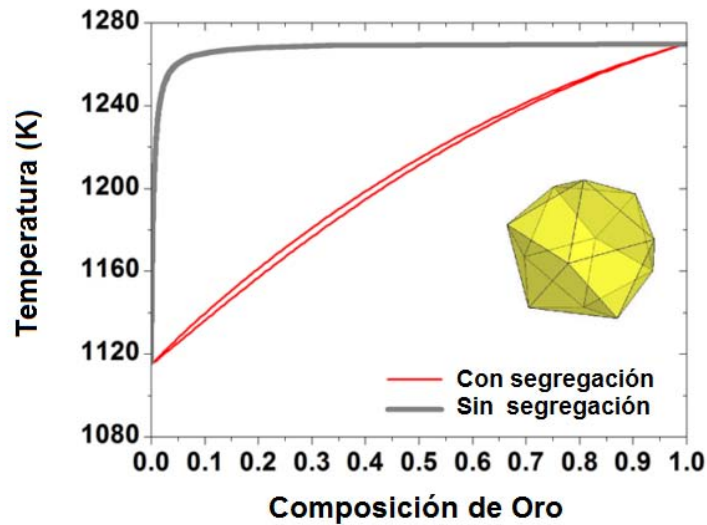


Figura 6.10 Diagramas de fase calculados para un icosaedro de Au-Ag.

Observando la Figura 6.10 es evidente desplazamiento hacia abajo de las curvas líquido-sólido debido al tamaño nanométrico de la partícula. Las curvas líquido-sólido son calculadas tomando en cuenta o no la segregación. De esta figura, es evidente que la superficie de la nanopartícula está compuesta preferencialmente por plata. Para una temperatura dada, las curvas son desplazadas hacia la zona rica en plata cuando nos movemos del centro (sin segregación) hacia la superficie (con segregación). Este resultado tiene una buena concordancia con los resultados experimentales anteriormente descritos. Cabe señalar que experimentalmente el comportamiento de una nano-aleación puede ser modificado por los múltiples factores que intervienen en la reacción (surfactantes y ligantes, velocidad de reacción, catalizadores, etc). Sin embargo, aunque experimentalmente las propiedades finales de las partículas sintetizadas dependen de consideraciones cinéticas, cuando el equilibrio es alcanzado, sus propiedades pueden ser descritas por el diagrama de fase.

6.4 Conclusiones

En este trabajo, dos sistemas de nano-aleaciones fueron producidos: nanoalambres de Au-Cu, y nanopartículas de Au-Ag. A través de diferentes técnicas de microscopía electrónica, las características estructurales de las nanopartículas sintetizadas fueron estudiadas a fondo. En el caso Au-Cu, dos tipos de alambres fueron producidos: helicoidales y lineales. Estos alambres representan un novedoso caso de estudio ya que hasta donde sabemos, no existen reportes previos sobre este tipo de sistema. La alta densidad de defectos presentes en los alambres, aunado a su naturaleza bimetálica, puede originar propiedades mecánicas y electrónicas mejoradas. En el caso Au-Ag, se encontró que existe segregación de plata hacia la superficie de este tipo de aleaciones. El marco experimental fue respaldado por cálculos teóricos. El estudio de estas aleaciones a nivel nanométrico nos da un mejor entendimiento de su comportamiento y características finales y por lo tanto, abre la posibilidad a un mejor control de sus propiedades finales para su aplicación en el mundo macroscópico.

