



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES

“NANODIFRACCIÓN Y DIFRACCIÓN ELECTRÓNICA DE HAZ CONVERGENTE  
DE NANOPARTÍCULAS DE Au”

TESIS

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

PRESENTA:

M.C. CLEMENTE FERNANDO MARQUEZ

TUTOR PRINCIPAL  
DR. JOSÉ REYES GASGA  
INSTITUTO DE FÍSICA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR  
DR. JESÚS ANGEL ARENAS ALATORRE  
INSTITUTO DE FÍSICA  
DR. JOSÉ ÁLVARO CHÁVEZ CARVAYAR  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

CIUDAD DE MEXICO, AGOSTO, 2021



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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



>>*Your time is limited*, so don't waste it living someone else's life<<

**Steve Jobs**

Si les doy un mensaje para que lo guarden en sus corazones hoy, es este:  
Nunca te rindas. Habrá momentos en tu vida en los que querrás dejar todo, querrás ir a casa,  
querrás ir a casa quizás con esa madre maravillosa que está sentada ahí atrás mirándote y decir:

"Mamá, no puedo hacerlo. No puedo hacerlo."

Nunca te rindas.

Vuelve a casa y dile a mamá, papá... puedo hacerlo, lo haré

Vas a tener éxito, sé paciente

**D.T.**

## **Dedicación**

A mis papis Avelino y Aurora  
Por ser los super padres con mis hermanos y conmigo

A mis amigos profesores "gringos":  
En Chicago, IL: *Donald R. Taylor*  
En San Antonio, Texas: *Albert Enriques Jr*  
En Seattle: *Scott Whitcutt*  
En Weymouth in the state of Massachusetts: *John Phelan*  
En Washington D.C.: *Todd Faulk*  
En Austin, Texas: *Christopher Jon Cregeen*  
Escuela Nacional de Lenguas, Lingüística y Traducción - UNAM

Por alentarme a seguir adelante a pesar de que mi nivel de inglés era pésimo  
Por su paciencia y dedicación

De la Paz-Navarrete

A la Dra. Josefina Arellano  
Por su valiosa amistad y apoyo en San Antonio, Texas

Arbelaez Arboleda-JV

Al Dr. Jose Reyes Gasga  
quien me ha brindado todo su apoyo

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Jose Reyes Gasga por el apoyo cuando comencé a hacer una estancia en el trayecto de mi licenciatura y a partir de eso acabé la estancia, una tesis de maestría y tesis de doctorado con él, por la confianza y sobre todo la paciencia en este largo trayecto.

Al Dr. Arturo Ponce Pedraza por el apoyo que me otorgo durante mi estadía en la Universidad de Texas en San Antonio (UTSA).

A los doctores Guillermo Mondragón Galicia, Lourdes Bazán Diaz, S. Tehuacanero Cuapa y a S. Tehuacanero Nuñez, Roberto Hernández, Diego Quiterio, P. López por su valiosa ayuda en la elaboración de este trabajo.

A la Dra. Lourdes Bazán Diaz por su apoyo con la síntesis de las nanopartículas de Au y por su amistad que me brindo en San Antonio, Texas y hoy en día en México

A mi comité tutor *Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre* y al *Dr. José Álvaro Chávez Carvayar*  
*Por sus consejos y apoyo durante*  
*la realización del doctorado*

Al jurado de tesis por el apoyo brindado.

Durante la realización de  
este trabajo se contó  
con el apoyo económico  
de CONACyT  
637558



## ÍNDICE

Pag.

### RESUMEN

### I INTRODUCCIÓN

1

1.1 Planteamiento del problema

3

1.2 Delimitación del problema

4

1.3 Objetivo general

5

1.3.1 Objetivos específicos

6

1.4 Hipótesis

6

1.5 Justificación

6

### II ANTECEDENTES

8

2.1 nanopartículas, propiedades, síntesis y aplicaciones

8

2.2 Reducción química mediante el método del poliol

10

2.3 nanopartículas triangulares o nanoprismas

11

2.4 Aplicaciones de nanopartículas

14

### III TÉCNICAS

17

3.1 Microscopía electrónica y difracción de electrones

17

3.2 Difracción de electrones de área selecta (SAED) y difracción de electrones  
de haz convergente (CBED)

17

3.3 Nanodifracción de electrones

20

### IV PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

20

4.1 Equipo, materiales y reactivos

20

4.1.1 Equipos

20

4.1.2 Materiales	20
4.1.3 Reactivos	20
4.2 Síntesis de nanopartículas de oro por el método de poliol	20
4.3 Caracterización de nanopartículas de oro	21
4.3.1 Microscopía electrónica de Barrido (SEM)	21
4.3.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	21
<b>V RESULTADOS</b>	22
5.1 Caracterización por SEM y TEM de las nanopartículas de oro sintetizadas	21
5.2 Patrones de difracción de electrones	25
5.3 Patrones de difracción de nanopartículas triangular de oro por TEM y NEBD	31
5.4 Patrones de difracción CBED de nanopartículas triangular de oro	39
<b>VI DISCUSIÓN</b>	43
<b>VII CONCLUSIONES</b>	46
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	47
<b>ANEXOS</b>	53

## **RESUMEN**

El objetivo del presente trabajo es el obtener, analizar e interpretar los patrones de electrones de nanodifracción y de haz convergente (CBED, por sus siglas en inglés) de nanopartículas de oro de diferentes tamaños, principalmente de partículas prismáticas triangulares, con la finalidad de obtener información cristalográfica que permita elucidar sus características estructurales en la escala nanométrica a medida que se reduce la sección transversal del haz electrónico.

Por lo tanto, el proyecto doctoral se dividió en dos partes. La primera parte consistió de la obtención de partículas de diferente forma prismáticas triangulares y de diferente tamaño por medio de la síntesis del método coloidal. La segunda parte consistió de la obtención y estudio cristalográfico por microscopía electrónica de transmisión, por patrones de nanodifracción y por patrones de difracción de haz convergente CBED.

Los resultados indicaron que las nanopartículas prismáticas triangulares presentan reflexiones prohibidas las cuales se debilitan en intensidad a medida que crecen. Los patrones de CBED presentaron simetrías congruentes con la estructura fcc del oro.

## I. Introducción

El objetivo principal en el estudio de los materiales es entender el cómo interactúan éstas partículas y describir su posible aplicación. Por lo tanto, varios de estos materiales han sido estudiados a escala nanométrica con la finalidad de analizar sus propiedades químicas y físicas durante nuevos procesos de síntesis. En estas investigaciones se hace uso de una gran diversidad de técnicas entre las que destacan las técnicas de difracción de fotones, de electrones, de rayos-X y de neutrones ya que han proporcionado excelentes resultados en el conocimiento de la estructura atómica de la materia [1-6, 9, 10].

La técnica de “Difracción de electrones” (**ED**, por sus siglas en inglés) se puede operar en dos modos: en haz paralelo y en haz convergente. El primer modo se conoce como la Difracción de Electrones de Área selecta (**SAED**, por sus siglas en inglés), y permite analizar cristales de dimensiones micrométricas y realizar el estudio cristalográfico del material, obteniendo información sobre su sistema cristalino (Redes de Bravais). El segundo modo, la difracción de electrones por haz convergente (**CBED**, por sus siglas en inglés), consiste en hacer incidir el haz de electrones en la superficie de la muestra en forma de cono y obtener la difracción con diferentes ángulos de incidencia. La información estructural obtenida con esta técnica son el grosor de la muestra, el parámetro de red, su simetría cristalina (grupo puntual y grupo espacial) y las características de los defectos cristalinos [32].

Los avances y mejora de la técnica en el Microscopio Electrónico de Transmisión (**TEM**, por sus siglas en inglés) permiten obtener estudios de las nanopartículas, analizando la estructura de cristales nanométricos y la obtención de imágenes e información espectroscópica, así como diferenciar mezclas de fases a escala atómica, defectos e interfaces.

En la nanotecnología, el control total de la forma, tamaño y estructura cristalina de las nanopartículas es un aspecto fundamental para desarrollar aplicaciones prácticas. Para lograr la estructura deseada con alto rendimiento y reproducibilidad es necesario entender en detalle los factores que definen el crecimiento de nanopartículas [1]. Esto requiere el comprender la manera en que los átomos se ordenan para dar origen a un

tipo particular de nanopartícula como, por ejemplo, los “nanoprismas triangulares”, “nanodiscos” o “nanoplatos” [2].

Además, existen reportes de que las estructuras de las partículas es tal que presentan reflexiones adicionales en los patrones de difracción conocidas como “Reflexiones prohibidas” (**FR**, por sus siglas en inglés). Sin embargo, no se conoce con exactitud su origen. Por lo tanto, se requiere que se realicen estudios que proporcionen datos esenciales que permitan dilucidar el papel que desempeñan estas reflexiones **FR** en la estructura de las nanopartículas y su relación con las propiedades físicas y químicas de las nanopartículas [3]. Favoreciendo de esta forma el desarrollo de aplicaciones tecnológicas.

## 1.1 Planteamiento del problema

Las nanopartículas del sistema fcc con morfología icosaédrica y decaédricas, y recientemente con forma triangulares, comúnmente conocida como partículas múltiplemente gemeladas (**MTPs**, por sus siglas en inglés) han sido estudiadas ampliamente [1-2, 5-8, 9-14, 36]. Diferentes autores han reportados estas formas de estructuras en muestras de los metales nobles preparados por las vías evaporación e hidrosol [4]. En particular, las nanopartículas triangulares presentan en sus patrones de difracción reflexiones adicionales en las partículas orientadas en la dirección [111] los cuales dan como resultado la observación de las reflexiones prohibidas  $1/3 422$  [5, 6] (Fig. 1). Otras veces, los patrones de difracción de partículas decaedrales presentan modificación en sus elementos de simetría. Por ejemplo, la pérdida de simetría de orden 10 hacia el orden 5 observada en los patrones de difracción de una partícula decaedral se interpretó en términos de un efecto de doble refracción [7]. Romeu et al. [8] reportaron la transición de simetría de 10 a 5 en los patrones de difracción de partículas decaedrales de oro de 15 nm de diámetro, e indicaron que a medida que aumenta la convergencia del haz, la simetría rotacional del patrón de difracción cambia de 10 a 5 y demostraron que la simetría 10 se pierde por el desplazamiento asimétrico de los puntos de difracción.

Con la idea de analizar la naturaleza de la pérdida de simetría y su relación con la observación de los puntos prohibidos, Tehuacanero-Cuapa et al. [9] intentaron obtener patrones de **CBED** en partículas decaedrales de oro con tamaños menores de 30 nm. Sin embargo, observaron que al implementar las condiciones de **CBED** en el **TEM**, el haz electrónico produjo hoyos en las nanopartículas [9, 10]. Estudios posteriores sobre la obtención de los patrones **CBED** en las partículas decaedrales, Tehuacanero-Cuapa et al. [9] indicaron que una condición necesaria es el utilizar partículas con mayor tamaño.

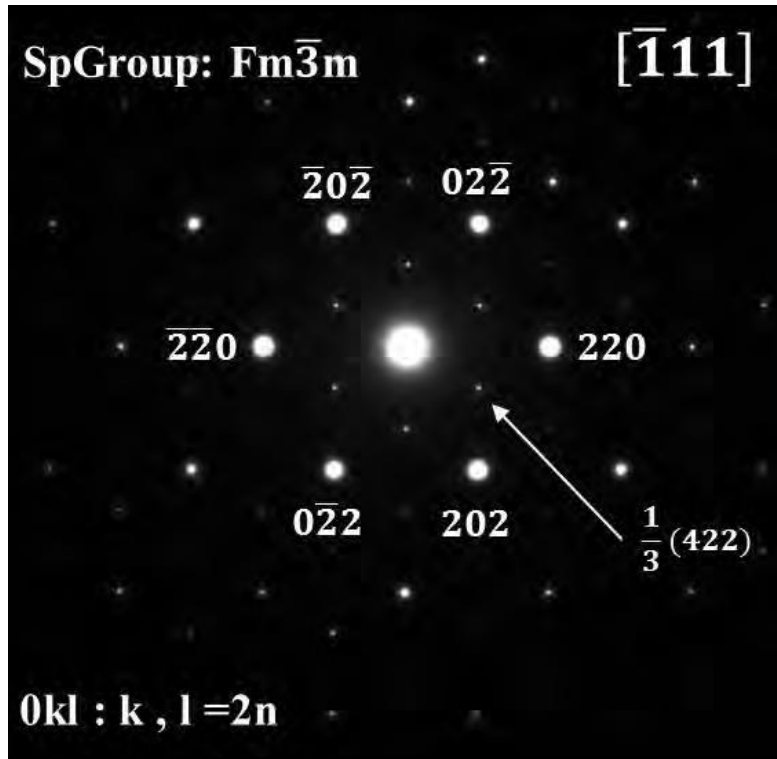


Figura 1. Patrón de difracción de electrones de una partícula triangular de Au en la dirección  $[111]$ . Se observan los planos  $\{220\}$ , con distancia interplanar  $d_{\{220\}} = 1.44 \text{ \AA}$ , y las reflexiones  $\frac{1}{3}\{422\}$  (indicada con la flecha) conocida como reflexión prohibida y común en este tipo de cristales [2, 12].

Para contribuir al estudio de la estructura de las nanoprismas triangulares, en este trabajo de tesis se analiza la estructura de las nanopartículas por microscopía electrónica de transmisión (**TEM**), mediante las técnicas de: difracción electrónica de área selecta (**SAED**) y la adquisición de las imágenes, la nanodifracción (**NBED**), la difracción de electrones por haz convergente (**CBED**) y la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (**HRTEM**). De esta manera se espera obtener patrones de difracción de partículas de oro triangulares entre  $0.03$  a  $1.5 \mu\text{m}$  prestando interés en el comportamiento de las reflexiones prohibidas observadas en estas partículas.

## 1.2 Delimitación del problema

Conocer el mecanismo de crecimiento de las nanopartículas triangulares es muy importante para su posible aplicación tecnológica [15]. El control del crecimiento es un

paso importante en este sentido debido a que se requiere controlar la forma de la nanopartícula. Y su aplicación tecnológica requiere, además, obtener resultados reproducibles. Tomando en cuenta que los nanoprismas han sido sintetizados por diversos métodos y con distintos grados de homogeneidad, se obtienen éstas con diferentes tamaños, diferentes tipos o mezclas de partículas e inclusive aglomeraciones. Además, el mecanismo de crecimiento de los nanoprismas aún no se entiende por completo, razón por la cual limita su producción y por ende su aplicación. La teoría y los modelos que existen hasta hoy en día intentan explicar la morfología de los nanoprismas [2]. Germain et al [11] trataron de explicar la relación que existe entre los defectos en estas nanopartículas y su morfología. Mendoza-Ramírez et al [12] han sugerido que las reflexiones prohibidas se producen por la interacción de los electrones con los planos de las fallas de apilamiento existente en la partícula triangular, y proponen que éstas reflexiones indican la existencia de dos redes en la estructura de estas partículas (cúbico y hexagonal).

En los estudios de los nanoprismas se han usado técnicas como **HRTEM**, **SAED** y patrones de difracción. Sin embargo, estas nanopartículas no han sido completamente caracterizadas y los diferentes tamaños de nanoprismas presentan resultados estructurales completamente diferentes. Por esta razón se requieren más estudios de estos nanoprismas con diferentes tamaños, En este trabajo de tesis se realiza el estudio estructural de nanoprismas triangulares en un intervalo de tamaño entre 0.03 a 1.5  $\mu\text{m}$ . La técnica de **CBED** permitirá obtener más información sobre las reflexiones prohibidas y, en dado caso que existan defectos, podrán ser estudiadas en detalle.

### 1.3 Objetivo general

El objetivo del presente trabajo es el sintetizar nanopartículas triangulares de oro de diferentes tamaños (en intervalo de 0.03 a 1.5  $\mu\text{m}$ ) y obtener, analizar e interpretar sus patrones de difracción. El estudio de las nanopartículas se realizará mediante la adquisición de las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (**TEM**) mediante distintos modos de operación en TEM, como la técnica de: difracción de electrones de área selecta (**SAED**), nanodifracción difracción de electrones (**NBED**), difracción de electrones por haz convergente (**CBED**) y microscopia electrónica de transmisión de



alta resolución (**HRTEM**). Las imágenes de nanopartículas de oro triangulares nos dará información cristalográfica que nos permitirá elucidar sus características estructurales a medida que se reduce la sección transversal del haz electrónico.

### 1.3.1 Objetivos específicos

1. Sintetizar y caracterizar la morfología y la estructura cristalina de nanopartículas triangulares de oro con diferentes tamaños en el intervalo de 0.03 a 1.5  $\mu\text{m}$ .
2. Obtener los patrones de nano difracción de electrones (**NBED**) de las nanopartículas de oro triangulares.
3. Obtener los patrones de difracción de electrones por haz convergente (**CBED**).
4. Obtener información cristalográfica de las nanopartículas de oro triangulares a partir de sus patrones de **SAED**, **NBED** y **CBED**.
5. Elucidar el comportamiento estructural de las nanopartículas de oro triangulares en función del volumen de interacción muestra-haz electrónico.

### 1.4 Hipótesis

El haz electrónico en el modo de patrones de difracción de electrones por haz convergente (**CBED**) en el microscopía electrónica de transmisión (**TEM**) facilita el estudio, la descripción y caracterización de las estructuras de las nanopartículas de Au.

### 1.5 Justificación

Los microscopios modernos con filamentos de emisión de campo (**FEG**, por sus siglas en inglés) producen haces electrónicos muy intensos con secciones transversales de unos cuantos nanómetros. Esto permite el obtener patrones de difracción de nanopartículas y conocer la naturaleza de los defectos presente en los nanoprismas. Debido a eso, es importante caracterizar a las nanopartículas en diferentes orientaciones empleando una técnica que aporte información cristalográfica fiable.

El uso de la técnica de difracción de electrones por haz convergente (**CBED**) permite superar las limitaciones de la difracción de área selecta convencional convirtiéndose en la técnica ideal para analizar la estructura de cristales nanométricos. Por otra parte,

permite adquirir patrones de difracción en condiciones dinámicas, obteniendo información confiable de la simetría en orientaciones particulares del cristal.

Además, las propiedades físico-químicas de los materiales cambian al disminuir de tamaño. De esta manera al estudiar los patrones de difracción de las nanopartículas se ha observado que cambian de simetría a medida que se reduce el tamaño. Por lo tanto, el presente trabajo también tiene como objetivo estudiar el grupo espacial de la partícula a medida que se reduce el tamaño de la partícula y la sección transversal de haz que genera los patrones de difracción electrónica. La cristalografía en microscopía electrónica, por otro lado, se obtiene por medio de patrones de difracción de haz convergente debido a que contiene información 3D de las estructuras que los generan, y no solo 2D como los patrones de área selecta o de nanodifracción.

Por último, el estudio realizado en las nanoprismas permitirá entender la relación entre los defectos atómicos y la estructura de las nanopartículas de distintos tamaños. Esto será la base para entender la formación de cristales con estructuras más complejas y morfologías, y esclarecer el fenómeno que provoca la presencia de las reflexiones prohibidas (**FR**) en las nanoprismas de diferentes tamaños (0.4-0.5  $\mu\text{m}$ ).

## II ANTECEDENTES

### 2.1 nanopartículas, propiedades, síntesis y aplicaciones

La nanotecnología es un conjunto de técnicas multidisciplinarias que se utilizan para manipular la materia a escala de átomos y moléculas. De acuerdo a S. Xie [13]: “La palabra Nanotecnología se debe de asociar con los dispositivos funcionales en los cuales algunos elementos esenciales producidos de manera controlada tienen tamaños del orden de 1 a 100 nm (menor o igual a una micra)”. Una nanopartícula es una partícula de cualquier forma con dimensión en el intervalo de  $1 \times 10^{-7}$  m. El interés en esta ciencia radica en las nuevas posibilidades que ofrece la miniaturización de los sistemas y actualmente se cuenta con técnicas adecuadas para explorar y caracterizar el mundo a escala manométrica.

Entre las propiedades que presentan estos materiales nanométricos se encuentran, por ejemplo, una área superficial mayor, el confinamiento espacial y el reducido número de imperfecciones, punto de fusión bajo, aumento en la resistencia mecánica [14, 15]. Estas propiedades han son de gran interés, y la investigación científica sobre nanopartículas metálicas data al menos de Michael Faraday [16].

Actualmente, se cuenta con una variedad de métodos para la síntesis de nanopartículas metálicas con diferentes morfologías y tamaños, de los cuales los más habituales son los métodos básicos de síntesis de nanopartículas llamados de física o top-down (de arriba hacia abajo, división), química o bottom-up (de abajo hacia arriba, crecimiento (Fig. 2) [15].

Las técnicas de top-down consisten en la descomposición de material en bulto para generar a partir de ella las nanoestructuras requeridas. Sin embargo, los tamaños de las partículas resultantes suelen ser relativamente grandes y ampliamente dispersos, ya que se tiene dificultades para controlar el tamaño y la forma de las partículas o para obtener una distribución de tamaño de partícula pequeña. En cambio, las técnicas bottom-up consisten en el ensamblaje de átomos o moléculas individuales para nanoestructuras de mayor tamaño [15] (Fig. 2).

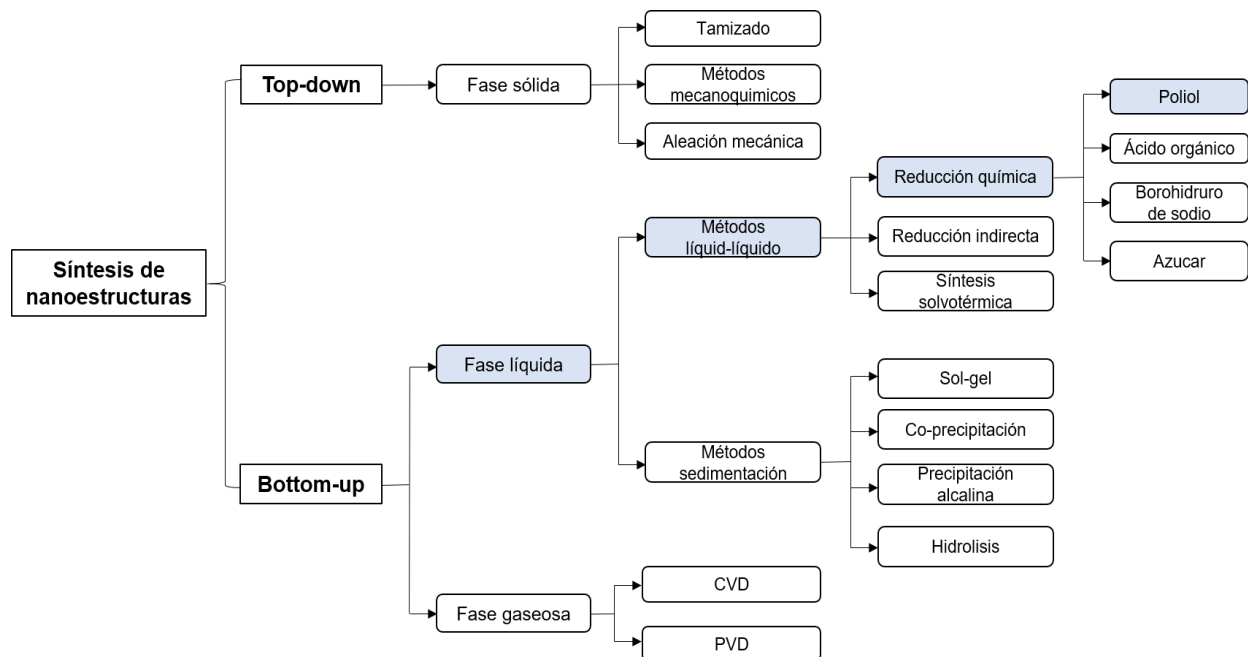


Figura 2. Resumen de los métodos usados en la fabricación de nanoestructuras [15].

Hoy en día para sintetizar a las nanopartículas de oro uno de los métodos más empleado es el método líquido-líquido o en fase líquida por su factibilidad y su bajo costo la cual consiste en la reducción química mediante agentes reductores orgánicos (poliol,  $C_nH_{2n+2}O_n$ ) (Fig. 2). Este agente reductor reduce  $Au^{3+}$  y conducen a la formación de Au metálico ( $Au^0$ ). Se debe agregar que una desventaja de los métodos que usan una fase líquida es que casi siempre presenta dispersión en el tipo, tamaño y morfología de las nanoestructuras, lo que en la mayoría de los casos es indeseable en aplicaciones específicas. Por otra parte, diferentes autores han logrado controlar ciertas variables como el tiempo de reacción, pH, temperatura, agente reductor, agente dispersante, presión, sin embargo, no ha sido un éxito ya que los experimentos en algunos casos no son reproducibles.

El procedimiento de la reducción química mediante el método del poliol se describe a continuación.

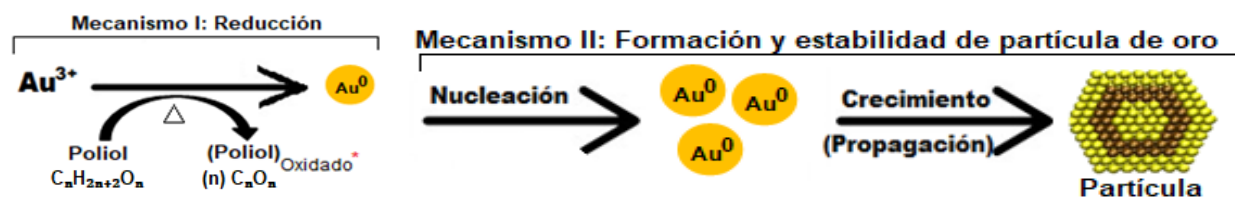
## 2.2 Reducción química mediante el método del poliol

Inicialmente, el mecanismo (Esquema 1) consiste en la reducción de iones metálicos a átomos cero-valente, que inmediatamente actúan como centros de nucleación para dar lugar a la formación de agregados de átomos metálicos (clusters) que continúan creciendo a medida que se siguen agregando más átomos.

Después de la reducción de los iones  $\text{Au}^{3+}$  a  $\text{Au}^0$ , se realiza la nucleación por colisiones entre los átomos de oro para formar clusters irreversibles o núcleos. Con la finalidad de disminuir la alta energía de su superficie, se llega a la etapa del crecimiento de los núcleos en el cual los átomos de oro individuales que se depositan en la superficie de los núcleos para generar la partícula (Esquema 1). Cuando el proceso de nucleación y crecimiento ocurre, las nanopartículas son polidispersas; es decir, de distinto tamaño y forma [1, 2, 5, 6, 12, 14, 29, 39].

Por otro lado, cuando el crecimiento es uniforme se favorece el tamaño de partícula y se obtienen partículas esféricas. En cambio, si el crecimiento es anisotrópico, se favorecen otras formas como nanobarras, nanocubos, decaedrales de Ino y de Marks, icosaedrales y nanoprismas [1, 2, 5, 6, 12, 14, 29, 39] u otras formas.

En la síntesis por el método de poliol usado en este trabajo, en lugar de obtener partículas con una sola forma y un solo tamaño, se han obtenido mezclas de partículas con diversas formas y grados de truncamiento, conocida como coloide [2]. Un ejemplo del coloide obtenido es presentado en la Fig.7 a-b. El mecanismo de crecimiento de estas partículas no se entiende por completo aún, razón por la cual, este sigue siendo un tema de discusión.



Esquema 1. Mecanismo I. Reducción de iones metálicos a átomos cero-valente. Mecanismo II. Nucleación y crecimiento de partícula de oro.

### 2.3 Nanopartículas triangulares o nanoprismas

Las estructuras nanométricas de dos dimensiones de acuerdo con Millstone et al [2] son conocidas como nanoplastos, nanoprismas, nanotriángulos, nanodiscos, debido a que comparten distribuciones atómicas comunes y poseen propiedades químicas y físicas similares.

Los nanoprismas son de interés gracias a su anisotropía, ya que pueden mostrar una amplia gama de características ópticas, en función de la forma, el tamaño lateral y el grosor [14]. A este respecto, los nanoprismas podrían presentar interesantes propiedades reactivas, si se considera la energía superficial de facetas específicas. Love et al [17] y Magnussen et al [18] mencionan que en el caso de Au, el plano (111) tiene una energía superficial menor al plano (110), y estas a su vez presentan menor energía superficial que el plano (100).

Mirkin et al [2], desde una perspectiva geométrica, describen a los nanoprismas indicando que estos pueden presentar cualquier grosor (es decir, tener una distancia arbitraria entre dos polígonos paralelos), que exhiben tres longitudes de borde congruentes ( $l$ ) y un espesor definido ( $t$ ) [Fig. 3].

Estos nanoprismas exhiben típicamente longitudes de borde en el intervalo de 40 nm a 1  $\mu$ m y un grosor que varía de 5 a 50 nm. Hay que mencionar que se han logrado sintetizar nanoprismas de mayores tamaños (en el intervalo de micrómetros), pero éstas no exhiben las propiedades interesantes de sus análogas pequeñas [14, 19, 20].

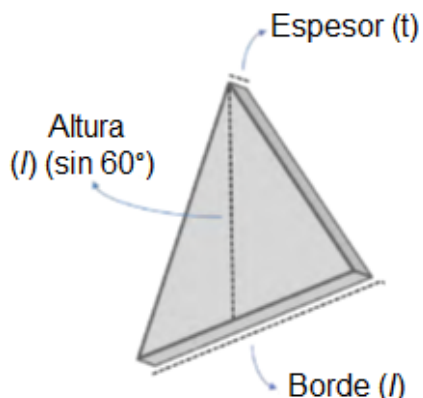


Figura 3. Ilustración de las dimensiones de un nanoprisma [2].

Las nanopartículas de Au se han utilizado en muchas áreas como, por ejemplo, la catálisis y la electrónica [2, 15]. Por lo tanto, no sorprende el interés en el desarrollo de métodos sintéticos para la obtención de estas nanoestructuras e investigar sus propiedades dependientes del tamaño y la forma. Hasta la fecha, la mayoría de la investigación se ha centrado en partículas isotrópicas (es decir, esféricas o pseudoesféricas) y se han desarrollado muchos métodos sintéticos para prepararlas con un control de moderado a excelente sobre sus tamaños y distribuciones de tamaño.

Con todo lo anterior se ha observado que independientemente del método de síntesis, ha sido complicado obtener una dispersión uniforme de partículas de la misma morfología. La mayoría de las síntesis propuestas poseen una dispersión (y aglomeración) de forma anisotrópica (varillas y alambres, prismas y discos, cubos, y estructuras truncadas, triangular, hexagonal, poliedrales, decaedrales, icosaedrales) y distribuciones de tamaño. En general, son relativamente pocos los métodos que permiten obtener sistemáticamente tales estructuras en alto rendimiento con control sobre sus parámetros experimentales [2] como agentes reductores, pH, concentración de los iones metálicos. De manera que las propuestas de síntesis coloidal producen una mezcla heterogénea con dispersión de tamaños y formas en mayor o menor grado.

