

00347

1
2 Ejm.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

ESTUDIO POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE
TRANSMISION DE PARTICULAS PEQUEÑAS
MONOMETALICAS Y BIMETALICAS CRECIDAS POR
PULVERIZACION (EL SISTEMA Ni-Pt)

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS
(CIENCIA DE MATERIALES)**

P R E S E N T A :

FIS. JESUS ANGEL ARENAS ALATORRE

DIRECTOR DE TESIS: DR. PABLO SAMUEL SCHABES RETCHKINAN

MEXICO, D. F.

1994



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 está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

A mis padres: E.D. Aquilino Arenas Alfaro y Fra. María Gracia
Alatorre de Arenas, por todo lo que significan para
mí y por haberme enseñado que con sacrificio,
tenacidad y humildad se consiguen las
metas que uno se propone

¡QUE DIOS LOS BENDIGA!

A mis hermanos: Humberto, César y Adolfo, por el apoyo
que siempre me han brindado.

A mis pequeños sobrinos, Humberto y Mónica, por su tierna
inocencia y por hacerme recordar mi infancia.

A mis verdaderos amigos, cuyos nombres no necesito escribir
y con quienes he convivido diversas etapas
de nuestra vida.

4

En honor a la memoria de los ausentes que
viven en mi corazón.

A G R A D E C I M I E N T O S

Agradezco al Dr. Pablo Samuel Schabes Retchkiman, por ofrecerse generosamente a dirigir la presente tesis, por su amistad, consejos e interés que ha tenido en mi formación académica.

De manera muy especial a la Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero, por su amistad, consejos e interés que ha tenido en mi formación académica, y sobre todo, por el apoyo y confianza que me brindó durante los momentos difíciles en la elaboración de esta tesis.

A los miembros del jurado: Dr. Alfredo Gómez R., Dr. Juan Manuel Méndez A., Dr. Alfonso Huanosta T., Dra. Margarita Viniegra R., M. en C. Jesús A. Lara V. y Dr. Juan Carlos Alonso H., por las atenciones prestadas en la revisión de esta tesis, así como por sus acertadas sugerencias.

Al siguiente personal del IFUNAM, por su amistad y asesoría técnica: M. en C. Lauro Bucío, Sr. Ricardo Guerrero, I.Q. Antonio L. Gómez C., M. en C. Roberto Hernández, M. en C. Jesús Armando Lara V., Sr. Pedro Mexia, Sr. Luis Rendón V., Sr. Lamberto Quinteiro, M. en C. Patricia Santiago, I. Q. Samuel Tehucanero N., Ing. Cristina Zorrilla.

Al I.Q. Samuel Tehucanero N., I.Q. Antonio L. Gómez C., Dr. Armando Vazquez Zavala, Dr. José Reyes Gasga y Dr. Enrique Camarillo G., por el apoyo y amistad que siempre me han brindado.

Al IFUNAM, por las facilidades brindadas durante la elaboración de esta tesis.

A mi Universidad, a quien debo mi formación académica y por el apoyo económico que me otorgó a través de una beca tesis DGAPA-UNAM.

ESTUDIO POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION DE PARTICULAS
PEQUEÑAS MONOMETALICAS Y BIMETALICAS CREADAS POR PULVERIZACION
(EL SISTEMA Ni-Pt)

Fís. Jesús Angel Arenas Alatorre

El estudio de partículas pequeñas es de gran importancia en áreas tales como: Catálisis, Metalurgia y Física de Superficies. De particular interés son las partículas metálicas que contienen más de un elemento. El estudio experimental mediante modelos de partículas obtenidas por métodos físicos constituye una alternativa para la caracterización de tales sistemas. Uno de éstos lo constituye el sistema Pt-Ni. Estudios de estructura y morfología de nanopartículas de Pt, Ni y Pt-Ni obtenidos por diferentes métodos han sido reportados en la literatura, sin embargo para el caso bimetalico en especial, un gran número de ellos adolece de identificación directa de las nanofases presentes. El diagrama de fases del sistema Pt-Ni, indica, para sólidos másicos, dos fases e.g. NiPt y Ni₃Pt, las cuales son metaestables debajo de 400°C. Esta tesis tiene como objetivos : a) La preparación de partículas pequeñas de Ni, Pt y Ni-Pt creadas por pulverización ("Sputtering") sobre diferentes sustratos (NaCl, KCl y carbón amorfo) y su reducción posterior en H₂; y b) Caracterización mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (convencional y de ultra alta resolución) de las fases presentes, su estructura y la influencia e interacción que los sustratos tienen en las nanopartículas mono y bimetalicas.

Los resultados obtenidos, indican detalles muy interesantes acerca de los procesos de nucleación y crecimiento, mostrando diferencias muy señaladas en los tres sistemas considerados. Para el Ni se obtuvieron partículas de morfologías irregulares en estado metálico, en los tres sustratos utilizados y de tamaños variables (5-8nm C. amorfo; 13-16nm KCl; 25-32nm NaCl). Las imágenes de alta resolución de las partículas de Ni, muestran gemelados simples y múltiples. Sus orientaciones corresponden a direcciones de índices de Miller bajos [111], [110] y [100]. Algo interesante que se encontró es la posible grafitización del carbón amorfo promovida por las partículas de Ni durante su reducción, la cual explicaría la no formación de óxidos de Ni al remover las muestras del sistema de preparación.

Tanto para el Pt y el sistema Ni-Pt, la forma y tamaño de las partículas se ven influenciados por el sustrato donde se crecieron las películas, NaCl y KCl - regulares; carbón amorfo - irregulares. Lo anterior puede deberse a efecto de los potenciales cristalinos en NaCl y KCl que inducen epitaxia de las películas crecidas sobre estos sustratos. Las partículas con morfologías más regulares (perfiles rectangulares y hexagonales) fueron obtenidas para el Pt, sobre KCl y NaCl. El tamaño representativo de las partículas de Pt es: 5-8nm NaCl; 9-12nm KCl y 1-4nm carbón amorfo. Las orientaciones obtenidas corresponden a direcciones de índices de Miller bajos [111], [110] y [100] similarmente al Ni. Algo similar se obtuvo para Ni-Pt.

En las películas bimetalicas, se identificaron tres fases presentes: NiPt, Ni₃Pt y el óxido Ni₂O₃. El diagrama de fase Ni-Pt nos indica que a un porcentaje atómico 40% Pt y a 500°C se obtiene NiPt, metaestable a temperatura ambiente. Sin embargo en las películas nanofásicas preparadas con esta concentración de Pt, se identificaron la fase NiPt (aproximadamente 66% de las partículas) así como algunas nanopartículas que correspondieron a la fase Ni₃Pt

(aproximadamente 20%). Se propone un modelo basado en resultados reportados en la literatura, y los encontrados en este trabajo para los sistemas monometálicos de Ni y Pt, en el que se explica que la presencia de partículas de Ni_2O_3 en las muestras bimetálicas (aproximadamente 14%), tal vez se deba a que para estos casos no se formó una capa de protección grafitica sobre las nanopartículas de Ni.

Este estudio representa el primer trabajo sobre estos sistemas obtenidos por pulverización. En conclusión, se logró una caracterización completa de los sistemas estudiados, lo cual abre las perspectivas para extrapolar lo obtenido aquí al caso de aplicación en catálisis.

I N D I C E

	pag.
INTRODUCCION	1
 CAPITULO I.- NUCLEACION Y CRECIMIENTO DE PARTICULAS PEQUEÑAS	
I.1 Introducción	5
I.2 Conceptos Básicos	5
I.3 Energías Superficiales Específicas	7
I.4 Modelo de Equilibrio de un Cristal	9
I.5 Nucleación y Crecimiento de Cristales	10
I.6 Régimen de Condensación	11
I.7 Nucleación y Epitaxia	16
I.8 Cristalografía de Partículas Pequeñas	19
REFERENCIAS	23
 CAPITULO II.- TECNICAS DE CRECIMIENTO DE PELICULAS DELGADAS	
II.1 Introducción	24
II.2 Evaporación Térmica en Vacío	25
II.3 Pulverización ("Sputtering")	31
REFERENCIAS	39
 CAPITULO III.- EL MICROSCOPIO ELECTRONICO EN EL ESTUDIO DE PARTICULAS PEQUEÑAS	
III.1 Introducción	40
III.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	41
III.3 Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM)	44
III.3.1 Procesamiento de Imágenes	48
III.3.2 Simulación de Imágenes	50
III.4 El Microscopio Electrónico en el Estudio de Nanopartículas	55
REFERENCIAS	57

CAPITULO IV.- ESTRUCTURA Y PROPIEDADES CATALITICAS DE PARTICULAS PEQUEÑAS (EL SISTEMA Ni-Pt)

IV.1	Introducción	58
IV.2	Estudios de nanopartículas de Ni	60
IV.3	Estudios de nanopartículas de Pt	62
IV.4	Estudios de nanopartículas de Ni-Pt	65
	REFERENCIAS	68

CAPITULO V.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

V.1	Introducción	70
V.2	Preparación de Muestras	70
V.3	Microscopía Electrónica, Simulación y Digitalización de Imágenes	73
V.4	Descripción de los Equipos Utilizados	74

CAPITULO VI.- RESULTADOS

VI.1	Introducción	76
VI.2	Nanopartículas de Ni	
VI.2.1	Microscopía Convencional (TEM)	77
VI.2.2	Microscopía de Alta Resolución (HREM)	82
VI.3	Nanopartículas de Pt	
VI.3.1	Microscopía Convencional (TEM)	88
VI.3.2	Microscopía de Alta Resolución (HREM)	92
VI.4	Nanopartículas del Sistema Ni-Pt	97
VI.4.1	Microscopía Convencional (TEM)	99
VI.4.2	Microscopía de Alta Resolución (HREM)	107

CAPITULO VII.- DISCUSION Y CONCLUSIONES

VII.1	Introducción	113
VII.2	Nanopartículas de Ni	114
VII.3	Nanopartículas de Pt	118
VII.4	Nanopartículas Ni-Pt	119
VII.5	CONCLUSIONES	124
VII.6	PERSPECTIVAS	125
	REFERENCIAS	126

ABREVIATURAS

Indice de abreviaturas utilizadas en este trabajo.

- TEM Microscopía Electrónica de Transmisión ("Transmission Electron Microscopy").
- HREM Microscopía Electrónica de Alta Resolución ("High Resolution Electron Microscopy").
- STEM Microscopía Electrónica de Barrido por Transmisión ("Scanning Transmission Electron Microscopy").
- EDS Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos-X ("Energy Dispersive X-ray Spectroscopy").
- EELS Espectroscopía de Pérdida de Energía de Electrones ("Electron Energy Loss Spectroscopy").
- XPS Espectroscopía Fotoelectrónica por Rayos-X ("X-ray Photoelectron Spectroscopy").
- AES Espectroscopía Auger ("Auger Electron Spectroscopy").
- LEED Difracción de Electrones de Baja Energía ("Low Energy Electron Diffraction").
- CTF Función de Tránsito de Contraste ("Contrast Transfer Function").
- FFT Transformada Rápida de Fourier ("Fast Fourier Transform").
- CCD Dispositivo de Carga Acoplada ("Charge Coupled Device").
- MTP Partícula Múltiplemente Gemelada ("Multiply Twinned Particle").
- UHV Ultra Alto Vacío ("Ultra-High Vacuum").

INTRODUCCION

Un sólido macroscópico cristalino es una enorme colección de átomos ordenados de acuerdo con una regla que se aplica indefinidamente. Este tipo de sistemas ha sido (y sigue siendo) ampliamente estudiado en lo que se conoce como la física del estado sólido llegándose a conocerlo muy a fondo. Pero ¿qué sucede cuando no se forma un sólido macroscópico, sino sólo un pequeño agregado de átomos?. Es decir, ¿qué sucede si en lugar de considerar 10^{23} átomos, tratamos con tan sólo 10, 100 ó 10000 átomos?. La respuesta a esta interrogante se está estudiando tanto teórica como experimentalmente y se ha llegado a establecer que las propiedades de las partículas pequeñas, además de ser de interés desde el punto de vista de ciencia básica, también lo son en áreas de ciencia aplicada, como lo son catálisis y metalurgia. En esta última, habitualmente se presentan en cambios de fase de estado sólido, como centros de nucleación, por lo que es necesario comprenderlas para aclarar la cinética del cambio de fase. Por otra parte se sabe desde finales de la década de los 70s, que las propiedades catalíticas de las partículas metálicas pequeñas son mucho más notables que cuando el catalizador es másico. Una de las principales conclusiones, señala la conexión entre actividad catalítica y algunos arreglos específicos de átomos sobre la superficie de partículas pequeñas. De esta manera el relacionar las propiedades estructurales de las partículas con sus capacidades catalíticas es importante en el diseño de catalizadores más eficientes.

Otras aplicaciones de las partículas pequeñas son en las cámaras de burbujas que se usan como detectores en la física de altas energías, para la siembra de nubes y hacer llover, en la fabricación de mofles catalíticos que reducen la contaminación atmosférica y en la preparación de emulsiones fotográficas especiales. En fin, las partículas pequeñas son realmente importantes y pueden llegar a serlo mucho más.

Un dato interesante es que muchas de las propiedades de las partículas pequeñas son debidas a que la mayoría de los átomos que las constituyen, forman parte de su superficie. Por ejemplo, una partícula de 20 átomos puede tener en su interior un solo átomo; una de 100 átomos puede tener únicamente 20 en su interior.

Pero ¿cómo podemos diferenciar entre partículas pequeñas y partículas no pequeñas?. La respuesta a esta pregunta ha causado mucha controversia, ya que no existe una "regla" bien definida para poder hacer tal diferenciación. Por ejemplo para un especialista en catálisis una partícula pequeña es aquella que tiene dimensiones menores de 100 Å (10 nm), en tanto que un estudioso en agregados atómicos, habla en términos de partículas nanométricas, entendiéndose con ello que pueden tener tamaños hasta de decenas de nanómetros (nm). Para partículas con estas dimensiones los efectos de superficie pueden ser muy grandes.

Como se ha mencionado, las aplicaciones de partículas pequeñas son importantes desde el punto de vista industrial. Pero ¿qué sabemos de la física de las partículas pequeñas?. Responder a esta pregunta es uno de los propósitos de esta tesis, en particular nos centramos en la caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión (convencional y de ultra alta resolución) de partículas pequeñas de Pt, Ni y del sistema bimetalítico Ni-Pt, crecidas por pulverización ("Sputtering") sobre sustratos de NaCl, KCl y carbón amorfo. Este sistema es de interés debido a su aplicación en catálisis. Sus fases reportadas en el estado másico, NiPt y Ni₃Pt, aparecen en el diagrama de fases entre 400 y 600°C y concentraciones de 25 a 60 % Pt atómico; son metaestables por debajo de 400°C. Uno de los objetivos principales de esta tesis es determinar, mediante la técnica señalada, si en nanopartículas se obtiene y observa alguna de las fases señaladas.

Como catalizador el Pt es eficaz en muchas reacciones de oxidación debido a sus propiedades de quimisorción y disociación de oxígeno, como por ejemplo, en mofles automotrices en donde se utiliza para la reducción de óxido nítrico (NO) y la oxidación de monóxido de carbono (CO). También es utilizado industrialmente en

procesos de isomerización de hidrocarburos saturados. El Ni es importante catalíticamente en reacciones de hidrogenación y rompimiento de enlaces C-C ("cracking"). Dadas las propiedades catalíticas particulares de cada uno de los metales, el sistema bimetalico Ni-Pt resulta interesante para su estudio.

Es así como los resultados de la caracterización de partículas pequeñas de Pt, Ni y Pt-Ni presentados en esta tesis, son fundamentalmente importantes en las áreas de i) catálisis, porque contribuyen a la comprensión de los procesos catalíticos de estos tres sistemas; ii) de la física de superficies y de nucleación y crecimiento, porque aportan información relativa a la interacción sustrato-partícula, como puede ser el crecimiento epitaxial.

La tesis se ha dividido en los siguientes capítulos. En el capítulo I se discuten diferentes teorías reportadas en la literatura concernientes a la nucleación y crecimiento de partículas pequeñas. Se hace énfasis en los efectos térmicos, de superficie y del sustrato sobre el que se crecen las nanopartículas. Se analizan adicionalmente las modificaciones que surgen en la estructura cristalina cuando el sólido ya no es macroscópico, sino está constituido por pocos átomos (entre 10 y 10000) ocupando el volumen de una esfera cuyo diámetro es de unas cuantas decenas de nanómetros (nm).

En el capítulo II se hace un resumen de los métodos físicos que se utilizan para el crecimiento de películas metálicas delgadas y que son los mismos que se emplean en el crecimiento de partículas metálicas pequeñas. En especial, se hace referencia a las técnicas de evaporación en vacío y pulverización ("Sputtering"), dando énfasis a esta última por ser la técnica a utilizar en la obtención de partículas de Ni, Pt y bimetalicas Ni-Pt.

En el capítulo III se analiza brevemente el funcionamiento del Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM), mencionando sus alcances como herramienta en la caracterización de partículas

pequeñas. Se analizan las técnicas más utilizadas en TEM, tales como las de campo claro, campo oscuro y campo oscuro de haz débil. Especial atención se da a las secciones de Microscopía de Alta Resolución (HREM), de digitalización y simulación de imágenes.

En el capítulo IV se hace una revisión de trabajos reportados en la literatura, concernientes a catalizadores y modelos de éstos, para los sistemas de interés. Se muestran los avances que se han hecho para los sistemas Ni, Pt y Ni-Pt en la búsqueda de la correlación entre la estructura y tamaño de partículas pequeñas con su actividad catalítica. Esta revisión servirá de complemento en la discusión de los resultados obtenidos en esta tesis.

En el capítulo V se describen los detalles experimentales que se siguieron en el crecimiento de las nanopartículas metálicas mencionadas. Se describen las técnicas utilizadas en los microscopios JEOL-100CX y JEOL-4000EX para la caracterización de las muestras, así como de los procesos de digitalización y simulación de imágenes empleados.

En el capítulo VI se muestran los resultados principales del análisis de la morfología, distribución en tamaños, estructura y fases presentes de los sistemas de interés.

Finalmente en el capítulo VII se hace una discusión de los resultados obtenidos y se presentan las conclusiones y perspectivas de este trabajo.

C A P I T U L O I

NUCLEACION Y CRECIMIENTO DE PARTICULAS PEQUEÑAS

1.1 INTRODUCCION.

Las observaciones de partículas metálicas pequeñas a través del Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) han mostrado que la estructura cristalina de un mismo material puede ser diferente en el estado másico o en forma de una partícula pequeña [1, 11-13]. Para comprender cuál es la estructura de éstas, es interesante analizar la cinética de su formación y el papel tan importante que desempeña la superficie en los modelos de nucleación de nanopartículas. Las partículas se forman normalmente por un proceso de nucleación en un sustrato, en el que se crea primero un empaquetamiento de átomos que sirven de semilla para que otros átomos se agreguen después.

Para comprender el porqué de las diferencias en sus propiedades, es necesario en primer lugar tener conocimiento de los mecanismos y variables que pueden influir durante la nucleación y crecimiento de partículas pequeñas. En este capítulo se presentan algunas teorías reportadas en la literatura que explican este fenómeno.

1.2 CONCEPTOS BASICOS.

Es indudable que los átomos de una superficie se encuentran en un medio notablemente diferente al de los átomos del interior del cristal. Están rodeados de menos vecinos que los del interior, con una distribución anisotrópica que es característica de la superficie. Definamos las propiedades termodinámicas asociadas con la superficie separadamente de las propiedades termodinámicas del interior del sólido, ya que éstas desempeñan un papel fundamental en los modelos de nucleación de partículas pequeñas.

Consideremos un cuerpo cristalino, homogéneo, que contiene N átomos presentando superficies planas. Sean E^0 y S^0 la energía y entropía por átomo del sólido, respectivamente. La energía superficial específica E^s (energía por unidad de área) está definida por la relación:

$$E = NE^0 + AE^s \quad (1.1)$$

donde E es la energía total del cuerpo, A es el área de la superficie y E^s es el exceso de energía total del sólido respecto al valor NE^0 , que es el valor que tendría si la superficie estuviera en el mismo estado termodinámico que el interior. De manera análoga, se puede representar la entropía total del sólido:

$$S = NS^0 + AS^s \quad (1.2)$$

donde S^s es la entropía superficial específica (entropía por unidad de área de superficie creada). De las dos ecuaciones nótese el efecto tan importante que tiene la superficie si N es pequeño.

La magnitud de la energía superficial de Helmholtz A^s (energía por unidad de área) está definida por:

$$A^s = E^s - TS^s \quad (1.3)$$

y la energía libre superficial (energía por unidad de área) se define mediante la ecuación:

$$G^s = H^s - TS^s \quad (1.4)$$

donde H^s es la entalpía superficial específica, es decir, el calor absorbido por el sistema por unidad de área de superficie creada. La energía libre total del sistema (G), puede expresarse análogamente como:

$$G = NG^0 + AG^s \quad (1.5)$$

Tenemos definidas así las propiedades termodinámicas de la superficie como contribuciones a las propiedades termodinámicas del sólido.

I.3- ENERGIAS SUPERFICIALES ESPECIFICAS.

Se han realizado numerosos trabajos para estimar la energía superficial específica (E^S) y la tensión superficial de las diferentes caras de un cristal, sea iónico ó metálico. En estos cálculos se elige el tipo de función potencial más adecuado para expresar la energía potencial de interacción entre pares de partículas, en función de su distancia, como única variable independiente. Después, la energía total de la capa superficial se obtiene como la suma de los pares de interacciones.

Para calcular propiedades de superficies metálicas se utiliza el potencial de Morse, que tiene la forma:

$$V_{ij} = D(e^{-2\alpha r_{ij}} - 2e^{-\alpha r_{ij}}) \quad (1.6)$$

en donde α y D son parámetros ajustables; r_{ij} es la distancia que separa a los átomos i, j .

Los cálculos se realizan en general en dos partes. Primero, se genera la superficie por ruptura de enlaces, esto es, removiendo átomos adyacentes a aquellos que se convertirán en átomos superficiales. Durante este proceso, los átomos de la superficie que se acaba de crear se mantienen rígidamente en las posiciones de equilibrio que hubiesen ocupado en el interior del sólido; después, se relajan a sus nuevas posiciones de equilibrio mediante desplazamientos perpendiculares al plano superficial. Este proceso de relajación hace disminuir la energía superficial específica del sistema. Puesto que los átomos de la superficie están rodeados por menos vecinos que los del interior, el desplazamiento y la disminución de la energía superficial específica pueden ser apreciables. La energía superficial específica puede escribirse como:

$$E^s = E^s(0) + \Delta E^s \quad (1.7)$$

donde $E^s(0)$ es la energía superficial específica de la red rígida

y ΔE^s es la energía de relajación. Los términos tienen signos opuestos como puede observarse en la tabla I.1, en donde se presentan valores de E^s , $E^s(O)$ y ΔE^s para distintas superficies de cristales iónicos y metálicos.

TABLA I.1

Energía superficial específica E^s , energía superficial específica de la red rígida $E^s(O)$ y energías de relajación ΔE^s calculadas para distintas superficies de cristales de gases nobles, haluros alcalinos y metales

Sólido	$E^s/\text{erg. cm}^{-2}$	$E^s(O)/\text{erg. cm}^{-2}$	$\Delta E^s/\text{erg. cm}^{-2}$	Plano
Ar	43.17	43.31	-0.14	(111)
	44.57	44.97	-0.40	(100)
NaCl	158	210.9	-52.7	(100)
	354	469.7	-115.6	(110)
KCl	141	175.3	-34.0	(100)
	298	367.3	-69.6	(110)
Cu	3373	3440	-66.7	(111)
	3789	3980	-191	(100)
	5590	5820	-230	(110)
	2931	3000	-69	(111)
Al	3221	3420	-193	(100)
	4762	5000	-238	(110)
Ag	2537	2560	-23	(111)
	2895	2980	-85	(100)
	4360	4460	-100	(110)
	3971	4040	-69	(111)
Ni	4442	4650	-208	(100)
	6586	6850	-264	(110)
Pt	4765	4835	-70	(111)
	5330	5570	-240	(100)
	7903	8172	-269	(110)

Para otros cálculos de energías superficiales con métodos y potenciales diferentes para metales fcc p.e. Ag, Ni, Pt, Pd, Cu, Au, ver p.e. ref. [14].

Otro resultado importante de estos cálculos teóricos es que para obtener una energía mínima superficial específica, la capa superficial ha de desplazarse hacia fuera del cristal, aumentando su distancia respecto del segundo plano atómico de un 2 a un 8% [3].

Se puede ver en la tabla I.1 que la energía superficial específica varía sensiblemente de unas superficies a otras. En general, los planos con alta densidad atómica tienen valores más bajos; es el caso de la cara (111) de los sólidos cúbicos centrados en las caras o el de los planos (110) de los cristales

cúbicos centrados en el cuerpo. Asimismo, las irregularidades superficiales serán más probables en los planos de menor energía superficial, por ejemplo, los planos (110) de los cristales de haluros alcalinos.

I.4.- MODELO DE EQUILIBRIO DE UN CRISTAL.

Un cristal adopta en equilibrio la configuración a la que corresponde un mínimo de la energía libre superficial total. Así, un cristal estable estará limitado, en principio, por planos a los que les correspondan valores mínimos de la tensión superficial, es decir, $G_{\text{total}}^{\circ} = G^{\circ}A = \gamma A$. Con objeto de llegar a la configuración de equilibrio, la integral $\int \gamma dA$, extendida a todas las superficies del cristal, debe ser mínima. Si se conocen las energías libres superficiales específicas o las tensiones superficiales de los distintos planos del cristal, se puede construir un modelo de cristal estable utilizando el método descrito por Wulff [3]. En él se define a γ_i como la tensión superficial del plano i , y r_i como el vector cuyo módulo es proporcional a γ_i y cuya dirección es normal al plano i . Desde el mismo punto se pueden trazar un conjunto de vectores r_i cuyos módulos sean proporcionales a la tensión superficial de cada plano del cristal. Los planos normales a cada uno de estos vectores, definen la configuración de equilibrio del cristal.

Los cristales raramente adoptan la configuración de equilibrio porque suelen formarse en procesos fuera de equilibrio. Sin embargo, si un cristal se calienta en equilibrio con su vapor, hasta su punto de fusión, donde los átomos tienen suficiente movilidad como para reordenarse, la forma del cristal puede aproximarse a la de equilibrio. Utilizando la construcción de Wulff, se pueden deducir los valores relativos de las tensiones superficiales para las diferentes caras del cristal, a partir del modelo de equilibrio.

Las caras del cristal de alta densidad atómica (índices de Miller bajos), (111), (100), etc., tienen valores más pequeños de

energía libre superficial (G^S), siendo las más estables. Será importante determinar cómo varía la energía libre superficial con la orientación del cristal entre dos caras que tengan índices de Miller bajos. Observaciones de superficies metálicas por TEM, hacen suponer que a superficies con escalones ordenados, de alturas monoatómicas, les corresponden estructuras superficiales con un mínimo en la energía libre superficial (véase Fig. 1.1). A la representación de la energía libre superficial en función de la orientación del cristal, se le denomina representación Γ .

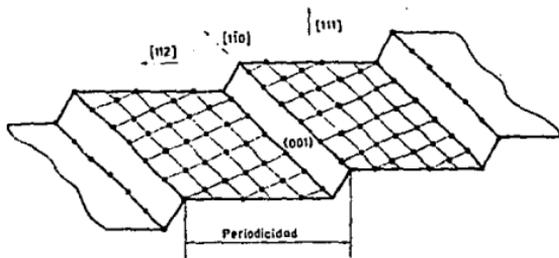


Fig. 1.1. Representación esquemática de una superficie de platino que presenta escalones atómicos ordenados.