Referencias

- (1) Kharlamova, M. V.; Sapoletova, N. a.; Eliseev, a. a.; Suzdalev, I. P.; Maksimov, Y. V.; Lukashin, a. V.; Tret'yakov, Y. D. *Dokl. Chem.* **2007**, *415* (1), 176–179.
- (2) Ferrando, R.; Jellinek, J.; Johnston, R. L. *Chem. Rev.* **2008**, *108* (3), 845–910.
- (3) Jain, P. K.; Huang, X.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. a. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41* (12), 1578–1586.
- (4) Yin, J.; Shan, S.; Yang, L.; Mott, D.; Malis, O.; Petkov, V.; Cai, F.; Shan Ng, M.; Luo, J.; Chen, B. H.; Engelhard, M.; Zhong, C. J. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (24), 4662–4674.
- (5) Gall, K.; Diao, J.; Dunn, M. L. *Nano Lett.* **2004**, *4* (12), 2431–2436.
- (6) Afanasyev, K. a; Sansoz, F.; Afanasyev Konstantin A., S. F. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2056–2062.
- (7) Wang, C.; Hu, Y.; Lieber, C. M.; Sun, S. J. *Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8902–8903.
- (8) Hong, X.; Wang, D.; Yu, R.; Yan, H.; Sun, Y.; He, L.; Niu, Z.; Peng, Q.; Li, Y. *Chem. Commun. (Camb)*. **2011**, *47*, 5160–5162.
- (9) Nanotechnologies—Terminology, I. S. O. *Geneva, Switz. Int. Organ. Stand.* **2008**.
- (10) Mansoori, G. A.; Soelaiman, T. A. F. *J. ASTM Int.* **2005**, *2* (6), 1–22.
- (11) Hodson, L.; Methner, M.; Zumwalde, R. D. *Approaches to safe nanotechnology: managing the health and safety concerns associated with engineered nanomaterials*; Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, 2009.
- (12) Williams, D.; Amman, M.; Autrup, H.; Bridges, J.; Cassee, F.; Donaldson, K.; Fattal, E.; Janssen, C.; De Jong, W.; Jung, T. *Rep. Eur. Comm. Heal. Consum. Prot. Dir. Gen. by Sci. Comm. Emerg. New. Identified Heal. Risks. Brussels* **2005**.
- (13) Horikoshi, S.; Serpone, N. *Microwaves in nanoparticle synthesis: fundamentals and applications*; John Wiley & Sons, 2013.
- (14) The Lycurgus Cup
http://www.britishmuseum.org/research/collection_online/collection_obj

ect_details.aspx?objectId=61219&partId=1&searchText=Lycurgus Cup.

- (15) Nanomaterials <https://ninithi.com/nanomaterials/>.
- (16) Gleiter, H. *Acta Mater.* **2000**, *48* (1), 1–29.
- (17) Roucoux, A.; Schulz, J.; Patin, H. *Chem. Rev.* **2002**, *102* (10), 3757–3778.
- (18) Neelgund, G. M.; Karthikeyan, B.; Shivashankar, S. A.; Oki, A. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *356*, 726–731.
- (19) Jin, M.; He, G.; Zhang, H.; Zeng, J.; Xie, Z.; Xia, Y. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50* (45), 10560–10564.
- (20) Mourdikoudis, S.; Liz-Marzán, L. M. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (9), 1465–1476.
- (21) Wood, M. H.; Welbourn, R. J. L.; Charlton, T.; Zorbakhsh, A.; Casford, M. T.; Clarke, S. M. *Langmuir* **2013**, *29* (45), 13735–13742.
- (22) Zeng, H.; Rice, P. M.; Wang, S. X.; Sun, S. J. *Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (37), 11458–11459.
- (23) Hou, X.; Zhang, X.; Fang, Y.; Chen, S.; Li, N.; Zhou, Q. *J. Nanoparticle Res.* **2010**, *13* (5), 1929–1936.
- (24) Mishra, T.; Sahu, R. K.; Lim, S.-H.; Salamanca-Riba, L. G.; Bhattacharjee, S. *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *123* (2-3), 540–545.
- (25) He, R.; Wang, Y.-C.; Wang, X.; Wang, Z.; Liu, G.; Zhou, W.; Wen, L.; Li, Q.; Wang, X.; Chen, X.; Zeng, J.; Hou, J. G. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4327.
- (26) Chen, M.; Feng, Y. G.; Wang, X.; Li, T. C.; Zhang, J. Y.; Qian, D. J. *Langmuir* **2007**, *23* (10), 5296–5304.
- (27) Peng, S.; McMahon, J. M.; Schatz, G. C.; Gray, S. K.; Sun, Y. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2010**, *107* (33), 14530–14534.
- (28) Henry, A.-I.; Bingham, J. M.; Ringe, E.; Marks, L. D.; Schatz, G. C.; Van Duyne, R. P. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (19), 9291–9305.
- (29) Burda, C.; Chen, X.; Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (4), 1025–1102.
- (30) Cuenya, B. R. *Thin Solid Films* **2010**, *518* (12), 3127–3150.
- (31) Daniel, M.-C.; Astruc, D. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (1), 293–346.
- (32) You, H.; Yang, S.; Ding, B.; Yang, H. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (7), 2880–2904.
- (33) Lee, K.; Kim, M.; Kim, H. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (19), 3791–3798.