De acuerdo con Mirkin et al [2], en estudio de análisis en nanoprismas de Au y Ag por la técnica de SAED, observaron que las nanopartículas triangulares en sus patrones de difracción han presentado puntos adicionales en las partículas orientadas en la dirección [111] los cuales dan como resultado la observación de las reflexiones prohibidas  $1/3$  422 (Fig. 1).

La estructura en las películas de oro ha sido de interés desde los primeros trabajos de Finch et al [21]; quienes observaron reflexiones anómalas débiles en comparación con los anillos de un patrón normal en películas delgadas de oro (hoy conocida como “reflexiones prohibidas”) que se producen en micrografías de difracción de reflexión y las atribuyeron a una solución sólida de gas en las capas superficiales de las películas electrodepositadas, la cual ha sido objeto de numerosos trabajos en las estructuras nanométricas cúbicas centradas en las caras (fcc, por sus siglas en inglés) en películas

delgadas y en las nanopartículas en los patrones de difracción en las direcciones [111] y [112].

Las interpretaciones son numerosas en las estructuras nanométricas fcc en películas delgadas y se pueden resumir algunos ejemplos de la siguiente manera:

- a) Describieron estas reflexiones en términos de doble difracción de maclado [22].
- b) Presencia de una fase hexagonal compacta (hcp, por sus siglas en inglés) [23].
- c) Estudio de efecto del espesor en una estructura hcp [24].
- d) Indicaron que las reflexiones pueden explicarse en términos de un número impar de capas A, B o C en el apilamiento a lo largo de la dirección [111] [25,26].
- e) Estudio de efecto de la superficie [27]: afirmó que éstas pueden atribuirse a un escalón atómico adicional en películas delgadas de oro.

Mientras que obtener nanopartículas de oro en el eje de zona [111] y [112] es mediante síntesis coloidal o por el método de poliol (Reyes et al [5], Lofton et al [28], Kirkland et al [6], Mendoza-Ramírez et al [12]); por evaporación (Castaño et al [29]); depositada en sustrato (Gilroy et al [30]). En los estudios de estas nanopartículas han sido analizadas con técnicas de **SAED**, **HRTEM** y **CBED** [29]. De estos análisis se puede concluir que las reflexiones prohibidas son el resultado de una combinación de efectos de forma y el tamaño de las partículas.

Mendoza-Ramírez et al [12] proponen que éstas reflexiones indican la existencia de dos redes en la estructura de estas partículas, como resultado de dos fases coexistiendo en la partícula triangular de oro. Una corresponde a el cristal cúbico fcc del oro que mantiene la misma orientación en ambas partes de la falla de apilamiento. La segunda red es una fase hexagonal, de igual manera que Davey y Deiter [23], con parámetros  $a = 0.287$  nm y  $c = 0.735$  nm formada por la aparición de fallas de apilamiento.

Sin embargo, la distribución de tamaños y formas generada es relativamente amplia, y muchas de las partículas tienen puntas faltantes (o defectos). Modelar estas estructuras y relacionarlos con el mecanismo de formación de las nanoprismas



triangulares se vuelve complejo. Lofton et al y Kelly et al [14] proponen modelos como el mostrado en la Fig. 4.

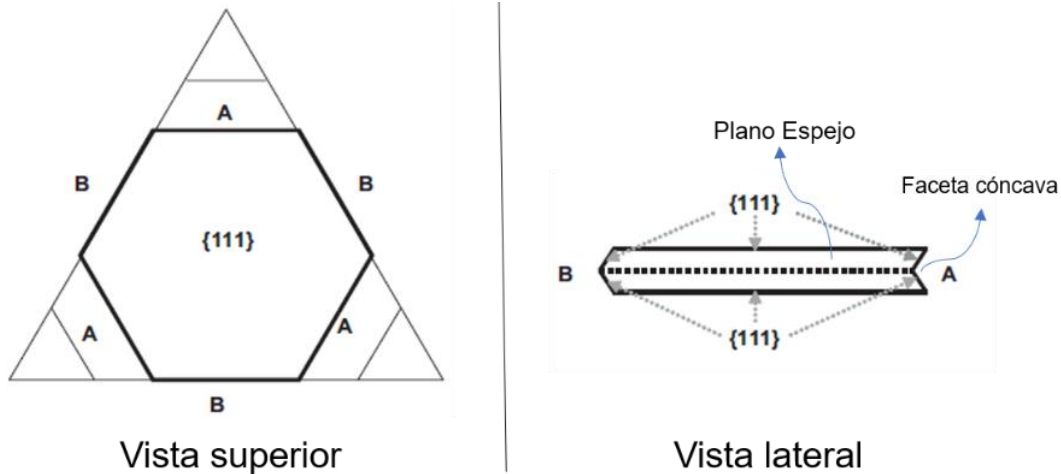


Figura 4. Modelo sugerido por Lofton et al [28] para haluros de Ag. Las caras A y B alternan en los bordes del cristal. La forma de la cara B causa crecimiento acelerado del cristal, produciendo cristales triangulares.

Ambos modelos consideran el apilamiento a lo largo de la dirección [111] con una secuencia ABCABC. Davey y Deiter [23] reportaron que estas reflexiones prohibidas son pertenecientes a una fase hcp en películas delgadas de Au, por otra parte, Kirkland et al [6] reporta que estos puntos están prohibidos en un metal fcc del cristal cúbico, pero puede aparecer cuando dos planos gemelos son paralelos entre sí en nanopartículas de Au. De lo anterior, proporciona evidencia adicional de que los planos gemelos están presentes y dirigen el crecimiento de las partículas [6].

## 2.4 Aplicaciones de nanopartículas

Actualmente, las nanopartículas de metal y semiconductores son extremadamente atractivas debido a la posibilidad de controlar sus propiedades electrónicas y ópticas a través del tamaño y la forma personalizados durante la síntesis. Entre los metales, cabe destacar el oro debido a su alta estabilidad y a la facilidad con la que pueden funcionalizarse en la superficie [15].

Se ha argumentado que las nanopartículas de oro podrían usarse en casi todas las aplicaciones, como por ejemplos [14]:

- a) Óptica: El Au se ve amarillento en la luz reflejada, pero las películas delgadas de Au se ven azules en la transmisión. Este color azul cambia constantemente a naranja, a través de varios tonos de púrpura y rojo, a medida que el tamaño de las partículas se reduce a  $\sim 3$  nm. Esto es debido a la resonancia de plasmon asociada con la excitación colectiva de electrones de conducción [14].
- b) Catalizadores: Se pueden mejorar las eficiencias de reacción. Por ejemplo, AuNP con diámetros inferiores a 10 nm e inmovilizadas dentro de una estructura de óxido de metal, puede catalizar la oxidación de CO o epoxidación de propileno, incluso a bajas temperaturas ( $< 0.8$  °C), mientras que el Au en masa está esencialmente inactivo [31]. Generalmente, los metales que forman grupos de un tamaño tan pequeño (clúster) que tienden a ser inestables a la atmósfera. Sin embargo, los grupos de Au son estables y, por lo tanto, se puede usar Au como catalizador.
- c) Función térmica: Cuando el diámetro de las partículas es pequeño (menos de 10 nm), el punto de fusión también es más bajo que un metal a granel. El cableado electrónico se puede hacer con nanopartículas que tienen un punto de ebullición bajo, por ejemplo, soportadas sobre un polímero.
- d) Función eléctrica: Dado que la temperatura de transición de la superconductividad aumenta con el diámetro de las partículas. Cuando es menos de 1 nm, se puede utilizar para fabricar material de superconductividad a alta temperatura.
- e) Función mecánica: Se aumenta drásticamente la resistencia mecánica al mejorar las características mecánicas mezclando las nanopartículas con metales o cerámicas.
- f) Función magnética: La fuerza de atracción de un metal magnético aumenta al reducir el diámetro de la partícula, de modo que los materiales magnéticos blandos pueden fabricarse en forma de una aleación de nanopartículas. Además, se pueden fabricar imanes permanentes.

g) En tratamientos médicos: Así como la resonancia del plasmón superficial se ve en una nanopartícula metálica [14], un aumento en la cantidad de nanopartículas aumenta la intensidad de la dispersión. Al cubrir la superficie de la célula cancerosa, por ejemplo, es posible distinguir una célula sana de una cancerosa por la presencia de anticuerpos unidos a la nanopartícula de Au.

### III TÉCNICAS

#### 3.1 Microscopía electrónica y difracción de electrones

La caracterización y manipulación de nanopartículas triangulares individuales requiere no sólo de una extremada sensibilidad y exactitud, sino también la resolución a nivel atómico. Esto nos lleva al empleo de la microscopía electrónica de transmisión (**TEM**) para caracterizar a las estructuras monocristalinas a un nivel nanométrico.

La difracción de electrones en sólidos se realiza con el **TEM** y reafirma el principio de dualidad onda-partícula descrito por Louis de Broglie [32]. La ventaja de la difracción de electrones radica en que permite hacer un análisis cristalográfico en zonas nanométricas del material, a diferencia de la difracción de rayos X que hace el análisis de la muestra en dimensiones micrométricas [32].

#### 3.2 Difracción de electrones de área selecta (SAED) y difracción de electrones de haz convergente (CBED)

La técnica mediante el cual se obtiene un patrón de difracción de electrones al introducir una apertura en el plano imagen de la lente objetiva es llamada difracción de electrones de área selecta (**SAED**). El **SAED** se obtiene al hacer incidir un haz de electrones paralelo sobre la muestra y, al difractarse con los átomos de la muestra, se obtiene un espectro que consiste en puntos de interferencia (Fig. 5a). Esta técnica revela información sobre la simetría del sistema cristalino (Redes de Bravais) [32].

Cuando los electrones se enfocan sobre la superficie de la muestra (los electrones inciden en forma de cono) se obtienen la difracción llamada difracción de electrones de haz convergente (**CBED**) (Fig. 5b). La técnica **CBED** brinda información como el grosor del espécimen, el parámetro reticular, la simetría cristalina (grupo puntual y grupo espacial) y las características de un defecto reticular.

El patrón o espectro de **CBED** está formado por discos cuyos diámetros aumentan con el ángulo de convergencia del haz incidente. Este ángulo de convergencia depende del diámetro de la abertura de la segunda lente condensadora. Cuando el ángulo de convergencia es menor al ángulo de Bragg (algunos miliradianes) se obtiene el patrón de Kossel-Möllenstedt. A valores mayores al ángulo de Bragg los discos del patrón de

difracción se interceden y se obtiene un patrón de Kossel (Fig. 6). El uso de un filtro de energía permite realizar un análisis de estructura más preciso [32].

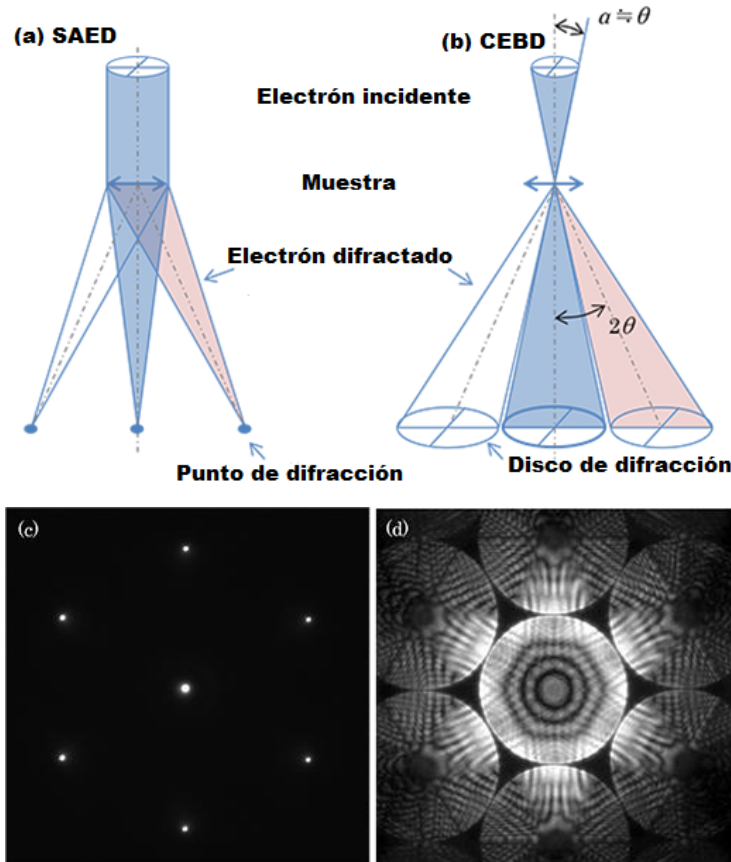


Figura 5. Diagrama del haz electrónico en el microscopio electrónico de transmisión para formar un patrón de difracción de área selecta (a y c). También se indica el modo de difracción por haz convergente (b y d). Muestra de Si [111] con 200 Kv [32].

Los patrones CBED con un fuerte contraste dinámico contienen una vasta información cristalográfica de la estructura de la muestra bajo estudio. Por esta razón, los patrones CBED son una fuente abundante de información cristalográfica, pues los elementos de simetría que presentan están relacionados directamente con los grupo puntuales y espaciales de la estructura cristalina de la muestra. Además, como veremos más adelante, los patrones CBED dan información 3D de la muestra, su espesor, sus parámetros de red y la celda unitaria, entre otros. Pueden ser examinadas, dependiendo de la longitud de cámara  $L$ , la zona cero de Laue (ZOLZ) o las de alto orden (HOLZ).

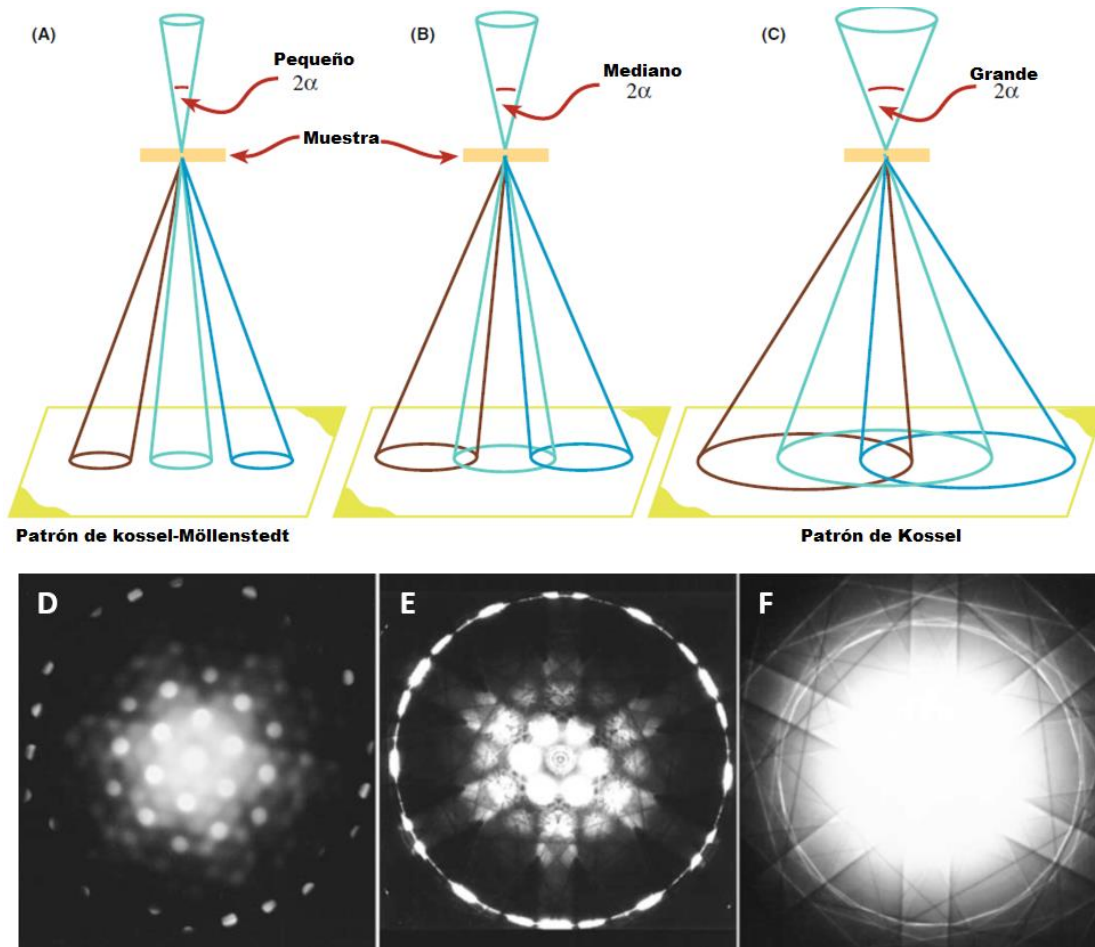


Figura 6. Diferentes tipos de patrones de difracción por haz convergente al variar el ángulo de incidencia (A-C) y sus respectivos patrones (D-F) [32].

### 3.3 Nanodifracción de electrones

El área de la muestra que interacciona con la sección transversal del haz es el área de donde proviene el patrón de difracción de electrones observado en el **TEM**. Ya que el tamaño del haz puede ser reducido al orden de nanómetros, la técnica es llamada nanodifracción de electrones (**NBED**). La apertura de área selecta no es usada en esta técnica [32].

## IV PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

### 4.1 Equipo, materiales y reactivos

#### 4.1.1 Equipos

- Una centrifuga para lavar las nanopartículas por centrifugación.
- Microscopio Electrónico de Barrido (**SEM**) para las observaciones y análisis morfológico de las nanopartículas.
- Microscopio Electrónico de transmisión (**TEM**) para las observaciones y análisis estructural de las nanopartículas y para la obtención de los patrones de difracción.

#### 4.1.2 Materiales

- La síntesis para obtención de partículas con diferentes formas se lleva a cabo por el método del poliol y utilizando materiales como: agitador magnético, viales de 40 mL, termómetro, balanza analítica con precisión de 0.1 mg, campana de extracción, puntas para micropipetas, espátula y centrifuga.
- Para la observación de las nanopartículas por **TEM**, el coloide se disolvió en etanol y se sonicó durante 30 s. Se depositó una gota de la solución sobre una rejilla de cobre de malla 200.

#### 4.1.3 Reactivos

Etilenglicol (**EG**), polivinilpirrolidona (**PVP**, Mw = 55,000) (0.7M, en EG) y ácido tetracloroáurico (III) (**HAuCl<sub>4</sub>**) con 99.9 % de pureza (Sigma Aldrich), agua desionizada y etanol.

### 4.2 Síntesis de nanopartículas de oro por el método de poliol

Las nanopartículas con diferentes formas fueron obtenidas por síntesis química húmeda mediante la modificación al método del poliol [34]. Inicialmente, la disolución de etilenglicol (**EG**) con 14 mL de polivinilpirrolidona (**PVP**, Mw = 55,000) (0.7M, en **EG**) fue colocada en un baño de aceite previamente calentado a 180 °C durante 30 minutos bajo agitación magnética en un vial de 40 mL. Luego, la temperatura se incrementó

hasta 200 °C e inmediatamente se añadió 1 mL disolución de **HAuCl<sub>4</sub>** (0.25 mM, en **EG**) gota a gota a la disolución de **PVP** con agitación magnética vigorosa. La disolución se agitó durante 10 minutos hasta que la solución adquiere un color marrón-naranja. La disolución fue enfriada a temperatura ambiente y lavada mediante centrifugación a 4000 rpm con agua desionizada. Las nanopartículas de oro fueron re-dispersadas en una disolución de etanol/agua a razón de 1:1. Para la observación de las nanopartículas por **TEM**, la disolución se disolvió en etanol y se sónico durante 30 s. Se depositó una gota de la disolución sobre una rejilla de cobre de malla 200.

### **4.3 Caracterización de nanopartículas de oro**

#### **Análisis morfológico**

##### **4.3.1 Microscopía electrónica de Barrido (SEM).**

Para las observaciones y análisis morfológico se utilizó un microscopio **SEM** Jeol modelo JSM7800F operado a 15 Kv.

#### **Análisis estructural**

##### **4.3.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).**

Se usaron los microscopios **TEM** marca Jeol modelos JEM 2010F y JEM 2020HT operados a 200 Kv con resolución punto a punto de 0.19 nm. Se utilizó un portamuestras de doble inclinación con capacidad de inclinación de  $\pm 15$  grados para obtener los patrones **CBED** de las nanopartículas.

Para la adquisición de las imágenes, de los patrones de difracción de área selecta (**SAED**), de nanodifracción (**NBED**) y de haz convergente (**CBED**) se utilizó una cámara digital sCMOS.



## V RESULTADOS

### 5.1 Caracterización por SEM y TEM de las nanopartículas de oro sintetizadas

Con la síntesis por el método de poliol utilizado en este trabajo se obtuvieron partículas con diversas formas, tamaños y grados de truncamiento, conocida como coloide [2] o isotrópicas. Un ejemplo del coloide obtenido es presentado en la Fig. 7.

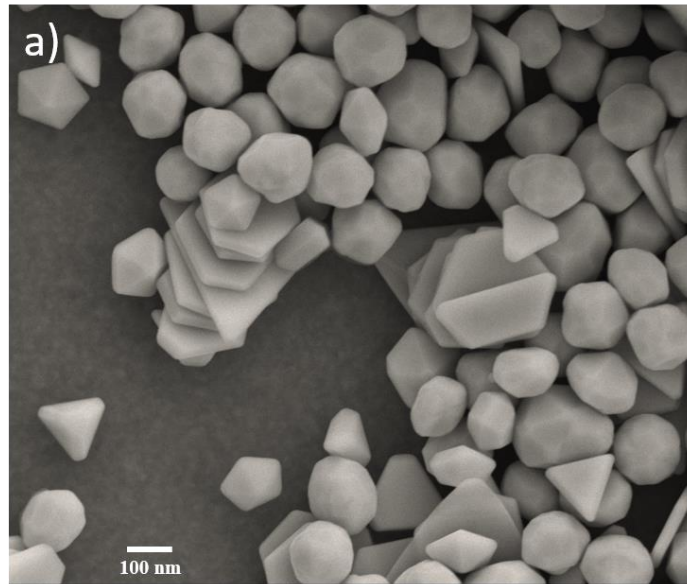


Figura 7. a) Partículas obtenidas por el método poliol formando un sistema “coloidal”. Nótese la gran variedad de formas y tamaños.

Los resultados obtenidos presentan estructuras similares para diferentes metales (oro, plata, cobre) y diferentes métodos de síntesis [28]. Razón por la cual los productos de reacción consisten generalmente en una mezcla de nanopartículas isotrópicas o coloide, con una pequeña porción de nanopartículas anisotrópicas presentes. Caracterizando a detalle a cada una de las partículas, presentaron formas triangulares, discos, plateletas, bipirámides, prismas hexagonales, tetraedros, decaedros con esquinas y bordes truncados tipo de Marks y de Ino. Se obtuvieron también nanoalambres y partículas con diversos grados de truncamiento.

La Fig. 8 y la Fig. 9 presentan partículas decaédricas (**Dh**) e icosaédrica (**Ic**) las cuales tienen eje de simetría 5 [1, 33, 34, 35]. En particular, la fig. 9a-d presenta diferentes partículas y la fig. 10 nanopartículas tetraédricas. Se observa claramente el facetado

que se produce durante el crecimiento. Las partículas se desarrollan por facetas, truncamientos o cuñas adicionales que aumentan la estabilidad (Fig. 8 a-c, 9a-d y 10 a-c). En la mayoría de los casos, la partícula presenta facetas en la dirección (111) (Fig. 8 a-c, 9 a-d y 10 a-c), en la dirección (100) (Fig. 8b), y en algunos casos en la dirección (110) unidas por la superficie (111) (Fig. 8b).

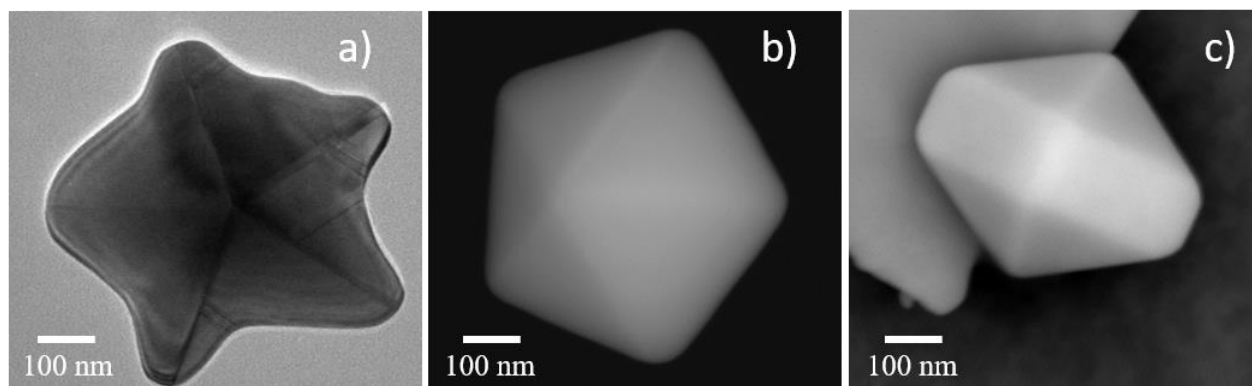


Figura 8. Partículas: a) decaedro truncado tipo Marks, b) decaedro regular tipo Ino y c) decaedro de Ino de varilla o largo.

Las partículas decaedrales presentan un crecimiento regular (Fig. 8b) [33] y truncamientos tipo Marks durante sus crecimientos (Fig. 8a) [16]. En algunos casos no hay truncamiento, como se muestra en Fig. 8c (conocido como decaedro tipo Ino [33]). En otros casos las facetas laterales crecen hasta que se forma una nanovarilla (Fig. 9d) [34]. Los icosaedros truncados en las esquinas tienen un crecimiento en las direcciones [100].

Yacaman et al. [34] también reportaron estructuras decaedrales del tipo Ino (Fig. 8b) [33], decaedro de Ino de varilla o largo (Fig. 8c) y, cuando la nanovarilla crece, se observan truncamientos a lo largo de los bordes. Además, a través de este método se ha logrado obtener partículas en forma de disco (Fig. 9a), plateletas (Fig. 9c) y prismas triangulares y hexagonales (Fig. 10 a-d).

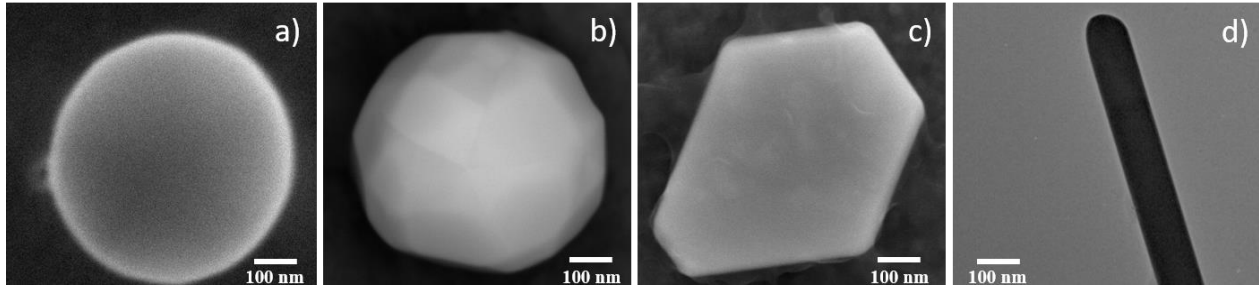


Figura 9. Diferentes tipos de partículas: a) disco, b) icosaédrica, c) plateleta hexagonal y d) varilla.

Ino [33] observó las facetas en la dirección (001) en la estructura **Dh** (conocido como decaedro de "Ino") (Fig. 8b-c), y las relacionó como una forma de estabilizar la energía total de la partícula. Marks [35] demostró que un **Dh** contiene truncamientos en la dirección [111] en los límites gemelos (el llamado decaedro de "Marks") (Fig. 8a) y que el facetado o truncamiento constituye un aspecto muy importante para entender la estabilidad de la forma de las partículas durante su crecimiento. Además, es bien sabido que las superficies {001} y {111} de oro (en su mayoría los metales 5d) muestran una variedad de reconstrucciones debido a la tensión o razones energéticas [36-38].

Las formas "Marks" e "Ino" permiten que las partículas disminuyan su energía total; sin embargo, no explican el cómo las partículas **Dh** o **Ic** pueden crecer más de 300 nm o más. Yacaman et al [36] reportan nuevos mecanismos que ayudan a estabilizar decaedros muy grandes y observaron la formación de facetas de índice alto, determinadas como de la familia {511}, en los cinco lados de las partículas; además indica los mecanismos por los cuales los decaedros crecen y se estabilizan en el intervalo mesoscópico. Sin embargo, es necesario seguir experimentando y caracterizando a estos tipos de partículas debido a que algunos de los mecanismos están muy relacionados entre sí y resulta difícil distinguirlos [28, 34, 36, 39].

Las partículas triangulares presentan una modificación en su estructura de tal manera que se truncan en los vértices, lo que coincide con las observaciones realizadas por Millstone et al [2] [Fig. 10c].

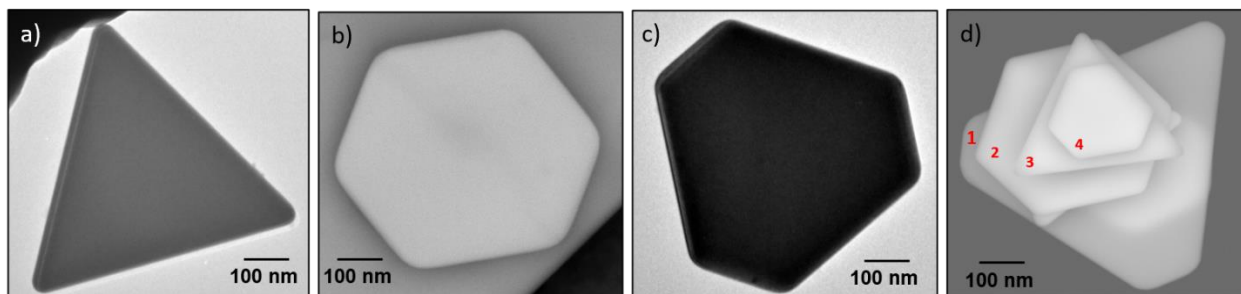


Figura 10. Prismas con tamaño de partícula alrededor de 0.6 - 1  $\mu\text{m}$ : a) triángulo, b) hexagonal, c) triángulo truncada y d) mezcla de prismas (1 y 4: triángulo truncado, 2: prisma hexagonal y 3: triángulo).