1.5 NUCLEACION Y CRECIMIENTO DE CRISTALES.

Uno de los posibles procesos de nucleación que han sido más ampliamente discutidos [4], es el mostrado en la figura 1.2. Los átomos arriban al sustrato en la fase vapor a una razón de R átomos \times $\text{cm}^{-2}\text{seg}^{-1}$. La población de átomos n_1 (cm^{-2}) crece y los átomos se difunden con coeficiente de difusión D ($\text{cm}^2\text{seg}^{-1}$), sobre el sustrato que está a temperatura T . El coeficiente de difusión puede ser anisotrópico. Puede ocurrir reevaporación de átomos, lo cual queda determinado por su tiempo de estancia media τ_a . La formación de agregados estables sucede como consecuencia de una reacción en cadena de nucleación de agregados pequeños (de tamaño n_j cm^{-2} ; con energía de enlace E_j) que son inestables.

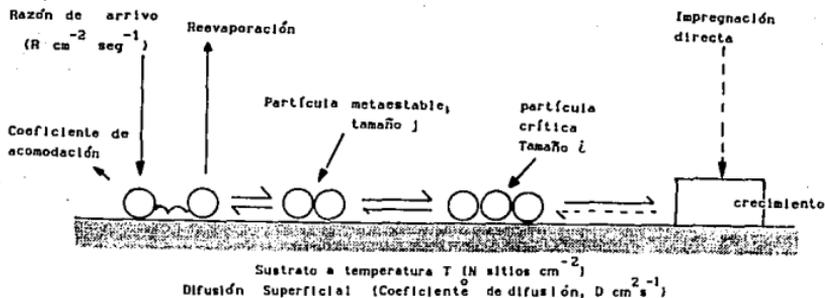


Fig. 1.2 Procesos en la nucleación y crecimiento de cristales sobre un sustrato a temperatura T .

Varios procesos contribuyen al crecimiento, los átomos pueden difundirse sobre el sustrato para unirse a agregados estables, o pueden incidir directamente sobre los agregados e incorporarse a ellos. Como todos estos procesos ocurren al mismo tiempo, el número de agregados estables $n_x(t)$ crece, ó bien se satura. Otros procesos, sin embargo, contribuyen al descenso de $n_x(t)$, siendo uno de los más lógicos, que dos ó más agregados coalescan en uno [4].

Aunque los procesos señalados anteriormente pueden ser adecuados para una discusión de nucleación sobre un sustrato conteniendo $N_0(\text{cm}^{-2})$ sitios de igual energía de adsorción E_s , es bien conocido que en muchas situaciones prácticas, la nucleación ocurre en defectos que emergen a la superficie del sustrato. Estos defectos pueden influenciar los procesos de nucleación en varias formas. Tal vez el más importante, es que pueden acelerar el proceso de nucleación enormemente, lo cual es confirmado con los datos experimentales [2,5].

I.6 REGIMEN DE CONDENSACION.

En esta sección se mencionan los diferentes factores que rigen la nucleación y crecimiento de cristales sobre un sustrato. En primer lugar expresemos τ_0 (tiempo de estancia media) y D (coeficiente de difusión) en términos de la energía de adsorción

E_a y la energía de difusión E_d :

$$\tau_a^{-1} = \nu \exp(-\beta E_a) \quad (1.8)$$

$$D = (\alpha \nu / N_0) \exp(-\beta E_d) \quad (1.9)$$

donde $\beta = (KT)^{-1}$, K es la constante de Boltzman, ν es la frecuencia de vibración atómica ($\sim 10^{11} - 10^{12}$ Hz), y α una constante $\approx 1/4$.

La energía de enlace E_j de la partícula j será calculada, considerando únicamente la energía de enlace entre vecinos cercanos (E_2), es decir, en términos de la energía de enlace entre un par de átomos. Con esta consideración E_j y la energía de adsorción de átomos del material condensado son expresados en términos de E_2 únicamente. Esto se ilustra en la figura 1.3 para el caso de un sustrato con eje de simetría 3. En base a esta figura se puede ver que la energía de adsorción de un adátomo aislado sobre el sustrato es E_a , mientras que un átomo sujeto en un sitio entre la red sobre la primera monocapa tiene una energía de enlace $E_a + 3E_2$. Un átomo aislado sobre la segunda capa tiene energía de adsorción $E_a' = 3E_2$ en este modelo simplificado; en un

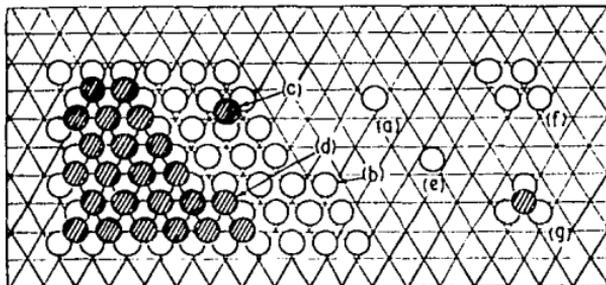


Fig 1.3 Modelo de nucleación y crecimiento de cristales sobre un sustrato con red triangular. Únicamente se consideran energías de enlace entre vecinos cercanos. Átomos solos: (a) E_a ; (b) $E_a + 3E_2$; (c) $E_a + 3E_2$; (d) $E_a + 3E_2 = 6E_2$; (e) $E_a - E_d$. Partículas: (f) $4E_a + 5E_2$; (g) $3E_a + 6E_2$.

sitio entre la red un átomo puede estar sujeto a $E_s + 3E_2$. La razón por la cual los átomos arriban a tales sitios está determinada por la energía de difusión E_d (E_d en la parte superior de una monocapa). Así las tres energías más importantes de activación son E_s , E_2 , y E_d , que junto con las variables experimentales, razón de arribo al sustrato (R) y la temperatura del sustrato (T), determinan las variables observadas. Estos regímenes son descritos con referencia a la figura 1.4, que de hecho, representan los posibles reacomodos de los átomos en el sustrato durante el proceso de pulverización (sección II.3).

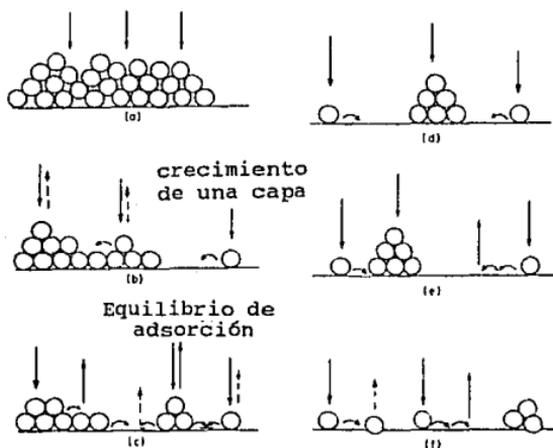


Fig. 1.4 Regímenes de nucleación y crecimiento. (a) $R/N_0^2 D \geq 1$ (amorfo). (b) $E_s \geq 3E_2$; $(R/N_0 v) \exp(\beta 3E_2) \ll 1$; $(R/N_0 v) \exp(\beta 6E_2) > 1$. (c) $E_s \geq 3E_2$; $(R/N_0 v) \exp(\beta 6E_2) \leq 1$. (d) $3E_2 > E_s$; βE_s grande; condensación completa. (e) $3E_2 > E_s$; βE_s pequeña; condensación incompleta. (f) βE_2 o βE_s muy pequeña; únicamente defectos en nucleación.

El esquema para bajas temperaturas T y R grande es la mostrada en la figura 1.4a. Esto se describe por la condición $(R/N_0^2)D \geq 1$; esto significa que los átomos quedan exactamente donde arriban y todos los otros procesos son irrelevantes. Si los átomos se aglomeran irregularmente y tienen enlaces direccionales

las capas tenderan a ser amorfas. Ejemplos son los elementos covalentes del grupo IV C, Si, Ge, y muchos óxidos (por ejem. SiO y SiO₂). Para átomos con enlaces no direccionales, tales como los metales, esta condición nos llevará a una película policristalina de grano fino, puesto que los rearrreglos a pequeña escala no pueden ser evitados.

Por otra parte la condición $(R/N\delta^2)D > 1$ implica que no hay movimiento después del arribo de los átomos. Esta condición puede ser difícil de obtener experimentalmente e implica la formación de amorfos.

El segundo régimen es el ilustrado en la figura 1.4b. Este es el caso para un crecimiento capa por capa. Esta caracterizado por $(R/N\delta^2)D < 1$, y $E_a \approx E_a^*$, donde E_a^* es la energía de adsorción de un átomo sobre una monocapa ya condensada.

Para la geometría triangular considerada en la figura 1.3, la condición para este régimen es $E_a \approx 3E_2$, aunque esta condición dependa de la geometría considerada. Por ejemplo, para la geometría cúbica simple (100), la condición es $E_a \approx E_2$ [6].

El tercer régimen ilustrado en la figura 1.4c, es el adecuado para el equilibrio de adsorción. Se aplica la misma restricción que en 1.4b, $E_a \approx E_a^* \approx 3E_2$, únicamente que la temperatura T es alta ó la razón de arribo R baja. En este régimen $(R/N\delta^2)\exp[\beta(E_a^* + 3E_2)] \approx 1$, así que, por lo menos de las capas superiores, los átomos se reevaporan suficientemente rápido, el crecimiento de la película únicamente procede a ciertos espesores y el cristal en bulto no crece. En adición, las mismas capas llegan a ser inestables y "evaporan" en dos dimensiones, paralelamente al sustrato. Así, en este caso, no se tiene una microestructura estable de la película de largo alcance, y la adsorción es entonces descrita por la termodinámica.

Los regímenes ilustrados en las figuras 1.4d y e son probablemente los más frecuentes en el crecimiento de películas delgadas. En estos casos, la formación de la película comienza con

el crecimiento de partículas pequeñas sobre el sustrato, como se indica en la figura 3.7 para Au/NaCl. La razón, es que la magnitud relativa de E_1 y E_2 es inversa a la de los dos regímenes anteriores. Si $3E_2 \geq E_1$, entonces durante el crecimiento, el equilibrio de las partículas consistirá en la "formación de cubiertas". Para la condición $E_2 > E_1$, las partículas pequeñas tendrán forma tridimensional desde el comienzo del crecimiento. Por ejemplo la forma de una partícula de 4 átomos puede ser vista con referencia a la figura 1.3. Con el argumento de enlace entre vecinos cercanos, la partícula "planar" tiene energía $4E_1 + 5E_2$, mientras que el arreglo tetraedral esta sujeto por $3E_1 + 6E_2$; así si $E_2 > E_1$, la forma tridimensional es dominante.

La condición $E_2 > E_1$ es a menudo satisfecha en la práctica para metales condensados sobre aislantes. Estos incluyen algunos de los sistemas más importantes en la producción de películas epitaxiales. Por ejemplo, los metales Ag, Au, Cu y Pt condensados sobre NaCl, mica, KCl y grafito.

En la figura 1.4e, la condensación es incompleta. Los adátomos se reevaporan del sustrato pero se unen a un agregado cuando se acercan a él por difusión o impregnación directa. Para muchos de los sistemas mencionados metal-aislante, la transición a menudo ocurre en el intervalo 100-300°C.

Por lo que respecta a las poblaciones de nanopartículas, son pequeñas cuando E_1/kT es pequeña. En esta condición, el radio crítico de la partícula tiene que ser pequeño ó la razón de nucleación pequeña. El caso opuesto cuando E_1/kT es grande pero E_2/kT pequeño, puede permitir que el tamaño de núcleo crítico sea grande.

Si E_2/kT o E_1/kT (ó ambas) son pequeñas, entonces la nucleación será imposible sobre el sustrato. En este régimen, ilustrado en la figura 1.4f, la influencia de los defectos del sustrato será más dramática. Los efectos principales pueden ser descritos por el aumento de E_1 y/o E_2 en los sitios con defectos.

También pueden ser posibles regímenes intermedios a los ilustrados en la figura 1.4, debido a que las relaciones entre E_s , E_s' , E_1 y E_2 , consideradas para propósitos de ilustración, no son exactamente seguidas en la práctica.

1.7 NUCLEACION Y EPITAXIA.

Se da el nombre de crecimiento epitaxial, al crecimiento orientado del material depositado respecto a la red del sustrato (por supuesto, si éste es cristalino). Es decir, que a pesar de que los parámetros de red del material depositado sean diferentes a los del sustrato, los átomos del primero se alinean a los de la red del sustrato.

El caso de crecimiento de "islas" (fig 1.4d-f) sugirió, a mediados de los 70s, la creencia de que la epitaxia es un fenómeno de postnucleación que involucra rotación, migración y rearrreglos de partículas pequeñas, sin embargo, esto aún no ha quedado bien establecido.

Métóis [4] encontró, al recocer una muestra de Au sobre KCl a 200°C, que la rotación de nanopartículas y procesos de migración son importantes en el establecimiento de crecimiento epitaxial. Otro factor importante es la presencia de impurezas, pues afectan la cinética de nucleación.

De acuerdo a algunas hipótesis [8], el modo de nucleación y crecimiento inicial de películas epitaxiales está gobernado fuertemente por el enlace entre depósito y sustrato. Es conveniente emplear energías libres interfaciales y superficiales en la discusión simplificada de la fase inicial de formación de la película. Si el depósito esta en la forma de una capa semiesférica, entonces, en el equilibrio:

$$\sigma_{sv} = \sigma_{xs} + \sigma_{xv} \cos\theta \quad (1.10)$$

donde σ_{sv} , σ_{xs} y σ_{xv} son las energías libres de las interfases

sustrato-vapor, depósito-sustrato, y depósito-vapor respectivamente; y θ es el ángulo de contacto (figura 1.5). Tres tipos de formación de película son discutidas en la literatura [4], y son ilustradas en la figura 1.6.

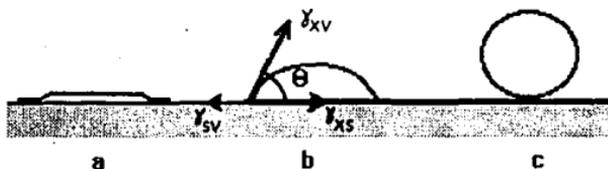


Fig. 1.5.- Partículas en contacto con un sustrato. a) Mojado total del sustrato $\theta=0^\circ$; (b) Mojado parcial $0^\circ < \theta < 180^\circ$; (c) No mojado, $\theta=180^\circ$.

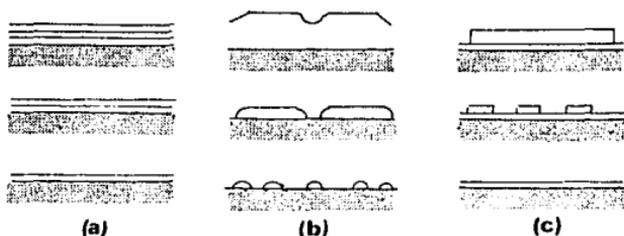


Fig. 1.6.- Tres formas de crecimiento epitaxial: (a) crecimiento capa por capa; (b) formación y crecimiento de núcleos discretos; (c) formación inicial de una capa hermética seguida por nucleación y crecimiento.

El depósito "moja" el sustrato cuando $\theta=0$, es decir, $\sigma_{sv} = \sigma_{xs} + \sigma_{xv}$, y en este caso se espera que el crecimiento se lleve a cabo capa por capa (Fig 1.6a). Para una "autoepitaxia" ideal, se tiene $\sigma_s = 0$. Cuando $\sigma_{xs} + \sigma_{xv} > \sigma_{sv}$, θ es finita; el depósito formado por la nucleación de partículas discretas (Fig 1.6b) que posteriormente se aglomeran en una película continua. Como θ crece, el enlace entre sustrato y depósito llega a ser más débil que el enlace cohesivo de las partículas depositadas. La tercera categoría corresponde a $\sigma_{xs} + \sigma_{xv} < \sigma_{sv}$, el enlace depósito-sustrato es más fuerte que el existente entre átomos del material depositado. Inicialmente el material crece formando una capa, luego encima de ésta ocurre nucleación discreta y, posteriormente se forma la película (Fig 1.6c).

Los argumentos anteriores son muy simples, especialmente porque se desprecian anisotropías de energías libres interfaciales, pero esta discusión general sirve para indicar al menos cualitativamente la dependencia de los estados iniciales de crecimiento de películas delgadas sobre fuerzas de enlace.

El modo más estudiado en la formación de películas delgadas y por ende de las partículas pequeñas es cuando se tiene enlace débil ($\theta > 0$). En esta condición, los átomos depositados (ó moléculas) están inicialmente equilibrados térmicamente con el sustrato, sobre el cual se difunden e interactúan para formar partículas poliatómicas (núcleos). El núcleo continúa creciendo, y debido a que no se tiene una distribución espacial uniforme sobre el sustrato, se llegan finalmente a juntar varios de estos aglomerados hasta formar la película.

En conclusión, la relación entre procesos de nucleación y la epitaxia no está completamente clara. Sin embargo, para el caso de crecimiento de "islas", la evidencia es que la epitaxia es un fenómeno de postnucleación que involucra rotación, migración, y rearrreglos de partículas. En el caso de crecimiento de capas de una película, parece probable que se puede "destruir" la epitaxia por influencia de procesos de crecimiento que acarreen impurezas, o a defectos incorporados en la película o sustrato.

I.8 CRISTALOGRAFIA DE PARTICULAS PEQUEÑAS.

Es posible que el arreglo ordenado de los átomos en un cristal macroscópico se altere radicalmente cuando el sólido se presenta como partícula pequeña. Este cambio puede ser más drástico de lo que uno se imaginaría a primera vista, pues no sólo pueden darse transformaciones de una estructura a otra, sino que para partículas pequeñas pueden existir arreglos que son muy característicos de partículas pequeñas, como lo son las partículas múltiplemente gemeladas (MTP). Algunas de estas partículas, por presentar ejes de simetría "5", se pensó a principio de la década de los 80, que violaba el teorema de cristalografía convencional que dice, que los únicos ejes de simetría permitidos son los 1, 2, 3, 4 ó 6. Posteriormente se comprobó que estas partículas con simetría 5 son perfectamente ortodoxas con la cristalografía convencional [1], y lo que hace que tengan esta simetría, son los 5 planos que conforman la frontera de los gemelados (fig. 1.9).

En la figura 1.7 se muestra una fotografía de una partícula de Au, que presenta un eje de simetría de orden 5, perpendicular al plano de la figura. Al difractar electrones sobre esta partícula, se observó que efectivamente tenía estructura cristalina, probándose la existencia de este eje de simetría pentagonal.



Fig. 1.7 Fotografía de una partícula de Au, con un diámetro de 50Å. Se observa el eje de simetría de orden 5.

Con el microscopio electrónico es posible obtener imágenes de campo oscuro (véase sección III.2) que indican la presencia de ciertos planos cristalinos que se encuentran en condiciones de difracción fuerte. En estas imágenes aparecen brillantes todas las partes del cristal que contienen dichos planos. Si se observa una partícula de Au como la mostrada en la fig 1.7, por la técnica de campo oscuro, se ve una imagen como la de la fig. 1.8, en la que las partes brillantes corresponden a planos (111). Lo principal que se observa, es que las partículas no poseen planos (111) continuos a lo largo del cristal. De hecho, la partícula con simetría pentagonal de la fig 1.7 tiene, en tres dimensiones, la forma de un decaedro que se muestra en la fig. 1.9 [2].



Fig. 1.8. Imagen de campo oscuro de una partícula de Au con 100Å de diámetro.

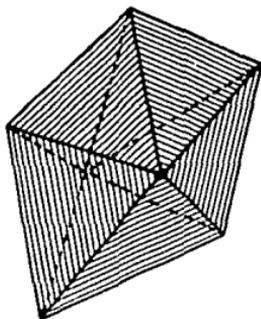


Fig 1.9 Poliedro de diez caras

Si se busca que la simetría cristalina en la partícula pequeña de Au sea la misma que en el sólido macroscópico, o sea, cúbica (lo cual también es posible), el empaquetamiento más estable es un tetraedro con un átomo en cada esquina, como el que se muestra en la fig (1.10) y como se ha demostrado calculando la energía para varias posibles estructuras [7]. Al continuar luego el crecimiento de la partícula, es concebible que varios de estos tetraedros se apilen, formando poliedros. Con cinco de ellos obtenemos un decaedro; sin embargo, si los tetraedros son equiláteros, el decaedro no se forma correctamente y queda una cuña entre dos de ellos con un ángulo de $7^{\circ}20'$, como se observa en la fig (1.11).

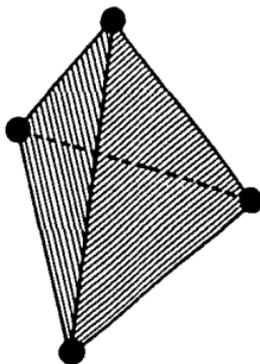


Fig. 1.10 Tetraedro equilátero con un átomo en cada esquina.

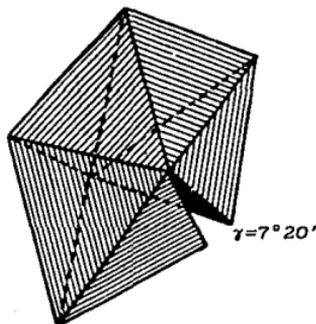


Fig 1.11 Decaedro formado por tetraedros regulares, en que se muestra la cuña de $7^{\circ}20'$ entre dos de los tetraedros.

Estas cuñas son molestas energéticamente. De hecho no pueden existir, pues la energía de interacción entre los átomos causaría una repulsión enorme en la zona de la cuña. Por otro lado, nunca han sido observadas al ver con el microscopio electrónico partículas decaedrales [8,9]. No queda otra alternativa, que suponer que los tetraedros se han deformado ligeramente, en una dirección perpendicular a una de sus caras. Entonces la cuña desaparece, pero la simetría deja de ser la misma que para el metal en bulto y es ahora ortorrómbica centrada en el cuerpo. Con esto se entienden las figuras anteriores, pues al apilar este tipo de unidades, los planos cristalinos no son continuos.

Si el teorema de los ejes de simetría permitidos es correcto, este tipo de cristales no podrá crecer propagando su estructura hasta niveles macroscópicos. Al rebasar un cierto tamaño, habrán de sufrir una transformación estructural y crecer después con la estructura cristalina propia del metal en bulto.

Cambios en la cristalografía como los que se han descrito no son los únicos encontrados hasta ahora. En Ni, por ejemplo, se han hallado cambios de una estructura cúbica centrada en el cuerpo a otra centrada en la cara [10]. Sin embargo, parece ser que las transformaciones icosaedrales son las más comunes y sin duda las de mayor importancia, pues ocurren en los metales nobles y éstos son los empleados para producir catalizadores en los procesos de hidrogenación del carbón o en el control de la contaminación autómotriz. Es necesario indicar que estos cambios en la cristalografía de partículas pequeñas metálicas con respecto a su estado másico no siempre son encontrados, la gran mayoría de ellas presentan la estructura cristalina propia del metal en estado másico y, defectos tales como maclas y dislocaciones también son frecuentes.

REFERENCIAS.

- [1] J. Flores and M. José Yacamán, *Ciencia* 31(1980)165.
- [2] H. Yang, M.J.Yacamán and K.Heinemann, *J.Cryst. Growth* 47(1979)283.
- [3] G.A. Somorjai, 1972, *Principles of Surface Chemistry*, Prentice Hall, USA.
- [4] J.W. Matthews, 1975, *Epitaxial Growth (Parte B)*, Academic Press, New York.
- [5] A.J. Donohoe and J.L. Robins, *J. Crystal Growth*, 17(1972)70.
- [6] R. Kern, *Bult. Soc. Fr. Mineral, Cryst.* 91(1968)247.
- [7] H. Hoare, *J. Cryst. Growth* 17(1972)77.
- [8] S. Ino, *J. Phys. Soc. Jpn.* 22(1967)1365.
- [9] M. José Yacamán, *J. Crys. Growth* 47(1979)182.
- [10] Kimoto, *J. Phys. Soc. Jpn* 22(1967)940.
- [11] M. Gillet, *Surface Science* 67(1977)139.
- [12] J. Woltersdorf, A.S. Nepijko, *Surface Science* 106(1981)64.
- [13] C. Solliard, *Surface Science* 106(1981)58.
- [14] S. Swaminarayan, R. Najafabadi and D.J. Srolovitz, *Surface Science* 306(1994)367.

CAPITULO II

TECNICAS DE CRECIMIENTO DE PARTICULAS PEQUEÑAS

II.1 INTRODUCCION.

Las técnicas utilizadas en el crecimiento de partículas pequeñas metálicas son las mismas que las utilizadas en el crecimiento de películas delgadas metálicas. Estas se dividen en dos grupos principales, los llamados métodos químicos (incluyendo métodos electroquímicos) y métodos físicos. Estos últimos son los de interés en este capítulo, pues con ellos se obtienen las películas de mayor pureza y con parámetros mejor controlados, lo cual es fundamental en las partículas a estudiar en esta tesis.

Los métodos físicos más importantes en la preparación de películas delgadas metálicas son: evaporación en vacío, y la técnica asistida por plasma llamada pulverización ("Sputtering"). Ambas requieren en su operación, por razones de limpieza y eficiencia, el uso de presiones bajas ($< 10^{-6}$ Torr), por lo que el uso de técnicas de vacío es imprescindible.

De los dos métodos físicos mencionados se señalarán sus ventajas y desventajas. Se da especial atención al método de pulverización, por ser ésta la técnica que se utilizó en el crecimiento de las nanopartículas de Ni, Pt, y del sistema bimetalico Ni-Pt, caracterizadas en el capítulo VI.

Cabe mencionar que los motivos por los que se decidió utilizar pulverización como método de crecimiento de las partículas pequeñas de Pt, Ni y Ni-Pt, es que además de proporcionarnos condiciones de mayor control en la pureza de las partículas obtenidas, la mayoría de los trabajos similares a los de esta tesis, están hechos en base a evaporación en vacío, por lo que el comparar nuestros resultados con éstos resulta interesante.

Un fenómeno que sucede durante la evaporación en vacío, es que muchos de los depósitos son llevados a cabo a temperatura ambiente, pero los resultados revelan un considerable calentamiento de la superficie cristalina durante la evaporación pudiendo ser de más de 100°C dependiendo del material evaporado, de si el sustrato es buen conductor de calor y obviamente, de la distancia sustrato/filamento.

El tema de tecnología de crecimiento de películas delgadas en procesos de depósito en vacío es muy extenso y no es el intento de este capítulo hacer un tratado amplio de las técnicas señaladas. El objetivo de este capítulo es básicamente mostrar los mecanismos de funcionamiento de las técnicas de uso común en el crecimiento de películas delgadas metálicas para el modelado de nanopartículas y mencionar los parámetros sobre los que se debe tener control durante el crecimiento de éstas.

II.2 EVAPORACION TERMICA EN VACIO.

Uno de los métodos mas utilizados en el crecimiento de películas delgadas metálicas es el de Evaporación Térmica en Vacío y consiste en la formación de la película a partir del calentamiento del material hasta su vaporización y depósito sobre un sustrato (NaCl, grafito, mica, etc).

El proceso de formación de la película por evaporación consiste en las siguientes etapas físicas:

- 1).- Transformación del material a ser depositado por evaporación o sublimación en estado gaseoso.
- 2).- Transferencia de átomos (moléculas) de la fuente de evaporación al sustrato.
- 3).- Depósito de las partículas sobre el sustrato.
- 4).- Rearreglo o modificaciones de los enlaces del material sobre la superficie del sustrato.

Siendo la evaporación un proceso físico, veamos cual es la física que gobierna dicho fenómeno. En primer lugar tomemos en

cuenta que para que una molécula abandone la superficie de un material, es necesario que la componente perpendicular a la superficie de la velocidad de la molécula sea tal que su energía cinética, $E_k = \frac{1}{2}mv_1^2 > L_v$, donde L_v es la energía de amarre intermolecular. La energía cinética queda determinada por el movimiento térmico de las moléculas, por lo que el número de partículas que cumplen la desigualdad crece con el aumento de temperatura. La evaporación por lo tanto ocurre a expensas de la energía interna del material.

En estado de equilibrio, es decir cuando la presión de vapor iguala la presión de vapor saturado, las variables básicas (P,V,T) quedan relacionadas por la ecuación de Clapeyron-Clausius.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_v}{T \cdot \Delta V} \quad (2.1)$$

donde P es la presión, ΔV el cambio en volumen y T la temperatura absoluta.