- (34) Taherkhani, F.; Akbarzadeh, H.; Rezaia, H. *J. Alloys Compd.* **2014**, *617*, 746–750.
- (35) Hong, B. H.; Bae, S. C.; Lee, C. W.; Jeong, S.; Kim, K. S. *Science* **2001**, *294* (October), 348–351.
- (36) Zhan, C.; Wang, J.; Yuan, J.; Gong, H.; Liu, Y.; Liu, M. *Langmuir* **2003**, *19* (22), 9440–9445.
- (37) Pei, L.; Mori, K.; Adachi, M. *Langmuir* **2004**, *20* (18), 7837–7843.
- (38) Halder, A.; Ravishankar, N. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1854–1858.
- (39) Teng, X.; Han, W. Q.; Ku, W.; Hücker, M. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47* (11), 2055–2058.
- (40) Pazos-Pérez, N.; Baranov, D.; Irsen, S.; Hilgendorff, M.; Liz-Marzán, L. M.; Giersig, M. *Langmuir* **2008**, *24* (17), 9855–9860.
- (41) Lu, X.; Yavuz, M. S.; Tuan, H.; Korgel, B. a; Xia, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8900–8901.
- (42) Li, Z.; Tao, J.; Lu, X.; Zhu, Y.; Xia, Y. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3052–3055.
- (43) Huo, Z.; Tsung, C. K.; Huang, W.; Zhang, X.; Yang, P. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2041–2044.
- (44) Kura, H.; Ogawa, T. *J. Appl. Phys.* **2010**, *107* (2010).
- (45) Feng, H.; Yang, Y.; You, Y.; Li, G.; Guo, J.; Yu, T.; Shen, Z.; Wu, T.; Xing, B. *Chem. Commun. (Camb)*. **2009**, 1984–1986.
- (46) Koenigsmann, C.; Zhou, W.; Adzic, R. R.; Sutter, E.; Wong, S. S. *Nano Lett.* **2010**, *10* (8), 2806–2811.
- (47) Kang, J. W.; Seo, J. J.; Byun, K. R.; Hwang, H. J. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2002**, *66*, 125405.
- (48) Cademartiri, L.; Ozin, G. a. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (9), 1013–1020.
- (49) Montejano-Carrizales, J. M.; Guirado-López, R. a.; Rodríguez-López, J. L.; Morán-López, J. L. *Rev. Mex. Fis.* **2009**, *55* (4), 298–306.
- (50) Peng, Z.; You, H.; Yang, H. *ACS Nano* **2010**, *4* (3), 1501–1510.
- (51) Velázquez-Salazar, J. J.; Esparza, R.; Mejía-Rosales, S. J.; Estrada-Salas, R.; Ponce, A.; Deepak, F. L.; Castro-Guerrero, C.; José-Yacamán, M. *ACS Nano* **2011**, *5* (8), 6272–6278.
- (52) Cao, X.; Han, Y.; Gao, C.; Huang, X.; Xu, Y.; Wang, N. *J. Mater. Chem. A*