## 5.2 Patrones de difracción de electrones

Se obtuvieron patrones de nanodifracción de electrones, específicamente en partículas triangular y decaedro, fueron indexadas a detalle y se determinó que están compuestas por Au y sin contaminaciones. En la Fig. 11 a-b se presenta el patrón de difracción de la partícula triangular orientada en el eje de zona [011] (Fig. 11a) y el patrón de difracción de una partícula decaedra en la dirección [001] (Fig. 11b). También se presenta la lista de distancias y sus correspondientes índices (hkl) de la estructura fcc del oro. Todo esto confirma la obtención de las partículas de oro, con estructura cúbica fcc.

La Fig. 12 presenta los planos y direcciones para una partícula triangular, confirmando nuevamente una estructura cúbica.

La mayoría de las micrografías presentadas en este trabajo han sido indexadas, gracias a este procedimiento. En la Fig. 13 se observa una serie de micrografías adquiridas en campo claro de tres diferentes partículas con estructura hexagonal (conocidas como plateletas). Los patrones de difracción de las plateletas fueron indexadas, mostrando que las caras principales son  $\{111\}$ , las direcciones de crecimiento  $\langle 110 \rangle$ , y los contornos de doblado corresponden a  $\pm 2\bar{2}0$ ,  $\pm 20\bar{2}$ ,  $\pm 02\bar{2}$ .



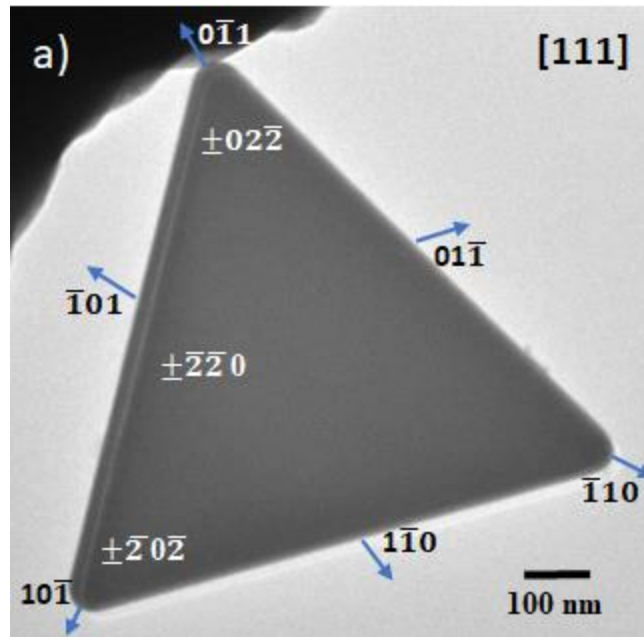


Figura 12. Planos y direcciones en las partículas triangulares orientadas a lo largo del eje de zona  $[111]$ .

Estas observaciones experimentales indican el crecimiento de partículas obtenido por el método de síntesis de polirol [28]. Se ha sugerido que los prismas triangulares contienen un solo plano gemelo paralelo a sus caras triangulares  $[111]$  que dirige el crecimiento de la semilla inicial en dos dimensiones (Fig. 14a), pero limita el tamaño final del prisma (Fig. 14b) [2, 28]. Sin embargo, Lofton and Sigmund [28] esquematizan y describen el mecanismo para el crecimiento de haluro de plata y el cómo se pueden formar dos planos gemelos paralelos en una partícula (Fig. 14c) y crear plataletas. En la Fig. 14d se observa que las direcciones cristalográficas del segundo plano gemelo estarán orientadas a una rotación de  $60^\circ$  con respecto al primer plano gemelo. Esto hace que los lados A creados por el segundo plano gemelo coincidan con los lados B del primer plano gemelo, y viceversa (Fig. 14c). Esto significa que los seis bordes de la partícula (Fig. 14e) generados por la intersección de los planos gemelos con las superficies tendrán caras A de rápido crecimiento.

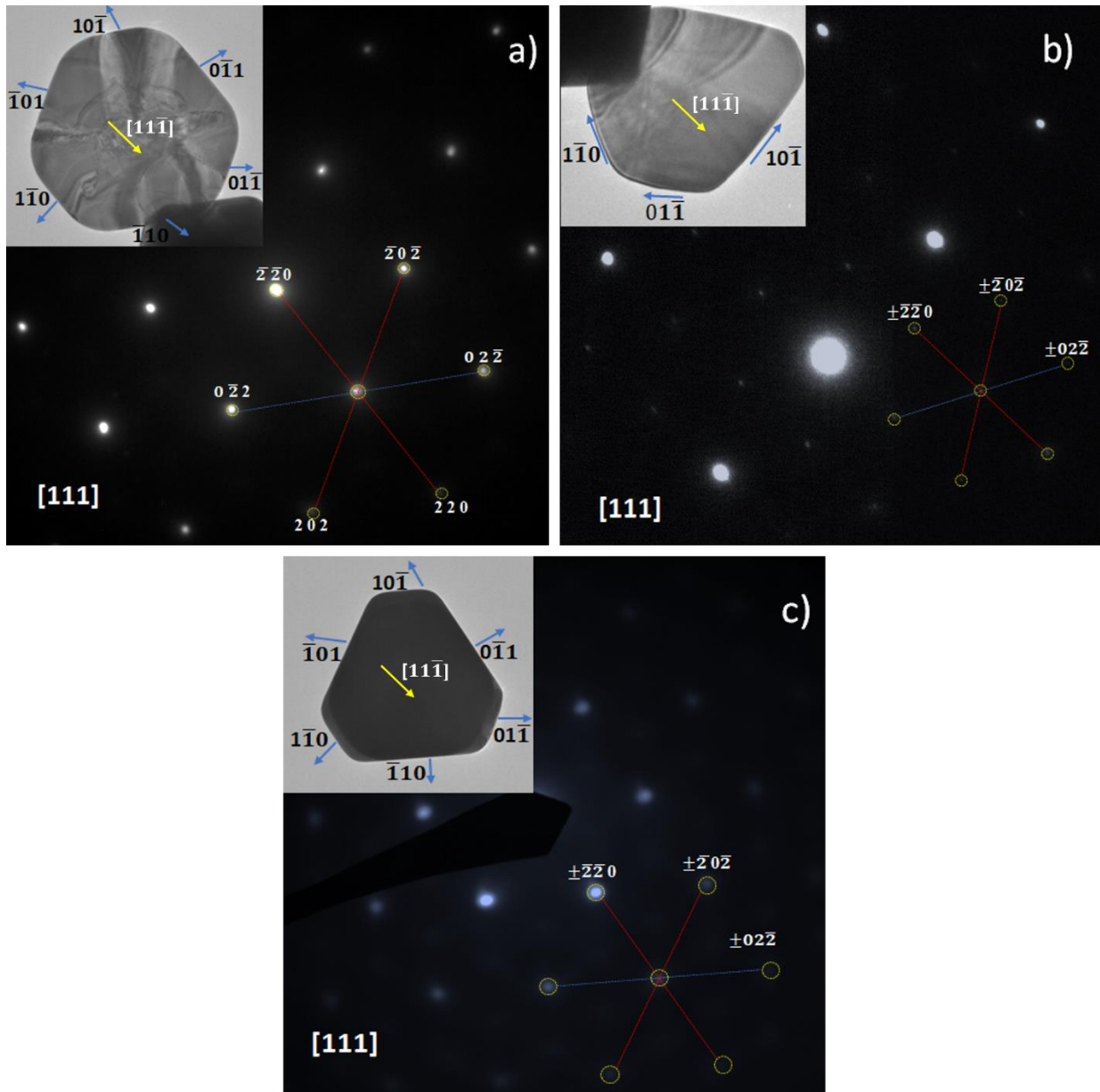


Figura 13. Nanopartículas orientadas en la dirección  $[111]$ . Las direcciones de los bordes son  $\langle 110 \rangle$ . En a), b) y c) se muestran a detalle del contorno de doblado con simetría de orden 6, característico de la dirección  $[111]$  de un cristal fcc.

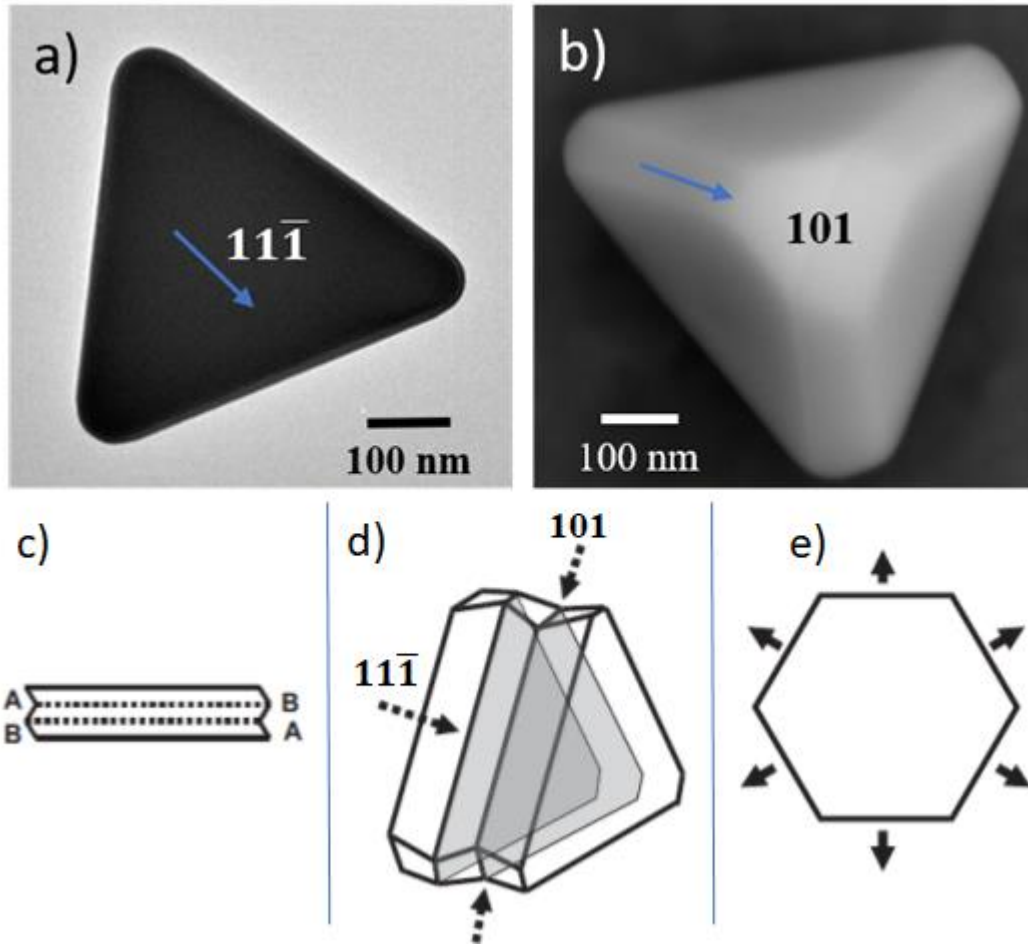


Figura 14. Nanopartículas de oro con forma tetraédrica: a) forma no-truncada y b) forma truncada. (c) Modelo de haluro de plata para una partícula con dos planos gemelos paralelos. (d) El segundo plano gemelo hace que los seis lados contengan caras tipo A (flechas discontinuas) con ranuras reentrantes. (e) Esto conlleva que cada cara de tipo A regenere las adyacentes a ella, lo que permite un rápido crecimiento en dos dimensiones (flechas sólidas).

Mendoza et al [12] y Lofton and Sigmund [28] sintetizaron y caracterizaron partículas triangulares y hexagonales, la mayoría con tamaños de entre 100 nm a 0.6  $\mu\text{m}$  y espesores de 15-30 nm, similares a los resultados que obtuvimos con el método de síntesis de poliol (Fig. 15). El patrón de difracción fue obtenida en el borde de la partícula (Fig. 15c) y este patrón se encuentra perfectamente orientado en la dirección [111] (Fig. 15b). La información obtenida en esta micrografía implica que existe un defecto en el centro del cristal (Fig. 15a, marcado en un círculo amarillo). Sin embargo,



nuestro resultado es consistente con el modelo de haluro de plata, ya que ver una partícula perpendicular a un solo plano gemelo no debería afectar el patrón de difracción [28].

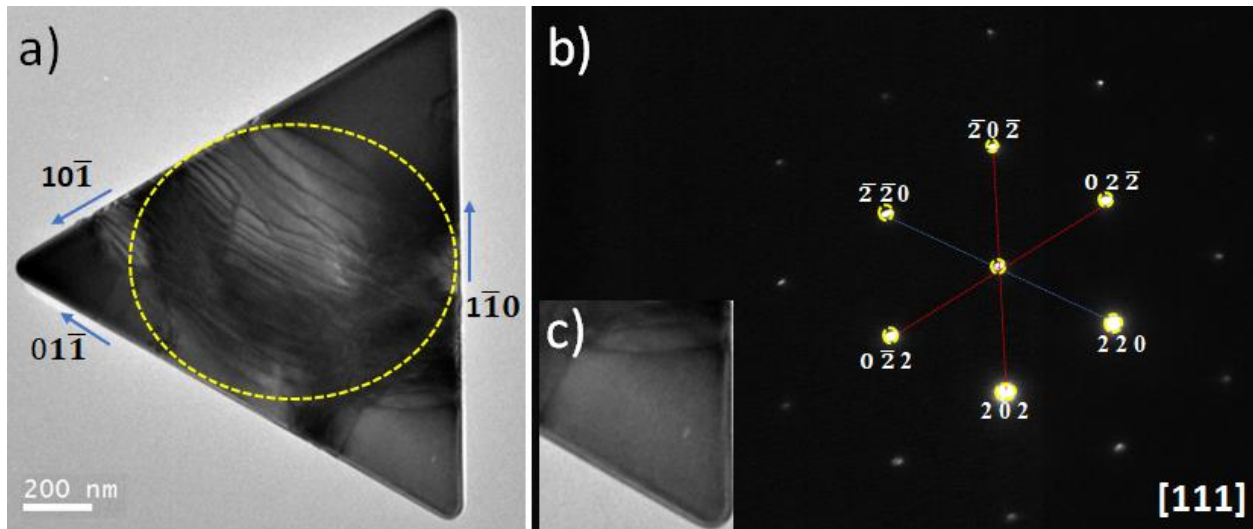


Figura 15. a) Nanopartícula triangular con defecto, b) orientadas en eje zonal  $[111]$  y c) en el borde de la partícula donde se obtuvo el patrón de difracción.

Para esclarecer la naturaleza del defecto, Mayoral et al [40] reportaron el uso de la técnica de campo oscuro de haz débil (**WBDF**, por sus siglas en inglés) en el **TEM** y demostraron que es un buen método para observar defectos en nanopartículas metálicas, ya que las caras unidas por defectos pueden aparecer con diferentes contrastes. De acuerdo a sus observaciones, ellos deducen que estos defectos se forman como resultado de una minimización de la energía del límite gemelo [41], formando, en algunos casos, planos gemelos simples donde dos caras adyacentes son planos espejos perfectos, o en otros casos, por la formación de límites gemelos más complejos que también involucran adicionales faltas acumuladas. Los defectos también pueden inducir transformaciones de una estructura en otra [39, 42].

La partícula de Au prismática triangular obtenida no es del todo un prisma triangular perfecto ya que, aunque su base es triangular, la superficie de las caras rectangulares es ligeramente curva y puede presentar algunos tipos de defectos, pero es una buena

aproximación. Las figuras 14 a 16 presentan algunos ejemplos de estas nanopartículas. En TEM, los patrones de difracción indicaron que el eje de la zona [111] es perpendicular a la superficie triangular de la partícula.

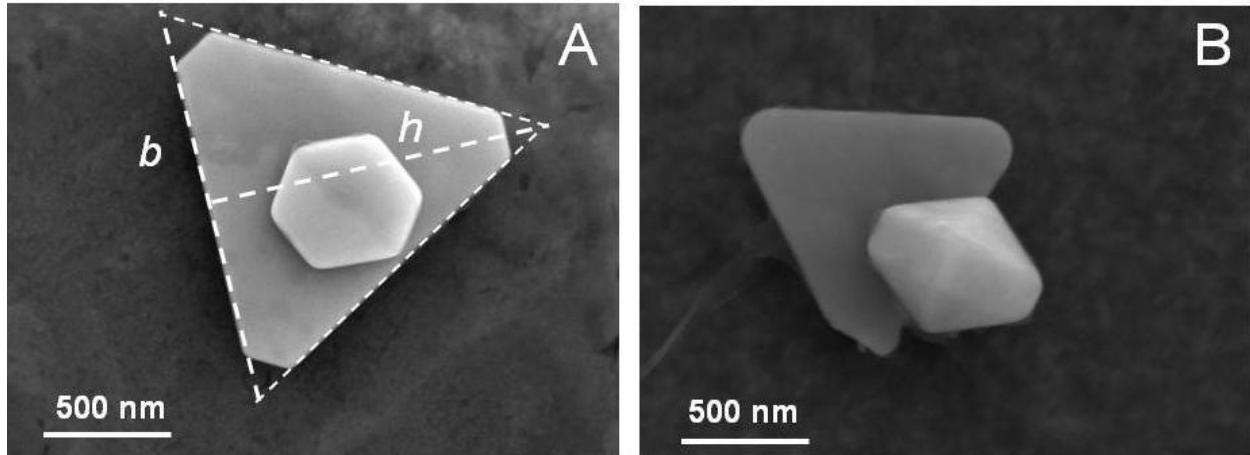


Figura 16. Imágenes SEM de electrones secundarios de dos partículas de Au prismáticas triangulares. A) Partícula con  $b = 1.5 \mu\text{m}$  y  $h = 1.3 \mu\text{m}$ , con vértices truncados. B) Partícula con  $b = 1.2 \mu\text{m}$  y  $h = 1.1 \mu\text{m}$  con vértices redondeados. En este caso se observan partículas de diferentes formas encima de las partículas triangulares.

La Fig. 16A muestra una partícula con esquinas redondeadas, y donde se han definido los parámetros de longitud ( $b$ ) y altura ( $h$ ). Estos dos parámetros se utilizan a lo largo de este trabajo para describir los tamaños de las partículas. En el caso de partículas con vértices truncados o redondeados, como se muestra en la Fig. 16A, se dibujaron líneas paralelas a los bordes para obtener el valor correspondiente de  $b$  y  $h$ . Luego, para la partícula en la Fig. 16A,  $b = 1.5 \mu\text{m}$  y  $h = 1.3 \mu\text{m}$ , mientras que para la partícula en la Fig. 16B,  $b = 1.2 \mu\text{m}$  y  $h = 1.1 \mu\text{m}$ .

### 5.3 Patrones de difracción de nanopartículas triangular de oro por TEM y NEBD

La Fig. 17A muestra la imagen **TEM** de campo claro de una nanopartícula de Au prismática triangular con  $b = 690 \text{ nm}$  y  $h = 590 \text{ nm}$  con vértices redondeados junto con el patrón de difracción de electrones [111] (Fig. 17B). En el patrón de difracción de electrones, se pueden ver dos tipos de reflexiones: 1) permitidas (220), (422) y (202) y

2) las débiles  $(0.249 \text{ nm})^{-1}$  correspondientes a las reflexiones prohibidas  $1/3 [422]$ . Estos reflejos prohibidos son débiles en intensidad debido al tamaño de la partícula: mientras más grande es la partícula, más débil es el reflejo prohibido. El inserto de la Fig. 17B muestra el patrón de difracción  $[111]$  de una partícula triangular de 30 nm de tamaño donde las reflexiones prohibidas están más definidas. Incluyendo los reflejos prohibidos, la estructura hexagonal presenta el grupo puntual de  $6mm$ .

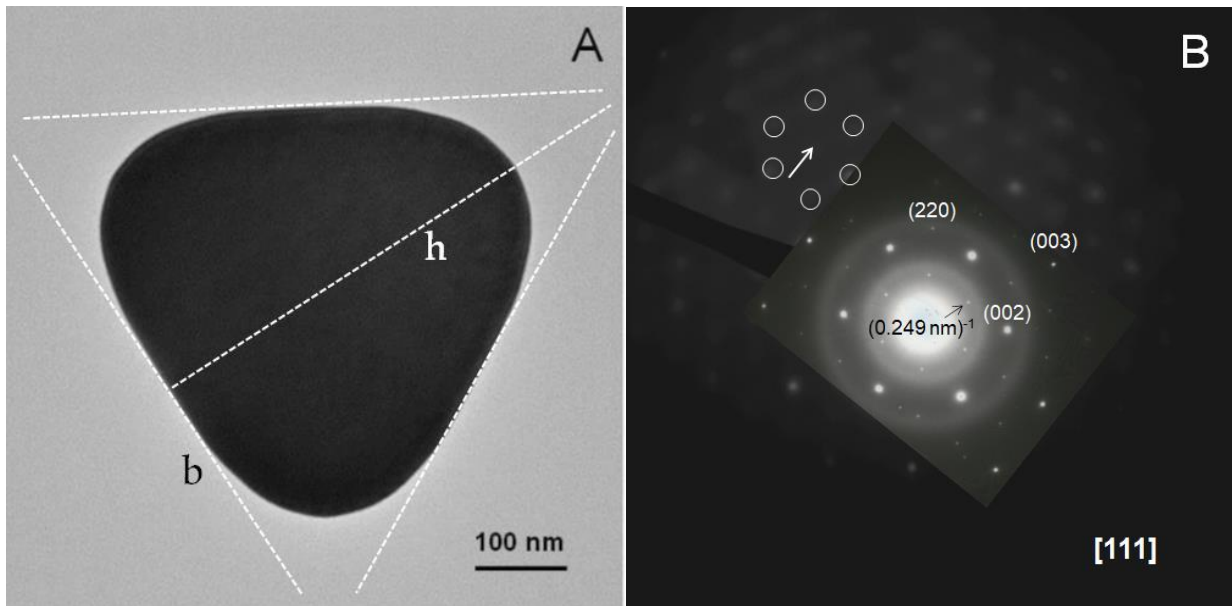


Figura 17. A) Micrografía de TEM en campo claro de una partícula prismática triangular con  $b = 690 \text{ nm}$  y  $h = 590 \text{ nm}$  con vértices redondeados. B) Patrón NBED en la dirección  $[111]$  y los reflejos débiles  $(0.249 \text{ nm})^{-1}$ . El inserto en (B) presenta el patrón de difracción  $[111]$  de una partícula triangular de 30 nm de tamaño.

En el caso del eje de la zona  $[112]$ , la Figura 18A muestra la imagen TEM de campo claro de una partícula de Au prismática triangular con  $b = 880 \text{ nm}$  y  $h = 770$ . La Figura 18B muestra el patrón de difracción de electrones  $[112]$  y las reflexiones  $(0.246 \text{ nm})^{-1}$ , que corresponden a los  $1/2 [311]$  prohibidos. El inserto de la Fig. 18B muestra el patrón de difracción  $[112]$  de una partícula triangular de tamaño 30 nm donde las reflexiones prohibidas se observan más definidas. En este caso, las reflexiones prohibidas indican una red de Bravais rectangular centrada con un grupo de puntos 2.

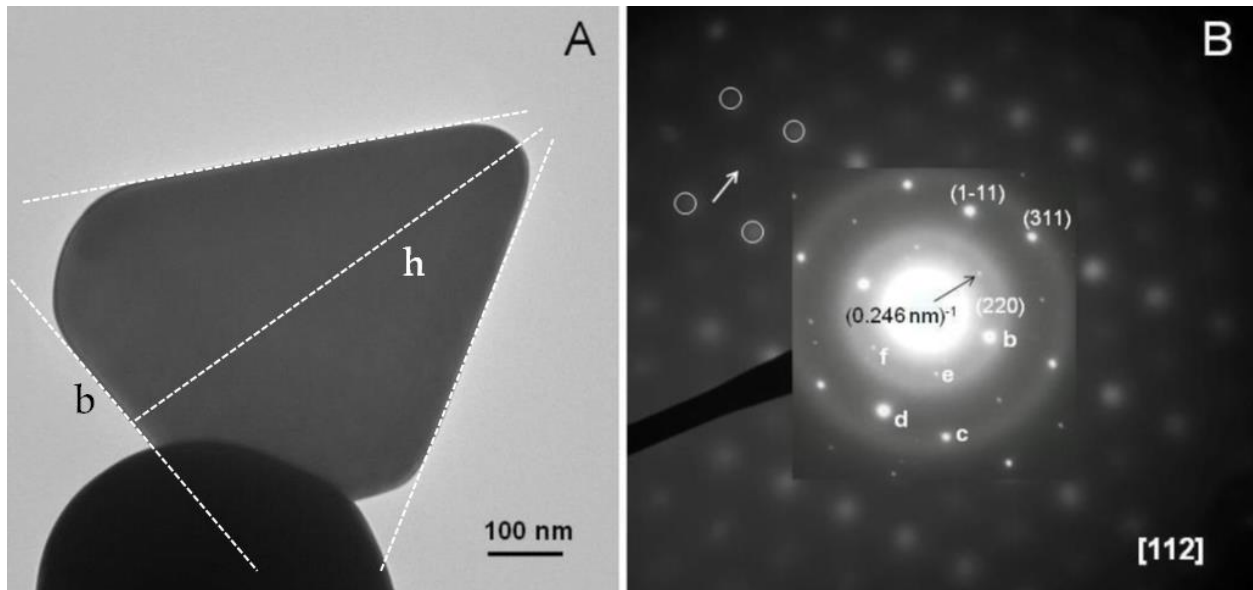


Figura 18. A) Imagen de campo claro de TEM de una partícula de Au prismática triangular con  $b = 880$  nm y  $h = 770$  nm con vértices redondeados. B) Patrón NBED en la dirección  $[112]$  donde se observan las reflexiones prohibidas débiles  $(0.246 \text{ nm})^{-1}$  (indicadas por la flecha). El inserto en (B) muestra el patrón de difracción  $[112]$  de una partícula triangular de 30 nm de tamaño.

Los patrones de difracción de electrones de las partículas triangulares planas delgadas (de 30 nm de tamaño) indican que los ejes zonales son  $[111]$  y que son perpendiculares a la superficie plana y muestran las reflexiones "prohibidas". Además, se observan que las reflexiones prohibidas solo se observan en las direcciones  $[111]$  y  $[112]$  (Fig. 12b y 13b). La Fig. 19 muestra la imagen de campo claro de TEM y su correspondiente patrón de difracción de electrones en la dirección  $[011]$  de una nanopartícula de Au triangular con  $b = 1.0 \mu\text{m}$  y  $h = 825$  nm. En este caso no se observan reflexiones prohibidas en este eje de zona y, por tanto, la estructura rectangular centrada muestra el grupo puntual 2. Por otra, parte cabe mencionar que la extensión de las reflexiones en el espacio recíproco tiene que ser tal que cuando el patrón de difracción  $[111]$  al inclinarlo  $18^\circ$  alrededor de la dirección  $[110]$  al patrón de difracción  $[112]$ , la esfera de Ewald los intercepta [5]. Por lo tanto, el origen de las reflexiones prohibidas en las partículas triangulares de Au, se observan solamente en las direcciones  $[111]$  y  $[112]$  como se muestran en las Fig. 17B y 18B.

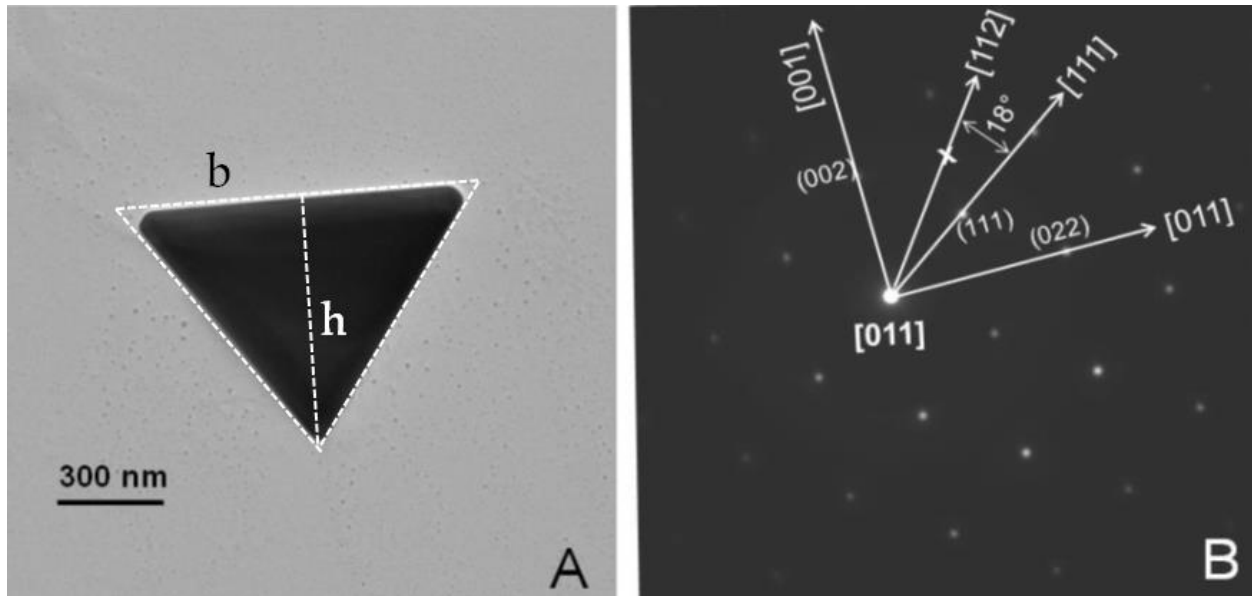


Figura 19. A) Imagen de campo claro de TEM de una partícula de Au triangular con  $b = 1.0 \mu\text{m}$  y  $h = 825 \text{ nm}$  con vértices ligeramente redondeados. B) Patrón NBED en la dirección  $[011]$ . No se observan reflexiones prohibidas en esta dirección. El ángulo entre las direcciones  $[111]$  y  $[112]$  se indica en (B).

Las reflexiones prohibidas han sido estudiadas y se han propuesto varias afirmaciones al respecto [23, 26]. De acuerdo con Reyes-Gasga et al [5] las reflexiones "prohibidas"  $1/3 [422]$  para nanopartículas orientadas  $\langle 111 \rangle$  se pueden producir de diferentes formas:

1. A partir de la primera zona de Laue. Cuando el cristal es muy delgado, los puntos de difracción se convierten en rayas alargadas a lo largo de la dirección en la que el cristal es delgado.
2. Como resultado del hecho de que el cristal tiene un número  $n$  de  $\{111\}$  capas donde  $n \equiv 1 \pmod{3}$  o  $n \equiv 2 \pmod{3}$
3. Como surgen por las fallas de apilamiento (111) que se encuentran paralelas a la superficie (111) y se extienden a toda la partícula.