El número de partículas (N_e) de peso molecular M evaporado a temperatura T (en equilibrio) por unidad de tiempo de un centímetro cuadrado puede ser determinado mediante la ecuación de teoría cinética:

$$N_e = \frac{P_e}{\sqrt{2\pi MKT}} = 3.513 \times 10^{22} \frac{P_e}{\sqrt{MT}} \quad (2.2)$$

donde p_e es la presión de vapor en torrs y K la constante de Boltzman.

Si el sistema no está en equilibrio, y presenta una temperatura relativamente baja en alguna parte, el vapor será condensado en ese lugar y las condiciones serán establecidas para una transferencia del material, de la fuente de evaporación al sustrato frío. El depósito de una película por evaporación es esencialmente un proceso de no equilibrio.

Por otra parte, las partículas liberadas, viajan en el

espacio a cierta velocidad y temperatura a lo largo de una línea recta hasta que colisionan con otra partícula. Para asegurar un camino recto, entre la fuente y el sustrato, la concentración de partículas en el espacio debe ser baja, es decir se debe trabajar en un vacío adecuado ($<10^{-6}$ Torr). La cantidad de partículas dispersadas por colisiones con átomos de gas residual es proporcional a $1-\exp(-d/\lambda)$ donde d es la distancia entre la fuente y el sustrato y, λ es el camino libre medio de las partículas. Por ejemplo, para aire a 25°C , λ se encuentra en el intervalo de 50 a 5000 cm a presiones entre 10^{-4} y 10^{-6} torr; es por lo tanto razonable pensar que en un aparato de dimensiones del orden de decenas de centímetros es necesario trabajar a presiones menores de 10^{-6} torr si queremos que el número de partículas evaporadas dispersadas sea mínimo.

No obstante, existe otra razón por la que se debe trabajar a presiones bajas, y es el hecho de que el sustrato no es únicamente bombardeado por las partículas de la substancia evaporada, sino que también puede ser bombardeado por partículas de los gases residuales. El número de estas partículas que arriban al sustrato y que pueden ser adsorbidas por éste es:

$$N_g = 3.513 \times 10^{22} \frac{p_g}{\sqrt{M_g \cdot T_g}} \quad (2.3)$$

donde p_g es la presión de equilibrio del gas a temperatura T_g y M_g el peso molecular del gas residual. En la tabla II.1 se muestran algunos datos de interés para el aire a temperatura de 25°C .

TABLA II.1
Datos Cinéticos Para el Aire

Presión (torr)	Camino libre medio (cm)	razón de colisión (s ⁻¹)	razón de impregnación (s ⁻¹ cm ⁻²)	número de monocapas (s ⁻¹)
10^{-2}	0.5	9×10^4	3.8×10^{18}	4400
10^{-4}	51	900	3.8×10^{16}	44
10^{-5}	510	90	3.8×10^{15}	4.4
10^{-7}	5.1×10^4	0.9	3.8×10^{13}	4.4×10^{-2}
10^{-9}	5.1×10^6	9×10^{-3}	3.8×10^{11}	4.4×10^{-4}

La pureza y morfología de las películas obtenidas por

evaporación está condicionada por la presión del gas residual, por la razón de evaporación y por la temperatura y estructura del sustrato, por lo que para obtener propiedades reproducibles en la formación de las películas es necesario tener control de estos parámetros.

Otra limitante que puede tener un equipo de evaporación en vacío, es el hecho de que el número de partículas evaporadas y depositadas sobre el sustrato depende de la configuración geométrica del sistema, es decir, de la forma y situación relativa de la fuente de evaporación y el sustrato. Si la fuente es aproximadamente puntual y el sustrato plano (Fig. 2.1), el espesor de la película (depositado en cierto tiempo) decrece con el cuadrado de la distancia x , así el espesor más grueso es obtenido en el centro (a la distancia h), y disminuye conforme crece x , de acuerdo a la fórmula:

$$\frac{t}{t_0} = \frac{1}{[1+(x/h)^2]^{3/2}} \quad (2.4)$$

t_0 : espesor de la película para $x=0$.

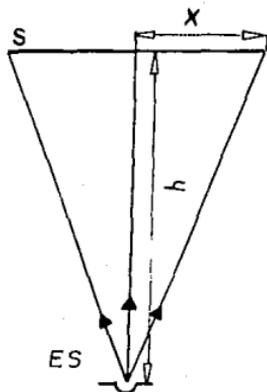


Fig. 2.1.-Ilustración de la distribución de espesores en un sistema de evaporación con fuente cuasi-puntual y sustrato plano: ES-fuente de evaporación; S-Sustrato.

Un problema al momento de evaporar, es cuando se tratan

materiales multicomponentes, tales como aleaciones. En estos casos el problema radica en que cada elemento tiene diferente presión de vapor de saturación, por lo que las razones de evaporación son diferentes y por ende la composición de la película difiere con respecto al del material antes de la evaporación. Problemas adicionales surgen cuando las componentes individuales de ellos reaccionan con la fuente de evaporación.

El mecanismo de evaporación se muestra en la Fig.2.2, y consiste básicamente en hacer un vacío previo en la campana (C), mediante una bomba mecánica (BM) que esta acoplada a una bomba de difusión (BD) u otro sistema de vacío. (bombas turbomoleculares, etc.) que alcancen presiones $\leq 10^{-6}$ Torr. Inmersa en la campana se encuentra una fuente de evaporación (FE) conteniendo el material a evaporar. Dicho recipiente hace el papel de resistencia eléctrica que se calienta al paso de una corriente (del orden de amperes) generada por un variac. El material depositado sobre el recipiente de evaporación, como respuesta al paso de la corriente se evapora y sale en dirección al sustrato (S).

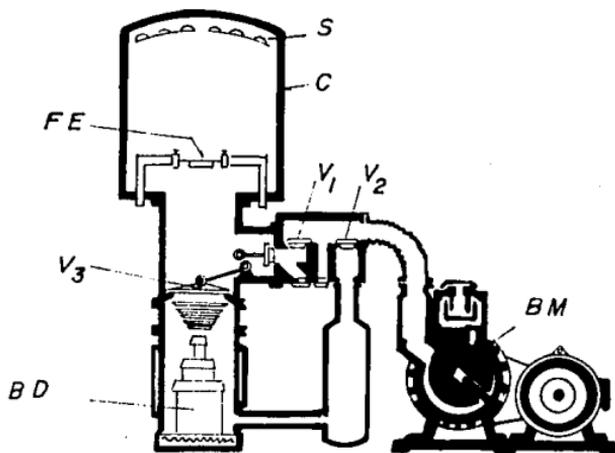


Fig. 2.2. - Partes fundamentales de una evaporadora: BM- Bomba Mecánica; V₁, V₂, V₃- Válvulas; BD- Bomba de difusión; C- Campana de vacío; FE- Fuente de evaporación; S- Sustrato.

Las fuentes de vapor para depósito en vacío son de varias geometrías (espirales, charolas, etc.) y son hechas generalmente de W ó Mo. Se utilizan estos elementos por poseer temperaturas grandes de evaporación, W (2500 - 3300 K), Mo (2000 - 2500 K). Estos intervalos, se deben a que las temperaturas de evaporación varían según el vacío con el que se trabaje [3].

Los procesos de evaporación en vacío tienen un número de variables que influyen en las propiedades de la película o partículas obtenidas. Estos incluyen:

- a) El vacío durante el depósito (se recomienda $\leq 10^{-6}$ Torr).
- b) La pureza del material a evaporar. Se debe de tomar en cuenta que en muchos casos existe aleación o reacción con la fuente de evaporación o con el sustrato utilizado.
- c) Temperatura del material a evaporar.
- d) Rapidez; uniformidad y espesor del depósito; configuración y área de la fuente de vapor.
- e) Distancia entre la fuente de vapor y el sustrato (10-20 cm).
- f) Sustrato. Es de las partes más importantes para la obtención de películas delgadas (partículas pequeñas), por lo que se debe seleccionar cuidadosamente. La composición de su superficie y morfología (porosidad, rugosidad, escalones, etc.), juegan también un papel importante en las características de las películas delgadas (partículas pequeñas) obtenidas.

Una de las características más importantes que debe tener el sustrato para las partículas de Ni, Pt y Ni-Pt, estudiadas en esta tesis, es que una vez formadas, éstas sean fácilmente separadas de aquél.

Gottfried y Andersen [3] hacen un análisis minucioso de las variables descritas anteriormente, y mencionan que los principales defectos de la técnica de evaporación, es la impregnación de impurezas en las películas (o partículas), y en ocasiones la falta de uniformidad en ellas. Por lo que respecta a partículas pequeñas, su principal defecto está en el poco control que se tiene en cuanto a sus dimensiones, pues es muy frecuente que aglomerados grandes salgan de la fuente de evaporación y se

condensan en el sustrato.

II.3 PULVERIZACION ("SPUTTERING").

El método de pulverización, es un proceso cinético en el crecimiento de películas delgadas y en consecuencia de partículas pequeñas, y consiste en utilizar al material a ser pulverizado como cátodo, y el sustrato sobre el que se va a crecer la película como ánodo, en un sistema en el que se introduce un gas inerte (Ar, Xe, He, Ne) a presión entre 10^{-1} - 10^{-2} torr (fig. 2.3). Posteriormente se aplica una diferencia de potencial entre ánodo y cátodo de varios kilovolts con el cual se ioniza el gas. Las partículas ionizadas son aceleradas hacia el cátodo (material blanco) y lo bombardean, arrancando átomos de éste, algunos de los cuales también se ionizan. Finalmente, los átomos liberados se condensan sobre el sustrato (ánodo) y forman la película.

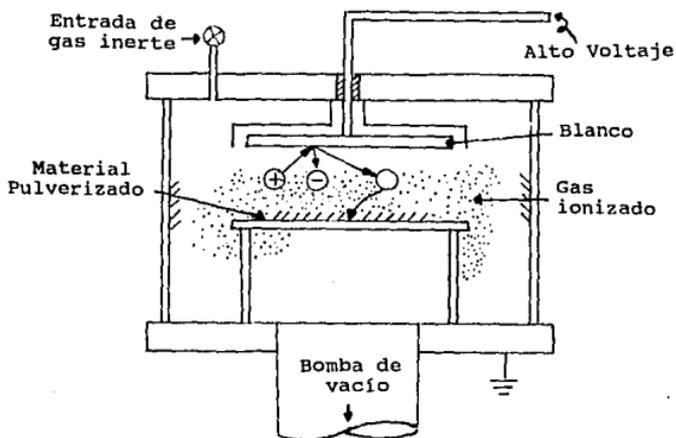


Fig 2.3. - Partes fundamentales de un sistema de pulverización [4].

Ha quedado establecido que el método de pulverización es un proceso de transferencia de momento de los iones hacia los átomos del blanco, es decir, no se involucra reacciones químicas. Es

importante no confundir con la técnica llamada pulverización reactiva, en la que sí sucede ésto [4].

La cantidad de material pulverizado Q, por unidad de tiempo, es bajo condiciones constantes, inversamente proporcional a la presión del gas p y a la distancia ánodo-cátodo d:

$$Q = \frac{k \cdot V \cdot i}{p \cdot d} \quad (2.5)$$

en donde k es la constante de proporcionalidad, V el voltaje utilizado, e i la corriente generada. Analizando esta ecuación, nos damos cuenta que conforme crece p ó d, el número de partículas que no llegan al sustrato aumenta, esto es debido a colisiones entre partículas.

La razón de pulverizado crece con la masa atómica de los iones que bombardean el cátodo y varía con el material a pulverizar. El rendimiento de pulverizado (átomos extraídos por ion) está dado por el coeficiente S:

$$S = \frac{N_a}{N_i} = 10^5 \frac{\Delta w}{I \cdot t \cdot A} \quad (\text{átomos/ion}) \quad (2.6)$$

donde N_a es el número de átomos pulverizados, N_i es el número de iones que chocan con el sustrato, Δw es la disminución de masa del blanco, $i[A]$ la corriente iónica (decenas de mA), $t[s]$ el tiempo de duración del bombardeo y A la masa atómica del metal pulverizado. En la tabla II.2 se muestra el rendimiento en pulverizado para distintos elementos, cuando son bombardeados con iones de Ar a diferentes energías; en ella se incluyen los valores para Ni y Pt.

El gráfico de la fig. 2.4, muestra como varía el rendimiento del pulverizado para diferentes elementos, cuando la energía de los iones Ar aumenta. Como se observa, existe una energía ($\sim 2 \times 10^4$ eV), para la que la eficiencia es máxima. Para energías mayores a esta la eficiencia disminuye, esto se asocia a que para tales energías, los iones se comienzan a incrustar sobre el

blanco.

TABLA II.2

Rendimiento en pulverizado, (S) para distintos elementos, al ser bombardeados con Ar a diferentes energías [5].

Blanco	Rendimiento pulverizado, átomos por ion				
	100ev	200ev	300ev	500ev	600ev
Be	0.074	0.18	0.29	0.5	0.80
Al	0.11	0.35	0.65	1.0	1.24
Si	0.07	0.18	0.31	0.5	0.53
Ti	0.081	0.22	0.33	0.65	0.58
V	0.11	0.31	0.41	0.65	0.70
Cr	0.30	0.67	0.87	1.2	1.30
Fe	0.20	0.53	0.76	1.1	1.26
Co	0.15	0.57	0.81	1.2	1.36
Ni	0.28	0.66	0.95	1.45	1.52
Cu	0.48	1.10	1.59	2.4	2.30
Ge	0.22	0.50	0.74	1.1	1.22
Zr	0.12	0.28	0.41	0.7	0.75
Nb	0.068	0.25	0.40	0.6	0.65
Mo	0.13	0.40	0.58	0.8	0.93
Rh	0.19	0.55	0.86	1.3	1.46
Pd	0.42	1.00	1.41	2.1	2.39
Ag	0.63	1.58	2.20	3.1	3.40
Hf	0.16	0.35	0.48	0.7	0.83
Ta	0.10	0.28	0.41	0.6	0.62
W	0.068	0.29	0.40	0.6	0.62
Os	0.057	0.36	0.56	0.9	0.95
Pt	0.20	0.63	0.95	1.4	1.56
Au	0.32	1.07	1.65	2.43	2.51
Th	0.097	0.27	0.42	0.6	0.66
U	0.14	0.35	0.59	0.9	0.97

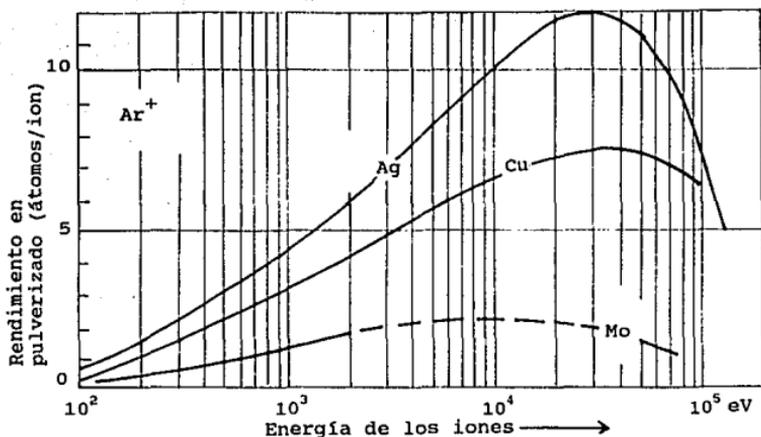


Fig. 2.4.- Rendimiento como función de la energía de los iones, para varios elementos [4].

Así como hay una energía para la que la eficiencia es máxima, también existe una energía mínima (umbral) de los iones, para la cual se arrancan los átomos del blanco. Esta energía está asociada con la energía de enlace entre los átomos del blanco. Para el Ni y Pt, si son bombardeados con Ar⁺, se tienen energías umbrales de 21 y 25 eV respectivamente.

Si el material pulverizado es policristalino, la distribución angular de las partículas pulverizadas del cátodo es:

$$i_{\alpha} = i_0 \cos \alpha \quad (2.7)$$

donde i_{α} es la corriente de las partículas eyectadas a un ángulo α , i_0 es la corriente de las partículas eyectadas perpendicular a la superficie. Cuando un monocristal es pulverizado, las partículas son principalmente emitidas a lo largo de ciertas direcciones bien definidas. Se ha encontrado que las direcciones de mayor pulverizado corresponden a las de mayor empaquetamiento atómico en una red cristalina.

Se han hecho varios avances en el conocimiento de los

mecanismos que gobiernan el pulverizado. Uno de los primeros planteamientos fue propuesto por Hippel [11], quien señaló que el calentamiento local causado por el impacto de los iones sobre un sitio particular del material blanco ocasiona evaporación térmica de las partículas. Sin embargo, hoy día esta teoría ha quedado prácticamente desechada, siendo la explicación más probable la propuesta por Stark, desarrollada por Langmuir y formalizada matemáticamente por Henschk et al. De acuerdo a esta hipótesis, el mecanismo que gobierna, es la transferencia de momento de las partículas ionizadas que chocan sobre la red cristalina. En el caso mas sencillo sucede que el momento se transfiere directamente del ion a la partícula emitida. Este tipo de transferencia es, sin embargo, relativamente poco frecuente y contribuye a la cantidad total de material pulverizado en un porcentaje bajo. Se considera que en la mayoría de los casos, un gran número de iones penetra en el cátodo y su momento se transfiere sucesivamente de un átomo a otro, de manera análoga a las colisiones entre bolas de billar (fig. 2.5).

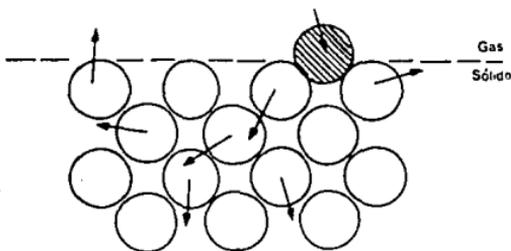


Fig. 2.5.- Transferencia de momento de un ion  a los átomos del material blanco .

Ha quedado establecido, que en ciertas direcciones cristalográficas llamadas series de colisión enfocada ("focused collision sequences"), se presenta transferencia de momento sobre una cadena larga de átomos. La hipótesis es confirmada por experimentos de pulverizado de monocristales, que muestran direcciones cristalográficas mas eficientes en la transferencia de momento, las cuales resultan ser para un sistema FCC (ejem. Pt y

Ni) las caras (100) y (111). Otros datos experimentales parecen contradecir la hipótesis del calentamiento local. Por ejemplo, si tal calentamiento ocurriera, entonces deberían también ser emitidos termoelectrones del punto caliente, sin embargo, tal emisión no ha sido observada.

También ha quedado establecido que la energía umbral de pulverización, no corresponde al del calor latente de evaporación del material, de hecho, siempre es mayor. Otra observación importante, es que la distribución de energía de las partículas emitidas por pulverización, es mayor que la de sus similares emitidas por evaporación (Fig.2.6). Todos estos resultados experimentales, indican que el mecanismo de pulverización está relacionado con la transferencia de momento y no con el de calentamiento local.

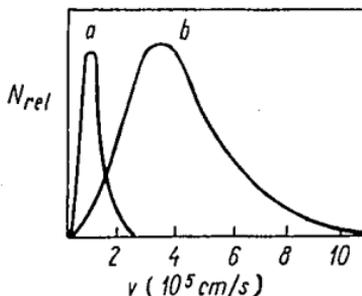


Fig. 2.6.-Distribución de velocidades de partículas de cobre: (a) en evaporación; (b) en pulverización (N_{rel} - número relativo de partículas con velocidad v).

En cuanto a las expresiones obtenidas teóricamente de los coeficientes de pulverización para los diferentes materiales, se puede decir que, a pesar de basarse sobre consideraciones simplificadas, son complicadas y contienen muchos parámetros empíricos. Por ejemplo, Keywell [11] considera únicamente colisiones elásticas simples, caracterizadas por coeficientes de

acomodación. El introduce una energía umbral del desplazamiento de un átomo en la red, la probabilidad que el átomo desplazado alcance la superficie (sustrato) y la probabilidad que el ion sea rebotado por una colisión. Experimentalmente se ha encontrado que cuando la energía de los iones es menor de 5 keV la teoría es satisfactoria.

La teoría más general es la propuesta por Sigmund [12], y es aplicable a sustancias amorfas y policristalinas y esta basada en la solución de la ecuación de transporte de Boltzmann.

Una ventaja importante de la pulverización, y que de hecho fué uno de los motivos principales por los que se eligió esta técnica para el crecimiento de las partículas analizadas en esta tesis, es que la composición de las películas obtenidas sobre el sustrato, es la misma que la del blanco, es decir, es un proceso bastante limpio, que con los cuidados debidos, evita impurezas indeseables. Además, a diferencia de evaporación térmica en vacío, se tiene un mayor control del tamaño de partículas obtenidas, ya que el decapado del blanco se realiza prácticamente átomo por átomo, siendo en muy raras ocasiones eyectados aglomerados o moléculas de éste.

Como es de suponerse, el espesor de la película obtenida va a depender de varios parámetros, como lo son: el blanco; los iones utilizados (generalmente Ar^+); de su energía; de la presión del gas a ionizar ($\sim 10^{-2} - 10^{-1}$ Torr); de la distancia entre blanco y sustrato (1 - 20 cm) y del ángulo de incidencia de los iones.

Una relación alternativa que proporciona el número de átomos depositados sobre el sustrato por unidad de área, por unidad de tiempo, es la siguiente:

$$\frac{dN_s}{A dt} = S \frac{i}{e} \quad (2.8)$$

endonde A es el área del blanco y e la carga del electrón.

El rendimiento a su vez se expresa como:

$$S = \frac{3m_i}{4\pi m_a} \frac{4m_i m_a}{(m_i + m_a)} \frac{E}{E_0} \quad (2.9)$$

con m_i , la masa del ion; m_a , la masa de los átomos del blanco; E , la energía del ion y E_0 la energía de sublimación de los átomos del blanco. Para el Ni y Pt se tiene energías de sublimación de 430KJ/mole y 565kJ/mole, respectivamente.

De la ec (2.8) se deduce que, conforme mayor es la corriente, mayor es el número de átomos depositados.

Las ecuaciones anteriores son difíciles de corroborar experimentalmente, dados los múltiples fenómenos que ocurren durante todo el proceso. No obstante ello, nos dan una idea de los valores de los parámetros involucrados.

Así como se ha hablado de las ventajas de utilizar el método de pulverización, es necesario mencionar que uno de sus principales defectos está al crecer películas (ó partículas) de aleaciones, pues se da un dekapado preferencial en cuanto a la composición del blanco.

REFERENCIAS.

- [1] S. Fuentes and F. Figueras, *J. Catalysis*, 61, (1980)443.
- [2] K. Foger and J.R. Anderson, *J. Catalysis*, 54, (1978)318.
- [3] K. W. Gottfried and G.S. Anderson, 1970, en Leon I Maissel and Reinhard G. (eds), *Handbook of Thin Film Technology*, McGraw-Hill Book Company.
- [4] H.K Pulker, 1984, *Coatings on Glass*, Elsevier Science Publishing, Holland.
- [5] Tu K.N, 1978, en Poate J.H. and Tu K.N. (eds), *Thin Films*, John Wiley & Sons.
- [6] Barrio P.R.A., 1982, *Formación de Imágenes en el Microscopio Electrónico*, UNAM, México
- [7] J. Flores and M. José Yacamán M., *Ciencia*, 31, (1980)165.
- [8] José Yacamán M., A. Gómez, D. Romeu y R. Rioja, 1981, *Notas de Microscopía Electrónica*, UNAM, México.
- [9] José Yacamán M., *Applied Catalysis*, 13, (1984)1.
- [10] S. Deckers, S. Offerhaus, F.N. Habraken and W.F. Vanderweg, *Surface Science* 237(1990)203.
- [11] L. Eckertová, 1977, *Physics of Thin Films*, Plenum Press, New York.
- [12] S. Sigmund, *Physics Rev.*, 184(1969)383.

C A P I T U L O I I I

EL MICROSCOPIO ELECTRONICO EN EL ESTUDIO DE PARTICULAS PEQUEÑAS

III.1 INTRODUCCION.

El desarrollo de la microscopía electrónica a través de la historia es paralelo al progreso de la tecnología y la ciencia en general. Su contribución al conocimiento de los detalles de la materia, ha llevado no sólo a lograr avances tecnológicos importantes que después han encontrado aplicación en otras ramas del quehacer humano, sino también ha permitido el avance de la ciencia pura.

El invento de Ernst Ruska en la década de los treinta, permitió no solo alcanzar el nivel de resolución espacial que muchos investigadores de diversas disciplinas demandaban, sino que fundó una rama de investigación que, a pesar de ser relativamente joven, ha avanzado de una manera vertiginosa en la ciencia contemporánea. Pero no únicamente por la resolución alcanzada, el microscopio electrónico se ha convertido en una fuente inagotable de información y desarrollo, sino también por las capacidades de análisis de las técnicas asociadas a un moderno microscopio electrónico de transmisión, como son la espectroscopía de rayos X, microanálisis, difracción electrónica y espectroscopía electrónica de pérdida de energía (EELS).

En este capítulo se presenta una revisión de algunos aspectos asociados con microscopía electrónica y microanálisis, los cuales han llegado a convertirse en parte importante en el campo de ciencia de materiales e ingeniería. Especial atención se da a la parte de microscopía electrónica de alta resolución (HREM), así como a las partes de digitalización y simulación de imágenes obtenidas por HREM. En la última sección se mencionan los alcances de la microscopía electrónica como herramienta para el estudio de

procesos de nucleación y crecimiento en nanopartículas metálicas.

III.2 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION.

Un microscopio electrónico de transmisión moderno, de uso común, trabaja con voltajes de aceleración de 100-400kV. La iluminación es proporcionada por un cañón de electrones que consiste de un cátodo de emisión termoiónica de W (ó LaB₆) ó por un cañón de emisión de campo con el que se obtiene un haz con alta coherencia. Una vez emitido el haz de electrones, pasa a través de varias lentes electromagnéticas (condensadoras, objetivas y proyectoras), no sin antes pasar por la muestra de interés que se coloca entre las lentes condensadora y objetiva, como se observa en la figura 3.1. A un costado de la muestra y ligeramente arriba de ella se coloca una lente "sonda" que permite producir pruebas nanométricas para el modo de microscopía de barrido (STEM), micro-micro difracción de electrones, microanálisis por rayos-X ó EELS. El resto de las componentes son lentes proyectoras que amplifican la imagen consecutivamente. Actualmente, es común encontrar microscopios electrónicos con dos lentes condensadoras y de tres a cinco lentes proyectoras como se indica en la figura 3.1. La imagen finalmente se proyecta sobre una pantalla fluorescente, vista a través de una ventana de vidrio. Debajo de la pantalla se encuentra una cámara fotográfica, la cual debe estar en vacío, al igual que el resto de la columna del microscopio. En los microscopios modernos, en este sitio se adapta también una cámara de TV.

De esta manera, un microscopio electrónico consta además de los sistemas óptico y de vacío, de un complejo sistema electrónico, con el que se controla el cañón de electrones, lentes electromagnéticas y sistema de vacío. Estos sistemas son descritos detalladamente en varias referencias encontradas en la literatura [1-5]. Una tendencia en los microscopios electrónicos modernos es el de controlarlos mediante el acoplamiento de equipo de cómputo.