- 2013**, 1 (47), 14904.
- (53) Bragg, W. L.; Williams, E. J. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1934**, 145 (855), 699–730.
- (54) Shockley, W. *J. Chem. Phys.* **1938**, 6 (3), 130.
- (55) Ogawa, S.; Watanabe, D. *J. Appl. Phys.* **1951**, 22 (12), 1502.
- (56) Ogawa, Shiro; Watanabe, D. *J. Phys. Soc. Japan* **1952**, 7 (1), 36–40.
- (57) Ogawa, S.; Watanabe, D. *Journal of the Physical Society of Japan*. 1954, pp 475–488.
- (58) Kuczynski, G. C.; Doyama, M.; Fine, M. E. *J. Appl. Phys.* **1956**, 27 (6), 651.
- (59) Toth, R. S.; Sato, H. *J. Appl. Phys.* **1964**, 35 (1964), 698–703.
- (60) Kozlov, E. V.; Starenchenko, S. V. *Sov. Phys. J.* **1980**, 23 (3), 236–239.
- (61) Stuck, A.; Osterwalder, J.; Schlapbach, L.; Poon, H. C. *Surf. Sci.* **1991**, 251–252, 670–673.
- (62) Okamoto, H.; Chakrabarti, D. J.; Laughlin, D. E.; Massalski, T. B. *J. Phase Equilibria* **1987**, 8 (5), 454–474.
- (63) Bonneaux, J.; Guymont, M. *Intermetallics* **1999**, 7, 797–805.
- (64) Pauwels, B.; Van Tendeloo, G.; Zhurkin, E.; Hou, M.; Verschoren, G.; Theil Kuhn, L.; Bouwen, W.; Lievens, P. *Phys. Rev. B* **2001**, 63 (16), 1–10.
- (65) Sra, A. K.; Ewers, T. D.; Schaak, R. E. *Synthesis (Stuttg)*. **2005**, No. 5, 758–766.
- (66) Najafshirtari, S.; Brescia, R.; Guardia, P.; Marras, S.; Manna, L.; Colombo, M. *ACS Catal.* **2015**, 5 (4), 2154–2163.
- (67) Suzuki, S.; Tomita, Y.; Kuwabata, S.; Torimoto, T. *Dalt. Trans.* **2015**, 44 (9), 4186–4194.
- (68) Sato, K.; Konno, T. J.; Hirotsu, Y. *Mater. Japan* **2009**, 48 (12), 590–590.
- (69) Okamoto, B. H.; Massalski, T. B. *Bull. Alloy Phase Diagrams* **1983**, 4 (1), 30–38.
- (70) Link, S.; Wang, Z. L.; El-Sayed, M. a. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 3529–3533.
- (71) Mallin, M. P.; Murphy, C. J. *Nano Lett.* **2002**, 2 (11), 1235–1237.
- (72) Shibata, T.; Bunker, B. a.; Zhang, Z.; Meisel, D.; Vardeman, C. F.; Gezelter, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124 (40), 11989–11996.