Las dos primeras explicaciones están estrechamente relacionadas, aunque la segunda tiene en cuenta no solo las rayas, sino también los factores de fase adicionales que surgen de las posiciones relativas exactas de las capas [5]. Sin embargo, la presencia

de estas reflexiones "prohibidas" se ha atribuido a la presencia de planos gemelos [22], a la presencia de fallas de apilamiento [26], o a la existencia de un hexágono como una monocapa que rodea las partículas [43]. Posteriormente, Cherns [27] y Hines [44] mostraron que los puntos de difracción  $1/3 \{4\ 2\ 2\}$  pueden ser producidos por N capas fcc como  $N \neq 3m$  (con m un número entero), luego pueden ser producidos incluso por una capa atómica fcc (111). Recientemente Mendoza-Ramírez et al [12], con base en las ideas de Davey and Deiter [23] y Morriss et al [26], sugirió una vez más que los reflejos prohibidos se producen por apilamiento de fallas paralelas a la superficie en las partículas prismáticas triangulares, encontrando la existencia de dos estructuras en las partículas. La primera estructura corresponde al sistema cristalino fcc de Au. La segunda red a un prisma hexagonal a lo largo de la dirección [111] con parámetros de red:  $a = 0.287\text{ nm}$  y  $c = 0.735\text{ nm}$ .

Para un mejor entendimiento sobre estas "reflexiones prohibidas", proyecciones en las direcciones [100] y [111] y los planos (111), con simetría 6mm, y (112), con simetría 2 se puede observar esquemáticamente la Fig. 20 en donde se muestra la distribución espacial de las reflexiones prohibidas en el espacio recíproco siguiendo la celda hexagonal referenciada a la estructura fcc de Au se muestra en la Fig. 20. Los planos {111}, con simetría de 6mm, y los planos {112}, con simetría 2, también se presentan en la Fig. 20A. Por lo tanto, el prisma hexagonal está orientado de tal manera que, en la notación hexagonal y cúbica,  $[0001] // [111]$  y  $[10-10] // [422]$ .

Mendoza-Ramírez et al [12] han indicado que las reflexiones adicionales se observaron por **SAED** (flecha amarilla A en la Figura 21) y Difracción de Electrones en Precesión (**PED**, por sus siglas en inglés (flechas rojas), que corresponde a la figura 4 de la referencia [13] y Fig. 21 en este trabajo). Corroborando que la figura 20B muestra la proyección del espacio recíproco en la dirección [100] y por su parte Reyes-Gasta et al. [6] muestran la proyección en la dirección [111]. Es decir, la representación correspondiente en el espacio real de la Fig. 20 explicando bastante bien el contraste observado en la Fig. 5 (o Fig. 22 en este trabajo) de la referencia [5].

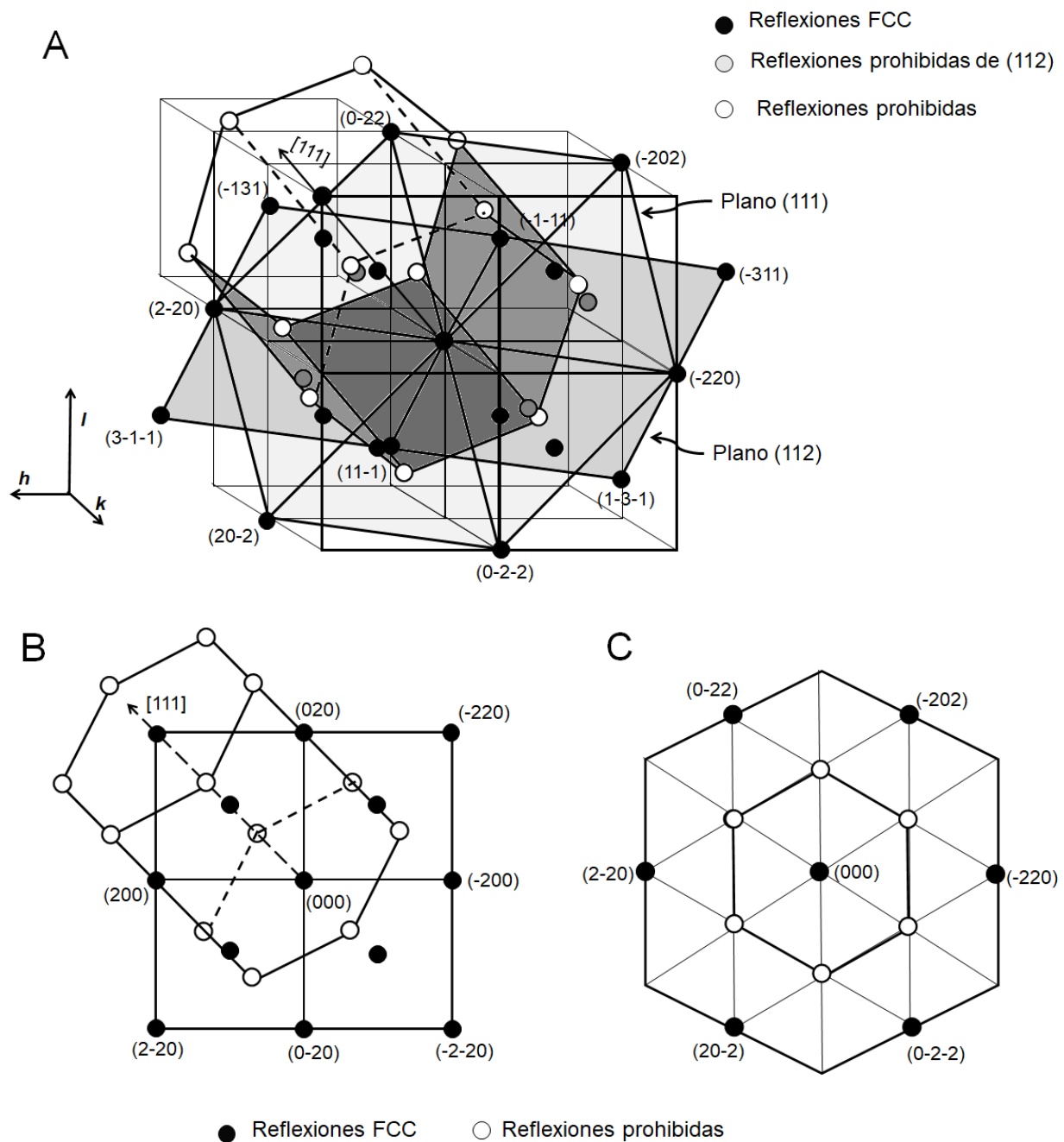


Figura 20. A) Representación 3D relativa a la estructura fcc de Au y de la distribución espacial en el espacio recíproco de la celda hexagonal generada por las reflexiones prohibidas. Se muestran los planos (111), con simetría  $6mm$ , y (112), con simetría 2. B) Proyección en la dirección [100], C) Proyección en la dirección [111].

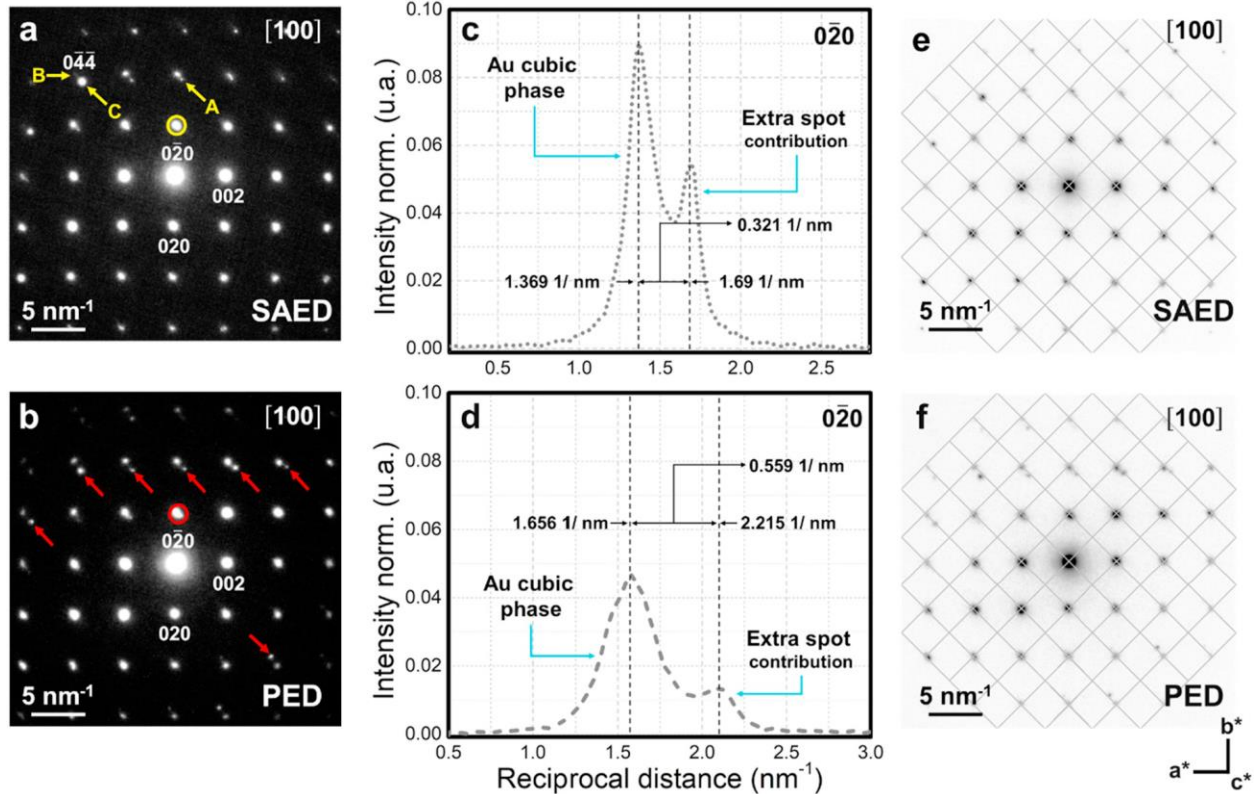


Fig. 21. Se realizó una comparación entre un SAED (a) y un PED (b). Ambos patrones se obtuvieron en la dirección [001]. Los reflejos adicionales se encuentran en SAED (flecha amarilla A) y PED (flechas rojas). Los perfiles de intensidad mostrados en (c, d) corresponden a la reflexión (020) marcada con círculos amarillos / rojos en las imágenes (a, b) respectivamente. La reducción de la difracción dinámica se muestra como una reducción de intensidad en el perfil normalizado (d). La mejora de la resolución espacial utilizando PED se pudo observar en el perfil (d). Los patrones (a, b) se muestran en (e, f) con contraste inverso; en esta figura se superpone la celda esperada para un cristal de Au cúbico, como se pudo observar, varias manchas se desplazan de su posición esperada. Además, cuando se aplica PED (f), los puntos cúbicos aparecen perfectamente alineados en su posición esperada, mejorando las mediciones del espacio recíproco. Reimpreso con permiso de la referencia [12].



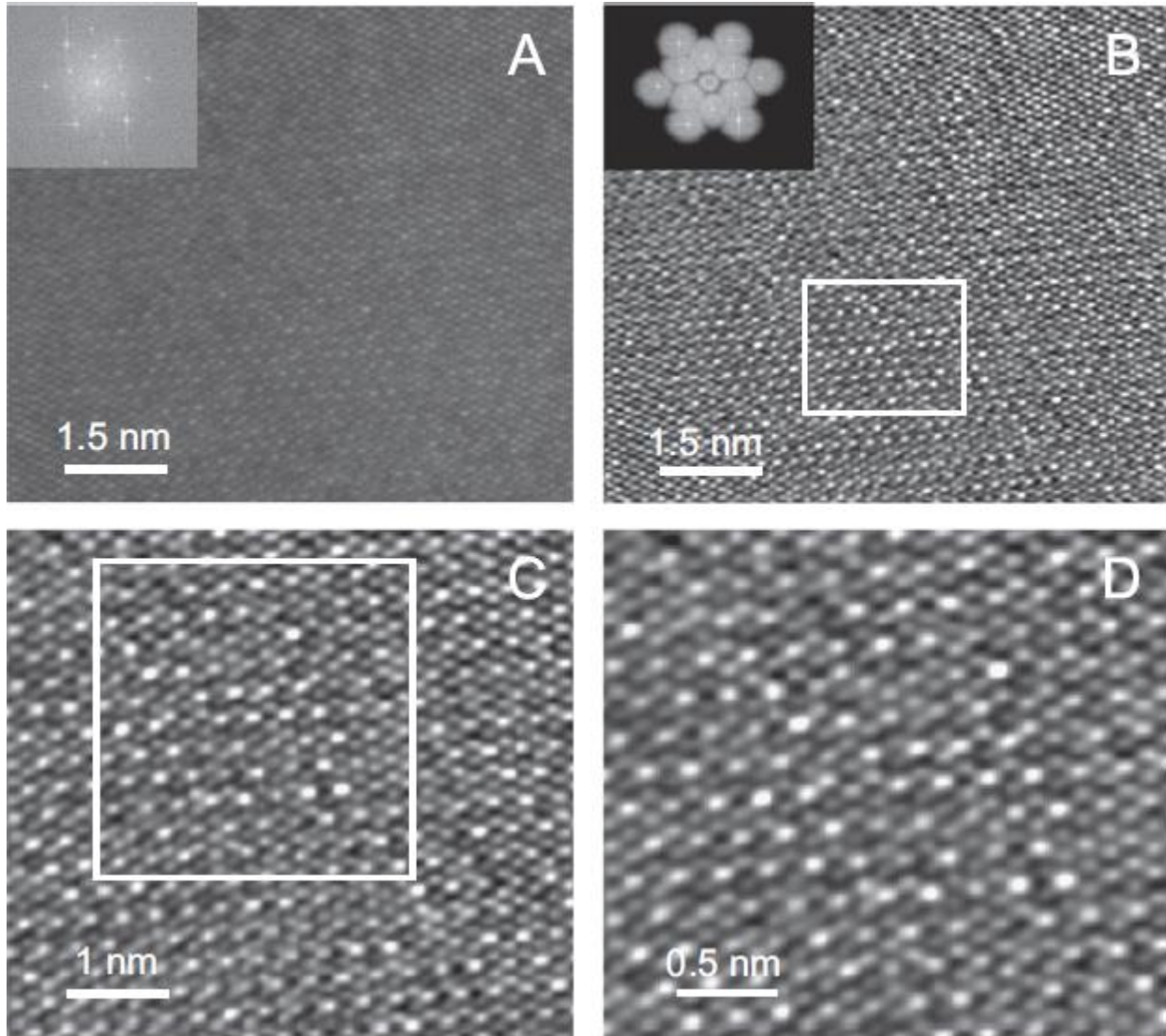


Fig. 22. (A) Ampliación del área indicada por el cuadrado en la Fig. 4 (ver referencia 6 para más información). El recuadro muestra su FFT. (B) Imagen procesada de (A) usando el filtro indicado por el recuadro (es decir, se usaron los puntos  $(2\ 2\ 0)$  y  $1/3\ (4\ 2\ 2)$ ). (C) Ampliación del área indicada por el cuadrado en (B). (D) Ampliación del área indicada por el cuadrado en (C) (ver referencia 6 para más información). Reimpreso con permiso de la referencia [5].

#### 5.4 Patrones de difracción CBED de nanopartículas triangular de oro

Para complementar el análisis de estructura de las partículas triangulares de oro se adquirieron patrones de difracciones por **CBED**.

A partir de la micrografía (Fig. 17A) y con su respectivo patrón de difracción en la dirección [111] (Fig. 17B) se puede observar que concuerda perfectamente con el patrón **CBED** [111] de la partícula de Au prismática triangular (Fig. 23). El contraste dinámico con bandas de Kikuchi difusas y las líneas de Zona de Laue de orden superior (**HOLZ**) nítidas dentro de los discos brillantes, se observa en partículas iguales o mayores a 500 nm (Fig. 23). La Fig. 23A muestra el patrón CBED en el límite de un patrón Kossel y, por lo tanto, presenta las líneas Kikuchi y HOLZ con la distribución de grupo puntual 6mm. Los anillos de las líneas HOLZ en exceso muestran el grupo puntual 3m. La Fig. 23B muestra el disco (000) y los discos {220} circundantes con contraste dinámico formando el grupo puntual 6mm (aunque ligeramente fuera del eje de la zona). Todas estas simetrías están de acuerdo con la simetría Au a lo largo de la dirección [111].

Para un mejor análisis se puede observar que en los patrones CBED aparecen las reflexiones prohibidas. La Fig. 24 muestra el patrón CBED [112] de la partícula de Au triangular que se muestra en la Figura 18. Este patrón muestra un contraste dinámico dentro de los discos CBED con el grupo puntual 2 (ligeramente fuera del eje de la zona). El inserto en esta figura muestra el patrón de difracción [112] que indica las reflexiones prohibidas  $1/2 [311]$  de las que provienen los discos mostrados en el patrón CBED.

La Fig. 25A muestra el patrón [110] **CBED** de la partícula de Au prismática triangular que se muestra en la Fig. 19 en el límite de una condición de Kossel. Este patrón muestra las líneas Kikuchi y las líneas **HOLZ** con el grupo de puntos de 2 mm para la simetría del patrón completo, como se esperaba para las estructuras fcc en esta dirección. La Fig. 25B muestra el disco (000) rodeado por los discos {110} y {002} con contraste dinámico. El patrón **CBED** muestra el grupo de 2 puntos (ligeramente fuera del eje de la zona).

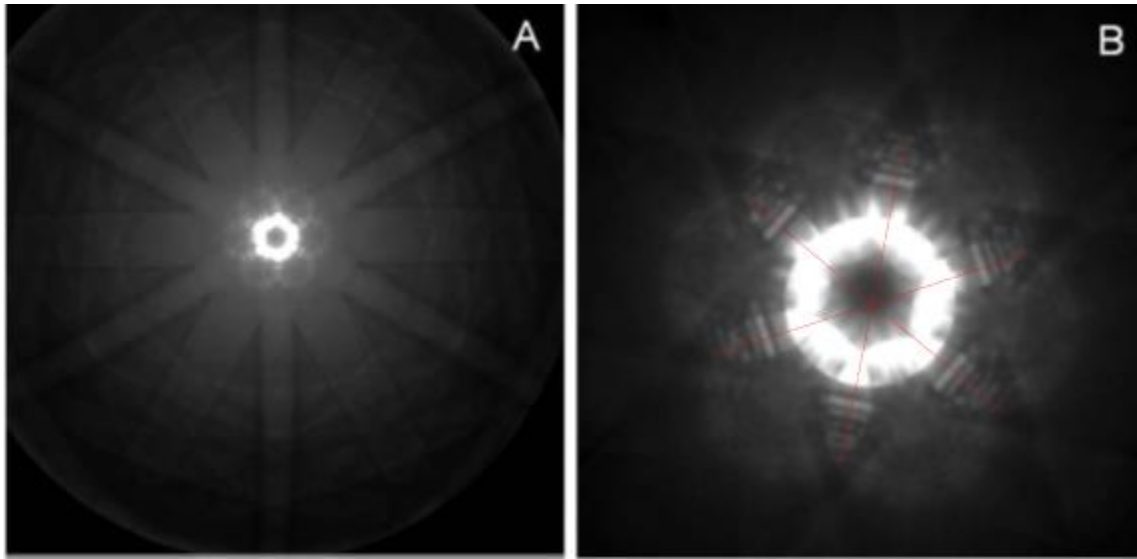


Figura 23. Patrones CBED en la dirección  $[111]$  de la partícula de Au prismática triangular que se muestra en la Figura 17. A) El patrón Kossel con el grupo de puntos de 6 mm; longitud de la cámara 8 cm, tamaño del punto 25 nm, ángulo de semi-convergencia 3 mrad. B) El disco (000) y los discos  $\{220\}$  circundantes con el grupo puntual 6mm (ligeramente fuera del eje de la zona); longitud de la cámara 20 cm, tamaño del punto 25 nm, ángulo de semi-convergencia 3 mrad. Los anillos de líneas HOLZ en exceso en (A) muestran el grupo puntual 3m.

Por lo tanto, las simetrías observadas **CBED** están en concordancia con el grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  de la celda unitaria Au fcc, y las posiciones de las reflexiones prohibidas son compatibles con estas simetrías.

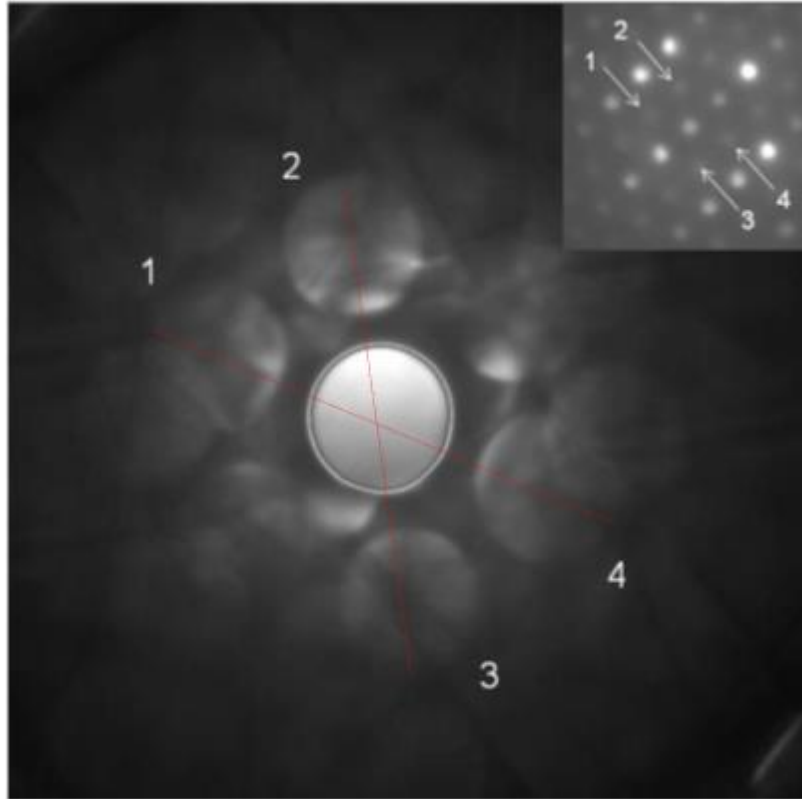


Figura 24. Patrón CBED en la dirección  $[112]$  de la partícula de Au prismática triangular mostrada en la Figura 18 que presenta el grupo puntual  $2mm$  (ligeramente fuera del eje de la zona); longitud de la cámara 10 cm, tamaño del punto 25 nm, ángulo de semi-convergencia 3 mrad. El inserto muestra el patrón de difracción  $[112]$  que indica las reflexiones prohibidas 1 a 4 que aparecen como discos en el CBED.

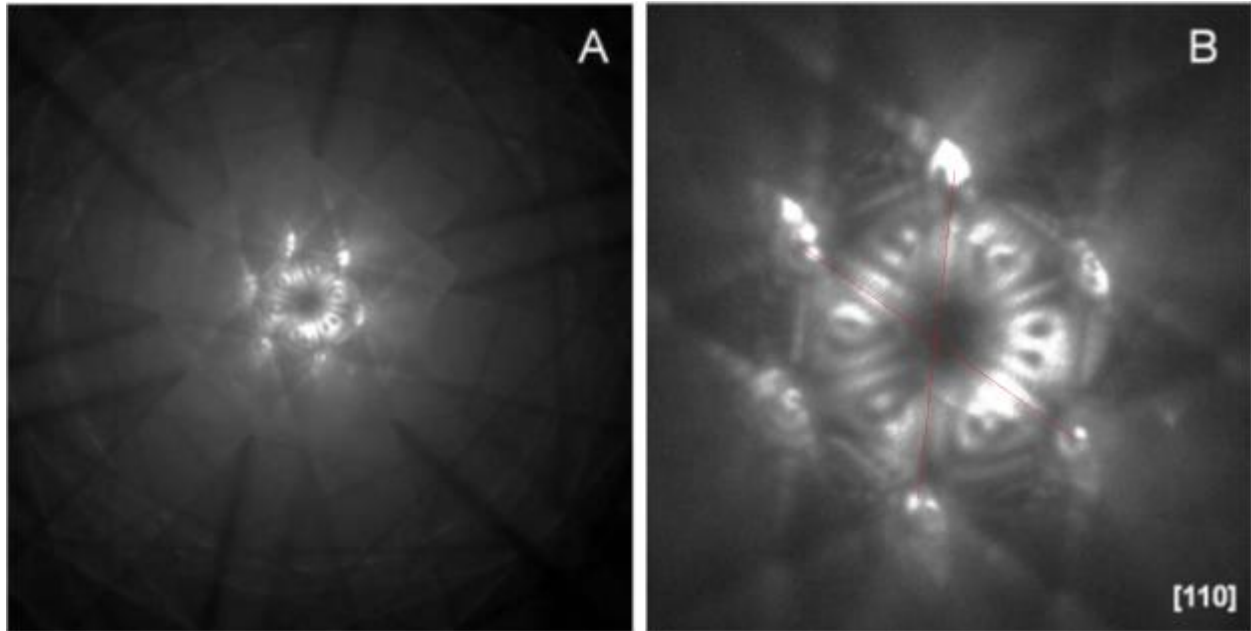


Figura 25. Patrón CBED en la dirección  $[110]$  de la partícula de Au prismática triangular que se muestra en la Figura 19. A) El patrón Kossel que muestra el grupo de puntos de 2 mm como la simetría del patrón completo; longitud de la cámara 10 cm, tamaño del punto 3 nm, ángulo de semi-convergencia 3 mrad. B) el disco (000) y alrededor de los discos  $\{110\}$  y  $\{002\}$  que presentan el grupo de 2 puntos (ligeramente fuera del eje de la zona); longitud de la cámara 18 cm, tamaño del punto 3 nm, ángulo de semi-convergencia 3 mrad.

## VI Discusión

Todavía se requiere trabajo para comprender y controlar completamente el crecimiento de las partículas prismáticas triangulares y para darse cuenta del potencial de estas estructuras en aplicaciones novedosas en un futuro [1, 2, 5, 6, 12, 14]. Sin embargo, el esfuerzo de investigación realizados con respecto a los prismas triangulares, han mejorado enormemente la comprensión fundamental de la dinámica subyacente de formación de estas partículas [2, 5, 12, 28] en concordancia con los trabajos reportados y con nuestros resultados en este trabajo, cabe mencionar, que las partículas prismáticas triangulares, son una de las formas de nanopartículas interesantes debido a su crecimiento bidimensional [2, 5, 12, 28]: su velocidad de crecimiento en el plano es mucho mayor que en la dirección perpendicular, es decir, en la dirección [111]. Gracias a que están en diferentes tamaños y espesores, y que una cuestión importante en las nanopartículas y en el campo de la difracción de electrones, es conocer el valor de espesor a partir del cual está presente la dispersión dinámica en los patrones CBED, porque indicaría el intervalo de utilidad de este tipo de patrones en el estudio cristalográfico de defectos de las estructuras nanométricas. Es bien sabido que dependiendo del grosor de las muestras TEM, los discos del patrón CBED tienen o no contraste dinámico [32, 45]. Si el grosor es menor que la distancia de extinción  $\xi_g$ , se obtendrán condiciones cinemáticas y los discos serán brillantes sin contraste en su interior. Si es mayor que  $\xi_g$ , los discos presentarán contraste dinámico. Los valores de  $\xi_g$  de Au para el plano (111) es 18.3 nm, para el plano (200) es 20.2 nm y mientras que para plano (220) es 27.8 [32].

C. A. Mirkin et al. [2] esquematizan a las partículas prismáticas triangulares que pueden ser descritas de forma geométrica de acuerdo a sus dimensiones: altura (h), longitud del borde ( $b = l$ ) y espesor (t) (Fig.3). Principalmente, nos enfocaremos en el espesor (t) de las nanoprismas triangulares. Por lo tanto, sea t el espesor de las partículas prismáticas triangulares. De esta forma, las caras laterales del prisma triangular pueden ser cuadradas o rectangulares, dependiendo del valor de t. Si  $t = b$ , las caras son cuadradas, si  $t \neq b$ , las caras son rectangulares. Para la observación de TEM, las muestras deben tener un espesor promedio de 10 nm, lo que indica claramente que  $t < b$ , por lo que sus caras son rectangulares con una longitud paralela a b y una anchura

paralela a  $t$ . Algunas aproximaciones de la relación  $t / b$  pueden obtenerse de las imágenes TEM de las partículas prismáticas triangulares reportadas en la literatura [5, 12] donde el espesor de las partículas triangulares se obtuvo por inclinación. Estas imágenes TEM indican que la relación  $t / b$  está entre 0.1 y 0.3 [12], siendo el valor de 0,1 adecuado para el espesor para obtener las imágenes TEM de alta resolución (HRTEM) [12]. Tomando un valor promedio de 0.2 para la relación  $t / b$ , se obtiene una aproximación del espesor de las partículas prismáticas triangulares mostradas en este trabajo.

Al realizar este análisis a las partículas mostradas en la referencia [12], se obtiene la aproximación para  $t$  con un error del 14% en promedio. Por tanto, la partícula de la Fig. 16A debe tener una  $t$  de 307 nm y para la de la Fig. 16B;  $t$  es de 247 nm, aproximadamente. Para la partícula mostrada en la Fig. 17A,  $t = 138$  nm; para la partícula mostrada en la Fig. 18A,  $t = 176$  nm; y para la partícula mostrada en la Fig. 19A,  $t = 205$  nm. Posteriormente, C. A. Mirkin et al. [2]. Basandose en la longitud de borde y el grosor de la partícula determinaron su relación de proporción ( $b/t$ ), la cual sirve para cuantificar el grado de anisotropía. Por ejemplo, para la partícula isotrópica, considerada como una partícula pseudoesférica (Fig. 9a), presenta una relación de proporción  $b/t = 1$  porque sus dimensiones son aproximadamente las mismas en todas las direcciones. En el caso de los prismas de Au, sus relaciones de aspecto varían de entre 5-40. Por lo tanto, los valores encontrados para la Fig. 17A,  $b/t = 5$ ; para la partícula mostrada en la Fig. 18A,  $b/t = 5$  nm; y para la partícula mostrada en la Fig. 19A,  $b/t = 5$ , estos resultados concuerdan perfectamente con lo reportado por Mirkin et al [2].

En base a todos los resultados obtenidos es muy importante mencionar que cuando el tamaño de partícula es superior a 500 nm de longitud, 100 nm de espesor y con una relación de proporción,  $b/t = 5$ :

- Son adecuados para producir una dispersión dinámica e inelástica.
- Los patrones CBED muestran un contraste dinámico con bandas Kikuchi y líneas HOLZ nítidas.
- Los reflejos prohibidos se desvanecen.