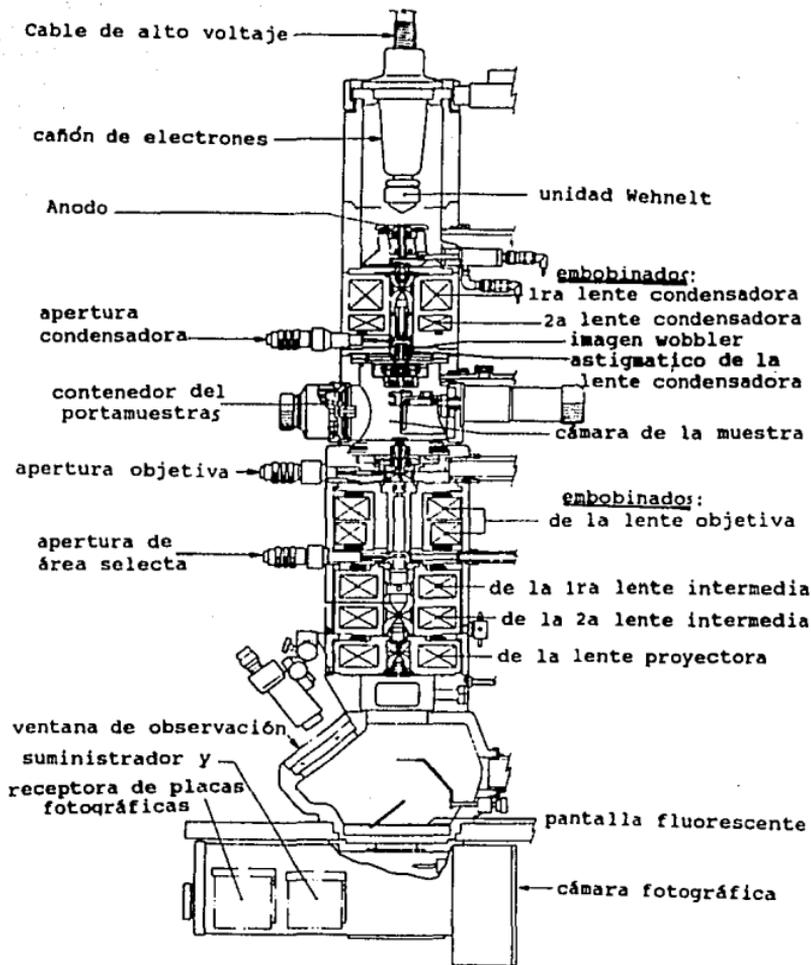


Fig. 3.1 Representación esquemática de la sección transversal de un Microscopio Electrónico de Transmisión (JEOL 100CX), mostrando sus diferentes componentes.

Como resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra cristalina, los electrones son dispersados elásticamente por los núcleos y nubes electrónicas de la muestra, esta dispersión toma la forma de haces difractados de Bragg que viajan desviados a cierto ángulo con respecto al haz transmitido [1-5,8]. La imagen se produce cuando los haces transmitido y/o difractados son amplificados por la lente proyectora e intermedia. En TEM convencional, el modo normal de operación, es en campo claro. En este modo, para producir un mayor contraste, el diafragma de la lente objetiva (apertura objetiva) se centra sobre el haz transmitido obstruyendo el paso de las reflexiones de Bragg.

Cuando se hace imagen con sólo una de las reflexiones de Bragg y se interceptan con la apertura objetiva, el haz transmitido y el resto de las reflexiones de Bragg, se dice que estamos trabajando en el modo conocido como campo oscuro. En este modo las regiones de mayor intensidad luminosa son las que están contribuyendo con la reflexión de Bragg seleccionada, por lo que esta técnica nos da información de la orientación cristalina de la muestra, además es muy usual en la identificación de defectos cristalinos y proporciona información respecto a la forma tridimensional de las partículas pequeñas a través de las franjas de espesor [2-5,7]. En el modo de campo oscuro de haz débil, el contraste de dislocaciones y otros defectos cristalinos puede hacerse más evidente y el uso de reflexiones de haz débil aumenta su resolución. Estas reflexiones de haz débil se obtienen cuando se gira la muestra uno o dos grados al estar trabajando en el modo de campo oscuro.

En el modo de difracción, la lente intermedia es enfocada sobre el plano focal de la lente objetiva y el patrón de difracción es proyectado sobre la pantalla. La amplificación del patrón de difracción queda controlada por las lentes proyectoras. La información que proporciona el modo de difracción es la siguiente:

- a) **Estructura de la Muestra:** En la gran mayoría de los casos resulta necesario conocer la estructura atómica detallada de un material con fines de identificación. Por ejemplo, para determinar fases o fenómenos de segregación en muestras que estén formadas por más de una fase.
- b) **Información Sobre Defectos:** En el patrón de difracción se refleja generalmente la presencia de defectos en la estructura espacial de algunas muestras (maclas, fallas de apilamiento y dislocaciones). Esto resulta de importancia en algunas especialidades, tales como la metalurgia y la catálisis.

La microscopía electrónica analítica [2,8,9] es otra parte importante de la microscopía moderna. Ella proporciona información espectroscópica y de difracción de las zonas observadas de la muestra. Con el uso de espectroscopía de dispersión de energía de rayos-X (EDS) y EELS es posible obtener información cuantitativa de la composición química de las muestras con $Z > 5$ y con resolución espacial de $\sim 100 \text{ \AA}$. Del mismo modo, las técnicas de microdifracción y difracción electrónica proporcionan información de la estructura con resolución espacial de aproximadamente 40 \AA para un filamento de LaB_6 .

III.3 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE ALTA RESOLUCION (HREM).

Una de las técnicas que ha producido la información más interesante acerca de partículas pequeñas es la Microscopía de Alta Resolución (HREM) [1,7,9]. La base de la técnica es que en condiciones apropiadas, las imágenes representan una proyección del potencial cristalino. Una excelente discusión de los principios de HREM se encuentra en el trabajo de Krivanek [11]. Se refiere al lector a estas referencias para mayor profundidad.

La resolución (R) del microscopio electrónico la podemos expresar como función de la longitud de onda de los electrones (λ) y aberraciones de las lentes electromagnéticas, especialmente la aberración esférica (C_s).

$$R = 0.66 C_s^{1/4} \lambda^{3/4} \quad (3.1)$$

De esta manera si se opera el microscopio a voltajes de aceleración de electrones en el intervalo 600-1000kV, es necesario utilizar una lente objetiva con $C_s = 3\text{mm}$ para alcanzar una resolución entre dos puntos de 2\AA . Es decir, conforme aumenta la energía de los electrones, la longitud de onda disminuye y la posibilidad de alcanzar resolución atómica aumenta cuando se aproxima a 1MeV . Además, el efecto de aberración cromática disminuye al aumentar el voltaje de aceleración (varía como kV^{-1}). Sin embargo, el problema con el aumento de energía de los electrones es que causa daños a las muestras. En particular en este trabajo utilizamos un microscopio de ultra alta resolución JEOL 4000EX con C_s nominal de aproximadamente 1mm , voltaje de aceleración de 400keV , y resolución de $\sim 1.7\text{\AA}$.

En imágenes de alta resolución, los efectos de aberraciones y desenfoques de las lentes objetivas deben ser tomados en cuenta para dar una interpretación correcta de la estructura mostrada en las imágenes. Una de las expresiones fundamentales en HREM, que refleja los efectos de la aberración esférica (C_s), es la correspondiente al cambio de fase $[\chi(\mathbf{k})]$ entre un haz de electrones dispersado un ángulo θ , respecto de un haz no dispersado:

$$\chi(\mathbf{k}) = \frac{\pi}{2} [C_s \lambda^3 k^4] + \pi \Delta f \lambda k^2 \quad (3.2)$$

donde $\mathbf{k} = u\mathbf{i} + v\mathbf{j}$ es el vector de dispersión, $[|\mathbf{k}| = (u^2 + v^2)^{1/2} = \theta/\lambda$; $u = x/\lambda f$; $v = y/\lambda f$] y Δf es el desenfoque de la lente objetiva. Otros términos pueden ser incluidos para estimar errores cromáticos, divergencia del haz y ruido mecánico. Esta relación es conocida como la función de transferencia de contraste (CTF), un ejemplo es mostrado en la figura 3.2. El contraste de fase a resolución alta es la parte imaginaria de la CTF.

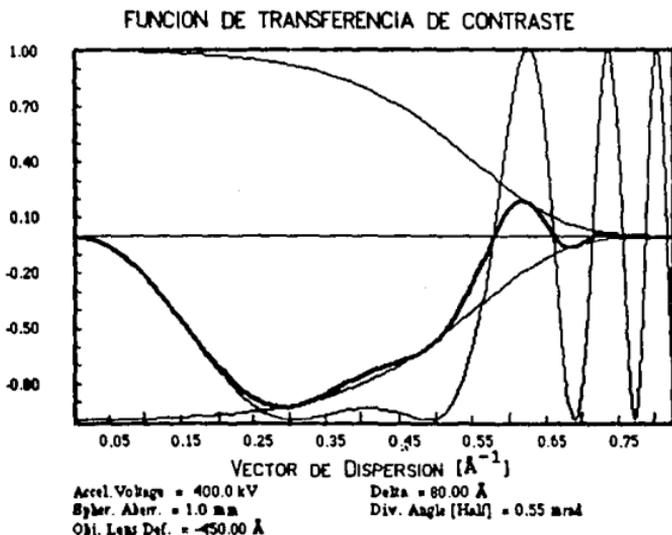


Fig. 3.2.- Función de transferencia de contraste para el microscopio electrónico JEOL-4000EX (Voltaje aceler. 400Kv, $C_s = 1.0\text{mm}$).

El valor de desenfoque óptimo es conocido como el desenfoque Scherzer, $\Delta f_{sch} = (3C_s\lambda/2)^{1/2}$, que se obtiene al igualar a cero la diferencial de la CTF.

Por supuesto que cuando la muestra es observada, se deben considerar otros parámetros tales como su espesor y la naturaleza del material. Nótese de la figura 3.3, que para diferentes valores de desenfoque y un espesor de 150\AA en una película de NiO orientada en la dirección [011], las imágenes son muy diferentes. Estas consideraciones muestran que las imágenes de resolución atómica no pueden ser interpretadas por simple inspección. La interpretación debe de hacerse mediante el uso de simulación de imágenes por computadora para lograr una optimización efectiva de las condiciones experimentales de la imagen (sección III.3.2). Para efectuar tal procedimiento se requiere el conocimiento de parámetros tanto de la muestra como de operación del microscopio.

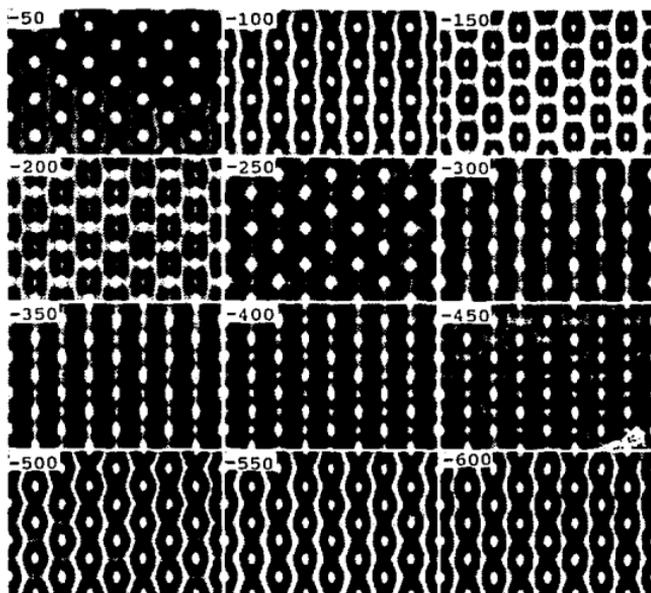


Fig. 3.3 Simulación de imágenes por HREM de una película de NiO de 150\AA de espesor, en el eje de zona $[011]$, para desenfoques de -50 a -600\AA en pasos de -50\AA y voltaje de aceleración de electrones de 300KeV .

Algunas de las condiciones a cumplir para que la imagen obtenida experimentalmente sea una representación del potencial son:

1. El haz debe estar alineado a lo largo de un eje de zona en la dirección en la que se desea obtener la imagen.
2. El astigmatismo tiene que ser corregido totalmente.
3. La muestra debe ser lo suficientemente delgada para que la aproximación de objeto de fase débil sea válida (sección III.3.2).
4. El desenfoque de la lente objetiva debe ponerse al valor para la transferencia óptima del contraste.

Este último punto depende del microscopio utilizado, pues está en relación directa con el coeficiente de aberración esférica y del voltaje utilizado. En particular para el microscopio JEOL 4000EX, el desenfoque óptimo está alrededor de -400 \AA .

III.3.1 Procesamiento de Imágenes

Una herramienta que cada día se vuelve más importante en el estudio de nanoestructuras es el procesamiento digital de imágenes. Esta técnica permite el "mejoramiento" de la razón señal a ruido en imágenes de alta resolución. La base de este método puede describirse con la ayuda de la fig. 3.4. El primer paso consiste en digitalizar la imagen; ésto puede hacerse usando una cámara CCD o un microdensitómetro, esta imagen está entonces codificada como una matriz de intensidades de $n \times m$. Ya en forma digital se obtiene la Transformada Rápida de Fourier (FFT) de la imagen. Posteriormente se aplica a la FFT diferentes "máscaras" para filtrar algunas frecuencias espaciales o se utiliza algún algoritmo para filtrar el ruido. Finalmente se adquiere una segunda FFT (inversa) para obtener la imagen procesada. Adicionalmente podemos sumar o restar diferentes tipos de imágenes.

Una propiedad importante de la FFT de una imagen de alta resolución, es el hecho que la distancia relativa entre planos cristalógraficos, corresponde a la distancia entre puntos en el espacio recíproco como mostraron Tomita et al [12]. Este hecho nos permite indexar el FFT como si fuera un patrón de difracción y así obtener información acerca de la estructura cristalina de la muestra. Esta técnica es sumamente útil en especial para identificar partículas complejas, como mono-macladas y múltiplemente macladas (véase capítulo VI).

TECNICA DE SUBSTRACCION DE FONDO PARA REALCE DE LA IMAGEN

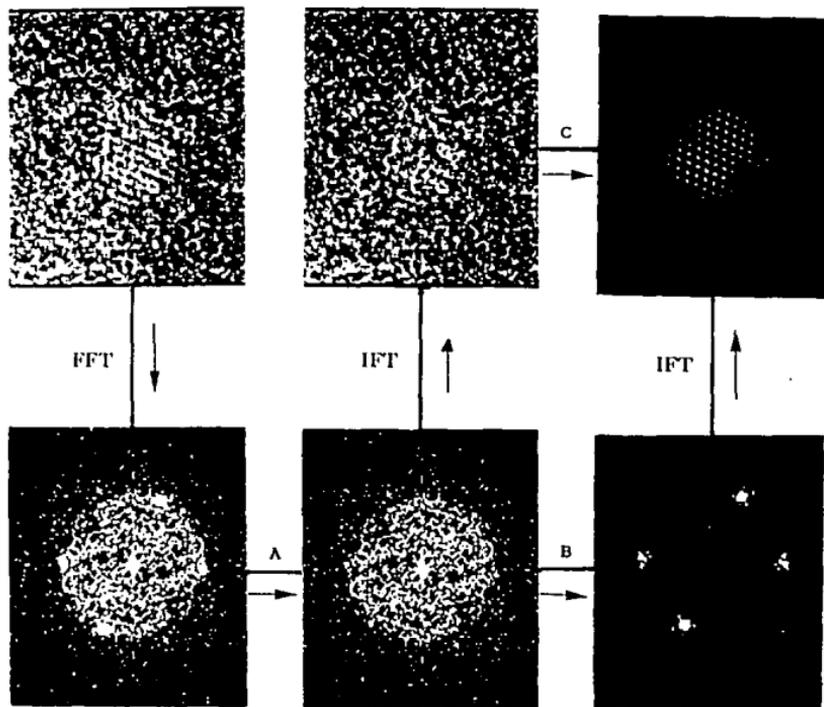


Fig. 3.4 Proceso de digitalización de imágenes en la substracción de "fondo". FFT (Transformada Rápida de Fourier), IFT (Transformada Inversa de Fourier), A (seleccionar reflexiones de Bragg), B-C (substracción de "fondo").

Algunas referencias interesantes en el procesamiento de imágenes de partículas pequeñas son por ejemplo, Beltrán del Río et al [13] que utilizan transformadas de "ondeleta" y algunas otras que están dadas en las referencias [9,10].

III.3.2 Simulación de Imágenes.

La interpretación de imágenes de HREM no depende únicamente del eje de zona que presenta la muestra cristalina y del potencial cristalino del material en estudio. Se deben considerar además otros parámetros que también influyen determinantemente en las características de la imagen (Fig. 3.3), como por ejemplo: el espesor de la muestra, el desenfoque con el que se tomó la imagen, la constante de aberración esférica (C_s) y el voltaje de aceleración de electrones utilizado. Por tal motivo, la interpretación de las imágenes se debe hacer con mucho cuidado y el uso de simuladores de imágenes resulta una herramienta útil en este proceso. En seguida se discutirán los principios físicos sobre los que se basa el "software" de los simuladores de imágenes de HREM, incluyendo el Mac-Tempas utilizado en este trabajo, y que hasta ahora han dado magníficos resultados.

Debido a que es complicado resolver la ec. de Schrödinger para los electrones dentro del microscopio electrónico como un todo, se separa el problema en tres partes: 1) la interacción haz-muestra, 2) la acción de las lentes electromagnéticas y 3) la rapidez de los electrones. La primera parte es un problema de muchos cuerpos resuelto por métodos de potencial óptico, mientras que el segundo es tratado clásicamente. La tercera parte del problema consiste en asignar una longitud de onda a los electrones emitidos, para esta asignación se considera el principio de conservación de energía aplicado a un electron cruzando la región en el que el potencial varía de 0 a V_0 , y se toman en cuenta consideraciones relativistas debido a que por lo regular $V_0 > 100\text{kV}$ [10], quedando la longitud de onda asignada a los electrones, como:

$$\lambda = h / (2m_0 eV_r)^{1/2} \quad (3.3)$$

donde

$$V_r = V_0 + (e/2m_0c^2)V_0^2$$

es el "voltaje de aceleración relativista", h es la constante de Planck, m_0 la masa del electrón en reposo, c la velocidad de la luz en el vacío y e la carga del electrón.

La longitud de onda asignada a los electrones por la ec. 3.3, es modificada al interaccionar el haz con la muestra. El potencial electrostático ϕ_0 del material en estudio, reduce la λ en el interior de la muestra como se señala en la figura 3.5. El índice de refracción electrónico queda determinado por la razón de longitudes de onda, en el vacío (λ) y en el interior de la muestra (λ'):

$$n = \frac{\lambda'}{\lambda} = \left[\frac{1.23}{V_0^{1/2}} \right] \left[\frac{(V_0 + \phi_0)^{1/2}}{1.23} \right] \approx 1 + \frac{\phi_0}{2V_0} \quad (3.4)$$

El cambio de fase de un electrón que pasa a través de la muestra de espesor t con respecto a la longitud de onda asociada a un electrón en el vacío (Fig.3.5), es:

$$\theta = 2\pi(n-1)t/\lambda = \pi\phi_0 t/\lambda V_0 = \sigma\phi_0 t \quad (3.5)$$

en donde $\sigma = \pi/\lambda V_0 = 2\pi m_0 e \lambda/h$; m_0 la masa del electrón en reposo. Las contribuciones despreciadas de los caminos como CA, de la fig. 3.5, pueden ser incluidos utilizando el método de Feynman como lo discute Jap y Glaeser [14].

Las ecuaciones 3.3 y 3.5 son dos de las ecuaciones fundamentales que manejan los simuladores de imágenes de TEM. A ellas se debe agregar otra ecuación que corresponde a la de la aproximación de objeto de fase débil, la cual ha dado resultados bastante buenos para muestras de espesor pequeño (<300Å, dependiente de material).

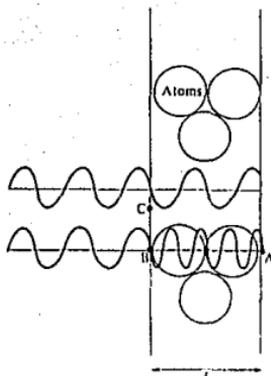


Fig. 3.5 Dos casos de ondas asociadas a los electrones, pasando a través de una muestra de espesor t . La onda pasando a través del centro del átomo (donde el potencial es alto) reduce su longitud de onda y sufre un avance relativo de fase con respecto a las ondas que pasan entre los átomos, las cuales cambian muy poco su longitud de onda.

La teoría de objeto de fase débil parte de la existencia de una amplitud de onda determinada por la expresión:

$$\Psi_e(x, y) = \exp(-i\sigma\phi_p(x, y)) \quad (3.6)$$

en donde

$$\phi_p = \int_{-t/2}^{t/2} \phi(x, y, z) dz$$

es la proyección del potencial cristalino de la muestra (en volt-nm), con el eje z en la dirección del haz incidente.

La aproximación de objeto de fase débil unicamente considera

fases pequeñas, por lo que la expresión (3.6) se reduce a:

$$\Psi_e(x,y) \approx 1 - i\sigma\phi_p(x,y) \quad (3.7)$$

Esta aproximación es una proyección atómica de la muestra y considera dispersión cinemática de los electrones dentro de la muestra. Esto requiere que el haz central ("no dispersado") sea mucho más intenso que la intensidad de los haces difractados.

La amplitud en el plano focal posterior de la lente objetiva está dada por la transformada de Fourier de la ec 3.7 y, considerando la función de transferencia de contraste (ec. 3.2) para una imagen de campo claro, la amplitud queda expresada por:

$$\Psi_d(u,v) = \delta(u,v) - i\sigma\mathcal{F}\{\phi_p(x,y)\}P(u,v) \exp(i\chi(u,v)) \quad (3.8)$$

Obteniendo nuevamente la transformada de Fourier a la ec 3.8, la expresión para la amplitud de la imagen es:

$$\Psi_i(x,y) = 1 - i\sigma\phi_p(-x,-y)*\mathcal{F}\{P(u,v)\exp(i\chi(u,v))\}$$

Finalmente la intensidad de la imagen queda expresada por:

$$\begin{aligned} I(x,y) &= \Psi_i(x,y)\Psi_i^*(x,y) \\ &\approx 1 + 2\sigma\phi_p(-x,-y)*\mathcal{F}\{\text{sen}\chi(u,v)P(u,v)\} \end{aligned} \quad (3.9)$$

Para mayor detalle del desarrollo matemático que se siguió para obtener la ec. (3.9) puede consultarse la referencia [10]. El comportamiento de $\mathcal{F}\{\text{sen}\chi(u,v)P(u,v)\}$ está representado en la figura 3.6 para un objeto puntual; la cual muestra los efectos de la aberración C_s , y condiciones experimentales como limitantes de la resolución del instrumento (observese que sus valores son negativos). La imagen en campo claro de un objeto de fase débil consiste de una imagen oscura sobre un fondo brillante en el valor óptimo de desenfoque Δf y seleccionando correctamente $P(u,v)$, determinado por el tamaño de la apertura objetiva.

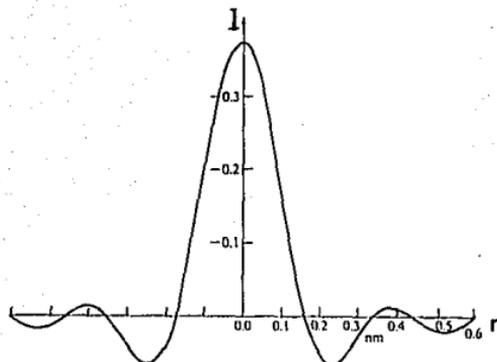


Fig. 3.6.- Respuesta de impulso de un microscopio electrónico para contraste de fase, para un objeto puntual como función de la posición $r=|r| = |(x,y)|$. Los parámetros son $C_s = 0.7\text{mm}$, 100 kV , $\theta_{sp}=12.8\text{ mrad}$, $\Delta f = -61\text{ nm}$.

De esta manera, se ha hecho un resumen de la física que gobierna los programas de simulación de imágenes, pero es importante dejar en claro que la validez de esta aproximación de fase débil depende de la orientación, estructura y espesor de la muestra. También queda manifiesto que el hecho de hacer simulación de imágenes de TEM, es un excelente ejemplo de retroalimentación entre teoría y resultados experimentales.

III.4 EL MICROSCOPIO ELECTRONICO EN EL ESTUDIO DE NANOPARTICULAS.

La información obtenida en experimentos de nucleación depende de la técnica utilizada. Una de las más versátiles para estudiar procesos de nucleación es la de microscopía electrónica de alta resolución. El trabajo hecho por Donohoe y Robins [15] es una excelente ilustración del tipo de información que se puede obtener utilizando esta técnica. Ellos estudiaron la nucleación de Ag y Au sobre diferentes sustratos cortados en UHV.

Una secuencia de las imágenes obtenidas por TEM, de nanopartículas de Au depositadas sobre NaCl a $T=250^{\circ}\text{C}$ con razón de arribo de $R=1 \times 10^{13}$ átomos/cm²seg es mostrada en la figura 3.7. En primer lugar se observa que, la nucleación, crecimiento y, etapas de coalescencia son claramente vistas conforme el tiempo transcurre. Segundo, se puede medir el número de agregados $n_x(t)$ por unidad de área y el tamaño de nanopartículas en el sustrato como función del tiempo. También se observa la morfología de las partículas y determinar su orientación cristalográfica utilizando difracción de electrones. En el modo de campo oscuro se puede dar una estimación razonable de la forma tridimensional de las nanopartículas.

Cuando el tamaño y la distribución espacial de las partículas presenta un patrón definido, como en el caso de las formaciones de la figura 3.7, es claro que se está tratando con nucleación de partículas (o migración de partículas) en una serie de etapas. Sin embargo, la nucleación de partículas pequeñas en defectos puntuales aislados (o dislocaciones) sobre el sustrato, puede ser difícil de detectar si no se cuenta con una técnica que permita localizarlos.

Mención especial merece HREM, que resulta ser un complemento ideal de TEM convencional para el estudio de nanopartículas, pues permite el estudio individual de la estructura de cada una de ellas.

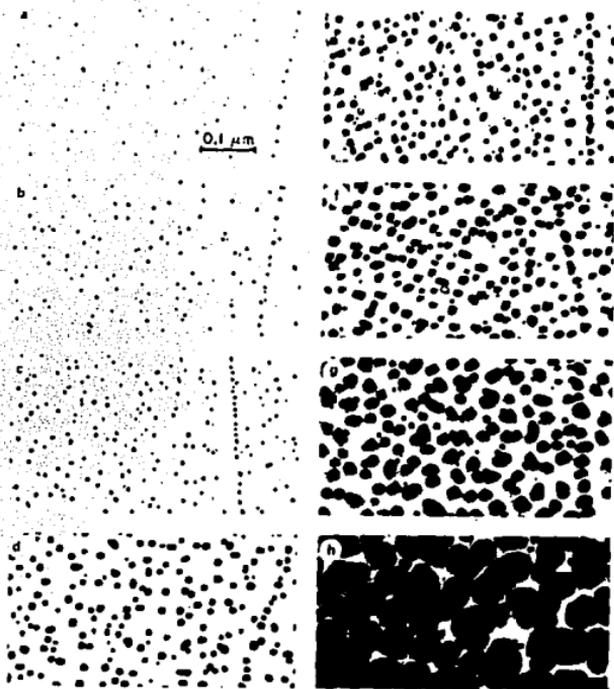


Fig 3.7 Micrografía electrónica de nanopartículas de Au depositadas sobre NaCl. Razón de depósito 1×10^{13} átomos $\text{cm}^{-2} \text{seg}^{-1}$, temperatura del sustrato de 250°C , y tiempos de depósito de (a) 0.5, (b) 1.5, (c) 4, (d) 8, (e) 10, (f) 15, (g) 30, y (h) 85 min [15].

Puesto que todos los experimentos pueden llevarse a cabo a diferentes valores de razón de arribo de átomos (R) y temperatura del sustrato (T), y para diferentes combinaciones depósito-sustrato, es claro que una gran cantidad de datos puede ser obtenida en este tipo de experimentos y proponer una serie de ideas en cuanto a los procesos de nucleación y crecimiento como las expuestas en las secciones I.4-I.7.

REFERENCIAS.