- (73) Li, Z. Y.; Wilcoxon, J. P.; Yin, F.; Chen, Y.; Palmer, R. E.; Johnston, R. L. *Faraday Discuss.* **2008**, *138*, 363–373.
- (74) Qi, W.; Lee, S. J. *Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9580–9587.
- (75) Deng, L.; Hu, W.; Deng, H.; Xiao, S.; Tang, J. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 11355–11363.
- (76) Zhao, G. F.; Zeng, Z. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125* (1), 014303.
- (77) Chen, F.; Johnston, R. L. *Acta Mater.* **2008**, *56* (10), 2374–2380.
- (78) Zhang, M.; Fournier, R. J. *Mol. Struct. THEOCHEM* **2006**, *762* (1-3), 49–56.
- (79) Shi, X.; Choi, I. Y.; Zhang, K.; Kwon, J.; Kim, D. Y.; Lee, J. K.; Oh, S. H.; Kim, J. K.; Park, J. H. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4775.
- (80) Kim, H. W.; Shim, S. H. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253* (7), 3664–3668.
- (81) Deepak, F. L.; Esparza, R.; Borges, B.; López-Lozano, X.; Jose-Yacaman, M. *Catal. Letters* **2011**, *141* (4), 518–524.
- (82) Zhang, H.-F.; Wang, C.-M.; Buck, E. C.; Wang, L.-S. *Nano Lett.* **2003**, *3* (5), 577–580.
- (83) Varshney, V.; Roy, A. K.; Dudis, D. S.; Lee, J.; Farmer, B. L. *Nanoscale* **2012**, *4* (16), 5009.
- (84) Wang, J.; Sansoz, F.; Huang, J.; Liu, Y.; Sun, S.; Zhang, Z.; Mao, S. X. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1742.
- (85) Lilly, G. D.; Agarwal, A.; Srivastava, S.; Kotov, N. a. *Small* **2011**, *7* (14), 2004–2009.
- (86) Liu, L.; Zhang, L.; Kim, S. M.; Park, S. *Nanoscale* **2014**, *6* (16), 9355.
- (87) Hong, X.; Wang, D.; Li, Y. *Chem. Commun. (Camb)*. **2011**, *47* (35), 9909–9911.
- (88) Wang, Y.; Wang, Q.; Sun, H.; Zhang, W.; Chen, G.; Wang, Y.; Shen, X.; Han, Y.; Lu, X.; Chen, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (50), 20060–20063.
- (89) Tsen, S. C. Y.; Crozier, P. a.; Liu, J. *Ultramicroscopy* **2003**, *98* (1), 63–72.
- (90) Nepijko, S. a.; Pippel, E.; Woltersdorf, J. *Phys. Status Solidi* **1980**, *61* (2), 469–475.
- (91) Reyes-Gasga, J.; Elechiguerra, J. L.; Liu, C.; Camacho-Bragado, a.; Montejano-Carrizales, J. M.; Jose Yacaman, M. J. *J. Cryst. Growth* **2006**, *286* (1), 162–172.
- (92) Williams, D. B.; Carter, C. B. In *Transmission Electron Microscopy*; Springer US:

Boston, MA, 2009; pp 3–22.

- (93) Xiao, J.; Qi, L. *Nanoscale* **2011**, *3* (4), 1383–1396.
- (94) Atae-Esfahani, H.; Skrabalak, S. E. *RSC Adv.* **2015**, *5* (59), 47718–47727.
- (95) Yacamán, M. J.; Ascencio, J. a.; Liu, H. B.; Gardea-Torresdey, J. J. *Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **2001**, *19* (4), 1091.
- (96) Guisbiers, G.; Mejia-Rosales, S.; Khanal, S.; Ruiz-Zepeda, F.; Whetten, R. L.; José-Yacamán, M. *Nano Lett.* **2014**, *14* (11), 6718–6726.
- (97) Pal, U.; Sanchez Ramirez, J. F.; Liu, H. B.; Medina, A.; Ascencio, J. A. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2004**, *79* (1), 79–84.
- (98) Rodríguez-López, J. L.; Montejano-Carrizales, J. M.; Pal, U.; Sánchez-Ramírez, J. F.; Troiani, H. E.; García, D.; Miki-Yoshida, M.; José-Yacamán, M. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92* (19), 196102–1.
- (99) Wang, Z.; Chen, Z.; Zhang, H.; Zhang, Z.; Wu, H.; Jin, M.; Wu, C.; Al, W. E. T. *ACS Nano* **2015**, *9* (3), 3307–3313.
- (100) Wu, C.-H.; Aruguete, D. M.; Reynolds, W. T.; Murayama, M. *Acta Mater.* **2014**, *75*, 180–187.
- (101) Chen, Y.; Zhang, Y.; Chen, J.; Sun, X. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11* (12), 5457–5460.
- (102) Wang, C.; Wei, Y.; Jiang, H.; Sun, S. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2121–2125.
- (103) Dahmen, U.; Hetherington, C. J. D.; Radmilovic, V.; Johnson, E.; Xiao, S. Q.; Luo, C. P. *Microsc. Microanal.* **2002**, 247–256.
- (104) Elechiguerra, J. L.; Reyes-Gasga, J.; Yacamán, M. J. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16* (40), 3906.
- (105) Lu, L.; Shen, Y.; Chem, X.; Qian, L.; Lu, K. *Science (80-.)*. **2004**, *304*, 422–426.
- (106) Chirea, M. *Catalysts* **2013**, *3*, 288–309.
- (107) Zhao, Z.; Zhou, Z.; Bao, J.; Wang, Z.; Hu, J.; Chi, X.; Ni, K.; Wang, R.; Chen, X.; Chen, Z.; Gao, J. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2266.
- (108) Hofmeister, H. *Zeitschrift fur Krist.* **2009**, *224* (11), 528–538.
- (109) Zeng, J.; Zheng, Y.; Rycenga, M.; Tao, J.; Li, Z. Y.; Zhang, Q.; Zhu, Y.; Xia, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (25), 8552–8553.
- (110) Bazán-Díaz, L.; Mendoza-Cruz, R.; Velázquez-Salazar, J. J.; Plascencia-Villa,