El hecho de que estos reflejos prohibidos desaparezcan a medida que crece la partícula implica una posible transición de fase desde la disposición de la red hexagonal que presentan los reflejos prohibidos hacia la red macroscópica fcc de Au a medida que crece la partícula. Para la nucleación de las partículas prismáticas triangulares debe haber una semilla con simetría hexagonal; esta estructura hexagonal podría estar relacionada con la fase  $Au_{hcp}$  [46], pero con los parámetros de estructura obtenidos de la Fig. 20 para  $Au_{hcp}$  son:  $a = 0.296$  nm y  $c = 0.484$  nm. El crecimiento de la partícula es anisotrópico y ocurre principalmente en dos dimensiones, agregando pocos planos en la dirección [111]. A medida que la partícula prismática triangular alcanza un tamaño de micra aproximadamente, se vuelve menos estable y cambia a  $Au_{fcc}$  [47]. Wang et al [47] han indicado, después de los cálculos de los primeros principios, que la transformación de fase  $Au_{hcp}$  en  $Au_{fcc}$  se ve favorecida por la aparición de fallas de apilamiento. Los planos apilados se encuentran en la dirección [111]  $Au_{fcc}$  ( $//$  [0001]  $Au_{hcp}$ ). Por lo tanto, el mecanismo de crecimiento a través de fallas de apilamiento podría explicar las partículas prismáticas triangulares. Además, la forma triangular de estas partículas también sugiere la existencia de un número impar de planos gemelos paralelos a la superficie.



## VII CONCLUSIONES

Por el método del poliol se sintetizaron partículas de Au con diferentes morfologías y tamaños y se logró obtener una buena dispersión de estas partículas. Se presentaron formas triangulares, discos, plateletas, bipirámides, prismas hexagonales, tetraedros, decaedros con esquinas y bordes truncados tipo de Marks y de Ino. Se obtuvieron también nanoalambres y partículas con diversos grados de truncamiento. Se caracterizaron a detalle a cada una de las partículas por SEM. Las partículas muestran buena cristalinidad y sin contaminación. Las partículas triangulares, hexagonales y en forma de plateletas exhiben, en cuanto a composición, características similares.

Comúnmente estas particulares triangulares son reportadas como “prismas” ( $> 100$  nm) o “nanoprismas” ( $<100$  nm) o nanodiscos pero en este estudio se pudieron observar que presentan “borde” o “truncamiento”, lo que nos permite concluir que la forma mas correcta de nombrar a estas partículas es como “pirámides truncadas” ( $> 100$  nm) o “nanopirámides truncadas” ( $<100$  nm).

Los patrones CBED de nanopartículas de Au prismáticas triangulares con contraste dinámico de líneas nítidas de Kikuchi y HOLZ se observan cuando tienen un tamaño superior a 500 nm. Las simetrías observadas en estos patrones CBED son compatibles con la simetría  $Fm\bar{3}m$  de la celda unitaria Au fcc. Los reflejos prohibidos débiles  $1/3$  [422] y  $1/2$  [311] observados en los patrones de nanodifracción a lo largo de los ejes de zona [111] y [112] también se observan en los patrones CBED, lo que implica que son compatibles con la estructura Au fcc.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] U. Santiago *et al.*, A stable multiply twinned decahedral gold nanoparticle with barrel-like shape, *Surf. Sci.* 644 (2016) 80, <http://doi.org/10.1016/j.susc.2015.09.015>.
- [2] C. A. Mirkin *et al.* Colloidal Gold and Silver Triangular Nanoprism. *Small*, 5 (2009) 646, <http://doi.org/10.1002/smll.200801480>.
- [3] P.P. Edwards, J.M. Thomas. Gold in a Metallic Divided State—From Faraday to Present-Day Nanoscience, *Angewandte Chemie International Edition* 46 (2007) 5480, <http://doi.org/10.1002/anie.200700428>.
- [4] J.C. Heinemann *et al.*, The structure of small, vapor-deposited particles, *Journal of Crystal Growth* 47 (1979) 177. [http://doi.org/10.1016/0022-0248\(79\)90240-9](http://doi.org/10.1016/0022-0248(79)90240-9).
- [5] J. Reyes-Gasga, A. Gomez-Rodriguez, X. Gao, and M. Jose-Yacaman, On the interpretation of the forbidden spots observed in the electron diffraction patterns of flat Au triangular nanoparticles, *Ultramicroscopy* 108 (2008) 929, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultramic.2008.03.005>.
- [6] A. I. Kirkland *et al.*, Structural studies of trigonal lamellar particles of gold and silver, *Proc. R. Soc. Lond. A* 440 (1993) 589. <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1993.0035>.
- [7] N. Kato, R. Uyeda. Dynamical theory of electron diffraction for a finite polyhedral crystal. II. Comparison with the results of kinematical theory, *Acta Crystallographica* 4, (1951) 229. <http://doi.org/10.1107/s0365110x51000775>.
- [8] L. D. Romeu, and J. Reyes-Gasga, Interpretation of the nanoelectron- diffraction patterns along the five-fold axis of decahedral gold nanoparticles, *Microsc. Microanal.* 17 (2011) 279, <http://dx.doi.org/10.1017/S1431927610094511>.
- [9] S. Tehuacanero-Cuapa, R. Palomino-Merino, and J. Reyes-Gasga, CBED electron beam drilling and closing of holes in decahedral silver nanoparticles, *Radiat. Phys. Chem.* 87 (2013) 59, <http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2013.02.023>.

[10] S. Tehuacanero-Cuapa, J. Reyes-Gasga, E. F. Bres, R. Palomino-Merino, and R. García-García, Holes drilling in gold and silver decahedral nanoparticles by the CBED electron beam, *J. Radiat. Eff. Defects Solids* 169 (2014) 838, <http://dx.doi.org/10.1080/10420150.2014.958747>.

[11] V. Germain et al., Stacking Faults in Formation of Silver Nanodisks, *The Journal of Physical Chemistry* 107 (2003). <http://doi.org/10.1021/jp0303826>.

[12] M. C. Mendoza-Ramirez, H. G. Silva-Pereyra, and M. Avalos-Borja, Hexagonal phase into Au plate-like particles: A precession electron diffraction study, *Mater. Charact.* 164 (2020) 110313, <http://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110313>.

[13] S. Xie. Nanophysics and Nanotechnology. An Introduction to Modern Concepts in Nanoscience. By Edward L. Wolf. *Small*, 1 (2005) 662, <http://doi.org/10.1002/sml.200400152>.

[14] K. L. Kelly et al., The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The influence of Size, Shape, and Dielectric Environment, *The Journal of Physical Chemistry B* 107(2003) 668, <http://doi.org/10.1021/jp026731y>.

[15] [https://application.wiley-vch.de/books/sample/3527331972\\_c01.pdf](https://application.wiley-vch.de/books/sample/3527331972_c01.pdf)

[16] M. Faraday. The Bakerian Lecture: On the Relations of Gold and other Metals to Light, *Proceedings of the Royal Society of London* 8 (1856) 356, <http://doi.org/10.1098/rspl.1856.0094>.

[17] J. C Love et al., Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology, *Chem. Rev.* 105 (2005) 1103, <http://doi.org/10.1021/cr0300789>.

[18] O. M. Magnussen. Ordered Anion Adlayers on Metal Electrode Surfaces, *Chem. Rev.* 102 (2002) 679. <http://doi.org/10.1021/cr000069p>.

[19] Y. L. Luo et al., Mater. One-pot synthesis of triangular gold nanoplates allowing broad and fine tuning of edge length, *Materials Letter* 61(2007) 1346, <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.07.048>.

[20] K.L. Shuford, M.A. Ratner y G.C. Schatz. Multipolar excitation in triangular nanoprism, *Chem.Phys.* 123 (2005) 114713, <https://doi.org/10.1063/1.2046633>.

[21] G.I. Finch, A.G. Quarrell and H. Wilman. Electron Diffraction and Surface Structure, *Transactions of the Faraday Society* 31 (1935) 1051, <https://doi.org/10.1039/tf9353101051K>.

[22] D. W. Pashley, and M. J. Stowell, Electron microscopy and diffraction of twinned structures in evaporated films of gold, *Phil. Mag.* 8 (1963) 1605, <http://dx.doi.org/10.1080/14786436308207327>.

[23] J. E. Davey, and R. H. Deiter, Structure in textured gold films, *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 284, <http://dx.doi.org/10.1063/1.1713891>.

[24] C.M. Wayman, T.P. Darby. Nucleation and growth of gold films on graphite. II. The Effect of substrate temperature, *Journal of Crystal Growth* 28 (1975) 53, [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(75\)90026-3](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(75)90026-3).

[25] T. Hayashi, T. Ohno, S. Yatsuya, R. Uyeda. Formation of Ultrafine Metal Particles by Gas-Evaporation Technique. IV. Crystal Habits of Iron and Fcc Metals, Al, Co, Ni, Cu, Pd, Ag, In, Au and Pb, *The Japan Society of Applied Physics* 16.

[26] R. H. Morriss, W. R. Bottoms, and R. G. Peacock, Growth and defect structure of lamellar gold microcrystals, *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 3016, <http://dx.doi.org/10.1063/1.1656724>.

[27] D. Cherns, Direct resolution of surface atomic steps by transmission electron microscopy, *Phil. Mag.* 30 (1974) 549, <http://dx.doi.org/10.1080/14786439808206580>.

- [28] C. Lofton, W. Sigmund. Mechanisms Control Crystal Habits of Gold and Silver Colloids, *Advanced Functional Materials* 15, 1197-1208 (2005), <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200400091>.
- [29] V. Castano, A. Gomez, and M. Jos'e-Yacam'an, Microdiffraction and surface structure of small gold particles, *Surf. Sci.* 146 (1984) L587, [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(84\)90429-1](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(84)90429-1).
- [30] K. D. Gilroy et al., Transformation of truncated gold octahedrons into triangular nanoprisms through the heterogeneous nucleation of silver, *Nanoscale* 7 (2015) 6827, <http://dx.doi.org/10.1039/c5nr00151j>.
- [31] M. Haruta. Catalysis of Gold Nanoparticles Deposited on Metal Oxides, *Cattech* 6 (2002) 102, <http://dx.doi.org/10.1023/A:1020181423055>.
- [32] D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, 2nd ed., Ch. 20 (Springer, Boston, 2009), <https://doi.org/10.1007/978-0-387-76501-3>.
- [33] S. Ino, Epitaxial growth of metals on rock salt faces cleaved in vacuum. II. Orientation and structure of gold particles formed in ultrahigh vacuum, *J. Phys. Soc. Japan* 21 (1966) 346, <http://dx.doi.org/10.1143/jpsj.21.346>.
- [34] M. M. Marcelo et al., Growth mechanism of nanoparticles; Theoretical calculations and experimental results, *CrystEngComm* 14 (2012) 544, <http://dx.doi.org/10.1039/c1ce05602f>.
- [35] L. D Marks. Modified Wulff Constructions for Twinned Particles, *J. Cryst. Growth* 61 (1983) 556, <https://dx.org/10.1.1.1057.1176>.
- [36] C. Gilberto et al., A new Mechanism of Stabilization of Large Decahedral Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry* 116 (2012) 8844, <https://dx.org/10.1021/jp3011475>.

- [37] Vincenzo Fiorentini, Michael Methfessel, and Matthias Scheffler, *Phys. Rev.* 47 (1993) 13353, <https://dx.org/10.1103/PhysRevB.47.13353>.
- [38] Van Hove, M. A.; Koestner, R. J.; Stair, P. C.; Bibérian, J. P.; Kesmodel, L. L.; Bartoš, I.; Somorjai, G. A. *Surf. Sci.*, 103 (1981) 189, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(81\)90107-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(81)90107-2).
- [39] A. Mayoral, H. Barron, R. Estrada-Salas, A. Vazquez-Duran and M. Jose-Yacaman, Nanoparticle stability from the nano to the meso interval, *Nanoscale* 2 (2010) 335, <http://dx.doi.org/10.1039/b9nr00287a>.
- [40] A. Mayoral, A. Vazquez-Duran, H. Barron and M. Jose-Yacaman, Polyhedral shaped gold nanoparticles with outstanding near-infrared light absorption, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, 97 (2009), 11, <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-009-5342-8>.
- [41] T. Hahn and H. Klapper. *International Tables for Crystallography*, Kluwer, Dordrecht, (2003).
- [42] K. Koga, T. Ikeshoji and K. Sugawara, Size- and Temperature-Dependent Structural Transitions in Gold Nanoparticles, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 115507. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.115507>.
- [43] B. Rodriguez-Gonzalez, I. Pastoriza-Santos, and L.M. Liz-Marzan, Bending contours in silver nanoprisms, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 11796, <http://dx.doi.org/10.1021/jp061195l>.
- [44] R. L. Hines, Surface structures on thin gold and platinum crystals, *Thin Solid Films* 35 (1976) 229, [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(76\)90260-1](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(76)90260-1).
- [45] P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley, and M.J. Whelan, *Electron microscopy of thin crystals*, (Krieger Publishing Company, New York, 1977).
- [46] X. Huang *et al.*, Synthesis of hexagonal close-packed gold nanostructures, *Nat. Commun.* 2 (2011) 292 <https://doi.org/10.1038/ncomms1291>.

[47] C. Wang *et al.*, Generalized- stacking-fault energy and twin-boundary energy of hexagonal close-packed Au: a first-principles calculation, *Sci. Rep.* 5 (2015) 10213, <https://doi.org/10.1038/srep10213>.

## Artículos Publicados durante el doctorado



## Particle size and convergent electron diffraction patterns of triangular prismatic gold nanoparticles

C. Fernando-Marquez<sup>a</sup>, G. Mondragón-Galicia<sup>b</sup>, L. Bazan-Díaz<sup>c</sup> and J. Reyes-Gasga<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>*Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México,*

*Circuito de la Investigación Científica s/n, Cd. Universitaria. Coyoacán 04510, Ciudad de México, México.*

*\*Tel. (5255) 56225083*

*e-mails: marquezfer1560@gmail.com, \*jreyes@fisica.unam.mx*

<sup>b</sup>*Instituto de Investigaciones Nucleares, Carretera México-Toluca S/N,*

*La Marquesa, Ocoyocac, Estado de México 52750, México.*

*e-mail: gilberto.mondragon@inin.gob.mx*

<sup>c</sup>*Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México,*

*Circuito Exterior s/n, Cd. Universitaria, Coyoacán 04510, Ciudad de México, México.*

*e-mail: bazanlulu@materiales.unam.mx*

Received 9 February 2021; accepted 11 March 2021

Convergent beam diffraction (CBED) patterns of nanoparticles are possible. CBED of triangular prismatic shaped gold (Au) nanoparticle with focus on diffraction pattern symmetry and forbidden reflections observed along [111] and [112] zone axes are reported in this work. It is well known that the CBED patterns of nanoparticles of 30 nm or less in size only show bright kinematical discs. The dynamic contrast with Kikuchi and sharp HOLZ lines within the bright discs, as observed in CBED of volumetric materials, is well observed in particles larger of 500 nm in size. In addition, it is shown that the 1/3[422] and 1/2[311] weak forbidden reflections observed in the [111] and [112] electron diffraction patterns of these particles do not modify the symmetry of the CBED patterns, but they disappear as the size of the particle increases. The symmetry of the CBED patterns are always observed in concordance with the space group Fm3m (No. 225) of the Au unit cell. The possible explanations for observing forbidden reflections are the incomplete ABC stacking due to surface termination and the stacking faults in the fcc structure.

**Keywords:** Gold nanoparticles; crystal morphology; characterization; transmission electron microscopy; converging beam electron diffraction; electron diffraction.

PACS: 42.25.Fx; 61.00.00; 61.14.-x; 61.46.-w; 61.72.Nn; 68.37.Lp; 68.55.Jk; 81.00.00.

DOI: <https://doi.org/10.31349/RevMexFis.67.041005>

### 1. Introduction

Faced centered cubic (fcc) nanoparticles have been extensively studied for almost a century due to the scientific interest in their physicochemical properties which play an important role in optics, catalysis and electronics [1-6]. Since then, many studies have been carried out to understand their stability, growth processes, and crystallographic structure [3-5]. There is now an extensive work at nanometric level even on smaller particles and clusters [7]. Thus, during synthesis, particles with different shapes have been obtained, such as decahedrons, icosahedra, spheres, square, and triangular, and with different sizes. It is worth mentioning that gold (Au) has a fcc unit cell with parameters of 0.4078 nm and space group Fm3m (No. 225) (PDF card 04-784).

Recent advances in transmission electron microscopy (TEM) allow obtaining electron diffraction patterns of nanoparticles as small as 5 nm in size, allowing to study their individual structure [8-10]. In many cases, the electron diffraction patterns of nanoparticles show “forbidden” reflections when they are observed by TEM [11,12]. In fcc structures, the forbidden reflections are observed along the 1/3 [422] direction in the [111] zone axis diffraction pattern and

along the 1/2 [311] direction in the [112] zone axis diffraction pattern [11-13]. In other cases, the diffraction patterns of nanoparticles show changes in their symmetry elements [9].

New progresses have been also extensively done in convergent beam electron diffraction (CBED) for nano-sized materials. Normal CBED patterns of volumetric materials show dynamic contrast within the bright discs, as well as diffuse Kikuchi bands and sharp HOLZ lines, but the CBED patterns of nanoparticles only show bright kinematical discs [8]. In addition to this, Tehuacanero-Cuapa *et al.* [14], trying to obtain CBED patterns in Au decahedral nanoparticles of less than 30 nm in size, found that the electron beam perforated the Au nanoparticles, thus concluding that the CBED analysis should be performed with particles larger than 30-nm-in-size to avoid the perforation [14,15].

The main purpose of this work is to show the CBED patterns with diffuse Kikuchi bands and sharp HOLZ lines in the bright reflection discs of triangular prismatic Au particles larger than 500 nm, with special attention to the behavior of the 1/3 [422] and 1/2 [311] forbidden reflections observed in the nano-area electron diffraction (NAED) patterns along the [111] and [112] zone axis.

## 2. On the forbidden reflections

Forbidden reflections in the fcc structures have been observed in the [111] and [112] diffraction patterns of nanoparticles [13,16-18], and in thin films [19-27]. The source of these reflections was described in terms of twin diffraction by Pashley and Stowell [16], and Davey and Deiter [17] suggested they can be indexed as an hcp phase. Later, Morriss *et al.* [20] explained them in terms of an odd number of layers A, B or C in the stack along the direction [111], and Cherns [11] stated they can be produced by an additional atomic step in thin Au films. By computer simulation, Castaño *et al.* [18] indicated that their intensity is modified by the combination of size and roughness of the particle's surface.

In the case of nanostructures, Reyes Gasga *et al.* [12] indicated that the point or "spherical" reflections in the reciprocal space becomes "rod-like" along the normal direction to the thinnest parameter (the [111] direction in the triangular particle) due to the shape effect. The fact that reflections elongate normal to the thinnest parameter of the sample is well known [28]. Then, using a  $2 \times 2$  fcc supercell in reciprocal space, Reyes-Gasga *et al.* [12] showed that the ZOLZ reflections for the [111] and [112] zone axes together with the "top" and "bottom" FOLZ reflections points up along the forbidden reflections. Thus, they suggest that the origin of the "forbidden" reflections could lie in the rod-like reflections when intercepting the Ewald sphere. Recently, Mendoza-Ramírez *et al.* [29], based on the ideas of Davey and Deiter [17] and Morriss *et al.* [20], suggested once again that the forbidden reflections are produced by stacking faults parallel to the surface in the triangular prismatic particles, producing the existence of two lattices in the particles. One lattice is the Au fcc crystal. The second lattice is a hexagonal prism along the [111] direction with  $a = 0.287$  nm and  $c = 0.735$  nm. The space distribution of the forbidden reflections in reciprocal space following the hexagonal cell referenced to the fcc Au structure is shown in Fig. 1. Planes 111, with symmetry 6 mm, and planes 112, with symmetry 2, are also presented in

Fig. 1a). Therefore, the hexagonal prism is oriented in such a way that, in the hexagonal and cubic notation,  $[0001]//[111]$  and  $[10-10]//[422]$ . Figure 1b) shows the projection of the reciprocal space in the [100] direction, which corresponds to Fig. 4 of Ref. [29], and Fig. 1c) shows the projection in the [111] direction. The corresponding representation in real space of Fig. 1 explains quite well the contrast observed in Fig. 5 of Ref. [12].

Following the cubic notation ( $hkl$ ), the analysis of Fig. 1 indicates that the  $1/3$  [422] reflections are at the vertices of the hexagonal prism on the (111) plane aligned with the [111] reflections. Reflections in planes (112), located at  $1/2[311]$ , are slightly above and below the caps of the hexagonal prism, but also aligned with reflections [111].

## 3. Experimental procedure

Particles with different shapes and sizes (from around  $1 \mu\text{m}$  to few nanometers) were obtained by wet chemical synthesis after modifying the polyol method, as described in detail elsewhere [30,31]. Initially, the solution of ethylene glycol (EG) with 14 ml of polyvinylpyrrolidone (PVP, Mw = 55,000) (0.7M, in EG) was placed in a 40 ml vial in an oil bath previously heated to  $180^\circ$  for 30 minutes under magnetic stirring.

The temperature was then increased to  $200^\circ$  and 1 ml HAuCl<sub>4</sub> solution (0.25 mM, in EG) was immediately added dropwise to the PVP solution with vigorous magnetic stirring. The solution was stirred for 10 minutes until the solution turned into an orange-brown color, cooled to room temperature and centrifugated at 4000 rpm with deionized water. The gold nanoparticles were re-dispersed in a mixture of ethanol/water (1:1).

For TEM observation, the solution was dissolved in ethanol and sonicated for 30 s. A drop of the solution was deposited on a 200 mesh copper grid previously covered by plastic collodion and carbon films. TEM microscopes JEM 2010F and JEM 2020HT (Jeol, Japan), with 0.19 nm point-

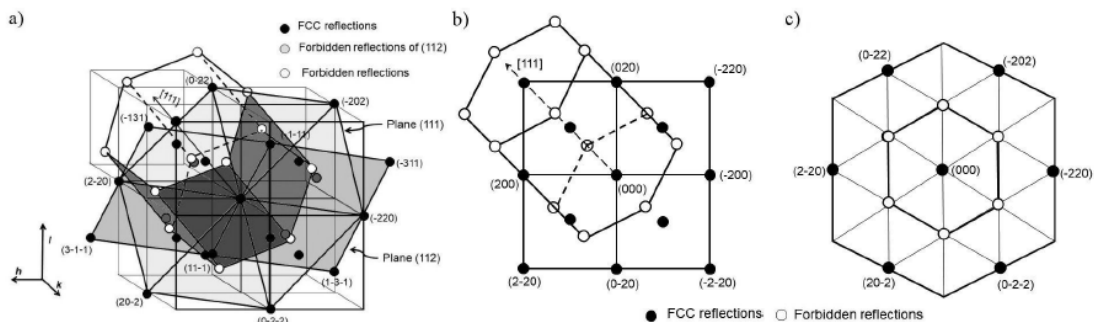


FIGURE 1. 3D representation relative to the Au fcc structure of the spatial distribution in reciprocal space of the hexagonal cell generated by forbidden reflections. The planes (111), with symmetry 6 mm, and (112), with symmetry 2, are shown. b) Projection in the [100] direction, c) Projection in the [111] direction.

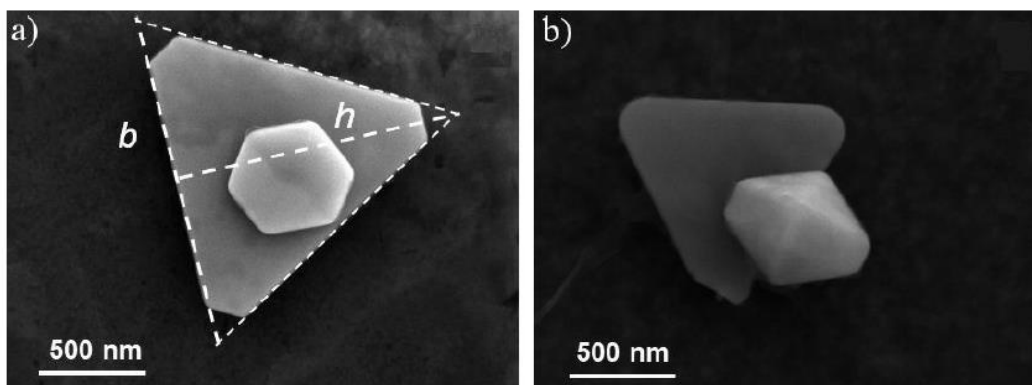


FIGURE 2. Secondary electron SEM images of two triangular prismatic Au particles. a) Particle with  $b = 1.5 \mu\text{m}$  and  $h = 1.3 \mu\text{m}$ , with truncated vertices. b) Particle with  $b = 1.2 \mu\text{m}$  and  $h = 1.1 \mu\text{m}$  particle with rounded vertices. Particles of different shapes are observed on top of the triangular particles.

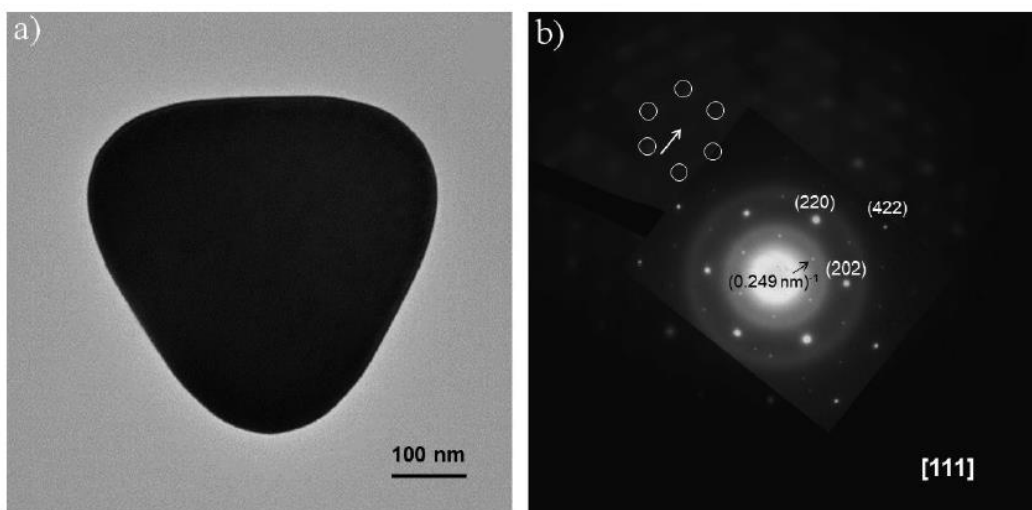


FIGURE 3. a) TEM bright field image of a triangular prismatic particle with  $b = 690 \text{ nm}$  and  $h = 590 \text{ nm}$  with rounded vertices. b) NAED pattern in the  $[111]$  direction. Note the  $(0.249 \text{ nm})^{-1}$  weak reflections. The insert in (B) shows the  $[111]$  diffraction pattern of a 30-nm-in-size triangular particle.

to-point resolution and with a  $\pm 15^\circ\text{C}$  double-tilt specimen holder, were used operated at 200 kV. A CMOS digital camera (Gatan, USA) was used for the digital acquisition of images NAED and CBED patterns. A SEM JSM7800F microscope (Jeol, Japan) operated at 15 kV was used for the scanning electron microscopy (SEM) observations. The parameters for the CBED patterns were: accelerating voltage 200 kV, beam diameter of 2.0 nm, emission current of 150  $\mu\text{A}$ , convergence half angle  $\alpha$  of 3 mrad, and camera length  $L$  from 10 to 20 cm.

#### 4. Results

The obtained triangular prismatic Au particle is not quite a straight triangular prism since, although its base is triangular,

the surface of the rectangular faces is slightly curved, but it is a good approximation. Figure 2 shows two SEM images of these particles. In TEM, the diffraction patterns indicated that the  $[111]$  zone axis is perpendicular to the triangular surface of the particle. Figure 2a) shows a particle with rounded corners, and where the parameters of length  $b$  and height  $h$  have been defined. These two parameters are used throughout this work to describe the sizes of the particles. In the case particles with truncated or rounded vertices, as shown in Fig. 2, lines parallel to the edges were drawn to obtain the corresponding value of  $b$  and  $h$ . Then, for the particle in Fig. 2a),  $b = 1.5 \mu\text{m}$  and  $h = 1.3 \mu\text{m}$ , while for the particle in Fig. 2b),  $b = 1.2 \mu\text{m}$  and  $h = 1.1 \mu\text{m}$ .

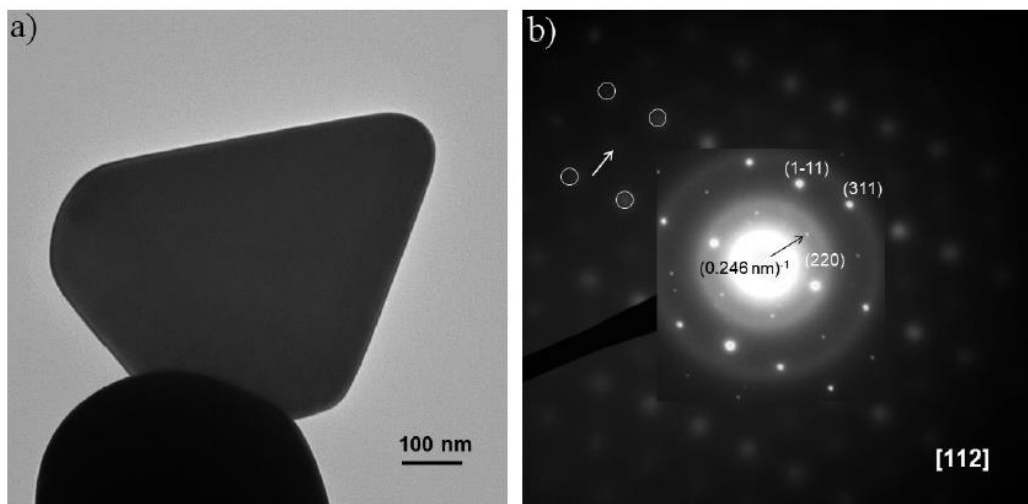


FIGURE 4. a) TEM bright field image of a triangular prismatic Au particle with  $b = 880$  nm and  $h = 770$  nm with rounded vertices. b) NAED pattern in the  $[112]$  direction where the  $(0.246 \text{ nm})^{-1}$  weak forbidden reflections are observed (indicated by the arrow). The insert in (B) shows the  $[112]$  diffraction pattern of a 30 nm-size triangular particle.