- [1] L. Eckertová and T. Ruzicka, 1992, *Diagnostics and Applications of Thin Films*, IOP Publishing Ltd, London.
- [2] P.J. Goodhew and F.J. Humphreys, 1988, *Electron Microscopy and Analysis*, Edit. Taylor & Francis, London.
- [3] M. Von Heimendahl, 1980, *Electron Microscopy of Materials*, Academic Press, New York.
- [4] J.A. Belk, 1979, *Electron Microscopy and Microanalysis of Crystalline Materials*, Applied Science Publishers LTD, London.
- [5] P.B. Hirsh, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley and M.J. Whelan, 1969, *Electron Microscopy of Thin Crystals*, Butterworths, London.
- [6] M. José Yacamán, A. Gómez, D. Romeu, R. Rioja, 1981, *Notas de Microscopía Electrónica*, UNAM, México.
- [7] M. José Yacamán and M. Avalos-Borja, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 34(1992)55.
- [8] G. Thomas and M.J. Goringe, 1979, *Transmission Electron Microscopy of Materials*, John Wiley & Sons, New York.
- [9] G. Thomas, *Acta Microscópica*, 1(1992)1.
- [10] J.C.H. Spence, 1988, *Experimental High-Resolution Electron Microscopy (second edition)*, Oxford University Press.
- [11] O. Krivanek, 1988, en *High Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques (P. Buseck, J. Cowley, and C. Eyring, eds.)*, Oxford University Press.
- [12] M. Tomita, H. Hashimoto, T. Ikota, H. Endoh, and Y. Yokota, *Ultramicroscopy*, 16(1985)9.
- [13] L. Beltrán del Río, A. Gómez, and M. José-Yacamán, *Ultramicroscopy*, 38(1991)319.
- [14] B. Jap and R. Glaser, *Acta Crystallogr.* A34(1978)94.
- [15] A.J. Donohoe and J.L. Robins, *J. Crystal Growth* 17(1972)70.

C A P I T U L O I V

ESTRUCTURA Y PROPIEDADES CATALITICAS DE PARTICULAS PEQUEÑAS (EL SISTEMA Pt-Ni)

IV.1 INTRODUCCION.

Los catalizadores heterogéneos consisten de partículas metálicas pequeñas del orden de nanómetros, altamente dispersas sobre soportes porosos tales como alúmina, sílice, zeolitas etc. La ventaja de depositar las nanopartículas metálicas es la de proveer una área superficial máxima para la reacción catalítica que se lleva a cabo en su superficie. Además, la utilización de ciertos soportes puede inducir crecimiento epitaxial en las partículas con exposición de planos cristalográficos preferenciales.

La forma en que usualmente se determina la eficiencia de un catalizador heterogéneo es realizando estudios de actividad catalítica con reacciones modelo, siendo la actividad por sitio, la medida de la actividad catalítica de la superficie metálica. Si esta actividad es independiente del tamaño de partícula, la reacción se denomina insensible a la estructura. Este comportamiento se presenta de hecho en reacciones tales como hidrogenación de benceno en Pt soportado sobre alúmina [1]. Para otras reacciones, la actividad por sitio es dependiente del tamaño de las partículas, es decir, la actividad de pequeños agregados metálicos puede ser diferente de aquella observada para grandes partículas en la misma reacción (estas reacciones se denominan sensibles a la estructura). Por ejemplo, se ha estudiado la actividad catalítica de partículas de Ni en función de sus diámetros, en la deuteración e intercambio de hidrógeno en benceno [28]. Las nanopartículas más pequeñas son más activas que las grandes para la reacción de hidrogenación, e inversamente, las partículas pequeñas son menos activas para la reacción de

intercambio. Tales observaciones pueden ser discutidas en términos del número y naturaleza de los sitios superficiales en una partícula pequeña [3-5].

Para comprender la actividad catalítica de materiales altamente dispersos, generalmente se considera que los microcristales son esencialmente partes muy pequeñas representativas del estado másico del material. Por ejemplo, nanopartículas de metales del tipo cúbico centrado en las caras (FCC) como Pt, Pd y Ni, deben tener la misma simetría cúbica que su estado volumétrico, y sus superficies serán ordinariamente empaquetamientos compactos triangulares (111) y superficies planas (100) mostrando bordes, esquinas, y defectos. Esta aproximación se ha mostrado que no es del todo correcta, es decir, que la estructura de microcristales probablemente no tiene las simetrías observadas en el estado másico [19,20].

La correlación entre las propiedades catalíticas y la estructura de partículas pequeñas es de primordial importancia para el diseño de catalizadores más eficientes, sin embargo, la caracterización de nanopartículas presenta aún un reto a la ciencia de materiales. Numerosas técnicas modernas de caracterización han contribuido en la actualidad al conocimiento más profundo de estos microsistemas.

En este capítulo se presentará una revisión de trabajos reportados en la literatura, y que resultan de interés para los fines de esta tesis, concernientes a catalizadores Ni-Pt y modelos de éstos, los cuales servirán de base para realizar una discusión de los resultados obtenidos en este trabajo (Cap. VII).

IV.2 ESTUDIOS DE PARTICULAS PEQUEÑAS DE NIQUEL.

El estudio de la interacción de superficies metálicas con el medio ambiente, y en particular con el oxígeno, por ser uno de los elementos que reaccionan más fácilmente con los metales, es de gran importancia para el caso de partículas pequeñas, ya que un alto porcentaje de átomos que forman las nanopartículas son parte de su superficie. En éste sentido se han publicado varios trabajos para el caso de oxígeno interaccionando con superficies de Ni. W.D.Wang y colaboradores [2], estudiaron el mecanismo de oxidación de monocristales de Ni orientados en la dirección [100] en función de la temperatura. La caracterización de la superficie fue realizada utilizando las técnicas de difracción de electrones de baja energía (LEED) y de espectroscopía Auger (AES). Los autores encontraron que la formación de NiO en la dirección [111] es favorecida por adsorción de oxígeno por debajo de 23°C. y para temperaturas mayores a 230°C, este óxido puede orientarse en la dirección [100], es decir, la probabilidad de crecimiento epitaxial aumenta.

Estudios de reducción en H₂ de películas de NiO orientadas en las direcciones [111] y [100], han mostrado selectividad en la cantidad de óxido que permanece sobre la superficie después de la reacción. Se ha encontrado que las superficies orientadas en la dirección [111] quedan libres de oxígeno, en tanto que las orientadas en la dirección [100] presentan una pequeña cantidad de oxígeno quimisorbido [5].

Un estudio similar al anterior fue reportado por K.S.Kim y N. Winograd [3], utilizando la técnica de espectroscopía fotoelectrónica por rayos-X (XPS) en superficies de NiO sometidas a tratamientos térmicos (>250°C), y en otros casos bombardeadas con iones de oxígeno. En ambos experimentos, la fase determinada sobre la superficie fue Ni₂O₃ y propusieron al igual que otros reportes [2], que el Ni₂O₃ es un defecto de estructura en la superficie del NiO. Esta última, es la única fase óxido estable

encontrada en estado másico, a temperaturas en el intervalo (-190 - 640°C). El Ni_2O_3 esta limitado a la región superficial y aglomerados grandes de esta fase no pueden coexistir por ser energéticamente desfavorables.

M. Arai y colaboradores [17], analizaron por TEM el crecimiento de nanopartículas de Ni/SiO₂ en vacío, y en atmósferas de H₂ y O₂. A este sistema se le agrego TiO₂ y se observó su influencia en el crecimiento de las nanopartículas. El Ni fue depositado sobre SiO₂ por evaporación en vacío y posteriormente el tratamiento térmico se llevo a cabo a 500 y a 600°C. Las partículas obtenidas en atmósfera de H₂, muestran "mojado" sobre el sustrato, lo cual indica que existe fuerte interacción Ni-soporte [18].

Uno de los estudios recientes que han proporcionado mayor información respecto a partículas de Ni, es el realizado por R. Lamber et al. [21], quienes sometieron a altas temperaturas (400-727°C) en un caso en atmósfera de H₂ y en otro al vacío (7.5×10^{-8} Torr) a nanopartículas de Ni crecidas por evaporación en vacío sobre un sustrato de carbón amorfo. En particular, obtuvieron para tiempos de recocido de 10h a 550°C en atmósfera de H₂, partículas de forma irregular (de tamaño 10-40nm) y sinterizado manifiesto, que se asemejan a las analizadas en este trabajo. Ellos atribuyeron la no formación de óxidos de níquel y la morfología observada al "encapsulamiento" de las partículas por grafito formado como consecuencia de la interacción Ni-carbón amorfo-H₂. Es decir, las nanopartículas de Ni actuan como catalizador en la conversión de carbón amorfo a grafito. Sus resultados también indican que en atmósfera de H₂ la grafitización es mayor que la presentada en vacío. Por último es de interés mencionar que el Ni como catalizador es importante en muchas reacciones de hidrogenación y rompimiento de enlaces C-C ("cracking") [22].

IV.3 ESTUDIOS DE PARTICULAS PEQUEÑAS DE PLATINO.

Por lo que respecta al Pt, es bien sabido que es un excelente catalizador para isomerización de hidrocarburos saturados [22]. Es utilizado en muchas reacciones de oxidación debido a sus propiedades de quimisorción y disociación de oxígeno, como por ejemplo, en mofles automotrices en donde se utiliza para la reducción-oxidación de gases tóxicos, tales como óxido nítrico (NO) y monóxido de carbono (CO). También es utilizado en procesos de deshidrogenación, hidrogenación e hidrogenólisis [23].

Por lo que respecta a morfologías presentadas en partículas pequeñas de Pt, M.J. Yacamán y J.M. Domínguez [10], caracterizaron por TEM de campo oscuro y difracción de electrones a nanopartículas de Pt impregnadas sobre soporte de grafito (10% wt. Pt). Dos tipos de partículas hexagonales de tamaño medio de 100 Å fueron encontradas, ambas mostrando en tres dimensiones formas cubo-octaedrales. El primer tipo (hexagonales simples) con caras (111) en contacto con la cara (0001) del grafito. La del segundo tipo (hexagonales alargadas) presentando caras (110) paralelas a la cara (0001) del soporte. Las partículas facetadas están limitadas por planos cristalográficos (100) y (111), en las cuales probablemente están los sitios catalíticamente activos. No se encontraron evidencias de partículas hexagonales múltiplemente gemeladas, lo cual indica la fuerte interacción que existe entre las partículas de Pt y el grafito.

Un estudio con objetivos similares a los reportados en esta tesis, fue realizado por N.J. Long et al. [24]. Utilizando un método coloidal para el crecimiento de nanopartículas de Pt que consistió en la reducción química de ácido cloroplatínico con borohidruro de sodio, obtuvieron formaciones de partículas que asemejan cadenas. Sus tamaños van de 2 a 20 nm, siendo el tamaño promedio 3.5 nm, con morfologías irregulares, aunque la gran mayoría de ellas tendieron a ser esféricas creciendo en la dirección [111]. En la interfase de las partículas se observan

gemelados simples y fronteras incoherentes. También observaron que por efecto del haz de electrones, tenía lugar en pocos segundos una rápida coalescencia entre las partículas, por lo que concluyeron que el enlace entre las partículas de Pt y la película de carbón de la rejilla era muy débil.

Utilizando la misma técnica de coloides, M.L.Sattler et al. [25] crecieron nanopartículas de Pt, con la misma finalidad que nosotros. Ellos utilizaron un coloide de sulfito de platino y carbón como soporte. Esta mezcla fue reducida en H_2 para formar nanopartículas cuya distribución en tamaño fue de 2 a 50nm. Para obtener partículas de mayor tamaño, este sistema fue sometido durante dos horas a temperaturas de 900°C y 1200°C en atmósfera de He. A estas temperaturas obtuvieron partículas de tamaños que van de 2 a 10nm y de 10 a 50nm, respectivamente. Sus observaciones a través de TEM, utilizando la técnica de campo oscuro de haz débil (véase sección 3.1) muestran que las partículas en su gran mayoría tienen formas cubo-octaedrales y con diferencias que dependen del tamaño de partícula. Para las partículas menores a 3.5nm, domina la presencia de caras (111) y para las mayores a este valor esta cara la presenta solo una pequeña fracción de ellas. Las partículas con tamaño superior a 3.5nm, presentan rugosidades en la superficie, en tanto que algunas de las pequeñas presentan una superficie bastante plana (cara(111)), rodeadas por planos (110). También observaron planos truncados y que algunos de los cubo-octaedros dan la impresión de ser esféricos o cuadriláteros truncados en sus bordes cuando se observan en campo claro.

C.Solliard [26] estudió procesos de nucleación y crecimiento en nanopartículas de Pt crecidas por evaporación en vacío (10^{-6} torrs) sobre carbón amorfo y sometidas posteriormente durante 3hr. a una temperatura de 850°C. Bajo estas condiciones se obtuvo una distribución de partículas en el intervalo 3-15nm y morfologías en su mayoría irregulares. La obtención de formas regulares implicaba la necesidad de suministrar mayor energía al sistema, por ejemplo por calentamiento (desafortunadamente el sustrato de carbón amorfo no resiste temperaturas de recocido

mayores a 850°C).

Uno de los estudios más recientes de nanopartículas de Pt, caracterizadas por microscopía electrónica, fue reportado por R. Lamber y N. Jaeger [6] empleando el mismo sustrato (carbón amorfo) y método de preparación de muestras que el utilizado en su trabajo previo de partículas de Ni [21]. Ellos encontraron que en partículas de Pt ocurre un proceso de grafitización similar al encontrado en partículas de Ni, salvo que éste ocurre a temperaturas mayores de 1000°C en atmósfera de H₂. Cuando sometieron las nanopartículas de Pt a 500°C, únicamente observaron en su patrón de difracción electrónica, anillos correspondientes a Pt metálico. En su investigación, encontraron al igual que otros estudios [7] evidencia de la fuerte interacción que hay entre el carbón amorfo y el Pt. Reportan además que a temperaturas en el intervalo 800-900°C, los átomos de carbón migran hacia la red cristalina del Pt y ocupan los sitios de éste, después de ser enfriadas a temperatura ambiente. Como resultado de este fenómeno substitucional, se forman carburos Pt-C de composición Pt_{3+x}C_{1-x}. Estas fases son metaestables y se descomponen en atmósfera de H₂ a 500°C, o en vacío a 1000°C. Sugieren que las fases Pt-C son las que proporcionan un camino energéticamente favorable para la grafitización del carbón.

Baker et al [8] utilizando atmósfera controlada en el microscopio electrónico, mostraron que cristalitas de Pt soportados sobre grafito, cambian su morfología de una semiesfera a un disco durante su calentamiento en presencia de H₂ a 650°C. Cuando la temperatura fue elevada a 850°C, la interacción del Pt con el grafito fue débil y las partículas recobraron su morfología original. Esta transición de "mojado" a "no mojado" puede ser explicada por el incremento en la cantidad de carbón disuelto en el metal de acuerdo al mecanismo propuesto [9].

IV.4 ESTUDIOS DE PARTICULAS PEQUENAS DEL SISTEMA Ni-Pt.

Por lo que respecta a trabajos de catalizadores bimetálicos Ni-Pt, J.M.Domínguez et al.[27] caracterizaron por difracción de rayos X y TEM catalizadores Ni-Pt soportados sobre grafito. Los autores prepararon los catalizadores a diferentes concentraciones atómicas por el método de impregnación. La carga metálica total fue del 5% en peso y la reducción de las muestras se llevo a cabo en atmósfera de H₂ a 850°C. Al caracterizar las partículas crecidas por este método obtuvieron un tamaño promedio de 39.8nm para nanopartículas de Ni, 13.7nm para sus similares de Pt y para un catalizador Ni-Pt con una composición atómica de 37% en Pt un tamaño medio de 2.28nm. La morfología de las partículas, reportada por los autores, para concentraciones atómicas mayores al 75% en Pt, fue en su gran mayoría de perfil hexagonal. La dimensión de las partículas se situó en el intervalo 20-250Å y su orientación fue principalmente en las direcciones [111] y [110] y en menor proporción en la dirección [100]. Estas partículas analizadas por la técnica de campo oscuro de haz débil tienen forma de cubo-octaedros. Esta forma regular de las partículas cambia cuando la concentración en porcentaje atómico de Pt es menor al 75% y hasta llegar a Ni monometálico, donde las partículas tienen casi en su totalidad forma irregular. El número de gemelados simples y múltiples, también aumenta, es decir, la presencia de Pt parece inhibir la sinterización entre las nanopartículas bimetálicas.

En un estudio de caracterización de catalizadores Pt-Ni por quimisorción hidrógeno-oxígeno, L. Guerrero et al [16], reportaron que la formación de capas óxidos de níquel cambió con el contenido en Pt. Para concentraciones en Pt del 75%, la cantidad de óxido se aproximó a cero (0.2), en tanto que a concentraciones bajas en Pt, la proporción aumentó a 9.0. Este comportamiento indica la participación de los átomos de Pt en los procesos oxidación-reducción de muestras bimetálicas.

S.G. Oh y colaboradores [11], utilizaron varias técnicas, incluyendo experimentos en el microscopio electrónico "in-situ",

para examinar la influencia en la actividad catalítica de Pt/grafito al adicionar cobalto, hierro o níquel al catalizador. Mediciones "in-situ" de difracción electrónica, mostraron que en todos los casos se formaron aleaciones cuando los sistemas mixtos fueron tratados en H_2 . La composición y estado químico de las partículas cambiaron significativamente cuando éstas fueron gradualmente calentadas en oxígeno. Tres fases diferentes se observaron: el metal ferromagnético en forma de óxido en la interfase gas-catalizador y encapsulando una capa de aleación residual y, finalmente Pt que no reaccionó, en la interfase con el grafito. En particular para el sistema Ni-Pt, los experimentos de difracción electrónica "in-situ", en el intervalo de temperatura 20 a $900^\circ C$ en presencia de H_2 , mostraron que las distancias interplanares medidas no correspondieron a la fase NiPt ni a las de los monometálicos. Los autores sugirieron que éstas podrían corresponder a la fase Ni_3Pt , la cual se presenta a temperaturas superiores a $450^\circ C$. Respecto a la morfología de las partículas, se observó un estado de "no mojado" del sustrato hasta la temperatura de $940^\circ C$.

Sedlacek et al. [12] reportaron que la superficie de aleaciones Pt-Ni está enriquecida en Pt, sin embargo, el fenómeno inverso se observa cuando el sistema es tratado en oxígeno. El enriquecimiento en Ni es seguido por la oxidación de éste, lo cual también fue reportado por Wielers [13] en sus investigaciones de catalizadores Ni-Pt soportados sobre SiO_2 .

Los estudios de crecimiento de películas de Ni sobre superficies de Pt (ó viceversa) y tratamientos térmicos posteriores, son importantes en el conocimiento de formación de fases del sistema Ni-Pt. Uno de ellos es el reportado por T.I. Fu y colaboradores [14], quienes estudiaron la formación de películas de Ni sobre superficies de Pt orientadas en la dirección [110] a temperatura ambiente. El análisis por LEED y AES mostró que el proceso de crecimiento del Ni sobre la superficie de Pt(110) comenzó con el crecimiento de una ó pocas monocapas de Ni. Después de la formación de éstas, el proceso de crecimiento cambió a la de

formación de islas. La explicación a este fenómeno se basó en el hecho de que el coeficiente de adherencia de Ni sobre superficies del mismo Ni es mayor que la del Ni sobre superficies de Pt. Al someter estas películas sobrepuestas a tratamientos térmicos, el Ni comenzó a difundirse en el Pt. Los resultados obtenidos por AES, sugieren que a la temperatura de 350°C se formó la aleación $Ni_{0.5}Pt_{0.5}$. Un resultado similar fue observado para Pt/Ni(111) por S. Deckers et al [15].

Estudios de oxidación y segregación en superficies $Pt_{0.5}Ni_{0.5}(111)$ fueron reportados por S. Deckers y colaboradores [16]. Antes de llevar a cabo el proceso de oxidación, la superficie del sistema contenía principalmente átomos de Pt, después de la exposición de la superficie en atmósfera de O_2 , los resultados obtenidos por dispersión iónica de mediana energía revelaron que a una temperatura de 400°C, la capa superior se desordenó y únicamente fueron observados átomos de Ni y O, formando NiO. En la parte inferior a esta capa de óxido, una capa cristalina de átomos metálicos con 65% en Pt fue detectada. La tercera capa, también fue cristalina, con átomos de Pt constituyendo el 63%.

De los resultados de los trabajos analizados en este capítulo, se puede decir que el comportamiento del sistema bimetalico Ni-Pt, por presentar fases metaestables (NiPt, Ni₃Pt) es muy sensible a las condiciones de temperatura, concentración de cada uno de los elementos y a la atmósfera química a la que sea sometido. Por lo anterior, su caracterización es una tarea laboriosa e imprescindible para cada una de las condiciones de trabajo, sin embargo, los resultados generados permitirán una mayor comprensión del comportamiento de este sistema, en particular en lo concerniente a sus propiedades catalíticas.

En lo que respecta al estudio de nanopartículas monometálicas, con los trabajos aquí discutidos para el caso de Pt y Ni, queda claro que las puertas están abiertas para la investigación de estos caprichosos microsistemas.

REFERENCIAS.

- [1] T. A. Doling and R. L. Moss, *J. Catalysis* 5(1966)111
- [2] W. D. Wang, N. J. Wu and P. A. Thiel, *J. Chem Phys* 92(1990)2025.
- [3] K. S. Kim and Nicholas Winograd, *Surface Science* 43(1974)625.
- [4] K. S. Kim and R. E. Davis, *J. Electron Spectroscopy* 1(1972/73)251
- [5] F. Labohm, O. L. J. Gijzeman and J. W. Geus, *Surface Science* 135(1983)409.
- [6] R. Lamber and N. I. Jaeger, *Surface Science* 289(1993)247.
- [7] A. D. Akhsakhalyan, A. A. Fraerman, Yu. Ya. Platonov, N. I. Polushkin and N. N. Salaschenko, *Thin Solid Films* 207(1992)19.
- [8] R. T. K. Baker, R. D. Sherwood and J. A. Dumesic, *J. Catalysis* 66(1980)56.
- [9] W. T. Owens, N. M. Rodriguez and R. T. K. Baker, *J. Physics Chemistry* 96(1992)5048.
- [10] M. J. Yacamán and J. M. Dominguez E. *J. of Catalysis* 64(1980)213.
- [11] S. G. Oh, N. M. Rodríguez and R. T. K. Baker, *J. of Catalysis* 136(1992)584.
- [12] J. Sedláček, L. Hilaire, P. Legare and G. Maire, *Surface Science* 115(1982)541.
- [13] A. Wielers, G. Zwolsman, G. Van der Grift and J. W. Geus, *Appl. Catal.* 19(1985)187.
- [14] T. I. Fu, C. Liao and C. S. Shern, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 11(5)(1993)2407.
- [15] S. Deckers, S. Offerhaus, F. H. Habraken and W. F. Vander Weg., *Surface Science* 237(1990)203.
- [16] L. Guerrero, G. Díaz and S. Fuentes, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 36(1988)217.
- [17] M. Arai, T. Nakayama and Y. Nishiyama, *J. of Catalysis*, 111(1988)440.
- [18] D. Mustard and C. Bartholomew, *J. Catalysis*, 67(1981)186.
- [19] M. Gillet, *Surface Science* 67(1977)139.
- [20] J. Flores and M. José-Yacamán, *Ciencia* 31(1980)165.

- [21] R. Lamber, N. Jaeger and G. Schulz-Ekloff, *Surface Science*, 197(1988)402.
- [22] J. Scholten, A. Pijpers and A. Hustings, *Catal. Rev.* 27(1985)151.
- [23] T. Hahn and H.G. Lintz, *Surface Science* 212(1989)1030.
- [24] N.J. Long, R.F. Marzke, M. McKelvy and W.S. Glaunsinger, *Ultramicroscopy* 20(1986)15.
- [25] M.L. Sattler and P.N. Ross, *Ultramicroscopy* 20(1986)21
- [26] C. Solliard, *Surface Science* 106(1981)58.
- [27] J.M. Dominguez, A. Vazquez, A.J. Renouprez and M.J. Yacamán, *Journal of Catalysis* 75(1982)101.
- [28] R. van Hardeveld and F. Hartog, *Advan. Catal.* 22(1972)75.

C A P I T U L O V

D E S A R R O L L O E X P E R I M E N T A L

V.1 INTRODUCCION.

En este capítulo se describe el procedimiento experimental que se siguió en la preparación de las muestras que fueron finalmente observadas en los microscopios JEOL-100CX y JEOL-4000EX. El capítulo está dividido en tres secciones, en la primera de ellas se hace una descripción del proceso que se siguió en el crecimiento de las nanopartículas Ni-Pt. En la segunda sección se señalan las técnicas de TEM utilizadas en la observación de las muestras y, se mencionan las técnicas computacionales empleadas en la simulación y digitalización de imágenes. Por último, en la tercera sección se dan las principales características de los equipos utilizados.

V.2 PREPARACION DE MUESTRAS.

Los sustratos cristalinos utilizados NaCl y KCl, fueron crecidos en el laboratorio de crecimiento de cristales del IFUNAM. Su pureza es estimada en 99.5% en las sales utilizadas. Respecto al sustrato de carbón amorfo, fue obtenido mediante la evaporación de hilos de seda cubiertos con carbón, sobre alguno de los cristales señalados (las características de la evaporadora de carbón serán dadas en la sección V.4).

Los cristales fueron clivados a lo largo de planos (100) en aire, e inmediatamente introducidos al sistema de pulverización. Las superficies en menor contacto con el medio ambiente fueron sobre las que se depositaron por pulverización las películas delgadas metálicas. En cuanto al sustrato de carbón amorfo, una vez evaporado el carbón, inmediatamente sobre éste se realizaba el proceso de pulverización del Ni y/ó Pt.

Las películas delgadas de Ni, Pt y Ni/Pt fueron crecidas sobre las tres superficies mencionados con un equipo de pulverización Fullam, modelo 12510. Previo a la pulverización se colocó dentro de la cámara del equipo, el blanco metálico (Ni ó Pt) y el(los) sustrato(s). Se efectuó en la cámara del equipo un vacío previo de 5×10^{-3} Torr con una bomba mecánica, el cual posteriormente se mejoró a 10^{-6} Torr con la bomba de difusión con que cuenta el equipo. Una vez logradas las condiciones de limpieza dentro de la cámara, se introdujo Ar con pureza del 99.9% a presión atmosférica y nuevamente con la bomba mecánica y valvula de entrada de gas inerte (Ar) se estabilizó la presión de Ar en 150×10^{-3} Torr. A esta presión se dejó que "purgara" el sistema durante aproximadamente 15 min. Finalmente se aplicó una diferencia de potencial de 120 V, entre ánodo (sustrato) y cátodo (blanco metálico) y se hizo pasar una corriente del orden de miliamperes en el intervalo de tiempo 30seg-14min. Esto provocó que el Ar se ionizara y que el proceso de pulverización se llevara a cabo.

Debido a que la eficiencia en pulverizado es diferente para cada metal (véase sección II.2), las condiciones de corriente y tiempo de depósito empleadas fueron diferentes al pulverizar al Ni y Pt. Después de una serie de pruebas, se encontró que las condiciones óptimas de estas dos variables, para obtener el espesor adecuado fueron:

Películas Ni: Corriente de 23mA, tiempo de depósito 14 minutos, espesor de la película 200 Å, razón de depósito 14.28Å/min..

Películas Pt: Corriente de 6mA, tiempo de depósito 1 minuto espesor de la película 220 Å, razón de depósito 220Å/min.

Películas sobrepuestas Ni/Pt: Pt, 20seg de depósito y corriente de 6mA, espesor 75Å; Ni, 6 minutos de depósito y 23mA de corriente, 85 Å de espesor..

Los depósitos se realizarón a temperatura ambiente, es decir, los sustratos no fueron sometidos a tratamientos térmicos. Los

blancos de Pt y Ni, con 99.9% de pureza, fueron adquiridos en la misma compañía fabricante del equipo de pulverización.

Una vez obtenidas, las películas fueron cubiertas con carbón (Evaporadora de carbón, Fullam) para soportar las películas. Después se cortaron trozos rectangulares sustrato-película de aproximadamente el tamaño de las rejillas del microscopio electrónico (3mm de diámetro) y, mediante la disolución del NaCl o KCl en agua destilada se desprendieron las películas. Sobre la superficie del agua destilada quedarón suspendidas las películas que fueron luego depositadas en rejillas de Au para microscopio electrónico (200 líneas por pulgada (mesh)).

Finalmente las películas metálicas soportadas en las rejillas de Au fueron tratadas durante dos horas en un flujo de H₂ de 1ml/seg a 500°C, dentro de un tubo de cuarzo colocado en un horno eléctrico (marca Lindberg) con la idea de reducir el metal y deshacerse de impurezas. La temperatura se midió con un termopar acoplado al horno, con incertidumbre de $\pm 1^\circ\text{C}$. Después de las dos horas de reducción se esperó a que las muestras alcanzaran la temperatura ambiente, en flujo de H₂. Tratamientos térmicos similares al descrito, son hechos comunmente en catalizadores reales de los metales estudiados.