- G.; Romeu, D.; Reyes-Gasga, J.; Herrera-Becerra, R.; José-Yacamán, M.; Guisbiers, G. *Nanoscale* **2015**, *7* (48), 20734–20742.
- (111) Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J. *Chem. Commun.* **2001**, No. 7, 617–618.
- (112) Singh, G.; Chan, H.; Baskin, A.; Gelman, E.; Repnin, N.; Král, P.; Klajn, R. *Science* **2014**, *345* (6201), science.1254132 – .
- (113) Gao, B.; Arya, G.; Tao, A. R. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7* (7), 433–437.
- (114) Glotzer, S. C.; Solomon, M. J. *Nat. Mater.* **2007**, *6* (8), 557–562.
- (115) Rodriguez, J. A.; Goodman, D. W. *Science (80-.)*. **1992**, *257* (5072), 897–903.
- (116) Adams, B. D.; Wu, G.; Nigrio, S.; Chen, A. J. *Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (20), 6930 – +.
- (117) Tsao, Y. C.; Rej, S.; Chiu, C. Y.; Huang, M. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (1), 396–404.
- (118) Samal, A. K.; Polavarapu, L.; Rodal-Cedeira, S.; Liz-Marzán, L. M.; Pérez-Juste, J.; Pastoriza-Santos, I. *Langmuir* **2013**, *29* (48), 15076–15082.
- (119) Mizukoshi, Y.; Fujimoto, T.; Nagata, Y.; Oshima, R.; Maeda, Y. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (Kaijo 4210), 6028–6032.
- (120) Bracey, C. L.; Ellis, P. R.; Hutchings, G. J. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (8), 2231–2243.
- (121) Motl, N. E.; Ewusi-Annan, E.; Sines, I. T.; Jensen, L.; Schaak, R. E. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (45), 19263–19269.
- (122) Hisatsune, K.; Tanaka, Y.; Udoh, K.; Yasuda, K. *Intermetallics* **1995**, *3* (4), 335–339.
- (123) Anraku, T.; Sakaiharu, I.; Hoshikawa, T.; Taniwaki, M. *Nippon Kinzoku Gakkaishi/Journal Japan Inst. Met.* **2008**, *72* (5), 311–316.
- (124) Xie, Y. Q.; Li, Y. F.; Liu, X. B.; Li, X. B.; Peng, H. J.; Nie, Y. Z. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* **2011**, *21* (50711181), 1092–1104.
- (125) Larsen, T. H.; Sigman, M.; Ghezelbash, A.; Doty, R. C.; Korgel, B. a. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (19), 5638–5639.
- (126) Su, Y.-H.; Wang, W.-L. *Nanoscale Res. Lett.* **2013**, *8* (1), 408.
- (127) Alves, T. V; Hermoso, W.; Ornellas, F. R.; Camargo, P. H. C. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *544* (0), 64–69.