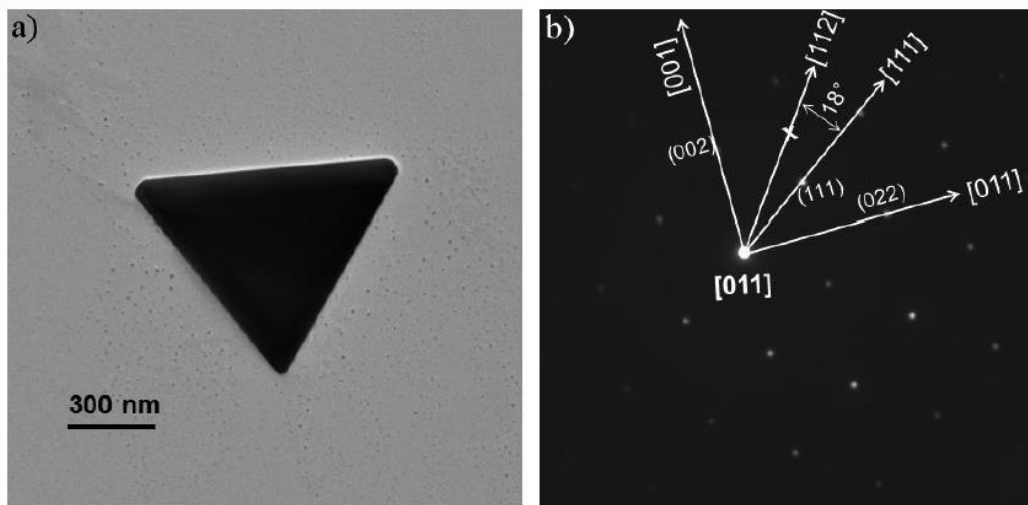


FIGURE 5. a) TEM bright field image of a triangular prismatic Au particle with  $b = 1.0 \mu\text{m}$  and  $h = 825$  nm with slightly rounded vertices. b) NAED pattern in the  $[011]$  direction. No forbidden reflections are observed in this direction. The angle between  $[111]$  and  $[112]$  directions is indicated in (B).

#### 4.1. Electron diffraction

Figure 3a) shows the bright field TEM image of a triangular prismatic Au particle with  $b = 690$  nm and  $h = 590$  nm with rounded vertices together with the  $[111]$  electron diffraction pattern (Fig. 3b). In the electron diffraction pattern, the  $(0.249 \text{ nm})^{-1}$  weak reflections corresponding to the  $1/3[422]$  forbidden reflections can be seen. These forbidden reflections are weak in intensity due to the size of the particle: larger the particle, weaker is the forbidden reflection. The insert in Fig. 3b) shows the  $[111]$  diffraction pattern of a

30-nm-in-size triangular particle where the forbidden reflections are more defined. Including the forbidden reflections, the hexagonal lattice presents the 6 mm point group.

In the case of the  $[112]$  zone axis, Fig. 4a) shows the bright field TEM image of a triangular prismatic Au particle with  $b = 880$  nm and  $h = 770$  nm. Figure 4b) shows the  $[112]$  electron diffraction pattern and the  $(0.246 \text{ nm})^{-1}$  reflections, which correspond to the  $1/2[311]$  weak forbidden reflections. The insert in Fig. 4b) shows the  $[112]$  diffraction pattern of a 30 nm-size triangular particle where the forbidden reflections are observed more defined. In this case, the forbidden reflec-

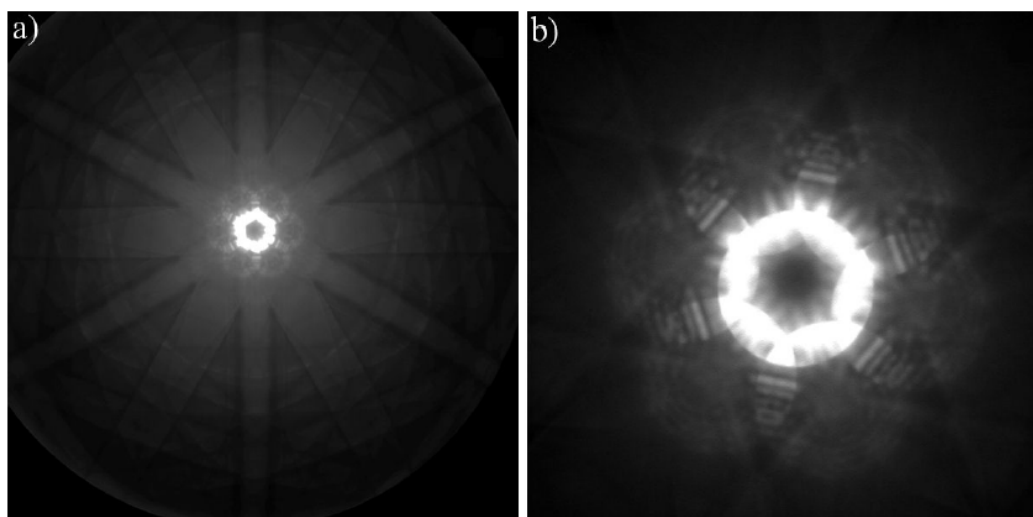


FIGURE 6. CBED patterns in the  $[111]$  direction of the triangular prismatic Au particle shown in Fig. 3. a) The Kossel pattern with the 6 mm point group; camera length 8 cm, spot size 25 nm, semi-convergence angle 3 mrad. b) The  $(000)$  disc and surrounding  $\{220\}$  discs with the 6mm point group (slightly outside the zone axis); camera length 20 cm, spot size 25 nm, semi-convergence angle 3 mrad. The rings of excess HOLZ lines in (A) show the 3 m point group.

tions produce a centered rectangular Bravais lattice with a point group 2.

In the triangular particles, the forbidden reflections were only observed in the  $[111]$  and  $[112]$  diffraction patterns. Figure 5 shows the TEM bright field image and the corresponding  $[011]$  electron diffraction of a triangular prismatic Au particle with  $b = 1.0 \mu\text{m}$  and  $h = 825 \text{ nm}$ . Forbidden reflections are not observed in this zone axis and, therefore, the centered rectangular lattice shows the point group 2. In Fig. 5b) the  $[111]$  and  $[112]$  directions and the angle between them, which is approximately  $18^\circ$ , are shown.

#### 4.2. CBED patterns

The dynamic contrast with diffuse Kikuchi bands and sharp HOLZ lines within the bright discs, are observed in particles equal or larger than 500 nm. Figure 6 shows the  $[111]$  CBED pattern of the triangular prismatic Au particle shown in Fig. 3. Figure 6a) shows the CBED pattern in the borderline of a Kossel pattern and, therefore, it presents the Kikuchi and HOLZ lines with the 6mm point group distribution. The rings of excess HOLZ lines show the 3 m point group. Figure 6b) shows the  $(000)$  disc and surrounding  $\{220\}$  discs with dynamic contrast forming the 6 mm point group (although slightly outside the zone axis). All these symmetries are in agreement with the Au symmetry along the  $[111]$  direction.

Forbidden reflections are indeed included in CBED patterns. Figure 7 shows the  $[112]$  CBED pattern of the triangular prismatic Au particle shown in Fig. 4. This pattern shows dynamic contrast within the CBED discs with the 2 point group (slightly outside the zone axis). The insert in this figure shows the  $[112]$  diffraction pattern indicating the forbidden reflections 1 to 4 which appear as discs in the CBED.

$1/2[311]$  forbidden reflections from which the discs shown in the CBED pattern come from.

Figure 8a) shows the  $[110]$  CBED pattern of the triangular prismatic Au particle shown in Fig. 5 in the borderline of a Kossel condition. This pattern shows the Kikuchi lines and HOLZ lines with the 2 mm point group for the whole-pattern

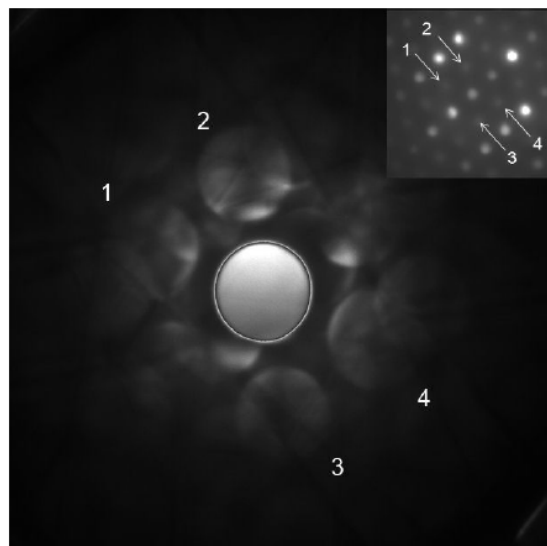


FIGURE 7. CBED pattern in the  $[112]$  direction of the triangular prismatic Au particle shown in Fig. 4 presenting the 2 point group (slightly outside the zone axis); camera length 10 cm, spot size 25 nm, semi-convergence angle 3 mrad. The insert shows the  $[112]$  diffraction pattern indicating the forbidden reflections 1 to 4 which appear as discs in the CBED.

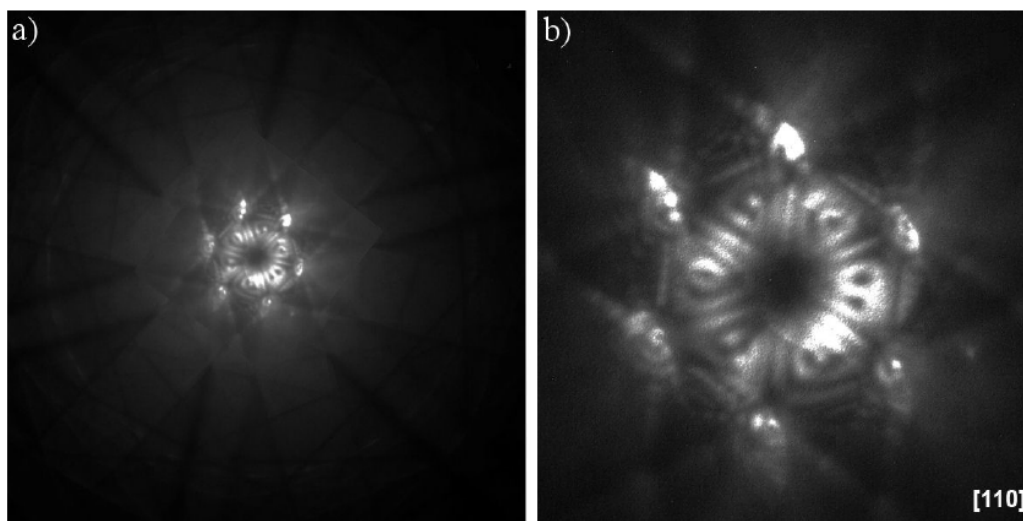


FIGURE 8. CBED pattern in the  $[110]$  direction of the triangular prismatic Au particle shown in Fig. 5. a) The Kossel pattern showing the 2 mm point group as the whole-pattern symmetry; camera length 10 cm, spot size 3 nm, semi-convergence angle 3 mrad. b) the  $(000)$  disc and surrounding by the  $\{110\}$  and  $\{002\}$  discs presenting the 2 point group (slightly outside the zone axis); camera length 18 cm, spot size 3 nm, semi-convergence angle 3 mrad.

symmetry, as expected for the fcc structures in this direction. Figure 8b) shows the  $(000)$  disc surrounding by the  $\{110\}$  and  $\{002\}$  discs with dynamic contrast. The CBED pattern shows the 2 point group (slightly outside the zone axis).

Therefore, the CBED observed symmetries are in concordance with the  $Fm\bar{3}m$  space group of the Au fcc unit cell, and the forbidden reflections positions are compatible with these symmetries.

## 5. Discussion

Triangular prismatic particles are one of the most interesting nanoparticle shapes due to their two-dimensional growth: their velocity growth in the plane is much greater than in the perpendicular direction, the  $[111]$  direction. Thanks to the fact that they are in different sizes and thicknesses, and that an important question in the nanoparticles and in the field of electron diffraction is to know the thickness value from which dynamic dispersion is present in the CBED patterns, their study indicate the range of utility of this type of patterns in the crystallography study of defects of the nanometric structures. It is well known that depending on the thickness of the TEM samples, the discs of the CBED pattern have or do not have dynamic contrast [28, 32]. If the thickness is less than the extinction distance  $\xi_g$ , kinematic conditions will be obtained and the discs will be bright without contrast inside. If it is greater than  $\xi_g$ , the discs will present dynamic contrast. The  $\xi_g$  values of Au for  $(111)$  is 18.3 nm, for  $(200)$  is 20.2 nm and for  $(220)$  it is 27.8.

Let  $t$  be the thickness of the triangular prismatic particles. In this way, the lateral faces of the triangular prism can be square or rectangular, depending on the value of  $t$ . If  $t = b$ ,

the faces are square, if  $t \neq b$ , the faces are rectangular. For TEM observation, samples should have an average thickness of 10 nm, which clearly indicate that  $t < b$ , so their faces are rectangular with length parallel to  $b$  and width parallel to  $t$ .

Some approximations of the  $t/b$  ratio can be obtained from the TEM images of the triangular prismatic particles reported in literature [12,29] where the thickness of the triangular particles were obtained by tilting. These TEM images indicate that the ratio  $t/b$  is between 0.1 and 0.3 [29], being the value of 0.1 suitable for the thickness to obtain the high resolution TEM (HRTEM) images [12]. Taking an average value of 0.2 for the ratio  $t/b$ , an approximation for the thickness of the triangular prismatic particles shown in this work is obtained. By performing this analysis to the particles shown in reference [29], the approximation for  $t$  with an error of 14% on average is obtained. Thus, the particle in Fig. 2a) should have a  $t$  of 307 nm and for the one in Fig. 2b);  $t$  is of 247 nm, approximately. For the particle shown in Fig. 3a),  $t = 138$  nm; for the particle shown in Fig. 4a,  $t = 176$  nm; and for the particle shown in Fig. 5a),  $t = 205$  nm.

Therefore, results indicate that when as the particle size is above 500 nm in length and 100 nm in thickness:

- they are adequate to produce dynamic and inelastic scattering.
- the CBED patterns show dynamic contrast with Kikuchi bands and sharp HOLZ lines.
- the forbidden reflections fade away.

The fact that these forbidden reflections disappear as the particle grows implies a possible phase transition from the

hexagonal lattice arrangement that the forbidden reflections present towards the macroscopic fcc lattice of Au as the particle grows. For the nucleation of the triangular prismatic particles there should be a seed with hexagonal symmetry; this hexagonal structure could be related with the Auhcp phase [33], but with the lattice parameters obtained from Fig. 1 for the Auhcp are:  $a = 0.296$  nm and  $c = 0.484$  nm. The growth of the particle is anisotropic occurring mainly in two dimensions, adding few planes in the [111] direction. As the triangular prismatic particle reach a micron size approximately, it becomes less stable, and it changes to the Aufcc [33]. Wang *et al.* [34] have indicated, after first-principles calculations, that the phase transformation Auhcp to Aufcc is favored by the appearance of stacking faults. The stacked planes are found in the [111] Aufcc ([0001] Auhcp) direction. Thus, the mechanism of growth through stacking faults could explain the triangular prismatic particles. In addition, the triangular shape of these particles also suggests the existence of an odd number of twin planes parallel to the surface.

## 6. Conclusions

CBED patterns of triangular prismatic Au nanoparticles with dynamic contrast of Kikuchi and HOLZ sharp lines are ob-

served when they are larger than 500 nm in size. The symmetries observed in these CBED patterns are compatible with the Fm3m symmetry of the Au fcc unit cell. The weak forbidden reflections  $1/3$  [422] and  $1/2$  [311] observed in the nanodiffraction patterns along the [111] and [112] zone axes are also observed in the CBED patterns, implying that they compatible with the Au fcc structure.

## Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## Acknowledgments

The authors would like to thank Prof. Dr. M. J. Yacamán for the comments regarding the possible origin of forbidden reflections in gold nanoparticles. Also to S. Tehuacanero-Cuapa, S. Tehuacanero-Núñez, R. Hernández, P. López for their technical support in the elaboration of this work. This work was carried out with the partial financial support granted by DGAPA-UNAM through the project IN101319.

1. B.G. Bagley, A dense packing of hard spheres with five-fold symmetry, *Nature* **208** (1965) 674. <http://dx.doi.org/10.1038/208674a0>.
2. S. Ino, Epitaxial growth of metals on rock salt faces cleaved in vacuum. II. Orientation and structure of gold particles formed in ultrahigh vacuum, *J. Phys. Soc. Japan* **21** (1966) 346. <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.21.346>.
3. L. D. Marks, and A. Howie, Multiply-twinned particles in silver catalysts, *Nature* **282** (1979) 196, <https://doi.org/10.1038/282196a0>.
4. C. Y. Yang, M. Jose-Yacamán, and K. Heinemann, Crystallography of decahedral and icosahedral particles, *J. Cryst. Growth* **47** (1979) 283, [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(79\)90253-7](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(79)90253-7).
5. D. J. Smith and L. D. Marks, Direct lattice imaging of small metal particles, *Phil. Mag. A* **44** (1981) 735, <https://doi.org/10.1080/01418618108236175>.
6. A. Mayoral, H. Barron, R. Estrada-Salas, A. Vazquez-Duran and M. José-Yacamán, Nanoparticle stability from the nano to the meso interval, *Nanoscale* **2** (2010) 335, <http://dx.doi.org/10.1039/B9NR00287A>.
7. R. B. Neder, and T. Proffen, Diffuse scattering and defect structure simulations: A cook book using the program DISCUS. (Oxford University Press, 2008). <http://dx.doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199233694.001.0001>.
8. R. V. Petrova, R. R. Vanflett, D. R. Richardson, B. Yao, and K. R. Coffey, Convergent beam electron diffraction of ordered L1o nanoparticles, *Microsc. Microanal.* **11** (2005) 782, <http://dx.doi.org/10.1017/S1431927605506901>.
9. L. D. Romeu, and J. Reyes-Gasga, Interpretation of the nano-electron-diffraction patterns along the five-fold axis of decahedral gold nanoparticles, *Microsc. Microanal.* **17** (2011) 279, <http://dx.doi.org/10.1017/S1431927610094511>.
10. A. Bhattacharya, C. M. Parish, J. Henry, and Y. Katoh, High throughput crystal structure and composition mapping of crystalline nanoprecipitates in alloys by transmission Kikuchi diffraction and analytical electron microscopy, *Ultramicroscopy* **202** (2019) 33, <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2019.03.015>.
11. D. Cherns, Direct resolution of surface atomic steps by transmission electron microscopy, *Phil. Mag.* **30** (1974) 549, <http://dx.doi.org/10.1080/14786439808206580>.
12. J. Reyes-Gasga, A. Gomez-Rodriguez, X. Gao, and M. Jose-Yacamán, On the interpretation of the forbidden spots observed in the electron diffraction patterns of flat Au triangular nanoparticles, *Ultramicroscopy* **108** (2008) 929, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultramic.2008.03.005>.
13. M. K. Singh, B. Mukherjee, and R. K. Mandal, Growth morphology and special diffraction characteristics of multifaceted gold nanoparticles, *Micron* **94** (2017) 46, <https://doi.org/10.1016/j.micron.2016.12.002>.
14. S. Tehuacanero-Cuapa, R. Palomino-Merino, and J. Reyes-Gasga, CBED electron beam drilling and closing of holes in decahedral silver nanoparticles, *Radiat. Phys. Chem.* **87** (2013) 59, <http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2013.02.023>.

15. S. Tehuacanero-Cuapa, J. Reyes-Gasga, E. F. Brés, R. Palomino-Merino, and R. García-García, Holes drilling in gold and silver decahedral nanoparticles by the CBED electron-beam, *J. Radiat. Eff. Defects Solids* **169** (2014) 838, <http://dx.doi.org/10.1080/10420150.2014.958747>.
16. D. W. Pashley, and M. J. Stowell, Electron microscopy and diffraction of twinned structures in evaporated films of gold, *Phil. Mag.* **8** (1963) 1605, <http://dx.doi.org/10.1080/14786436308207327>.
17. J. E. Davey, and R. H. Deiter, Structure in textured gold films, *J. Appl. Phys.* **36** (1965) 284, <http://dx.doi.org/10.1063/1.1713891>.
18. V. Castaño, A. Gomez, and M. José-Yacamán, Microdiffraction and surface structure of small gold particles, *Surf. Sci.* **146** (1984) L587, [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(84\)90429-1](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(84)90429-1).
19. D. W. Pashley, M. J. Stowell, M. H. Jacobs, and T. J. Law, The growth and structure of gold and silver deposits formed by evaporation inside an electron microscope, *Phil. Mag.* **10** (1964) 127, <http://dx.doi.org/10.1080/14786436408224212>.
20. R. H. Morriss, W. R. Bottoms, and R. G. Peacock, Growth and defect structure of lamellar gold microcrystals, *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 3016, <http://dx.doi.org/10.1063/1.1656724>.
21. R. L. Hines, Surface structures on thin gold and platinum crystals, *Thin Solid Films* **35** (1976) 229, [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(76\)90260-1](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(76)90260-1).
22. J. C. Heyraud, and J. J. Metois, Anomalous 13 422 diffraction spots from {111} flat gold crystallites: (111) surface reconstruction and moiré fringes between the surface and the bulk, *Surf. Sci.* **100** (1980) 519, [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(80\)90419-7](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(80)90419-7).
23. Y. Tanishiro, H. Kanamori, K. Takayanagi, K. Yagi, and G. Honjo, UHV transmission electron microscopy on the reconstructed surface of (111) gold: I. General features, *Surf. Sci.* **111** (1981) 395, [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(81\)90397-6](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(81)90397-6).
24. A. I. Kirkland *et al.*, Structural studies of trigonal lamellar particles of gold and silver, *Proc. R. Soc. Lond. A* **440** (1993) 589. DOI: 10.1098/rspa.1993.0035.
25. V. Germain, J. Li, D. Ingert, Z. L. Wang, and M. P. Pileni, Stacking faults in formation of silver nanodisks, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 8717, <http://dx.doi.org/10.1021/jp0303826>.
26. B. Rodríguez-González, I. Pastoriza-Santos, and L.M. Liz-Marzan, Bending contours in silver nanoprisms, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 11796, <http://dx.doi.org/10.1021/jp0611951>.
27. A. Courty, A. I. Henry, N. Goubet, and M. P. Pileni, Large triangular single crystals formed by mild annealing of self-organized silver nanocrystals, *Nat. Mater.* **6** (2007) 900, <https://doi.org/10.1038/nmat2004>.
28. P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley, and M.J. Whelan, *Electron microscopy of thin crystals*, (Krieger Publishing Company, New York, 1977).
29. M. C. Mendoza-Ramirez, H. G. Silva-Pereyra, and M. Avalos-Borja, Hexagonal phase into Au plate-like particles: A precession electron diffraction study, *Mater. Charact.* **164** (2020) 110313, <http://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110313>.
30. F. Fievet, J. P. Langier, B. Blin, B. Beaudoin, and M. Figlarz, Homogeneous and heterogeneous nucleation in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles, *Solid State Ionics* **32** (1989) 198, [http://doi.org/10.1016/0167-2738\(89\)90222-1](http://doi.org/10.1016/0167-2738(89)90222-1).
31. U. Santiago *et al.*, A stable multiply twinned decahedral gold nanoparticle with barrel-like shape, *Surf. Sci.* **644** (2016) 80, <http://doi.org/10.1016/j.susc.2015.09.015>.
32. D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, 2nd ed., Ch. 20 (Springer, Boston, 2009), <https://doi.org/10.1007/978-0-387-76501-3>.
33. X. Huang *et al.*, Synthesis of hexagonal close-packed gold nanostructures, *Nat. Commun.* **2** (2011) 292 <https://doi.org/10.1038/ncomms1291>.
34. C. Wang *et al.*, Generalized- stacking-fault energy and twin-boundary energy of hexagonal close-packed Au: a first-principles calculation, *Sci. Rep.* **5** (2015) 10213, <https://doi.org/10.1038/srep10213>.



## Síntesis y caracterización de partículas de oro

C. Fernando-Marquez<sup>a\*</sup>, L. Bazan-Diaz<sup>b</sup> and J. Reyes-Gasga<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito de la Investigación Científica s/n, Cd. Universitaria, Coyoacán 04510, Ciudad de México, México.

<sup>b</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Cd. Universitaria, Coyoacán 04510, Ciudad de México, México

\* [marquezfer1560@gmail.com](mailto:marquezfer1560@gmail.com); [jreyes@fisica.unam.mx](mailto:jreyes@fisica.unam.mx)

## Nanoparticles of gold synthesized by the polyol method

C. Fernando-Marquez<sup>a\*</sup>, L. Bazan-Diaz<sup>b</sup> and J. Reyes-Gasga<sup>a</sup>

### ABSTRACT

Control of the size and shape of nanoparticles during their synthesis is very important and challenging. A liquid phase synthesis route to obtain finely divided metals from their oxides, hydroxides or salts in polyalcohols has been named "the polyol method". This consists of preparing metallic powders using a liquid organic compound that acts as a solvent for the solid precursor and as a reducing agent. It is a unique chemical method for the preparation of a wide variety of nanoparticles and it is used in important technological fields. Agglomerated and Non-agglomerated particles with well defined shape, narrow size distribution and controlled size are obtained as colloidal dispersions. The method offers many advantages: ease of use, low cost, controllable and reproducible, and, most importantly, scalability. The results in the synthesis of gold nanoparticles obtained with this method are presented in this work.

**Keywords:** Synthesis; Nanoparticles; Polyol method; Shape; Size.

### RESUMEN

El control del tamaño y la forma de las nanopartículas durante su síntesis es muy importante y desafiante. Una ruta de síntesis en fase líquida para obtener partículas de metales a partir de sus óxidos, hidróxidos o sales en polialcoholes recibe el nombre de "el método de polioli". Este consiste en la preparación de polvos metálicos utilizando un compuesto orgánico líquido que actúa como disolvente del precursor sólido y como agente reductor. Es un método químico útil en la preparación de una gran variedad de nanopartículas que pueden usarse en campos tecnológicos importantes. Se obtienen partículas mono- y poli-dispersadas con forma bien definida, distribución de tamaño estrecha, tamaño controlado como dispersiones coloidales y aglomerados. El método ofrece muchas ventajas: facilidad de uso, bajo costo, controlable y reproducible y, lo que es más importante, escalabilidad. En este trabajo presentamos los resultados obtenidos con este método en la síntesis de nanopartículas de oro.

**Palabras Clave:** Síntesis, Nanopartículas; Método de polioli; Forma; Tamaño.

### INTRODUCCIÓN

Uno de los objetivos en la síntesis de nanopartículas (NPs) metálicas ha sido la preparación de sistemas dispersos en las que todas las partículas tengan un tamaño lo más uniforme posible (sólidos monodispersos). Esto se puede lograr en algunos casos mediante el crecimiento de NPs controlado a partir de un medio líquido (el método de

polioli). Entre los diferentes métodos para sintetizar NPs en solución, uno entre los que se puede emplear fácilmente es el "proceso de polioli" [1-2]. En este método básicamente se realiza la reducción química mediante agentes reductores orgánicos e inorgánicos comúnmente utilizados (polialcoholes o polioli, citrato de sodio, ascorbato, borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ), reactivo de Tollens, N, N-

dimetilformamida (DMF)). Estos agentes reductores reducen el  $\text{Au}^{3+}$  y conducen a la formación de Au metálica ( $\text{Au}^0$ ) [3]. Además, mediante el método de poliol se tiene un control preciso de la estructura, la naturaleza química y la morfología de las partículas. Específicamente, en la síntesis por el método de poliol, se utiliza un compuesto orgánico, “un poliol”, que es 1,2 dioles o eter glicoles, la cual tiene la función de actuar como un agente reductor y protector [4].

Una de las razones para la implementación de este método en la síntesis de NPs es que es un proceso rápido y factible. Requiere una cantidad pequeña de materia prima y minimiza la producción de residuos. Fiévet et al. (2018) [4] proporcionó una descripción completa del método, pero, a pesar del creciente interés en este método, sólo se han publicado pocas revisiones, ya sea con una descripción general [5-7] o dedicadas a metales específicos [8-10]. Recientemente, diferentes autores han reportado el uso de esta técnica con algunas variaciones en sus usos. Se han sintetizado NPs esféricas de Au [11], Ag [12], Pd [13] y Pt [14], inclusive en la síntesis de partículas de tamaño micrométrico en etilenglicol (EG) y en presencia de polivinilpirrolidona (PVP).

En este trabajo presentamos las partículas sintetizadas con tamaño nanométrico o micrométrico, con diferentes formas y morfologías, mediante la modificación del método del poliol.

## MATERIALES Y METODO

### Reactivos:

Etilenglicol (EG), polivinilpirrolidona (PVP, Mw = 55,000) (0.7M, en EG) y Ácido tetracloroáurico (III) ( $\text{HAuCl}_4$ ) con 99.9 % de pureza (Sigma Aldrich), agua desionizada y etanol.

### Procedimiento experimental

Las partículas de Au fueron obtenidas por síntesis química húmeda mediante la modificación al método del poliol [15,16]. Inicialmente, la solución de EG con 14 ml de PVP, Mw = 55,000 (0.7M, en EG) fue colocada en un baño de aceite previamente calentado a 180 °C durante 30 minutos bajo agitación magnética en un vial de 40 ml. Luego, la temperatura se incrementó hasta 200 °C e inmediatamente se añadió 1 ml solución de  $\text{HAuCl}_4$  (0,25 mM, en EG) gota a gota a la solución de PVP, con agitación magnética vigorosa durante 10 minutos hasta que la solución adquiere un color marrón-naranja. La solución fue enfriada a temperatura ambiente y lavada mediante centrifugación a 4000 rpm con agua desionizada. Las partículas de oro fueron re-dispersadas en una solución de etanol/agua a razón de 1:1.

Las observaciones de SEM, análisis morfológico y estructural de las partículas se realizaron mediante un Microscopio Electrónico de Barrido JSM-7800F Schottky Field Emission Scanning Electron Microscope. Para la observación de las partículas por TEM, la solución se disolvió en etanol y se sónico durante 30 s. Se depositó una gota de la solución sobre una rejilla de cobre de malla 200.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las partículas de oro sintetizadas mediante el método de poliol a partir de una solución  $\text{HAuCl}_4\text{-3H}_2\text{O-PVP-EG}$ , presentaron formas triangulares, discos, plateletas, bipirámides, prismas hexagonales, tetraedros, decaedros con esquinas y bordes truncados tipo de Marks y de Ino. Se obtuvieron también nanoalambres y partículas con diversos grados de truncamiento.

La fig. 1a-b presenta partículas decaédricas y la fig. 1c-d presenta partículas tetraédricas. Se observa claramente el facetado que se produce durante el crecimiento. Las

partículas se desarrollan por facetas, truncamientos o cuñas adicionales que aumentan la estabilidad (fig. 1a-b y 1c-d). En la mayoría de los casos, la partícula presenta facetas en la dirección (111) (Fig. 1a-b y 1c-d), en la dirección (100) (Fig. 1b), y en algunos casos en la dirección (110) unidas por la superficie (111) (Fig. 1b).