Cabe mencionar, que lo ideal hubiera sido preparar las muestras a presión controlada para evitar el contacto del aire con ellas. No obstante ello, al introducir los cristales clivados en el sistema de pulverización y someterlos a presión de 10^{-6} torr, redujó las impurezas que se pudieron haber impregnado en las caras de los cristales NaCl y KCl que se utilizaron como sustrato. Esta consideración de reducción de impurezas, quedo manifiesta al observar crecimiento epitaxial en las muestras (véase capítulo VI).

V.3 MICROSCOPIA ELECTRONICA, SIMULACION Y DIGITALIZACION DE IMAGENES.

Las muestras obtenidas mediante el procedimiento descrito, fueron observadas en el microscopio electrónico de transmisión JEOL-100CX, a un voltaje de aceleración de electrones de 100Kv. En el mismo microscopio se obtuvieron los patrones de difracción electrónica de área selecta, que sirvieron para la identificación de algunas de las fases presentes en cada una de las muestras. Previo a la observación de éstas, se tomaba el patrón de difracción de una película de Au con el fin de calibrar la longitud de cámara del microscopio. Para el caso de las partículas bimetalicas, se aprovechó la unidad de microanálisis de rayos-X característicos, EDS (espectrómetro de dispersión de energía), acoplado al microscopio JEOL-100CX, para determinar la concentración atómica de cada uno de los dos elementos y por lo tanto la estequiometría. Este análisis fue el que determinó las condiciones de trabajo durante el pulverizado (dadas en la sección anterior) para obtener en las muestras bimetalicas una concentración atómica en Pt del 40% (máximo 5% de error porcentual).

En particular para las muestras bimetalicas Pt-Ni, se trabajó con una concentración atómica de 40% en Pt debido a que, a esta concentración en el diagrama de fases Ni-Pt (fig. 6.12) se reporta entre 400 y 600°C la presencia de las fases NiPt y/o Ni₃Pt.

Una vez observadas las rejillas en el microscopio electrónico JEOL-100CX utilizando microscopía de campo claro y oscuro, se identificaron las zonas de interés en cada una de las muestras. Estas zonas fueron observadas en el microscopio electrónico de ultra alta resolución JEOL-4000EX (con resolución atómica $\leq 1.7\text{\AA}$.) a 400Kv.

Con el fin de realzar el contraste y disminuir el ruido presente en algunas de las imágenes de nanopartículas con

resolución de red ó atómica (obtenidas en el microscopio JEOL4000EX), fueron digitalizadas con una cámara CCD AT200 de alta definición. De éstas, también se obtuvo su espectro de Fourier.

La simulación por computadora de algunas de las partículas de mayor interés, fue hecha con el paquete Mac-Tempas (computadora Mac Intosh, mod 11CX).

V.4 DESCRIPCION DE LOS EQUIPOS UTILIZADOS.

Las principales características de los equipos utilizados, son las siguientes:

MICROSCOPIO ELECTRONICO DE TRANSMISION JEOL-100CX: Voltaje máximo de aceleración de electrones, 100Kv; resolución, 4Å; diámetro del haz de electrones 10 μm .; número máximo de aumentos 250×10^3 . Este microscopio está equipado con un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X, KEVEX (modelo 7000); una unidad de barrido EM-ASIDAD y; un goniometro EM-SEG de entrada lateral que permite inclinar la muestra $\pm 60^\circ$ sobre un eje que se encuentra en el plano de muestra. En el modo de transmisión, el microscopio puede ser operado en campo claro, campo oscuro ó en difracción electrónica.

MICROSCOPIO DE ULTRA ALTA RESOLUCION JEOL-4000EX: Voltaje máximo de aceleración de electrones 400Kv; resolución $\pm 1.7\text{Å}$; diámetro mínimo del haz electrónico 500Å; amplificación máxima 2×10^6 (La cámara de televisión acoplada al equipo, permite además multiplicar por un factor de 15 la amplificación). En cuanto a aditamentos, este microscopio cuenta un detector para espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS).

EQUIPO DE PULVERIZACION FULLAN (Modelo 12510): Diámetro de los blancos metálicos 5.0 cm; distancia ánodo-catodo $\sim 2-3$ cm; voltaje de operación 120 V; cuenta con un reloj de funcionamiento automático con sensibilidad de 2 seg.; bomba mecánica de vacío que alcanza hasta 10^{-3} Torr y acoplada a ésta se encuentra una bomba de

difusión que alcanza hasta 10^{-6} Torr. Intervalo de corriente de funcionamiento 0-100 mA.

EVAPORADORA DE CARBON FULLAM (Modelo 12560): Cuenta con una pequeña cámara de vacío que se somete a una presión de $\sim 10^{-3}$ Torr durante la evaporación de hilos de seda cubiertos con carbón. La evaporación se lleva a cabo, cuando por el hilo se hace pasar una corriente de 0-100 mA. La distancia máxima entre la fuente de carbón (hilo)-sustrato, es de ~ 4.0 cm.

HORNO LINDBERG: Intervalo de temperatura de operación 100-1100°C. A este equipo se acopla un termopar, que permite una mayor precisión y exactitud en la medición de la temperatura (incertidumbre termopar $\pm 1^\circ\text{C}$).

CAPITULO VI

RESULTADOS

VI.1 INTRODUCCION.

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos al analizar las imágenes de TEM y HREM de las nanopartículas de Ni, Pt y del sistema Ni-Pt crecidas por pulverización (y su posterior reducción en H₂), sobre los sustratos de NaCl, KCl y carbón amorfo. De las imágenes se hace un análisis de sus morfologías, distribución en tamaño, estructura y fases presentadas. Se muestran los análisis de los patrones de difracción electrónica de las muestras, de los cuales se desprende información muy valiosa respecto a las fases presentadas y la posible ocurrencia de crecimiento epitaxial. Con el propósito de hacer un análisis más preciso de las imágenes de HREM, se hace uso de técnicas de digitalización de imágenes y de simulación de éstas hechas con el paquete Mac-Tempas. La estequiometría se determinó mediante la técnica EDS.

Este capítulo está dividido en tres secciones. En la primera de ellas, se presentan los resultados obtenidos por TEM y HREM de las partículas pequeñas monometálicas de Ni crecidas sobre los diferentes sustratos mencionados. En la segunda y tercera sección se hace lo mismo con las nanopartículas de Pt y del sistema Ni-Pt. Esta última sección resulta de particular interés, debido a que en ella se demuestra que logramos obtener por el método seguido de preparación de muestras, partículas bimetálicas de fases NiPt y Ni₃Pt.

VI.2 NANOPARTICULAS DE Ni.

VI.2.1 .-Microscopía Convencional (TEM).

Las observaciones a través de TEM de campo claro de las partículas de Ni (Fig. 6.1) muestran grandes contrastes en geometría, tamaño y población de partículas al cambiar el sustrato sobre el que se depositó el material.

Las partículas de Ni crecidas sobre KCl (Fig. 6.1(a)) muestran indicios de coalescencia (proceso de formación de contacto físico entre partículas) y sinterizado (proceso de unión de partículas finas para formar partículas de mayor tamaño) casi nulo. Su morfología es muy irregular, tendiendo a ser esféricas en la mayoría de los casos. Aunque en menor proporción, también se observan algunas partículas rectangulares (como la señalada con la flecha), las cuales muy probablemente están creciendo en la dirección [100]. Esto se manifiesta claramente en el patrón de difracción electrónica, donde se observan puntos sobre los anillos que indican orientación preferencial en la dirección señalada. El análisis del patrón de difracción (Tabla VI.1), para este caso, muestra anillos correspondientes al Ni metálico y algunos de poca intensidad que parecen corresponder al grafito. Alrededor de las partículas se aprecia la formación de una especie de cubierta, la cual esta asociada a la posible presencia del grafito.

Por lo que respecta a las partículas de Ni crecidas sobre NaCl (Fig. 6.1(b)) se observa mayor coalescencia y sinterizado que para el caso anteriormente descrito. La forma que presentan estas partículas es en la mayoría de ellas, irregular, tendiendo a adquirir perfiles circulares. Algunas de ellas muestran perfiles hexagonales (señaladas con la flecha), que nos hace suponer que crecieron en la dirección [111] ó [110]. También se observa la formación de partículas múltiplemente gemeladas (MTP) como las indicadas con "M" en la figura 6.1(b). Al igual que para los sustratos de KCl y carbón amorfo, se aprecia la formación de una especie de cubierta, que puede ser debida al motivo anteriormente descrito.

El análisis del patrón de difracción correspondiente a nanopartículas de Ni/NaCl (Tabla VI.1), indica anillos correspondientes al Ni metálico y algunos débiles que parecen corresponder al grafito.

En el sustrato de carbón amorfo se observan características muy diferentes en la geometría de las partículas con respecto a las crecidas sobre los sustratos cristalinos (NaCl y KCl). Aunque en los tres casos la morfología es en su mayoría irregular, sobre el carbón amorfo (Fig. 6.1(c)) el "mojado" del sustrato es más evidente (sección I.7). Las partículas de mayor tamaño (9-12 nm) están más próximas unas de otras que para el caso de Ni/KCl. No se observan partículas facetadas. El análisis del patrón de difracción para esta muestra, Tabla VI.1, presenta anillos definidos que corresponden a Ni metálico policristalino y algunos de muy baja intensidad que parecen corresponder a grafito. No se observaron orientaciones preferenciales en este caso.

En la figura 6.2 se muestra la distribución en diámetro de las partículas de Ni crecidas sobre los sustratos señalados. Las nanopartículas de Ni crecidas sobre KCl presentan tamaños que van de 2 a 33nm siendo, aproximadamente 37% de ellas de diámetro 13-16nm y 25% en el intervalo 9-12nm. Por lo que respecta a las partículas de Ni crecidas sobre NaCl, aproximadamente 30% de ellas tienen diámetro en el intervalo 25-28nm y 22% en el intervalo 29-32nm, es decir, en promedio estas partículas tienen el doble de diámetro que las partículas de Ni sobre KCl. Tamaños más uniformes se obtuvieron para el caso de partículas de Ni sobre carbón amorfo, pues más del 74% están en el intervalo 5-12nm. En la Tabla VI.2 se muestran los tamaños medios de las nanopartículas de Ni, Pt y Ni_{0.6}Pt_{0.4} obtenidas sobre cada uno de los sustratos utilizados.

En la tabla VI.3 se muestran los porcentajes de partículas facetadas de Ni, Pt y Ni-Pt, sobre cada uno de los sustratos utilizados. Nótese que las nanopartículas de Pt son las que presentan mayor facetamiento, siendo sobre el NaCl del 55%.

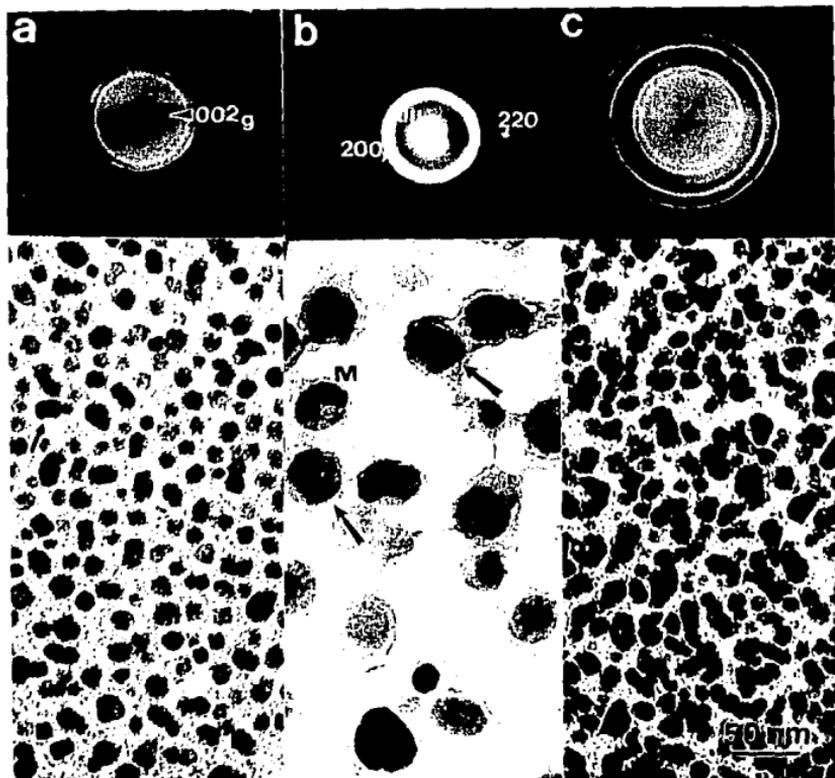


Fig. 6.1 a) Partículas de Ni crecidas sobre KCl (Campo Claro). La flecha señala una partícula con perfil rectangular. b) Partículas de Ni crecidas sobre NaCl (Campo Claro). Las flechas señalan partículas con perfil hexagonal y con "M" se indican MTP. c) Partículas de Ni crecidas sobre carbón amorfo (Campo Claro).

TABLA VI. 1

Medidas de distancias interplanares $d(\text{\AA})$, de los patrones de difracción de las muestras Ni/NaCl, Ni/KCl y Ni/Carb. Amor., comparadas con las $d(\text{\AA})$ reportadas para Ni y grafito.

d medidas para			d reportadas para	
Ni/NaCl	Ni/KCl	Ni/Car. Amor.	Ni $\frac{d}{(hkl)}$	Grafito $\frac{d}{(hkl)}$
3.25 _d	3.33 _d	3.44 _d		3.36 (002) 2.13 (100)
2.03 _{mf}	2.03 _{mf}	2.04 _{mf}	2.03 (111)	2.03 (101) 1.80 (102)
1.74 _r	1.77 _r	1.75 _{mf}	1.76 (200)	1.68 (004) 1.54 (103)
1.25 _r	1.48 _d 1.25 _r	1.51 _d 1.24 _r	1.25 (220)	1.23 (110) 1.05 (201)
1.06 _r	1.06 _r	1.05 _r	1.06 (311)	

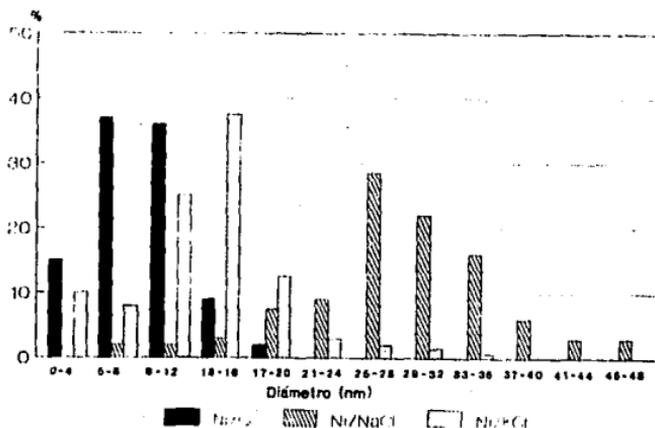
mf: muy fuerte, f: fuerte, m: medio, d: débil.

TABLA VI. 2

Tamaño medio de las nanopartículas de Ni, Pt y Ni_{0.6}Pt_{0.4} sobre los sustratos de NaCl, KCl y carbón amorfo.

Sustrato	TAMAÑO MEDIO (nm)		
	Ni	Pt	Ni _{0.6} Pt _{0.4}
NaCl	27	10	10
KCl	15	13	15
Car. Amor.	8	10	20

PARTICULAS Ni CRECIDAS POR PULVERIZACION



CONDICIONES: T. de polvo: 16 min, flujo: 2 l/min en H_2

Fig. 6.2 Distribución en diámetros de las partículas de Ni crecidas sobre KCl, NaCl y carbón amorfo (Estadística tomada sobre 600 partículas por sustrato).

TABLA VI.3
Porcentaje de partículas facetadas de Ni, Pt y Ni-Pt sobre los tres sustratos utilizados (estadística tomada sobre 600 partículas por sustrato).

Sustrato	PORCENTAJE DE PARTICULAS FACETADAS		
	Ni	Pt	Ni _{0.6} Pt _{0.4}
NaCl	28	45	16
KCl	4	50	13
Car. Amor.	<0.5	<1	<0.5

VI.2 2.- Microscopía de Alta Resolución (HREM).

Resultados muy interesantes se obtuvieron en el estudio de las imágenes obtenidas por HREM de las nanopartículas estudiadas. Estas muestran detalles muy finos de nucleación y crecimiento, tanto para las partículas monometálicas de Pt y Ni, como para las partículas bimetálicas Ni-Pt.

En las imágenes por HREM de las partículas de Ni sobre NaCl se confirma lo observado por microscopía convencional (TEM) en lo que respecta a las morfologías mixtas e indicios de sinterizado. Un gran número de ellas resultan orientadas de tal modo que muestran resolución de red o atómica, como las mostradas en las figuras 6.3 y 6.4. La partícula observada en la figura 6.3(b) presenta contraste de punto blanco, punto negro (atómica) en sus bordes y su análisis muestra que presenta gemelados ("twinings"). Parte de ella "C" esta orientada en la dirección [111] del Ni metálico, con respecto al haz. Otras secciones corresponden a orientaciones [011] (zonas D, E, F). Esta misma partícula muestra en su parte inferior (señalada con la flecha) dos zonas oscuras que las asociamos con fallas de apilamiento. Esta partícula resulta muy interesante en su análisis, ya que además de las observaciones hechas, se aprecia en las zonas marcadas con "G" la posible grafitización del carbón amorfo.

En la figura 6.4 se muestra la imagen procesada digitalmente, de las zonas marcadas con "D" y "E" en la figura 6.3(b), con su respectivo difractograma mostrado en la esquina superior izquierda. En este último se observan claramente las reflexiones en un arreglo [011], e indica, por la intercalación sobre el arreglo hexagonal de puntos, de otras reflexiones semejantes, que la partícula en esta zona está gemelada (con la flecha señalando la frontera del gemelado). En la imagen procesada digitalmente de las zonas "D" y "E" (fig. 6.4(a)) se utilizaron las reflexiones que forman el hexágono, así como los puntos intercalados sobre éste. En la parte inferior izquierda de esta misma figura, se

muestra la simulación de imágenes hecha computacionalmente para una película de Ni orientada en la dirección [011], espesor de 60Å, desenfoco de 200Å y voltaje de aceleración de electrones de 400KeV. Los círculos negros representan las posiciones atómicas de los átomos de Ni.

En la figura 6.5(a) se muestra una región cercana a una ruptura de la película de carbón, en ella, las partículas que están más próximas al borde tienen morfologías que tienden a ser circulares y un gran número de ellas presentan resolución de red y franjas de Moiré que pueden ser debidas a la sobreposición de planos de Ni (200) y grafito (100).

En particular, la nanopartícula de Ni de la figura 6.5(b) presenta un contraste muy interesante pues muestra redes cruzadas con resolución atómica, típicas de una superred. La imagen obtenida difiere del centro de la partícula a lo observado en sus bordes. Alrededor de la partícula se observa la formación de una película cristalina que pudiera ser de grafito. Esto explicaría la asignación de anillos al grafito en los patrones de difracción electrónica.

En las figuras 6.6(a) y 6.6(c), se muestran dos imágenes procesadas digitalmente, correspondientes a la parte central y del extremo inferior derecho de la partícula mostrada en la figura 6.5(b). A cada una de ellas se le obtuvo su difractograma, el cual es mostrado en las figuras 6.6(b) y 6.6(d), respectivamente. La imagen obtenida en 6.6(a) es compatible con un Moiré generado por la superposición de grafito (002) con planos (111) de Ni ($D = 5.8\text{Å}$), con una pequeña rotación de 2° entre los planos (la cual se puede observar en 6.5(b) en el borde superior izquierdo, señalado con un flecha). En 6.6(c) se observan las mismas características en una zona más delgada.

Las líneas observadas en el difractograma 6.6(b) pueden ser debidas a que, perpendicular a ellas y sobre la imagen procesada digitalmente, se observa entre los puntos de mayor intensidad que forman la red, otros puntos de menor intensidad que forman casi una línea continua.

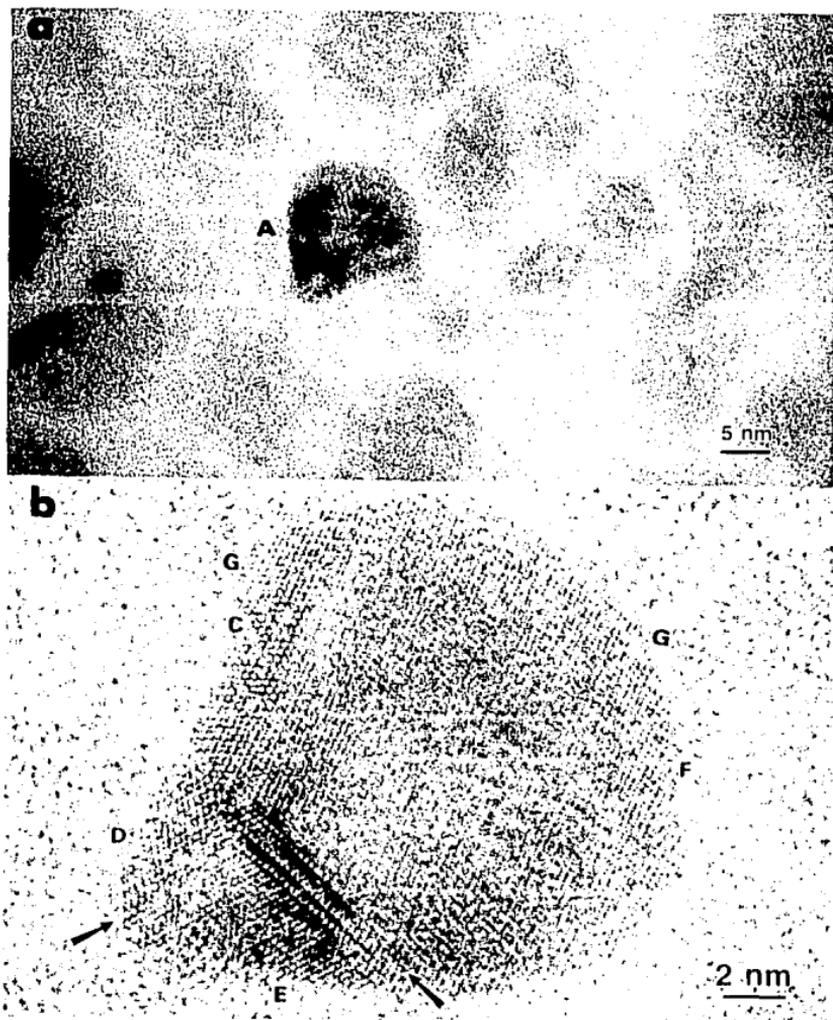


Fig. 6.3.-a) Imagen por HREM de una zona típica de población de partículas de Ni crecidas sobre NaCl.
 b) Amplificación de la partícula señalada con "A" en la fig 6.3(a). La resolución atómica mostrada en sus bordes indica que esta orientada preferencialmente en la dirección [011] del Ni.

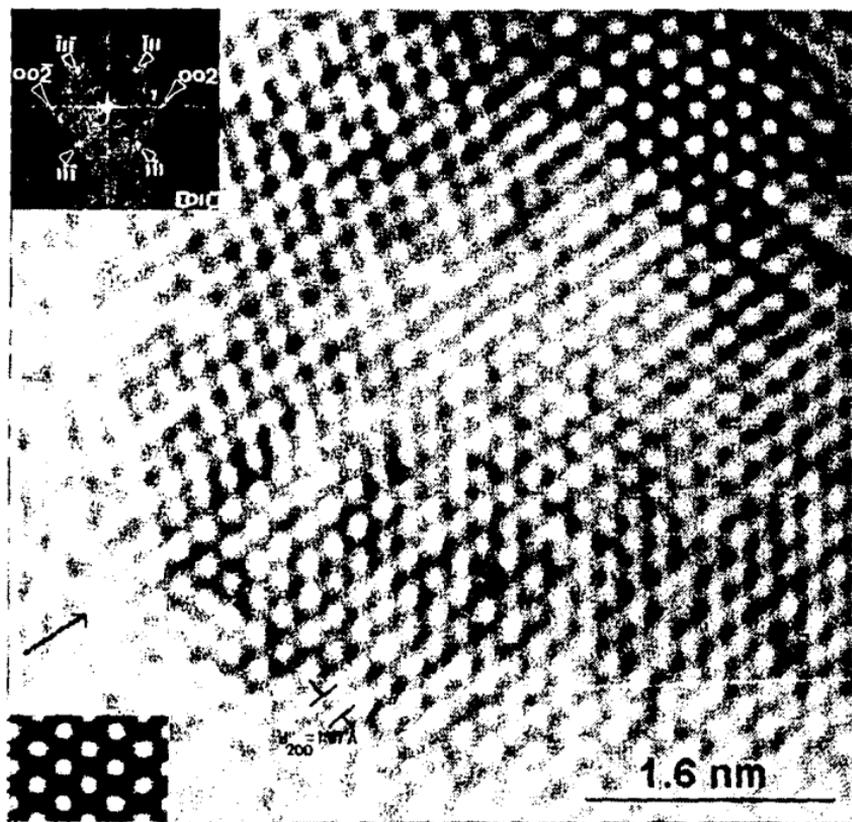


Fig. 6.4.-Imagen procesada digitalmente de la zonas "D" y "E" de la partícula de Ni/NaCl mostrada en la fig. 6.3(b). La flecha indica la frontera del gemelado ("twining") que se manifiesta en el difractograma de esta región, mostrado en la parte superior izquierda (orientado en la dirección (011) del Ni). En la esquina inferior izquierda se muestra la simulación de imágenes de una película de Ni de 60Å de espesor y desenfoque de 200Å que se asemeja a la imagen real.

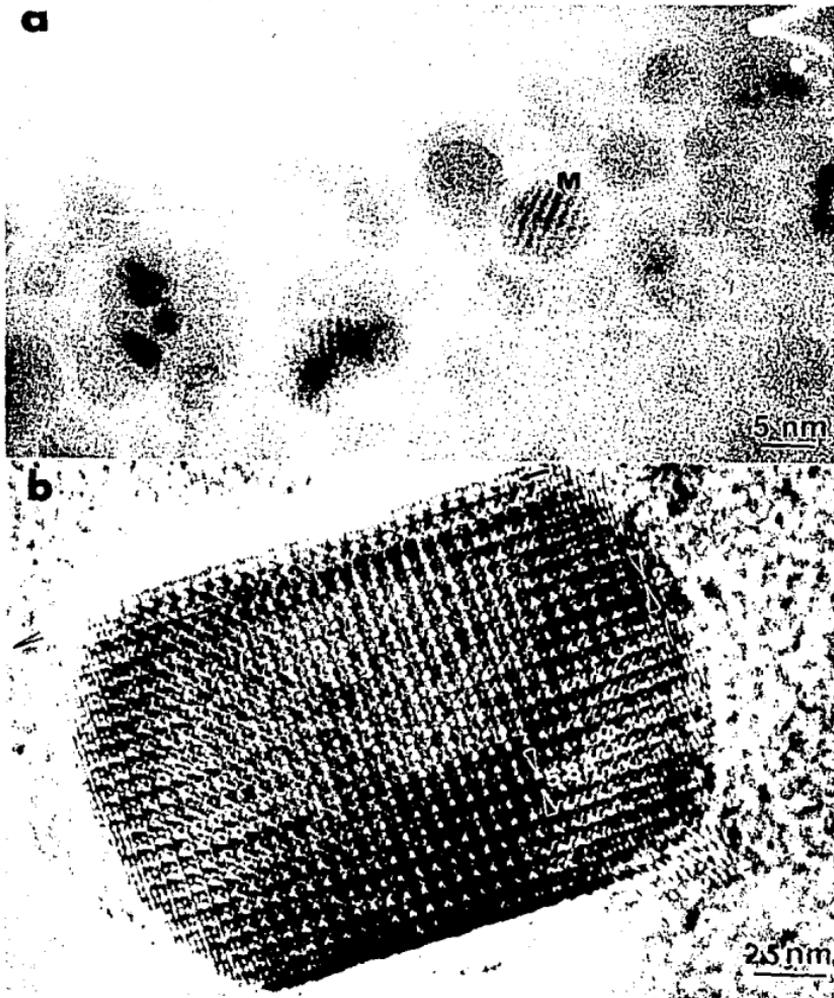


Fig. 6.5.- a) Imagen por HREM de partículas de Ni en una zona cercana a una ruptura de la película de carbón. La partícula señalada con "M" presenta franjas de Moiré que posiblemente correspondan a sobreposición de planos de Ni(200) y grafito (100). b) Nanopartícula de Ni posiblemente grafitizada, con separación entre puntos centrales (5.8Å) que es compatible con Moirés de planos grafito (002), Ni(111) y ángulo entre ellos de 2°. La flecha indica dicho ángulo.