- (128) Noguez, C. J. *Phys. Chem. C* **2007**, *111* (10), 3806–3819.
- (129) Hooshmand, N.; Bordley, J. A.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. C* **2016**, acs.jpcc.6b01102.
- (130) Xu, D.; Liu, Z.; Yang, H.; Liu, Q.; Zhang, J.; Fang, J.; Zou, S.; Sun, K. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, *48* (23), 4217–4221.
- (131) Vitos, L.; Ruban, A. V.; Skriver, H. L.; Kollár, J. *Surf. Sci.* **1998**, *411*, 186–202.
- (132) Liu, Y.; Hight Walker, a. R. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, *49* (38), 6781–6785.
- (133) Vegard, L. *Zeitschrift für Phys.* **1921**, *5* (1), 17–26.
- (134) Guisbiers, G.; Arscott, S.; Gaudet, M.; Belfiore, A.; Snyders, R. *IEEE 5th Int. Nanoelectron. Conf.* **2013**, 105–109.
- (135) Mendoza-Cruz, R.; Bazán-Díaz, L.; Velázquez-Salazar, J. J.; Samaniego-Benitez, J. E.; Ascencio-Aguirre, F. M.; Arellano-Jiménez, M. J.; Herrera-Becerra, R.; José-Yacamán, M.; Guisbiers, G. **2016**.
- (136) Evanoff, D. D.; Chumanov, G. *ChemPhysChem* **2005**, *6* (7), 1221–1231.
- (137) Link, S.; El-Sayed, M. a. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (21), 4212.
- (138) Guisbiers, G.; Mendoza-Cruz, R.; Bazán-Díaz, L.; Velázquez-Salazar, J. J.; Mendoza-Perez, R.; Robledo-Torres, J. A.; Rodriguez-Lopez, J.-L.; Montejano-Carrizales, J. M.; Whetten, R. L.; José-Yacamán, M. *ACS Nano* **2016**, *10* (1), 188–198.
- (139) Mulvaney, P. *Langmuir* **1996**, *12* (3), 788–800.
- (140) Gonzalez, A. L.; Noguez, C.; Ortiz, G. P.; Rodríguez-Gattorno, G. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (37), 17512–17517.

Anexos

Productos académicos.

Artículos científicos publicados durante el doctorado:

- ❖ Helical growth of ultrathin gold-copper nanowires.

Rubén Mendoza-Cruz; Lourdes Bazán-Díaz; J. Jesús Velázquez-Salazar; Germán Plascencia-Villa; Daniel Babena-Urbe; José Reyes-Gasga; David Romeu; Grégory Guisbiers; Raúl Herrera-Becerra; y Miguel José-Yacamán.

Nano Letters (2016). Doi: 10.1021/acs.nanolett.5b04184.

- ❖ Electrum, the Gold-Silver Alloy, from the Bulk Scale to the Nanoscale: Synthesis, Thermal and Optical Properties.

Grégory Guisbiers, Rubén Mendoza-Cruz, Lourdes Bazán-Díaz, J. Jesús Velázquez-Salazar; Rafael Mendoza-Pérez; José Antonio Roble-Torres; José-Luis Rodríguez-López; Juan Martín Montejano-Carriñales; Robert L. Whetten; y Miguel José-Yacamán.

ACS Nano (2016) Vol. 10 (1), 188-198.

Presentación en Congresos:

- ❖ 2nd Meeting of the American Initiative on Metal Clusters and Nanoalloys 2015 / *San Antonio, Texas.*
- ❖ Microscopy & Microanalysis 2015 Meeting / *Portland, Oregon.*
- ❖ Materials Research Day 2015 / *University of Texas at San Antonio.*
- ❖ COS Research Conference 2015 / *University of Texas at San Antonio.*
- ❖ International Microscopy Congress 2014 / *Praga, República Checa.*