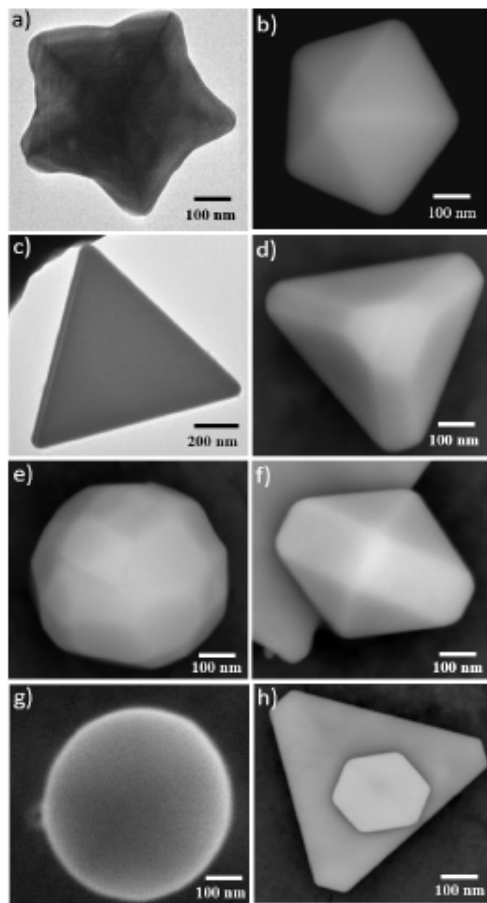
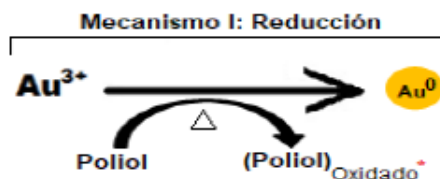


Fig. 1 Partículas de oro en forma de: Decaedrales. a) decaedro de Marks y b) decaedro de Ino. Tetraédricas: (c) no truncada y (d) truncada. Icosaedro y decaedro: e) icsaedro truncado, f) decaedro de Ino con crecimientos laterales. Las otras estructuras fueron: g) disco y h) prisma triangular (partícula grande) y hexagonal.

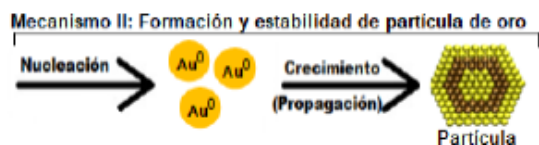
En diferentes partículas se observa truncamientos durante sus crecimientos. Este tipo de crecimiento fue reportado por Marks para la estructura decaédrica [17] (fig. 1a), y para partículas icosaedrales fue comentado por Yacaman et al. [18]. En el caso de las estructuras icosaedrales se presentan con y sin truncamiento [18] (Fig. 1e). Los icosaedros truncados en las esquinas tienen un crecimiento en las direcciones [100] [18-20].

Yacaman et al. [18] también reportaron estructuras decaedrales del tipo Ino (fig. 1a) [21], decaedro de Ino de varilla o largo (Fig. 1f) y, cuando la nano-varilla crece, se observan truncamientos a lo largo de los bordes. Además, a través de este método se ha logrado obtener partículas en forma de disco (Fig. 1g), y prismas triangulares y hexagonal (Fig. 1h).

Todas estas observaciones indican que en muchos casos las partículas crecen por dos mecanismos diferentes, lo que sucede cuando las nanopartículas están en el rango mesoscópico [18]. Inicialmente, el mecanismo (Esquema 1) consiste en la reducción de iones metálicos a átomos cero-valente, que inmediatamente actúan como centros de nucleación para dar lugar a la formación de agregados de átomos metálicos (clusters) que continúan creciendo a medida que se siguen agregando más átomos.



Esquema 1. Mecanismo I. Reducción de iones metálicos a átomos cero-valente.



Esquema 1. Mecanismo II. Nucleación y crecimiento de partícula de oro.

Después de la reducción de los iones  $Au^{3+}$  a  $Au^0$ , se realiza la nucleación por colisiones entre los átomos de oro para formar clusters irreversibles o núcleos. Y finalmente, con la finalidad de disminuir la alta energía de su superficie, se llega a la etapa del crecimiento de los núcleos en el cual los átomos de oro individuales se depositan en la superficie de los núcleos para generar la partícula (Esquema 2). Cuando el proceso de nucleación y crecimiento ocurre, las nanopartículas son polidispersas; es decir, de distinto tamaño y forma [21]. Por otro lado, cuando el crecimiento es uniforme se favorece el tamaño de partícula y se obtienen partículas esferoides. En cambio, si el crecimiento es anisotrópico, se favorecen otras formas como nanobarras, nanocubos y nanoprismas [22] u otras formas (Fig. 3a). Es importante comentar que el mecanismo de crecimiento de estas partículas no se entiende por completo, razón por la cual este sigue siendo un tema de discusión.

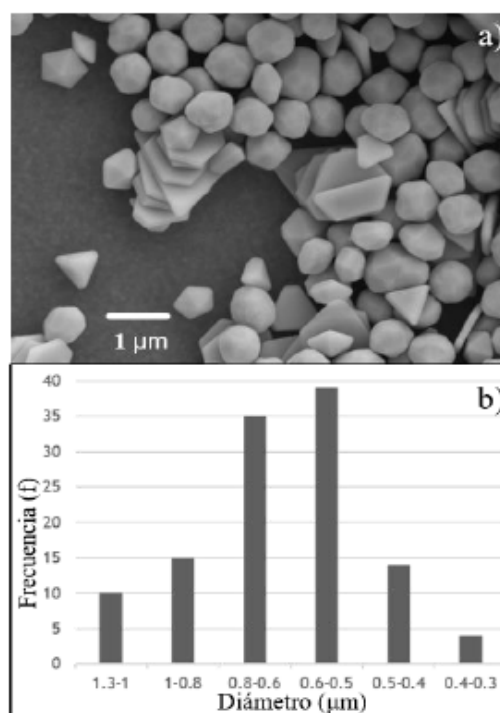


Fig. 3. a) Partículas obtenidas por el método poliol formando un sistema "coloidal". Nótese la gran variedad de formas y tamaños. b) Histograma de distribución de tamaño.

En la síntesis por el método de poliol utilizado en este trabajo, en lugar de obtener partículas con una sola forma y un solo tamaño, se han obtenido mezclas de partículas con diversos formas y grados de truncamiento, conocida como coloide [23]. Un ejemplo del coloide obtenido es presentado en la Fig. 3a. En la distribución de tamaño registrado se observa que predominan las partículas en el rango de 0.8 – 0.5 μm, aunque también se obtuvieron partículas de tamaños entre 30 nm y 1.3 μm.

Es interesante hacer notar que las partículas triangulares (Fig. 4) presentan una modificación en su estructura de tal manera que se achatan en los vértices, lo que coincide con las observaciones realizadas por Mirkin et al [20].

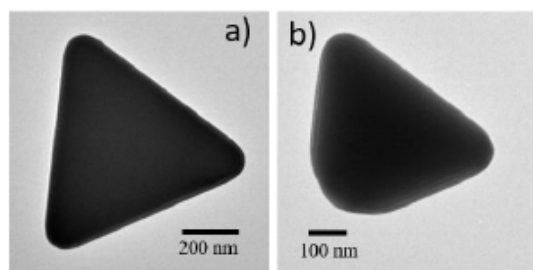


Fig. 4 Partículas de oro de forma triangular: a) triangular completa y b) cuasi-triangular.

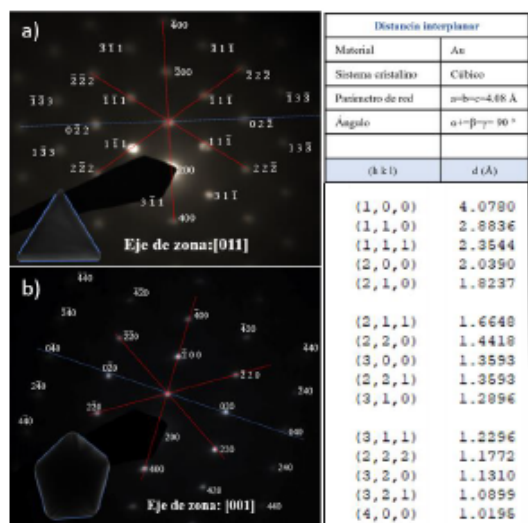


Fig. 5 Patrones de difracciones indexados en la dirección [011] y [001] de un cristal cúbico de oro.

Para complementar el análisis de las partículas obtenidas por el método de poliol comentado en este trabajo, se adquirieron patrones de difracción de electrones, específicamente en partículas triangular y decaedro. En la Fig. 5a-b se presentan el patrón de difracción de la partícula triangular orientada en el eje de zona [011] (Fig. 5a) y el patrón de difracción de una partícula decaedro en la dirección [001] (Fig. 5b). Todo esto confirma la obtención de las partículas de oro, con estructura cúbica fcc.

## CONCLUSIONES

Las partículas de Au sintetizadas por el método coloidal usando el proceso de poliol presentaron tamaños desde micrómetros a nanómetros, en soluciones monodispersas y polidispersas. Se obtuvieron partículas decaedrales e icosaedrales, entre otras tantas formas. El procedimiento comentado en este trabajo indica la importancia de tomar en cuenta factores como: la temperatura, presión, tiempo de síntesis, ya que estos parámetros contribuyen al crecimiento de una estructura. Está claro que aún queda por delante muchos desafíos en esta área de síntesis, tanto en la parte experimental como en la parte teórica.

## AGRADECIMIENTOS

Agradecemos el apoyo técnico de parte de Samuel Tehuacanero Cuapa, Samuel Tehuacanero Nuñez, Roberto Hernández, Diego Quiterio. También agradecemos al Dr. Gilberto Mondragón Galicia por las facilidades en el uso del microscopio electrónico del ININ. Este trabajo forma parte del proyecto doctoral de CFM en el Programa de Posgrado de Ciencias e Ingeniería de Materiales de la UNAM.

## REFERENCIAS

- [1] Ammar, S., Fiévet, F. (2020) "Polyol Synthesis: A Versatile Wet-Chemistry Route for the Design and Production of Functional Inorganic Nanoparticles" *Nanomaterials*, 10(6): 1-8.
- [2] Fiévet, F., Lagier, J. P., Figlarz, M. (1989) "Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and

- Submicrometer Sizes by the Polyol Process” *MRS Bulletin*, 14(12):29–34.
- [3] Wiley B., Herricks T., Sun Y., Xia Y. (2004) “Polyol Synthesis of Silver Nanoparticles: Use of Chloride and Oxygen to Promote the Formation of Single-Crystal, Truncated Cubes and Tetrahedrons” *Nano Letters*, 4(9): 1733–1739.
- [4] Fiévet, F., Ammar-Merah, S., Brayner, R., Chau, F., Giraud, M., Mammeri, F., J. Peron, J.-Y. Piquemal, L. Sicard, Viau, G. (2018) “The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions” *Chemical Society Reviews*, 47(14): 5187–5233.
- [5] Dong, H., Chen, Y.-C., Feldmann, C. (2015) “Polyol synthesis of nanoparticles: status and options regarding metals, oxides, chalcogenides, and non-metal elements” *Green Chemistry*, 17(8): 4107–4132.
- [6] Fiévet F., Brayner R. (2013) “in Nanomaterials: A Danger or a Promise? A Chemical and Biological Perspective” ed. R. Brayner, F. Fiévet and T. Coradin, Springer-Verlag, London.
- [7] Park J., Joo J., Soon G. K., Jang Y., Hyeon T., (2007) “Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals” *Angew Chem., Int. Ed.*, 46: 4630–4660.
- [8] Toneguzzo P., Viau G., Fiévet F. (2006) “in *Handbook of Advanced Magnetic Materials, Fabrication and Processing*” ed. Y. Liu, D. J. Sellmyer and D. Shindo, Springer, New York, vol. 3.
- [9] Fiévet F. (2000) “in *Fine Particles, Synthesis, Characterization, and Mechanisms of Growth*” ed. T. Sugimoto, New York, Surfactant.
- [10] Wiley B., Sun Y., Mayers B., Xia Y. (2005) “Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Silver” *Chemistry - A European Journal*, 11(2): 454–463.
- [11] Silvert P. (1995) “Synthesis of monodisperse submicronic gold particles by the polyol process” *Solid State Ionics*, 82(1-2):53–60.
- [12] Ducamp-Sanguesa, C., Herrera-Urbina, R., Figlarz, M. (1992) “Synthesis and characterization of fine and monodisperse silver particles of uniform shape” *Journal of Solid State Chemistry*, 100(2): 272–280.
- [13] Ducamp-Sanguesa C., Herrera Urbina R., Figlarz M. (1993) “Fine palladium powders of uniform particle size and shape produced in ethylene glycol” *Solid State Ionics*, 63-65: 25–30.
- [14] Bonet F., Delmas V., Grugeon S., Herrera Urbina R., Silvert P.Y., Tekaiia-Elhsissen K. (1999) “Synthesis of monodisperse Au, Pt, Pd, Ru and Ir nanoparticles in ethylene glycol” *Nanostructured Materials*, 11(8): 1277–1284.
- [15] Fiévet F., Langier J., Blin B., Beaudoin B., Figlarz M. (1989) “Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles” *Solid State Ionics* 32.33:198-205.
- [16] Santiago U., Velazquez-Salazar J., Sanchez J. E., Ruiz-Zepeda F., Ortega J. E., Reyes-Gasga J., Bazan-Diaz L., Bentacourt I., Rauch E. F., Veron M., Ponce A., Jose-Yacaman M. (2016) “A stable multiply twinned decahedral gold nanoparticle with barrel-like shape” *Surface Science* 644: 80-85.
- [17] Marks, L. D. (1985) “Particle size effects on Wulff constructions” *Surface Science*, 150(2):358–366.
- [18] Mariscal, M. M., Velázquez-Salazar, J. J., Yacaman, M. J. (2012) “Growth mechanism of nanoparticles: theoretical calculations and experimental results” *Cryst. Eng. Comm*, 14(2): 544–549.

- [19] Barnard A. S. (2010) "Modelling of nanoparticles: approaches to morphology and evolution" *Reports on Progress in Physics*, 73(8):086502 (52pp).
- [20] Chui Y. H., Rees R. J., Snook I. K., O'Malley B., Russo S. P. (2006) "Topological characterization of crystallization of gold nanoclusters" *The Journal of Chemical Physics*, 125(11): 114703 (5pp).
- [21] Pierre, A (2002) "Introduction to sol-gel processing" Kluwer Academic Publishers: Norwell, 101-156.
- [22] Pong, B.; Elim, H.; Chong, J.; Ji, W.; Trout, B.; Lee, J. Y (2007) "New insights on the nanoparticle growth mechanism in the citrate reduction of gold (III) salt: formation of the Au nanowire intermediate and its nonlinear optical properties" *Journal of Physical Chemistry C*, 111: 6281-6287.
- [23] Mirkin C. A., Millstone J. E., Hurst S. J., Métraux G. S., Cutler J. I. (2009) "Colloidal Gold and Silver Triangular Nanoprism" *Small* 5(6), 646-664.



# Semiconductor behavior of pentagonal silver nanowires measured under mechanical deformation

Edgar Ochoa · Diego Alducin · John E. Sanchez ·  
Clemente Fernando · Ulises Santiago · Arturo Ponce

Received: 7 February 2019 / Accepted: 7 June 2019  
© Springer Nature B.V. 2019

**Abstract** In the present work, electrical measurements using in situ transmission electron microscopy (TEM) on pentagonal silver nanowires were performed. Electrical biasing was applied to individual nanowires with and without simultaneous in situ TEM mechanical deformation. The response of the ohmic resistance was measured in the I-V curves. A reduction in the break voltage and the resistance was measured, when the nanowires were subjected to a bending deformation. In situ electric measurements on both, with and without deformation, show a typical semiconductor behavior. Surface scattering of electrons in the nanowires and movement of dislocations act as the main causes of the electrical properties reported herein. In this way, the determination of the surface morphology was carried out by using off-axis electron holography followed by a phase reconstruction and structural modeling. The high Miller-index facets were determined to be the

(533) stepped surface plane on all five longitudinal sides of the nanowires. Additionally, due to electrical saturation, a breakdown of the nanowires was observed during the in situ electrical measurements without mechanical deformation.

**Keywords** Metallic nanowires · Electric properties · In situ microscopy · High index planes · Electromechanical measurements

## Introduction

The control of electrical properties of metallic nanowires play an important role in the design and fabrication of electronic devices like electrodes in solar cells, molecular sensors, and electromechanical switches (Hu et al. 2010; Kang et al. 2010; Lee et al. 2018). The electrical behavior, characterized by the current-voltage (I-V) curve, is affected due to external factors such as the large contact resistance (Wiley et al. 2006; Hansen 2008; Huang et al. 2008; Loh and Espinosa 2012), temperature (Mandal and Kabir 2014), and mechanical deformation (Mukherjee et al. 2006; Tan and Wang 2013). In addition, the electrical response is determined by the intrinsic resistivity ( $\rho$ ), crystal line structure, structural defects, shape and size (Li et al. 2004). For instance, Bi-based and W-based alloys nanowires exhibit a semiconductor-metal-semiconductor (SMS) transition, depending on the concentration of elements in the alloys (Wu et al. 2011). Interactions of conduction electrons with the internal structure of the metal is less

E. Ochoa · D. Alducin · J. E. Sanchez · C. Fernando ·  
U. Santiago · A. Ponce (✉)  
Department of Physics and Astronomy, The University of Texas at  
San Antonio, San Antonio, TX 78249, USA  
e-mail: arturo.ponce@utsa.edu

E. Ochoa  
Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional  
Autónoma de México, Apdo. Postal 70-360, 04510 México D.F.,  
Mexico

C. Fernando  
Departamento de Materia Condensada, Instituto de Física,  
Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito de la  
Investigación Científica s/n, Ciudad Universitaria, Coyoacán,  
04510 Ciudad de México, Mexico



predominant at nanoscale, instead crystallographic planes at the surface contribute to the electric response in the metals. At the nanometric regime, inelastic collisions have a strong dependence on the Miller-indices of the surface and therefore a reduction or increase of the electric conductivity is registered. For instance, the mean free path of the collisions could be within the dimensions of the steps in high Miller-indices, defined as the Fuchs parameter (Dingle 1950). Another superficial aspect that affects the electrical conductivity is the formation of thin oxide layers in metals (Toimil Molares et al. 2003). Surprisingly, in noble metals (Au and Ag), it has been observed a nonlinear I-V curve behavior when the nanowires are submitted to mechanical deformation (Pascual et al. 1995), as well as resistivity with diameter dependence (Wiley et al. 2005; Liu et al. 2008; Zhao et al. 2011; Tang et al. 2013).

In situ transmission electron microscopy (TEM) is a powerful tool to study physical properties and changes of materials recorded in real time during a variety of tests. In situ TEM provides live feedback of how materials react under different conditions, i.e., electrical probing, mechanical bending and manipulation, heating, cooling, or a combination of experiments within the TEM column. In situ TEM has been employed to characterize the mechanical properties of silver nanowires using different geometrical configurations such as three-point bending (Wu et al. 2006) and deflection of cantilevers (Vlassov et al. 2014). Experimental results have reported an increase of the Young's module of silver nanowires (Jing et al. 2006; Zhu et al. 2012). Batra et al. (2019) published recently the analysis of current-induced restructuring in bent silver nanowires, where the silver nanowires were stressed electrically to the point of structural breakdown, in which a carbonized shell is formed at the surface of the nanowires.

Electron holography provides one of the most direct and reliable access for dealing the problem phase in electron microscopy; however, the requirements related to the coherence of the electrons are crucial to improve the phase sensitivity as well as the optimal conditions due to the changes in magnification, being the latter one of the instrumental limitations of the technique (Voelkl 2019). Electron holography registers the modulation of the electron wave in its phase due to the intrinsic properties of the samples, e.g., mean inner potential, electric, or

magnet potentials (Pozzi et al. 2014). One of the applications of electron holography is the determination of the electron-transparent thickness of the specimen, where thickness variations can be related to surface discontinuities with nanometric sensitivity, which makes it an ideal technique for the analysis of surface steps especially in faceted nanostructured materials (Cantu-Valle et al. 2013). In the present work, the surface planes were determined on the lateral side of silver nanowires by using electron holography. The surface plane is directly related to the SMS transition measured in the nanowires during in situ electrical measurement combined with mechanical deformation. The in situ TEM experiment was performed with an in situ TEM holder coupled with a piezomotor to induce mechanical deformation simultaneously.

## Methods

Silver nanowires were prepared using the polyol method described in a previous work, in which a silver nitrate solution is reduced using ethylene-glycol, details reported by Alducin et al. (2016). After growth mediation, the Ag seed can take three types of nanostructures: a multiply twinned, a single-twinned, and a single crystal. The multiply twinned structure usually forms pentagonal nanowires. The synthesized nanowires have an aspect ratio about 30:1 with an average diameter of 100 nm. The nanowires are grown along the  $\langle 110 \rangle$  direction, due to the strong interaction of the PVP during reduction with the (100) faces rather than the side (111) faces (Sun et al. 2003). The crystallographic characterization of the nanowires was performed using automated crystal orientation mapping-precession electron diffraction method (ACOM-PED) (Santiago et al. 2016). The fivefold multiply twinned nanowires grow in such a way that the core of the wires is highly strained (Sun et al. 2012), which results in the high-index facet termination. The study of the surface steps can determine the presence of high index crystal planes. The stepped surface analysis was characterized using off-axis electron holography. For the electro-mechanical experiment, the samples were mounted in a half TEM copper grid using an in situ TEM holder manufactured by nanofactory. The holder combines the use of a scanning tunneling

microscopy (STM) that is controlled with a mechanism to activate motion at the nanoscale range. The precise positioning of the probe enables the simultaneous in situ TEM electrical biasing and mechanical deformation. Electrical biasing and positioning of the tungsten probe are manipulated with a controller that is integrated in the data acquisition software of the equipment. In situ TEM experiment were performed in an aberration-corrected scanning electron microscope (STEM) JEOL ARM200F microscope operated at 200 kV as well as the STEM images collected in the high angle annular dark field (HAADF) detector. The crystallographic mapping using the ACOM-PED method was registered in JEOL 2010F operated at 200 kV. Finally, a field emission gun scanning electron microscope (FEG-SEM) Hitachi S5500 was employed to study the morphology and shape of the nanowires.

## Results and discussion

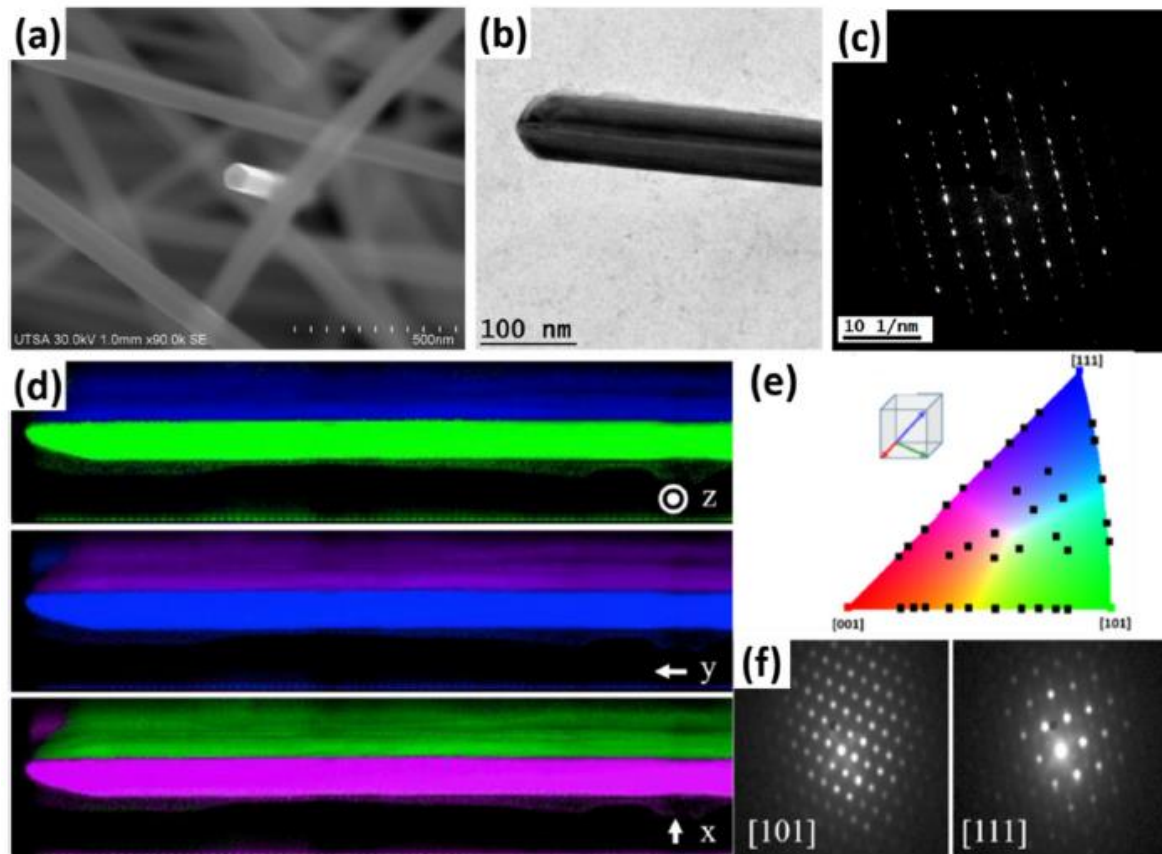
### Crystallographic characterization

Pentagonal cross-section area of the silver nanowires was observed using FEG-SEM, selected area electron diffraction patterns (SAED) and TEM. Figure 1 shows a FEG-SEM image of a set of nanowires deposited by drop casting in a silicon substrate, where the pentagonal cross-section area is observed in one of the nanowires that was suspended perpendicularly with respect to the substrate. Figure 1 b and c show the TEM image and SAED pattern of a single nanowire, respectively. The crystal orientation map shown in Fig. 1 d was obtained using the ACOM-PED method described by Ruiz-Zepeda et al. (2014). The  $x$ ,  $y$ , and  $z$  crystallographic orientation maps of Fig. 1 d are related to the reference axis used in the indexing process, which is represented in the color index map of Fig. 1 e. For the crystal orientation map observed along the  $z$ -axis (parallel to the electron beam direction), it is possible to observe two main colors, green and blue. The green region indexed as  $[101]$  zone axis, while the blue region corresponds to the  $[111]$  direction. Both directions are separated by a twin boundary with an angle difference of  $108^\circ$ , as indicated in pentagonal cross-section area particles (Santiago et al. 2016). The other two directions,  $x$  and  $y$ , are consistent with the orientation angles of the pentagonal cross-section area observed in the

perspectives indicated in the inset of Fig. 1 e. Individual electron diffraction patterns, acquired from the green and blue regions of Fig. 1 (a), were indexed as the  $\langle 101 \rangle$  and  $\langle 111 \rangle$  zone axes, shown in Fig. 1 f. The crystallographic analysis confirms the pentagonal cross-section area of the multiply twinned nanowires.

### Surface structure analysis

The surface planes of the lateral sides of the nanowires were determined by off-axis electron holography. In the electron holography, the phase image was reconstructed from a hologram taken at 40 V of the biprism excitation and at a magnification of 300 K. Figure 2 a shows the hologram and the reconstructed phase. Reconstructed phase of the hologram indicates a phase shift ( $\Delta\phi$ ) related to the thickness ( $\tau$ ), which is calculated using  $\Delta\phi = C_E |V_0| \tau$ , where  $V_0$  represents the mean inner potential for the FCC Ag ( $\sim 19$  V), and  $C_E$  for the 200 kV accelerating voltage is 0.00729 rad/V nm. Due to the solid-angle deficiency of the multi-twinned structure, a lattice strain is induced. The relief of the strain from the core to the surface of the nanowires induces the formation of high-index crystal planes, which is a common mechanism to release strain observed in metallic nanoparticles (Bhattarai et al. 2013). Ideally, the surface on the lateral side of the nanowire is considered as the plane (100). In this way, if an intensity profile from the retrieved phase is plotted in the transversal direction, the projected thickness must be a smooth curve with a constant slope. However, the intensity profile shown in Fig. 2 b exhibits a stepped surface, indicating that the surface of the nanowire is built with high-index planes, marked as the region of interest (ROI) in Fig. 2 a, where the structure is energetically more favorable (Somorjai and Li 2010). The length of the step measured experimentally landing is 0.24 nm. The stepped surface model shown in Fig. 1 c was created using  $n$  atoms wide  $(hk\ell)$  terraces and  $(k\ell h)$  steps considering the stepped surfaces (100), (111), (211), (221), (311), (331), (553), (533), (544), (610), and (755). The intensity profiles measured on the lateral sides of the nanowires correspond to a (533) surface termination, shown in Fig. 2 c, which consist of four atoms wide (111) terraces separated by one (100) step height,  $4(111) \times (100)$ . For practical purposes, the created stepped surface models were formed only



**Fig. 1** a Scanning electron microscopy image of the nanowires where the pentagonal cross section area of one nanowire is shown. b and c TEM image of a single nanowire and its electron diffraction pattern, respectively. d Crystal orientation maps of a single nanowire

corresponding to x, y and z directions. e The color code indicates the three references used from the inverse pole figure. f Individual electron diffraction patterns indexed along the  $\langle 101 \rangle$  and  $\langle 111 \rangle$  zone axes from the green and blue regions of the z-axis shown in Fig 1 d

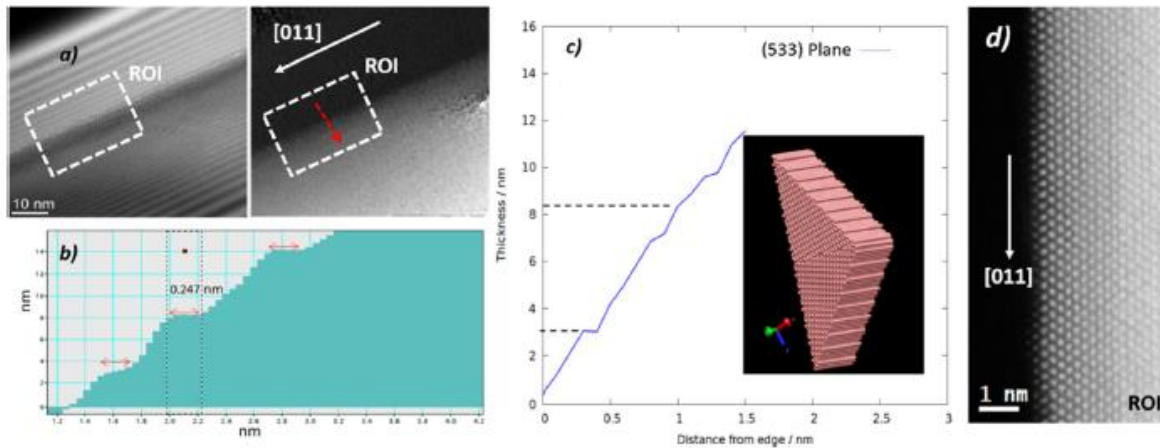
from the equivalent section of the ROI measured in the intensity profiles. Figure 1 d shows an atomic resolution image of the ROI acquired by using aberration-corrected HAADF-STEM microscopy.