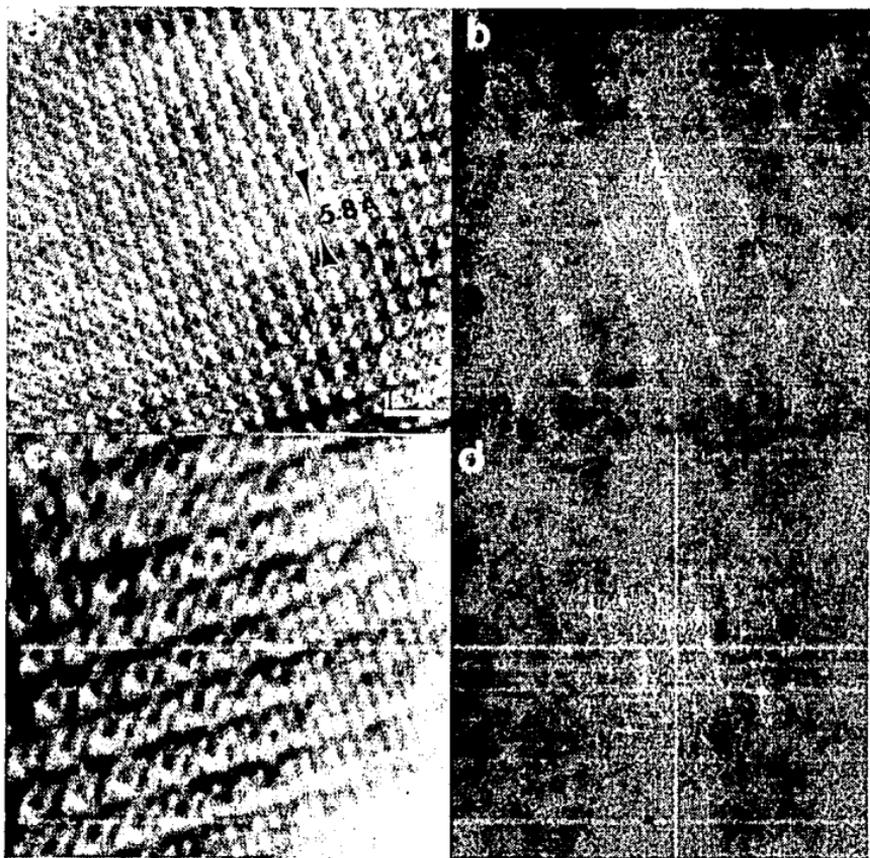


Fig. 6.6. -a) Imagen procesada digitalmente de la parte central de la partícula de Ni/NaCl mostrada en la fig. 6.5(b).
 b) Difractograma de 6.6(a).
 c) Imagen procesada digitalmente de la parte inferior derecha de la partícula de Ni/NaCl mostrada en la fig. 6.5(b).
 d) Difractograma de 6.6(c).

VI.3 NANOPARTICULAS DE Pt

VI.3.1. Microscopía Convencional (TEM).

En la figura 6.7 se muestran las partículas de Pt crecidas sobre sustratos de KCl, NaCl y carbón amorfo respectivamente. Como se observa, pese a que las condiciones de preparación fueron exactamente las mismas (tiempo depósito 60 s; reducción 2h en H_2 a $500^\circ C$; corriente de pulverización 6 mA), sus características en morfología y tamaño difieren significativamente para uno y otro caso.

Las nanopartículas de Pt crecidas sobre los sustratos cristalinos NaCl y KCl muestran una mayor tendencia a adquirir formas geométricas bien definidas (perfiles hexagonales, rectangulares y circulares), no obstante, como puede observarse en la tabla VI.2 y en la distribución de partículas mostrada en la figura 6.8, el tamaño medio de las partículas difiere para uno y otro sustrato. Para las partículas crecidas sobre NaCl (fig. 6.7(b)) se obtuvieron diámetros que van de 2nm hasta 20nm, estando cerca del 50% comprendidas entre 5 y 8nm, además estas partículas muestran sinterizado e indicios de coalescencia. El análisis del patrón de difracción, Tabla VI.4, muestra anillos policristalinos correspondientes exclusivamente al Pt y orientación preferencial en la dirección [100].

Por lo que respecta a las partículas crecidas sobre KCl (fig. 6.7(a)), muestran sinterizado casi nulo y geometrías aún más definidas que para el caso anterior, aproximadamente el 50% de ellas muestran caras facetadas. Sus diámetros están entre 2 y 24 nm, siendo las más frecuentes las de los intervalos 9-12nm (33%) y 13-16nm (25%). El análisis del patrón de difracción para este caso, Tabla VI.4, señala características muy similares al del Pt sobre NaCl, es decir un gran número de partículas tienen orientaciones preferenciales en la dirección [100] del Pt.

Resultados totalmente diferentes a los anteriores son los que

se obtuvieron para las partículas de Pt crecidas sobre carbón amorfo (fig. 6.7(c)). Ellas muestran sinterizado que induce a que la morfología de las nanopartículas sea irregular. La distribución en diámetro mostrada en la figura 6.8, nos indica que no existe un tamaño de partícula que sea tan representativo como para los casos anteriores, sus diámetros promedios van desde 2 hasta 32nm, estando el 29% de ellas comprendidas en el intervalo 0-4nm.

El análisis del patrón de difracción de las nanopartículas de Pt crecidas sobre carbón amorfo, Tabla VI.4, muestra anillos bien definidos que corresponden a Pt metálico, y dos de baja intensidad que no fueron identificados. Como era de esperarse, no se manifiestan orientaciones preferenciales de las partículas para este caso.

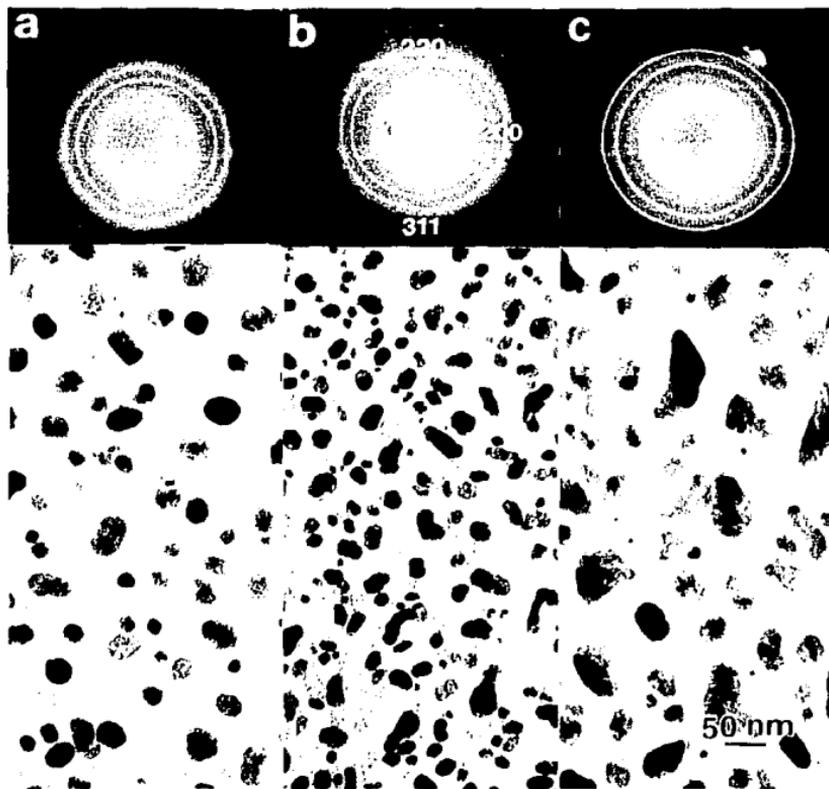


Fig. 6.7 a) Partículas de Pt crecidas sobre KCl (Campo Claro)
b) Partículas de Pt crecidas sobre NaCl (Campo Claro)
c) Partículas de Pt crecidas sobre carbón amorfo (Campo Claro).

PARTICULAS Pt CRECIDAS POR PULVERIZACION

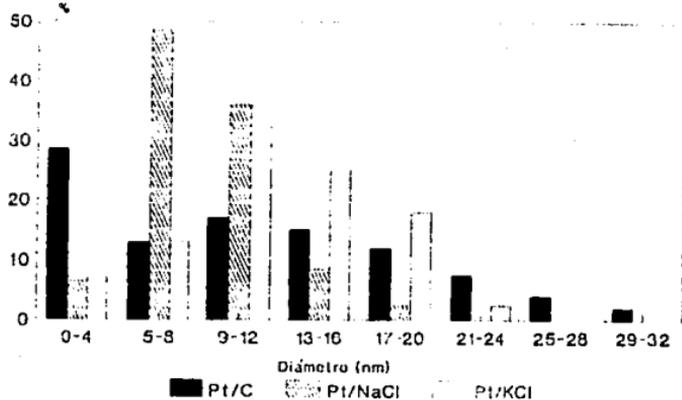


Fig. 6.8 Distribución en diámetro de las partículas de Pt crecidas sobre NaCl, KCl y carbón amorfo (distribución obtenida sobre 600 partículas).

TABLA VI.4

Medidas de distancias interplanares $d(\text{\AA})$, de los patrones de difracción de las muestras Pt/NaCl, Pt/KCl y Pt/Carb. Amor. (reducidas en H_2 a 500°C durante dos horas), comparadas con las $d(\text{\AA})$ reportadas para Pt.

d medidas para			d reportadas para	
Pt/NaCl	Pt/KCl	Pt/Car. Amor.	Pt d	(hkl)
		3.60 _d ?		
2.28 _r	2.25 _m	2.26 _r	2.265	(111)
1.96 _m _r	1.96 _m _r	1.96 _m _r	1.962	(200)
		1.67 _d ?		
1.39 _r	1.40 _r	1.38 _r	1.387	(220)
1.18 _r	1.19 _r	1.17 _m	1.183	(311)
0.98 _d	0.99 _m	0.99 _d	0.981	(400)
0.90 _m	0.91 _m	0.91 _d	0.900	(331)
0.88 _m	0.88 _d	0.87 _d	0.877	(420)
0.75 _m	0.80 _d	0.79 _d	0.801	(422)

m_r: muy fuerte, f: fuerte, m: medio, d: débil.

VI.3.2 Microscopía de Alta Resolución (HREM).

En las figuras 6.9 y 6.11 se muestran las imágenes de HREM de las nanopartículas de Pt crecidas sobre NaCl. Algunos son cristales simples y otros son policristales con gemelado simple o fronteras incoherentes (flechas en fig. 6.9). A diferencia de sus similares de Ni, las partículas de Pt muestran facetamiento con geometrías bien definidas (aproximadamente 45%), la mayoría tendiendo a presentar perfiles rectangulares. Del análisis de red concluimos que tenemos Pt metálico, con distancias d_{hkl} , correspondientes principalmente a planos (111) ($d_{111}=2.26\text{\AA}$) y (100) ($d_{100}=3.92\text{\AA}$).

La frontera incoherente que presenta la partícula de la fig. 6.9(b), separa dos regiones de la partícula con características

muy diferentes; una de ellas esta orientada en la dirección $[100]$, y la otra porción de la partícula no muestra franjas de red, lo cual significa que esta región está muy gruesa ó bien, que está fuera de algún eje de zona. En la figura 6.10(a) se mejoró el contraste de esta frontera mediante su procesamiento digital. En ella, sólo las reflexiones que forman el cuadrado en la transformada de Fourier (orientación $[100]$ del Pt) contribuyeron en la formación de la imagen (fig. 6.10(b)).

En la figura 6.11(a) se muestra otra imagen de HREM de nanopartículas de Pt/NaCl, en ella, salvo la partícula amplificada en la fig. 6.11(b), el resto son facetadas. La partícula mostrada en la figura 6.11(b) presenta resolución atómica y dos maclas señaladas con las flechas. Como se observa la parte central (entre las flechas) presenta resolución atómica, en tanto que sus zonas vecinas muestran resolución de red. Este contraste se asocia al hecho de que estas zonas no están orientadas en la dirección $[111]$ del Pt, que es la orientación de la parte central. En cuanto a las fronteras de las maclas, la red del lado derecho esta alineada con la red de la parte central, en tanto que la zona con resolución de red del lado izquierdo presenta una interfase inconmensurada (las redes atómicas, intermedias una del otra). En los extremos de esta partícula se observan dos zonas que o bien sean amorfas ó estén fuera de eje de zona.

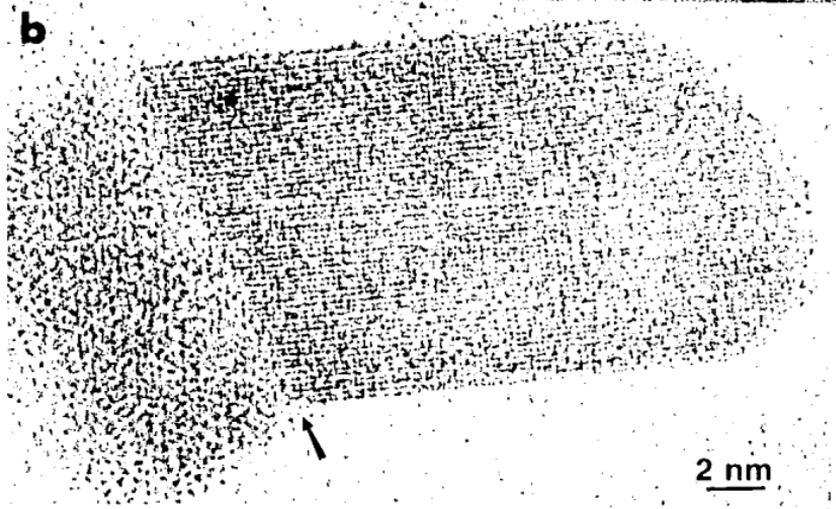
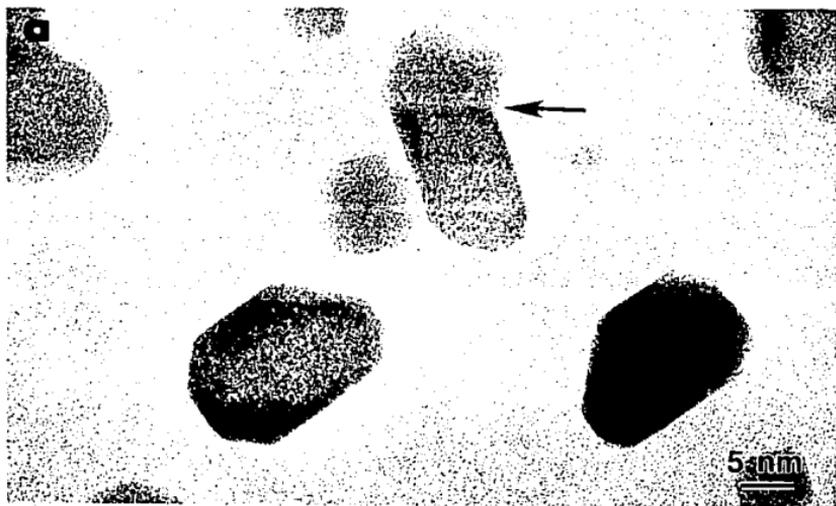


Fig. 6.9 a) Vista global de una imagen típica por HREM de partículas de Pt crecidas sobre NaCl. Todas las morfologías diferentes son apreciadas.
 b) Amplificación de la partícula señalada con la flecha en (a), mostrando una frontera incoherente.

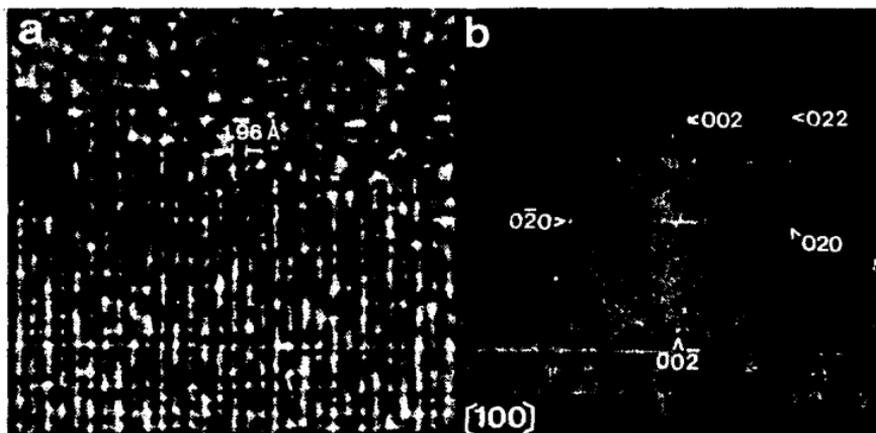


Fig. 6.10 a) Imagen procesada digitalmente de la frontera incoherente mostrada en la figura 6.9(b), en partículas de Pt/NaCl. Nótese como al mejorar considerablemente el contraste, se hace evidente que la orientación de la partícula con resolución de red es la $[100]$ del Pt. b) Difractograma de la frontera señalada en 6.10(a), indicando que la red está orientada en la dirección $[100]$ del Pt.

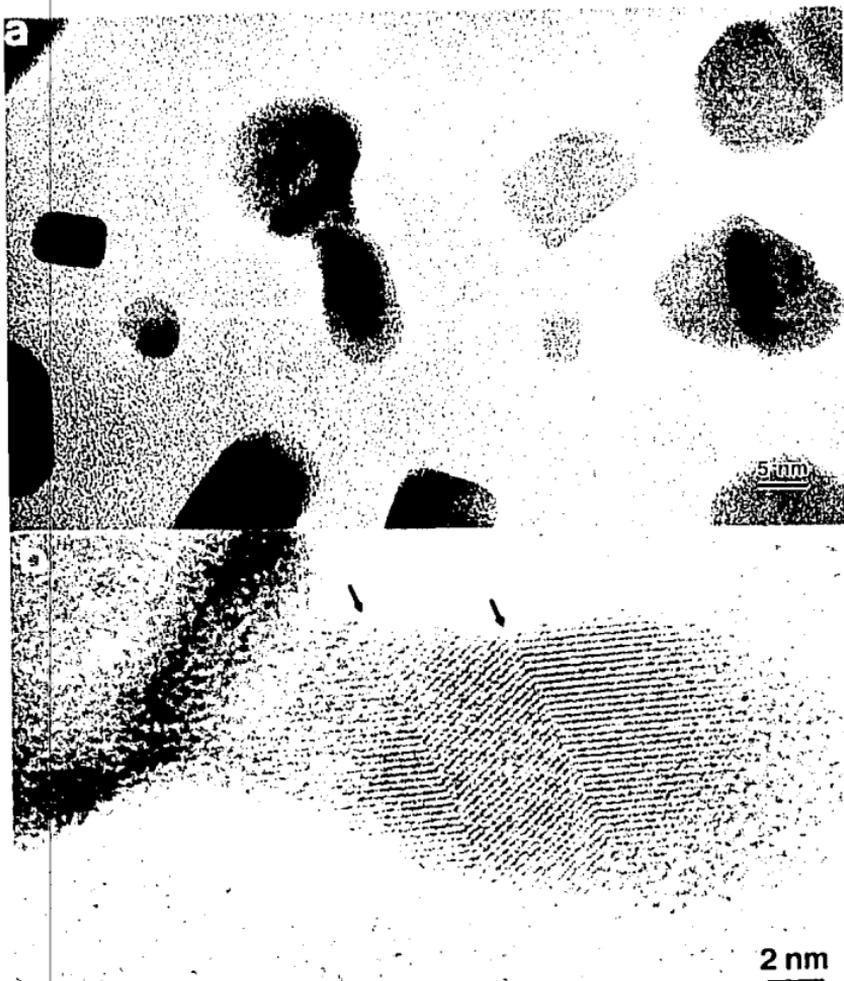


Fig. 6.11 a) Nanopartículas de Pt, mostrando otra zona.
b) Amplificación de la partícula de Pt mostrando dos tipos de interfase y orientaciones diferentes. La parte central tiene orientación [111] del Pt.

VI.4 NANOPARTICULAS DEL SISTEMA Ni-Pt

A continuación se muestran los resultados obtenidos para las muestras $Pt_{0.4}Ni_{0.6}$. De ellas se analizan procesos de nucleación y crecimiento y se determina su fase en algunas de las partículas que presentan resolución atómica. Como se observa del diagrama de fases Ni-Pt, mostrado en la figura 6.12, las fases reportadas NiPt y Ni_3Pt se presentan por arriba de $400^{\circ}C$ y son metaestables en estado másico. Además, su estructura es de superred como se muestra en sus celdas unitarias representadas en la figura 6.13. Lo interesante al analizar las muestras con concentración atómica global en Pt del 40% y 60% de Ni, bajo las condiciones de preparación utilizadas (véase capítulo V), es determinar si como nanopartículas se presenta alguna de las fases mencionadas.

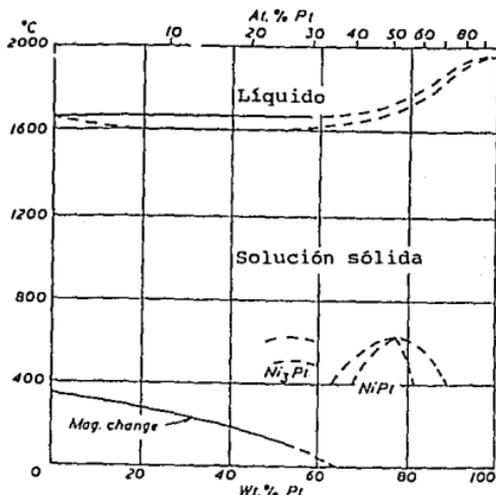
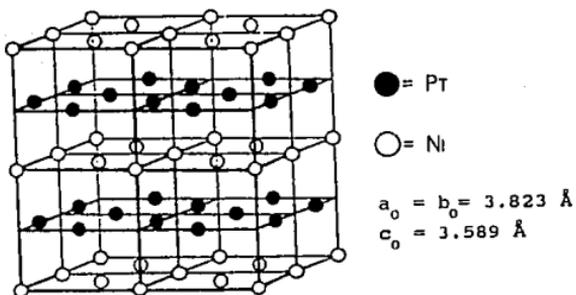
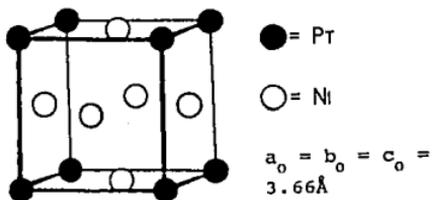


Fig. 6.12 Diagrama de fase del sistema Ni-Pt.



(a)



(b)

Fig. 6.13 a) Celda unitaria de la fase NiPt
b) Celda unitaria de la fase Ni₃Pt.

VI.4.1 Microscopía Convencional (TEM).

En la figura 6.14 se muestran las nanopartículas de Ni-Pt crecidas sobre los sustratos de NaCl, KCl y carbón amorfo. Como se observa, pese a que las condiciones de preparación fueron las mismas (tiempo de depósito, reducción en H₂, presión de pulverizado), sus características en cuanto morfología y tamaño difieren considerablemente para uno y otro caso. El análisis estequiométrico elemental por la técnica EDS (fig. 6.15) indica que el porcentaje atómico total promedio de Pt es del 40% (en todos los casos \pm 5%).

Al igual que las partículas monometálicas de Ni y Pt, las del sistema Ni-Pt, crecidas sobre los sustratos cristalinos de NaCl y KCl muestran una mayor tendencia a adquirir formas geométricas bien definidas (Tabla VI.3), no obstante como puede observarse en la distribución de partículas mostrada en la figura 6.16, el tamaño medio de las partículas difiere significativamente. Para las partículas crecidas sobre el sustrato de NaCl, se obtuvieron diámetros promedio que van de 5nm a 30nm, estando el 65% de ellas comprendidas entre 5 y 10 nm. Es necesario indicar con referencia a la figura 6.14(a), que al medir los diámetros promedio de estas partículas no se tomó en cuenta las regiones en las que se observa claramente "mojado" del sustrato (véase sección I.7). El análisis del patrón de difracción de las partículas para este caso, Tabla VI.5, muestra anillos correspondientes a Ni₂O₃ y NiPt, lo cual indica que la muestra analizada esta poblada principalmente por partículas que presentan estas fases. El resultado del análisis del patrón de difracción, nos hace suponer que el "mojado" del sustrato observado en la fig. 6.14(a) corresponde a Ni₂O₃ y las partículas que están inmersas en estas regiones, correspondan a fases NiPt y en menor proporción a Ni₃Pt (véase sección VI.4.2). Las reflexiones 1.97Å y 1.75Å podrían indicar la presencia de Ni metálico (Tabla VI.1), es decir, no descartamos la posibilidad de que algunas partículas sean de Ni metálico.

Por lo que respecta a las partículas crecidas sobre KCl,

muestran sinterizado y su tamaño es mayor que para el caso de NaCl, esto debido a que para este caso no se observa "mojado" del sustrato. Sus tamaños van de 3 a 40nm, estando el 45% en el intervalo 11-20nm y el 42% de diámetro promedio 3-10nm. El patrón de difracción, al igual que para Ni-Pt/NaCl, presenta anillos correspondientes a las fases Ni₂O₃ y NiPt, Tabla VI.6.

Resultados totalmente diferentes a los dos anteriores son los que se obtuvieron para las partículas de Ni-Pt crecidas sobre carbón amorfo. El "mojado" del sustrato es evidente (sección I.7), ocasionando que la morfología de las nanopartículas sea totalmente aleatoria. Esta observación está en acuerdo con lo observado para Ni y Pt sobre el mismo sustrato. La distribución en diámetros promedios (Fig. 6.16) indica que aproximadamente 50% de ellas están en el intervalo de 5 a 20nm y el 31% en el intervalo 21-30nm.

El análisis del patrón de difracción muestra características muy semejantes a las de Ni-Pt/NaCl y Ni-Pt/KCl, es decir anillos correspondientes a las fases Ni₂O₃ y NiPt (Tabla VI.7).

Es importante indicar que las reflexiones 2.01Å y 1.76Å reportadas en la tabla VI.7, podría implicar, al igual que para el caso Ni-Pt/NaCl, la existencia de Ni metálico.

En la tabla VI.8 se muestra la estadística de las fases observadas en las muestras bimetalicas. En ella se utilizaron imágenes de campo oscuro sobre diferentes anillos del patrón de difracción. Es posible que en el porcentaje de nanopartículas reportado para la fase Ni₂O₃ estén incluidas algunas nanopartículas de Ni metálico.