#### Electro-mechanical test

The initial in situ TEM electrical measurements were performed by biasing the nanowires individually without mechanical deformation until break the nanowires due to the high electric density. Sketch of the experimental set up is shown in Fig. 3 a. The I-V curve of the nanowire shows a nonlinear ohmic resistance behavior compared with its counterpart in bulk instead a characteristic back-to-back Schottky diode (Chiquito et al. 2012) response was registered. A metal (W-tip)—semiconductor (Ag NW) contact produces a Schottky barrier (Graff et al. 2005); therefore,

its resistance is measured. The value obtained by this way is  $3.87 \text{ M}\Omega$ , in which a nominal resistivity of  $\rho_1 = 6.71 \times 10^{-3} \Omega \cdot m$  is measured. The expected resistivity of the metallic wire is five orders of magnitude away of the measured value. The reason of this difference is because there is a Schottky barrier due to the presence of an oxide layer at the surface of the nanowire, then, there is a large resistance between the two electrodes (Tungsten tip and grid) and the nanowire. Therefore, all the resistances must be measured in a high bias part of the curves; the linear fit of the high bias can be differentiated to obtain the resistance value of the nanowires (Zhang et al. 2006).

The in situ electromechanical deformation was carried out by deforming the nanowires with the W tip used for the electrical biasing. In this way, an Ag NW with an area of  $6960 \text{ nm}^2$  and a length of  $881 \text{ nm}$  was used. Figure 4 shows the I-V curve (Fig. 4 a) and a series of



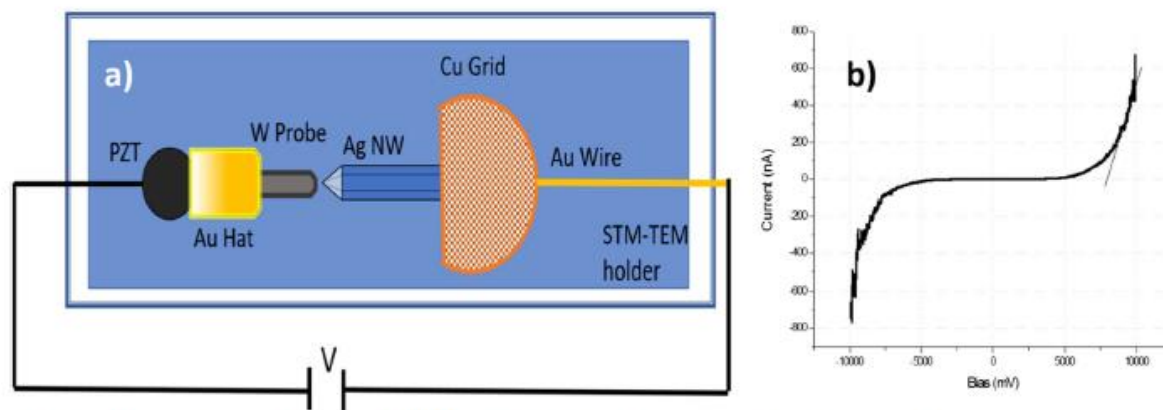
**Fig. 2** a Electron hologram and reconstructed phase at the ROI in the lateral side of the silver NW, b intensity profile of the phase image, in which the stepped surface showed, c structural model of

the stepped-surface planes and thickness profile considering the plane (533), d HAADF-STEM image of the ROI

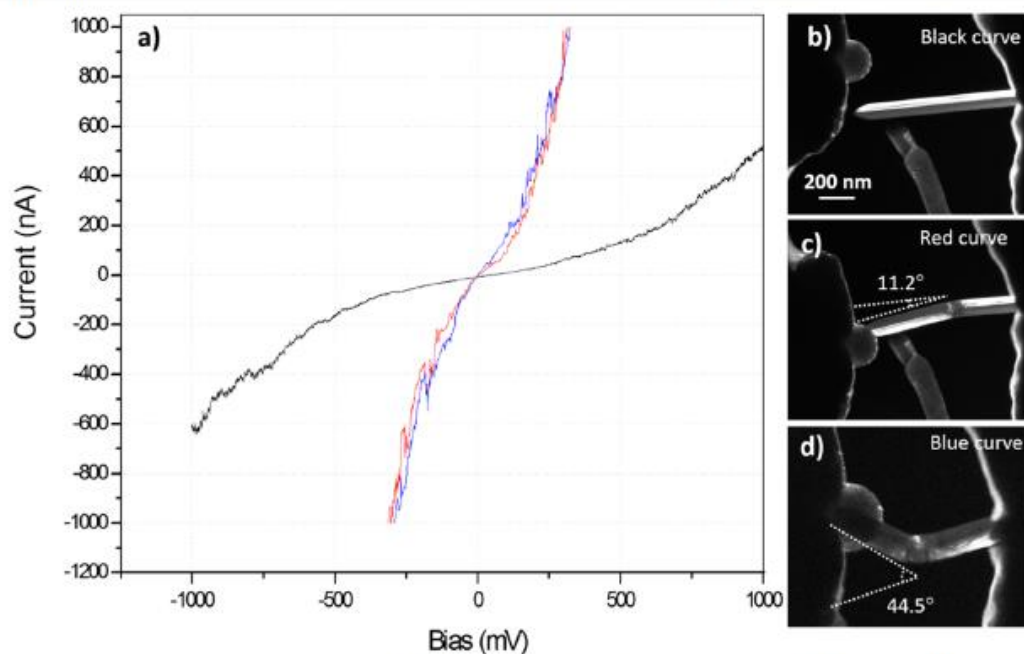
dark field images of the contact between the silver nanowire and the W tip (Fig. 4 b), as well as the bending of the wire after the mechanical deformation. This strain distribution can be observed in the amplitude variations of the dark field image. The bending of the nanowire was registered at 11.2°, as shown in Fig. 4 c. A second bending of 44.5° is observed in Fig. 4 d with an opposite direction of the first bending. Both bending deformations fall into the plastic deformation region of the material.

In the electromechanical measurement, the resistance of the nanowire without deformation is  $R_2 = 1.18 M\Omega$ , same order of magnitude as the first nanowire. The electrical resistance of the nanowires under the

mechanical deformation is 0.215 of the wire deformed at 11.2° and 0.248 of the wire deformed at 44.5°. The reduction, in one order of magnitude, of the ohmic resistance is observed in the I-V curve, curves red and blue. The electrical resistance with and without deformation of the nanowires is high with respect to its resistance in bulk. The strain causes a reduction in the break voltage, from 384 to 144 mV, meaning, the height of the Schottky barrier is reduced, this kind of effect has been seen in ZnSe and ZnO semiconductors (Graff et al. 2005; Sun et al. 2010; Tan and Wang 2013). The reason why the resistance is increased can be the surface scattering of electrons (Wiley et al. 2005; Zhang et al. 2006; Huang et al. 2008) as well as the high aspect ratio of the



**Fig. 3** a Schematic diagram of the electrical TEM holder used in the experimental set up, b I-V curve for a nanowire



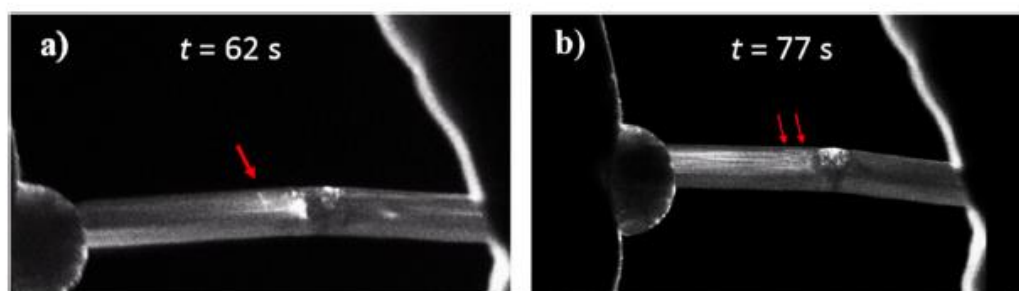
**Fig. 4** a I-V curve for the nanowire, the black curve is for de NW without deformation, the red curve is for the NW with 11.2° of bending deformation and the blue curve represents the NW with

44.5° of bending deformation. TEM dark field images for b initial stage of the for the electromechanical test, c and d bending the nanowire, at 11.2° and 44.5° respectively

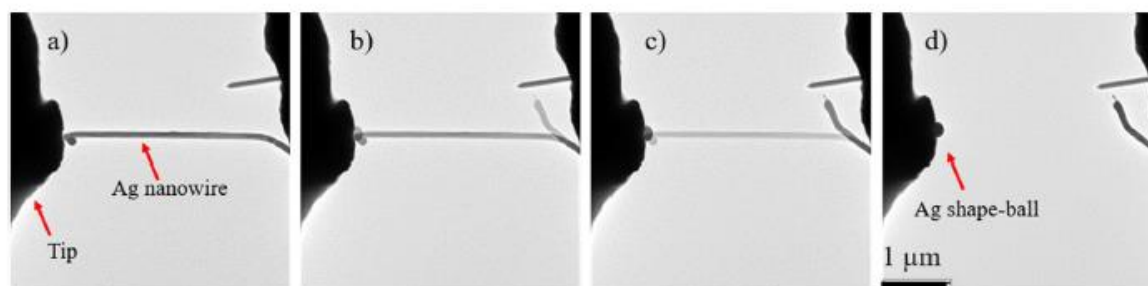
nanowires as reported for carbon nanotubes (Li et al. 2004). The surface scattering is directly related to the secularity factor,  $p$ , which refers to the residual resistivity and the mean free-path, where  $p = 1$  for complete specular reflection and zero for complete diffuse scattering from the surface. The residual resistivity of nanowires increases as the diameter of the nanowires decreases (Ghosh and Raychaudhuri 2013). For instance, if the surface scattering were completely specular, then it would have no effect on the resistivity because each electron would retain its momentum along the wire on scattering from the surface, but the nanowires herein

studied exhibit a high-index surface, which enhances the dispersion of electrons.

Intermediate stages of the mechanical deformation are shown in Fig. 5, in which the presence of dislocations is observed, as shown in Fig. 5. The work presented by Sangid et al. (2011) indicates that when a slip band intersects a twin boundary, non-coherent ledges, steps, or static extrusions form on the twin boundary, the resulting steps are, among other things, dislocation sources. In this electromechanical test, the dislocations are originated at the middle of the nanowire and moves towards the end of it. In this way, intermediate stages



**Fig. 5** Sequence of TEM images taken at a 62 s and b 77 s during the deformation process directed towards the 11.2° of bending showed in Fig. 3 c



**Fig. 6** Series of images showing the breakdown of the nanowire at high voltages **a** after First bias application. **b–c** Second bias application and complete breakdown of the nanowire. **d** The Ag shape-ball remanent in the tungsten tip

show that the migration of dislocations produces a decrease in the resistance by improving the electric transport, which is added to the surface scattering. The latter effect has been observed in gold nanocontacts as well (Ishida et al. 2012; Jia et al. 2013).

Finally, another important behavior of the electrical in situ TEM measurements has been the breakdown of the nanowires as reported recently (Batra et al. 2019). The sequence of the breakdown is shown in Fig. 6, without mechanical deformation applied to the nanowires. Initially, the first bias applied produces the breakdown in the straight silver nanowire located near to the tungsten tip, which causes a drop-like breakdown as shown in Fig. 6 a. Subsequently, the tip is approached to the nanowire for a second bias, producing a second drop-like failure, observed in Fig. 6 b and c; however, the second bias melted the nanowire. Part of the molten metal was attached to the tip, as a ball-shaped Fig. 6 d. According to previous work, this type of failure is caused by electromigration and is presented in a metallic nanowire, not by an increase in temperature due to the Joule effect as reported (Liu et al. 2008; Zhao et al. 2011).

## Conclusion

Electrical resistance in silver nanowires exhibits a semiconductor behavior response. The electrical resistance decreases one order of magnitude when they are submitted to mechanical deformation. In this way, the slope of the I-V curve at the high bias zone is modified by introducing a mechanical deformation. The findings reported in the present work could be applied in nanometric devices for electric-semiconductor nanoswitches. The high-index planes affect the surface scattering of electrons leading to a high ohmic resistance

compare with silver at bulk, where the surface scattering electrons can be neglected.

**Acknowledgments** The electron microscopy work was performed at the Kleberg Advanced Microscopy Center (KAMC) at UTSA. EO and CF thank to Conacyt for graduate fellowship during their works.

**Funding information** The Department of Defense supported this study with grant # W911NF-18-1-0439.

## Compliance with ethical standards

**Conflict of interest** The authors declare that they have no conflict of interest.

## References

- Alducin D, Borja R, Ortega E, Velazquez-Salazar JJ, Covarrubias M, Mendoza Santoyo F, Bazán-Díaz L, Sanchez JE, Torres N, Ponce A, José-Yacamán M (2016) In situ transmission electron microscopy mechanical deformation and fracture of a silver nanowire. *Scr Mater* 113:63–67
- Batra NM, Syed A, Costa PMFJ (2019) Current-induced restructuring in bent silver nanowires. *Nanoscale* 11:3606–3618
- Bhattarai N, Casillas G, Khanal S, Velazquez Salazar JJ, Ponce A, Jose-Yacamán M (2013) Origin and shape evolution of core-shell nanoparticles in Au–Pd: from few atoms to high Miller index facets. *J Nanopart Res* 15:1–13
- Cantu-Valle J, Ruiz-Zepeda F, Voelkl E, Kawasaki M, Santiago U, José-Yacamán M, Ponce A (2013) Determination of the surface morphology of gold-decahedra nanoparticles using an off-axis electron holography dual-lens imaging system. *Micron* 54–55:82–86
- Chiquito AJ, Amorim CA, Berengue OM, Araujo LS, Bernardo EP, Leite ER (2012) Back-to-back Schottky diodes: the generalization of the diode theory in analysis and extraction of electrical parameters of nanodevices. *J Phys Condens Matter* 24:1

- Dingle RB (1950) The electrical conductivity of thin wires. *Proc R Soc A* 201:545–560
- Ghosh S, Raychaudhuri AK (2013) Link between depressions of melting temperature and Debye temperature in nanowires and its implication on Lindeman relation. *J Appl Phys* 114: 224313
- Graff A, Wagner D, Dittlbacher H, Kreibitz U (2005) Silver nanowires. *Eur Phys J D* 34:263–269
- Hansen GW (2008) *Fundamentals of nanoelectronics*, 1st edn. Pearson/Prentice Hall, Upper Saddle River
- Hu L, Kim HS, Lee J, Peumans (2010) Scalable coating and properties of transparent, flexible, silver nanowire electrodes. *ACS Nano* 4:2955–2963
- Huang Q, Lilley CM, Bode M, Divan R (2008) Surface and size effects on the electrical properties of Cu nanowires. *J Appl Phys* 104:023709
- Ishida T, Kakushima K, Mizoguchi T, Fujita H (2012) Role of dislocation movement in the electrical conductance of nanocontacts. *Sci Rep* 2:21–24
- Jia N, Feng X, Chen G (2013) Electromechanical properties of a zigzag ZnO nanotube under local torsion. *J Nanopart Res* 15: 2145
- Jing GY, Duan HL, Sun XM, Zhang ZS, Xu J, Li YD, Wang JX, Yu DP (2006) Surface effects on elastic properties of silver nanowires: contact atomic-force microscopy. *Phys Rev B* 73: 235409
- Kang MG, Xu T, Park HJ, Luo X, Guo LJ (2010) Efficiency enhancement of organic solar cells using transparent plasmonic Ag nanowire electrodes. *Adv Mater* 22:4378–4383
- Lee S, Lee JS, Jang J, Hong KH, Lee DK, Song S, Kim K, Eo YJ, Yun JH, Gwak J, Chung CH (2018) Robust nanoscale contact of silver nanowire electrodes to semiconductors to achieve high performance chalcogenide thin film solar cells. *Nano Energy* 53:675–682
- Li S, Yu Z, Rutherglen C, Burke PJ (2004) Electrical properties of 0.4 cm long single-walled carbon nanotubes. *Nano Lett* 4: 2003–2007
- Liu X, Zhu J, Jin C, Peng LM, Tang D, Cheng H (2008) In situ electrical measurements of polytypic silver nanowires. *Nanotechnology* 19:1–6
- Loh OY, Espinosa HD (2012) Nanoelectromechanical contact switches. *Nat Nanotechnol* 7:283–295
- Mandal SK, Kabir L (2014) Semiconductor-metal-semiconductor transition in Bi and Bi-Ag nanowires. *J Phys D Appl Phys* 47:325302
- Mukherjee PK, Chatterjee K, Chakravorty D (2006) Semiconductor to metal transition in PbS nanowires grown in mica channels. *Phys Rev B* 73:034414
- Pascual JI, Méndez J, Gómez-Herrero J, Baró AM, Garcia N, Landman U, Luedtke WD, Bogachek EN, Chend HP (1995) Properties of metallic nanowires: from conductance quantization to localization. *Science* 267:1793–1795
- Pozzi G, Beleggia M, Kasama T, Dunin-borkowski RE (2014) Interferometric methods for mapping static electric and magnetic fields. *Comptes Rendus Phys* 15:126–139
- Ruiz-Zepeda F, Casallas-Moreno YL, Cantu-Valle J, Alducin D, Santiago U, Jose-Yacamán M, Lopez-Lopez M, Ponce A (2014) Precession electron diffraction-assisted crystal phase mapping of metastable c-GaN films grown on (001) GaAs. *Microsc Res Tech* 77:980–985
- Sangid MD, Maier HJ, Sehitoglu H (2011) The role of grain boundaries on fatigue crack initiation - an energy approach. *Int J Plast* 27:801–821
- Santiago U, Velazquez-Salazar JJ, Sanchez JE, Ruiz-Zepeda F, Ortega JE, Reyes-Gasga J, Bazan-Diaz L, Betancourt I, Rauch EF, Veron M, Ponce A, Jose Yacamán M (2016) A stable multiply twinned decahedral gold nanoparticle with a barrel-like shape. *Surf Sci* 644:80–85
- Somorjai GA, Li Y (2010) *Surface chemistry and catalysis*, 2nd edn. John Wiley and Sons
- Sun Y, Mayers B, Herricks T, Xia Y (2003) Polyol synthesis of uniform silver nanowires: a plausible growth mechanism and the supporting evidence. *Nano Lett* 3:955–960
- Sun Y, Thompson SE, Nishida T (2010) Strain effect in semiconductors. Springer Science & Business Media
- Sun Y, Ren Y, Liu Y, Wen J, Okasinski JS, Miller DJ (2012) Ambient-stable tetragonal phase in silver nanostructures. *Nat Commun* 3:971–976
- Tan Y, Wang YG (2013) Strain-sensitive current-voltage characteristics of ZnSe nanowire in metal-semiconductor-metal nanostructure. *Chin Phys Lett* 30:117901
- Tang S, Vongehr S, Wan N, Meng X (2013) Rapid synthesis of pentagonal silver nanowires with diameter-dependent tensile yield strength. *Mater Chem Phys* 142:17–26
- Toimil Molaes ME, Höhberger EM, Schaefflein C, Blick RH, Neumann R, Trautmann C (2003) Electrical characterization of electrochemically grown single copper nanowires. *Appl Phys Lett* 82:2139–2141
- Vlassov S, Polyakov B, Dorogin LM, Antsov M, Mets M, Umalas M, Saar R, Lohmus R, Kink I (2014) Elasticity and yield strength of pentagonal silver nanowires: in situ bending tests. *Mater Chem Phys* 143:1026–1031
- Voelkl E (2019) Electron holography for everyone – here it comes. *Microsc Today* 27:34–35
- Wiley B, Sun Y, Mayers B, Xia Y (2005) Shape controlled synthesis of metal nanostructures: the case of silver. *ChemEur J* 11:454–463
- Wiley BJ, Wang Z, Wei J, Yin Y, Cobden DH, Xia Y (2006) Synthesis and electrical characterization of silver nanobeams. *Nano Lett* 6:2273–2278
- Wu B, Heidelberg A, Boland JJ, Sader JE, Sun XM, Li YD (2006) Microstructure-hardened silver nanowires. *Nano Lett* 6:468–472
- Wu TL, Whittaker L, Banerjee S, Sambandamurthy G (2011) Temperature and voltage driven tunable metal-insulator transition in individual  $W_xV_{1-x}O_2$  nanowires. *Phys Rev B* 83: 073101
- Zhang ZY, Jin CH, Liang XL, Chen Q, Peng LM (2006) Current-voltage characteristics and parameter retrieval of semiconducting nanowires. *Appl Phys Lett* 88:073102
- Zhao J, Sun H, Dai S, Wang Y, Zhu J (2011) Electrical breakdown of nanowires. *Nano Lett* 11:4647–4651
- Zhu Y, Qin Q, Xu F, Fan F, Ding Y, Zhang T, Wiley BJ, Wang ZL (2012) Size effects on elasticity, yielding, and fracture of silver nanowires: in situ experiments. *Phys Rev B* 85:045443

**Publisher's note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

## Advantages of Precession Electron Diffraction in the Study of Small Metallic Nanoparticles

Clemente Fernando<sup>1,2</sup>, M. Mozammel Hoque<sup>1</sup>, José Reyes Gasga<sup>2</sup> and Arturo Ponce<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Physics and Astronomy, University of Texas at San Antonio, San Antonio, TX, United States

<sup>2</sup> Departamento de Materia Condensada, Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito de la Investigación Científica s/n, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, México.

\* Corresponding author: arturo.ponce-pedraza@utsa.edu

In the field of nanotechnology defining the atomic structure of a material is of paramount importance in order to understand its properties. In general, the structure of regular solids can be determined via conventional methods like X-ray, neutron, or electron diffraction. In this case, the order in the structure displays long-range characteristics with repeating units that do not vary considerably over the atomic and molecular scale. These long-range conditions are translated in clean, sharp diffraction peaks that allows the retrieval of the structure through the above mentioned conventional crystallographic methods. However, these methods are less efficient to determine the structure of nanomaterials. Structural analysis of crystalline and amorphous materials has been predominantly performed by X-ray diffraction using the pair distribution function (PDF). PDF describes the probability to find two atoms separated a certain distance  $r$ , providing information on average interatomic distances and coordination. Experimentally, a PDF can be retrieved from X-ray, neutron, or electron diffraction of a powder of identical particles, resulting in highly averaged data but with higher signals compared to the direct intensity diffraction data. Electron diffraction has the advantage to register the patterns at individual nanocrystals. Most of the crystals phases can be inferred by conventional selected area electron diffraction (SAED). However, due to highly dynamical effects caused by the great interaction of electron with matter, it is usually not possible to obtain kinematical diffraction patterns. For this reason, X-rays are still widely used especially for solving crystal structures. In the present work we collected electron diffraction patterns with an axial CMOS (16 bit) camera under precession electron conditions. The patterns have registered and post-processed with ePDF software and SUEPDF [1-2]. Quantification with theoretical models have been performed with Diffpy for fitting, using python libraries [3]. Figure 1 shows gold nanoparticles deposited on amorphous carbon films.

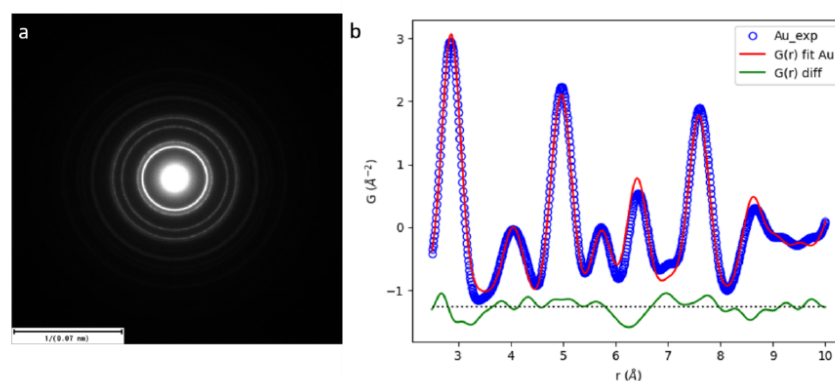
In addition, we have analysed by precession electron diffraction the symmetry of metallic nanoparticles. Symmetry of non-translational crystalline structures such as metallic and semiconductor nanoparticles is normally determined by the Bravais lattices. At nanoscale, shape and size of particles play an essential role in their physicochemical properties such as optical, catalytical, electronic and magnetic properties. For instance, noble metals exhibit different surface plasmon resonances depending on the size and shape of metallic nanoparticles. Particularly, the magneto-optical interactions have gained attention due to the potential technological applications in spintronic, electromagnetic shielding, magneto-optical data storage and others. Nanoscale magnetic structures, and their ordered arrays, are being considered for use in several advanced technological areas such as MEMS and power devices as supercapacitors or batteries. In this work we have performed a systematic analysis of gold decahedra nanoparticles ranging from 10 nm up to 300 nm. The analysis was carried out using nano-beam electron diffraction on the nanoparticles oriented along the fivefold symmetry, in which five entities are identified. In order to



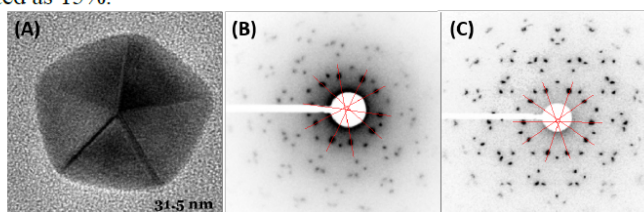
increase the number of reflections and to obtain quasi-kinematical diffraction patterns we have applied precession electron diffraction in the analysis. The electron diffraction patterns oriented in the fivefold show the reflections of the five crystals separated by the multiple twins. Centrosymmetric patterns are observed in nanoparticles below 70 nm; however bigger nanoparticles present a symmetry loss in the diffraction patterns. The non-centrosymmetric patterns were found by connecting the reflections +g and -g of all the 111 reflections. In this presentation we discuss the reason of the symmetry loss and how the precession angle affects the analysis. In this work we used the nano-beam electron diffraction with a probe size of 1.5 nm on a decahedral gold nanoparticle along.

#### References:

- [1] J Shanmugama et al., *SoftwareX* **6** (2017), p. 185.
- [2] DT Tran et al., *J. Appl. Cryst.* **50** (2017), p. 304.
- [3] P Juhás et al., *J. Appl. Crystallogr.* **46** (2013), p. 560.



**Figure 1.** Figure 1. a) Experimental electron diffraction pattern of gold film. b) Experimental electron PDF (blue) compared to PDF for ideal FCC gold (red). The residual difference between the two graphs (green) was calculated as 15%.



**Figure 2.** a) high resolution transmission electron microscopy image, b) nanobeam electron diffraction patterns b) with and c) without precession electron diffraction.

# CURRICULUM VITAE

Fernando Marquez  
Clemente

---



## **M.C. Clemente Fernando Marquez**

Edad. 33 Años

Ciudad de México

Cel. 55 8030 81 64

CURP: FEMC871123H0CRRL09

marquezfer1560@gmail.com

### **Idiomas**

Chinanteco (Oaxaca), Español e Inglés

## **EDUCACIÓN**

2017-2021 **Doctorado:** Postgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales – UNAM.

2018-2019 **Estancia de investigación** en la Universidad de Texas en San Antonio (UTSA), Department of Physics & Astronomy, San Antonio, Texas, United States. Para el desarrollo del tema de investigación doctoral: Nanodifracción y difracción electrónica de haz convergente de nanopartículas decaedrales de Au.

2015-2017 **Maestría** en Ciencia e Ingeniería en Materiales – UNAM

2010-2014 **Licenciatura** en Ciencia Químicas. Universidad de Papaloapan (UNPA), Tuxtepec, Oaxaca.

## **PUBLICACIONES**

2021 C. Fernando-Marquez, G. Mondragón-Galicia, L. Bazan-Diaz, and J. Reyes-Gasga, Particle size and convergent electron diffraction patterns of triangular prismatic Au nanoparticles. Revista Mexicana de Física, 2021. Material Sciences, Revista Mexicana de Física **67** 041005 1–8.

2019 F. M. Clemente, D. B. Lourdes & R. G. Jose. Nanoparticles of gold synthesized the polyol method. Acta Microscopica, 28: 2, 58-64.

2019 O. Edgar, A. Diego, E. S. John, F. Clemente, S. Ulises and P. Arturo. Semiconductor behavior of pentagonal silver nanowires measured under

mechanical deformation. J Nanopart Res (2019) 21:134. DOI: 10.1007/s11051-019-4577-3

### **PUBLICACIONES EN MEMORIAS DE CONGRESOS INTERNACIONALES**

- 2019 F. Clemente & P. Arturo. Geometrical Symmetry loss in Fold Decahedra Particle Analyzed by Quasi-Parallel precession Electron Diffraction. Texas Journal of Microscopy. 50 (10).
- 2019 Edgar Ochoa, Clemente Fernando, Diego Alducin and Arturo Ponce. Semiconductor properties in Silver Nanowires Explored by in situ Transmission Electron Microscopy. Texas Journal of Microscopy. 50 (1).
- 2019 Clemente Fernando, M. Mozammel Hoque, Jose Reyes Gasga and Arturo Ponce. Advantages of Precession Electron Diffraction in the Study of Small Metallic Nanoparticles. Microsc. Microanal. 25 (Suppl 2). DOI:10.1017/S1431927619010365
- 2017 Clemente Fernando Marquez, José Reyes Gasga and Erick A. Juarez-Arellano Synthesis and Characterization of Mg Obtained by Mechanical Alloying and Doped with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Microsc. Microanal. 23 (Suppl 1). DOI: 10.1017/S1431927617003609

### **CONGRESOS**

- 2015
- IV Reunión Nacional de Difractometría (IVRND) (Acapulco, Guerrero), trabajo presentado con mención honorífico.
- 2016
- SMCr. VIII Congreso Nacional de Cristalografía; II Reunión Latinoamericana de Cristalografía; VI Reunión de Usuarios de Luz Sincrotrón. "Propiedades Físicas de Cristales". Del 23 al 27 de octubre del 2016 en Mérida, Yucatán, México.

2017

- SMCr. First International Meeting on Diffraction; V Reunión Nacional de Difractometría; VII Reunión de Usuarios de Luz Sincrotrón. "Difracción de Rayos X". Del 21-26 de octubre (Mérida, Yucatán, México).