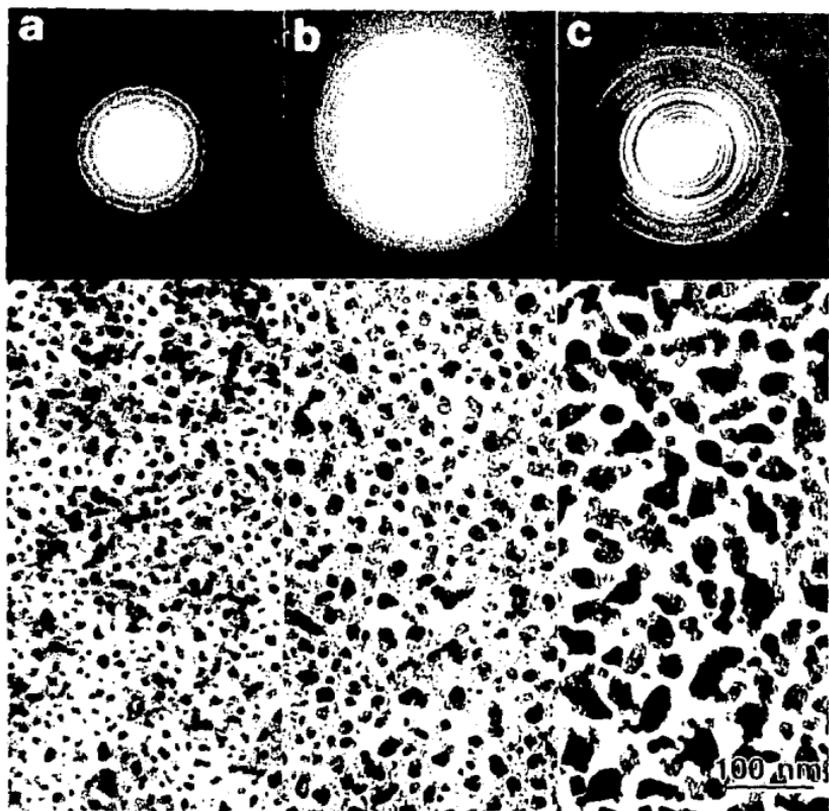


Fig. 6.14 a) Partículas de $\text{Ni}_{0.6}\text{Pt}_{0.4}$ crecidas sobre NaCl (Campo Claro).
 b) Partículas de $\text{Ni}_{0.6}\text{Pt}_{0.4}$ crecidas sobre KCl (Campo Claro).
 c) Partículas de $\text{Ni}_{0.6}\text{Pt}_{0.4}$ crecidas sobre carbón amorfo (Campo Claro).

THIN FILM ANALYSIS
(THEORETICAL K-FACTORS)

Accelerating voltage 100.0 KeV
 Beam - sample incidence angle 45.0 degrees
 Xray emergence angle 90.0 degrees
 Xray - window incidence angle 14.8 degrees

Element & Line	Weight Percent	Atomic Percent	Precision ± 2 Sigma	Intensities
Ni Kα	31.00	59.00	0.00	0.00
Pt Lα	69.00	40.12	0.00	0.00
Total	100.00			

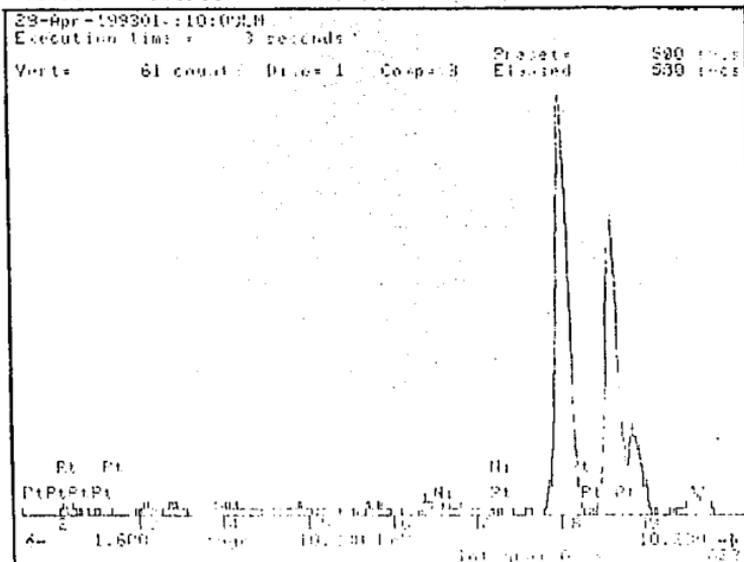
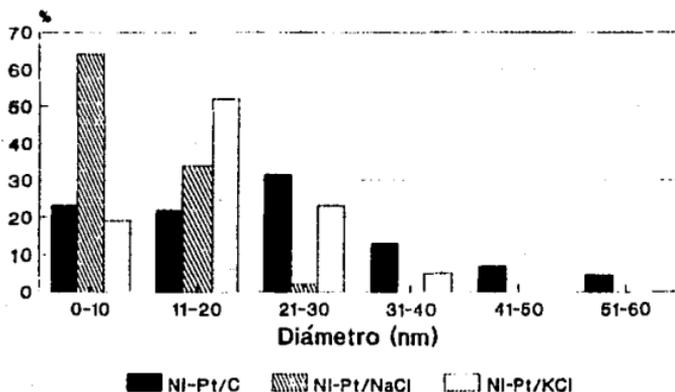


Fig. 6.15 Espectro EDS, indicando el porcentaje de Ni y Pt utilizados en el crecimiento de las partículas del sistema Ni-Pt (40% Pt, 60% Ni).

PARTICULAS Ni-Pt CRECIDAS POR PULVERIZACION



60% Ni, 40% Pt, Reduc 2hr on H₂.

Fig. 6.16 Distribución en diámetro de las partículas del sistema Ni-Pt, crecidas sobre NaCl, KCl y carbón amorfo (estadística obtenida sobre 600 partículas).

TABLA VI. 5

Medidas de distancias interplanares $d(\text{\AA})$, de los patrones de difracción de las muestras Pto. 4NiO.6/NaCl, comparadas con las $d(\text{\AA})$ reportadas para Ni_2O_3 y calculadas para NiPt y Ni_3Pt .

d medidas para Pto. 4NiO.6/NaCl	d reportadas para Ni_2O_3		d calculadas* para			
	$\frac{\text{Ni}_2\text{O}_3}{d}$	(hkl)	$\frac{\text{NiPt}}{d}$	(hkl)	$\frac{\text{Ni}_3\text{Pt}}{d}$	(hkl)
3.22	3.23	(101)				
2.81	2.80	(002)				
2.30	2.30	(110)				
			2.18	(111)	2.11	(111)
	2.02	(200)				
1.97			1.96	(200)	1.83	(200)
1.75	1.77	(112)				
			1.76	(002)		
1.60	1.62	(202)				
1.41	1.40	(004)				
			1.39	(220)	1.10	(311)
	1.11	(311)				
			1.09	(222)		

* Los calculos de las dhkl se hicieron en base a los parametros de red de las fases NiPt y Ni_3Pt , indicados en la figura 6.13. Valores experimentales de las dhkl de las fases señaladas no han sido reportadas (Incluyendo tablas de Joint Comittee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)).

TABLA VI. 6

Medidas de distancias interplanares $d(\text{\AA})$, de los patrones de difracción de las muestras Pto.4NiO.6KCl, comparadas con las $d(\text{\AA})$ reportadas para Ni_2O_3 y calculadas para NiPt y Ni_3Pt .

d medidas para Pto.4NiO.6/KCl	d reportadas para		d calculadas para			
	Ni_2O_3 d	(hkl)	NiPt d	(hkl)	Ni_3Pt d	(hkl)
3.19	3.23	(101)				
2.70	2.80	(002)				
	2.30	(110)				
2.17			2.18	(111)		
	2.02	(200)			2.11	(111)
			1.96	(200)		
1.81	1.77	(112)			1.83	(200)
			1.76	(002)		
1.61	1.62	(202)				
	1.40	(004)				
			1.39	(220)		
1.34			1.31	(022)		
					1.29	(220)
1.20			1.17	(311)		
	1.11	(311)			1.10	(311)
			1.09	(222)		

TABLA VI. 7

Medidas de distancias interplanares $d(\text{Å})$, de los patrones de difracción de las muestras Pto.4Ni_{0.6}/carbón amorfo, comparadas con las $d(\text{Å})$ reportadas para Ni₂O₃ y calculadas para NiPt y Ni₃Pt.

d medidas para	d reportadas para		d calculadas para			
Pto. 4Ni _{0.6} car. amorfo	Ni ₂ O ₃ d	(hkl)	NiPt d	(hkl)	Ni ₃ Pt d	(hkl)
3.22	3.23	(101)				
2.80	2.80	(002)				
2.40	2.30	(110)				
2.16			2.18	(111)		
					2.11	(111)
2.01	2.02	(200)	1.96	(200)		
1.84					1.83	(200)
	1.77	(112)				
1.76			1.76	(002)		
1.63	1.62	(202)				
1.48	1.40	(004)				
			1.39	(220)		
			1.31	(022)		
					1.10	(311)
1.11	1.11	(311)				
			1.09	(222)		

TABLA VI. 8

Estadística de las fases observadas en las muestras con concentración atómica total en Pt del 40% y 60% Ni (porcentajes obtenidos sobre 800 partículas).

Sustrato	FASES (%)		
	Ni ₂ O ₃	NiPt	Ni ₃ Pt
NaCl	14±3	65±3	21±3
KCl	13±3	67±3	20±3
Car. Amor.	14±3	66±3	20±3

VI.4.2 Microscopía de Alta Resolución (HREM).

El análisis de microfotografías obtenidas por HREM de sistemas bimetalicos resulta de mucha utilidad en la identificación de la fase que presenta cada una de las partículas, en particular del sistema Ni-Pt. De esta manera, podemos saber si después del tratamiento térmico de las películas depositadas consecutivamente, hubo aleación o separación de sus componentes a nivel de nanómetros.

En la figura 6.17(a) se muestra una zona típica de nanopartículas $Ni_{0.6}Pt_{0.4}/NaCl$. Algunas de ellas presentan resolución de red, como las indicadas con B y C, con espacio entre líneas de $d_{001} = 5.63\text{\AA}$ de la fase Ni_2O_3 . Otras partículas, como la señalada con A, tiene espacios entre líneas de $d_{001} = 2.62\text{\AA}$ correspondiente a la fase NiPt. Esta misma partícula (fig. 6.17(b)) muestra franjas de Moiré en la parte donde está sobrepuesta con otra partícula cuya fase no fue identificada. El error porcentual en las medidas es del 10% para las medidas más pequeñas.

Del análisis de las partículas que presentan resolución de red o atómica como las mostradas en la figura 6.18, se pudo determinar que generalmente la fase presente, es la aleación NiPt, con espacios interplanares $d_{100} = 3.92\text{\AA}$, $d_{001} = 3.53\text{\AA}$ y $d_{011} = 2.62\text{\AA}$. También se observó en algunos casos la fase Ni_3Pt , como la indicada con "A" (orientada en la dirección $[111]$), la cual esta asociada a una isla de NiPt. La interfase señalada con la flecha, es incoherente.

En la figura 6.19(a) se muestra la imagen simulada computacionalmente, de la partícula Ni_3Pt señalada con "A" en la figura 6.18. Como se observa, el contraste entre la imagen simulada y la obtenida experimentalmente es muy semejante. La primera se obtuvo bajo las siguientes condiciones: orientación $[111]$ de Ni_3Pt , espesor de 75\AA , $C_s=1.0\text{mm}$, desenfoque de -550\AA y voltaje de aceleración de electrones de 400KeV . En la figura

6.19(b) se muestra la misma imagen que en 6.19(a), salvo que en ella se sobreponen las posiciones atómicas de los átomos de Ni y Pt. Es de notarse que los puntos blancos en la figura 6.19(a) corresponden a las posiciones atómicas de los átomos de Pt, alrededor de los cuales están los átomos de Ni. Al hacer las mediciones de la simulación hecha, considerando para ello los átomos de Ni y Pt como esferas sólidas, con $r_{Pt} = 1.372 \text{ \AA}^*$ y $r_{Ni} = 1.246 \text{ \AA}^*$, se calculó que la distancia entre las líneas indicadas en la partícula "A" (fig. 6.18) es de 4.54 \AA , valor que está muy cercano al valor de 4.60 \AA medido experimentalmente (3.5% de error porcentual en esta medición). Esto confirma que la partícula "A" corresponde efectivamente a la fase Ni_3Pt .

En la figura 6.20(a) se muestra el área correspondiente a la figura 6.18, sobre la que se obtuvo el difractograma mostrado en la figura 6.20(b). En éste, los puntos que conforman el hexágono regular, corresponden a reflexiones de la partícula "A" (Ni_3Pt). Esta afirmación se visualiza más fácilmente con ayuda de la figura 6.21, correspondiente a la simulación hecha del patrón de difracción en la dirección $[111]$ del Ni_3Pt . Los otros puntos del difractograma que salen del arreglo mostrado en la fig. 6.21, corresponden a reflexiones de la partícula identificada como de NiPt.

* R. C. Weast, edit., Handbook of Chemistry and Physics, 59th edition, 1979, CRC PRESS.

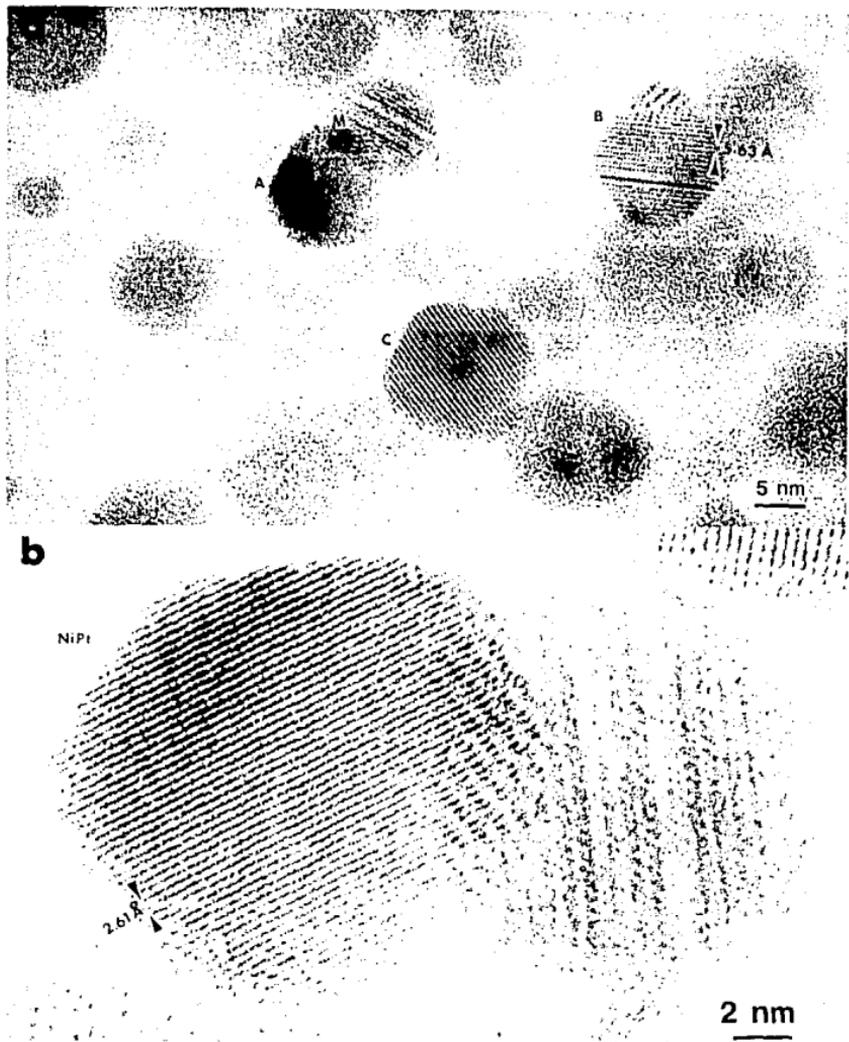


Fig 6.17 a) Imagen típica por HREM de partículas bimetalicas Ni-Pt, crecidas sobre NaCl. Se aprecian franjas de Moiré (M).
 b) Amplificación de la partícula señalada con "A".

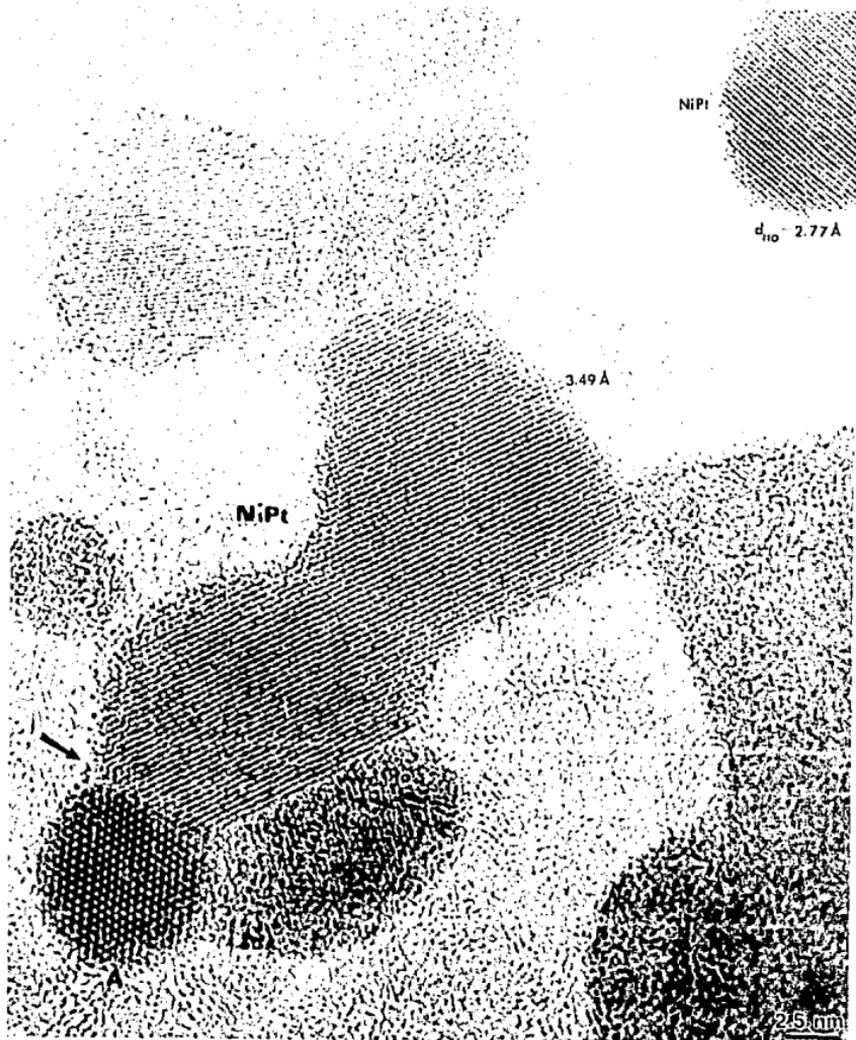


Fig 6.18 a) Imagen que muestra una partícula de fase Ni_3Pt ("A") creciendo sobre una isla de fase NiPt . La flecha indica una interfase incoherente.

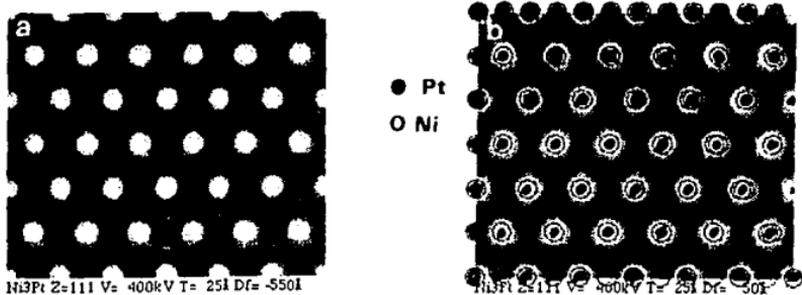


Fig. 6.19 a) Simulación computacional de la partícula señalada con "A" en la fig. 6.18.
 b) La misma imagen, mostrando las posiciones atómicas del Ni y Pt.

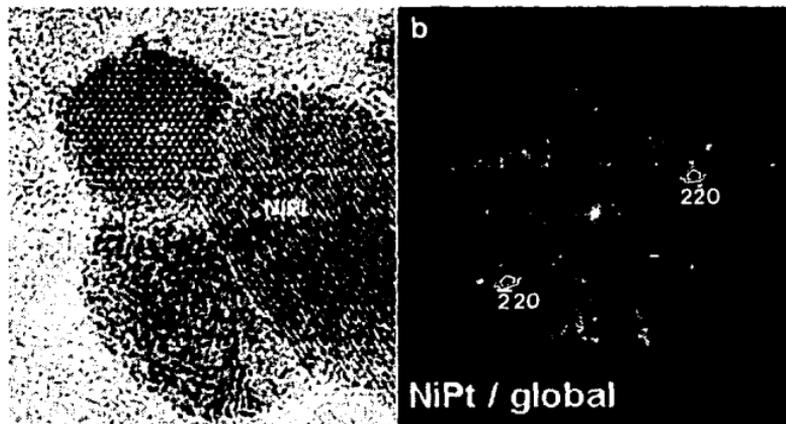


Fig. 6.20 a) Región de la fig. 6.18, en la que se muestran dos partículas de fases diferentes NiPt y Ni_3Pt ("A").
 b) Difractograma de la zona mostrada en 6.20(a). Las reflexiones indicadas corresponden a Ni_3Pt , orientado en la dirección $[111]$.

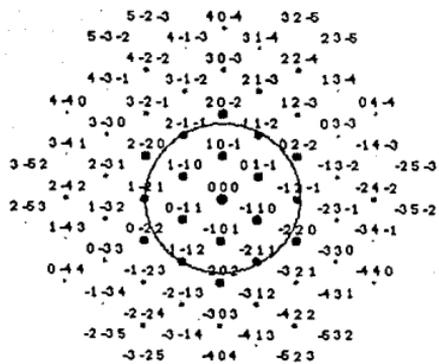


Fig. 6.21 Simulación del patrón de difracción, en la dirección $[111]$ del NiPt.

CAPITULO VII

DISCUSION Y CONCLUSIONES

VII.1 INTRODUCCION.

En el capítulo anterior se presentaron los resultados obtenidos del estudio por microscopía electrónica convencional y de alta resolución de las partículas pequeñas crecidas por pulverización de los tres sistemas estudiados (Ni, Pt y Ni-Pt) sobre sustratos de NaCl, KCl y carbón amorfo. A partir de las microfotografías y patrones de difracción, se hizo su análisis de estructura, fases presentes, de distribución en tamaño y morfologías observadas.

Este estudio por microscopía electrónica de partículas pequeñas producidas por pulverización y su subsecuente reducción en H₂ a 500°C durante dos horas, es el primer trabajo hecho por esta técnica para los tres sistemas señalados. Tratamientos similares de reducción se hacen en catalizadores reales de Ni y Pt en soportes como SiO₂ y grafito, por lo que las partículas analizadas aquí se pueden ver como modelos de catalizadores de estos elementos. En este capítulo, se hará una discusión de la validez de estudiar catalizadores reales de los tres sistemas estudiados mediante modelos de partículas pequeñas, como los efectuados en esta tesis. Para ésto, compararemos nuestros resultados con los reportados en la literatura para catalizadores de Ni, Pt y Ni-Pt soportados.

Los resultados encontrados en este trabajo son de importancia en el campo de catálisis, pero también lo son en el campo de la ciencia de superficies, de nucleación y crecimiento, por lo que es interesante compararlos con estudios similares hechos por microscopía electrónica y técnicas de análisis de superficie (XPS, AES, LEED) de películas delgadas y partículas pequeñas de Ni, Pt y Ni-Pt, preparadas por técnicas diferentes a

la utilizada en esta tesis.

Finalmente de la discusión hecha se obtendrán las conclusiones de este trabajo.

VII.2 NANOPARTICULAS DE NIQUEL.

Debemos tener en cuenta que la idea de hacer un modelo de catalizador es optimizar las condiciones en las cuales se obtiene un cierto tamaño y morfología de las partículas metálicas, con el objeto de poder estudiar efectos de tamaño y forma en reacciones que pudieran ser sensibles a la estructura.

En los experimentos correspondientes al Ni se observó que el cambio de sustrato condujo a cambios en morfología y distribución en tamaño de los agregados metálicos, siendo el carbón amorfo el sustrato sobre el que se obtuvieron las partículas más pequeñas (prom. 5-8nm) y distribución en tamaño más uniforme. Sobre el NaCl se obtuvo la distribución en tamaño más dispersa y partículas de mayor tamaño (25-32nm). La morfología presentada es, en los tres casos en su mayoría irregular, aunque un gran número de partículas tendieron a adquirir simetría circular.

El caso de nanopartículas de Ni sobre NaCl fué un caso que requiere de especial atención, pues aproximadamente el 28% de ellas fueron facetadas (Tabla VI.3), en comparación con las partículas de Ni sobre KCl y carbón amorfo que presentaron porcentajes de facetamiento del 4% y menos del 0.5% respectivamente. La estadística indica, junto con los datos mencionados en el párrafo anterior, la influencia que tienen los potenciales cristalinos de los sustratos, en el crecimiento de las nanopartículas.

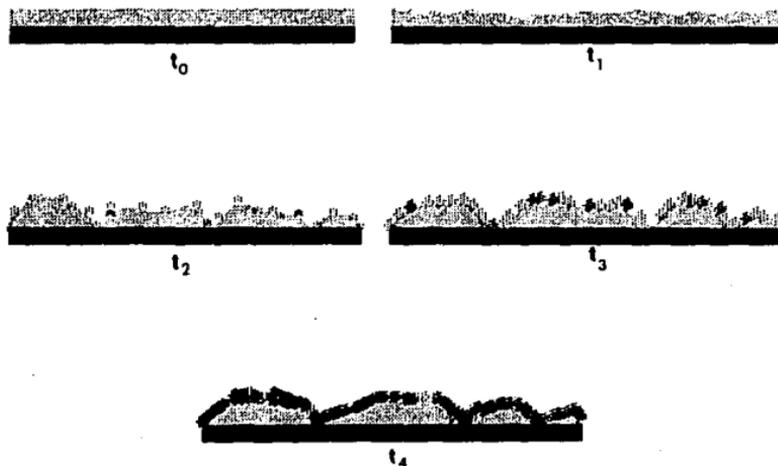
Al analizar los patrones de difracción de electrones de las partículas de Ni sobre los diferentes sustratos, se encontraron anillos correspondientes a la fase metálica del Ni y algunos otros de menor intensidad que podrían ser atribuidos a grafito. Para el

caso del bimetálico Ni-Pt se identificó el óxido Ni_2O_3 en las partículas obtenidas en los tres sustratos. Este hecho tal vez parezca contradictorio, no tanto por haber identificado la fase Ni_2O_3 en el caso Ni-Pt, sino por no observar fases óxido en las muestras monometálicas de Ni, lo cual era de esperarse si tomamos en cuenta que el Ni reacciona fácilmente con el oxígeno (potencial de reducción estándar del Ni, igual a -0.23 ; potencial de reducción estándar del Pt igual a $+1.2$) [6,17]. R. Lamber et al. [7], (véase sección IV.2) identificaron una cubierta de grafito en nanopartículas de Ni soportadas en carbón y reducidas en H_2 , durante 10h a $550^\circ C$. Los autores atribuyeron la no formación de óxidos de níquel y la morfología observada, al "encapsulamiento" de las partículas por el grafito formado como consecuencia de la interacción Ni-carbón amorfo- H_2 . El hecho de haber identificado grafito en este trabajo, podría estar formando una cubierta en la superficie de las nanopartículas de Ni como las observadas por Lamber et al, evitando de esta manera su oxidación. Es decir, las nanopartículas de Ni actúan como catalizador en la conversión de carbón amorfo a grafito. Es importante hacer mención que normalmente la conversión de carbón amorfo a grafito se lleva a cabo a presión atmosférica a temperaturas entre $2000-3200^\circ C$ en ausencia de catalizadores [8].

En las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo ($500^\circ C$ y flujo de H_2 de 1 ml/seg) la cantidad y el grado de orden del grafito obtenido en la superficie de las partículas de Ni no fue muy elevado pues los anillos correspondientes a éste (véase fig 6.1 y tabla VI.1) son muy débiles y difusos, sin embargo, dado que las condiciones son muy semejantes a aquellas de Lamber et al., el efecto que las nanopartículas de Ni, de tamaño 5-40nm, tienen como catalizador en la conversión de carbón amorfo a grafito a temperatura relativamente baja debería presentarse y formar una cubierta en la superficie de las partículas de Ni previniendo su oxidación.

La explicación del proceso de grafitización del carbón amorfo por partículas metálicas se basa en un mecanismo de solución-precipitación. El primer paso es la ruptura de enlaces

carbón-carbón en la interfase entre el carbón amorfo y la partícula metálica seguido por la disolución del carbón en el metal, difusión y precipitación como carbón grafitizado. La difusión es la etapa determinante en el proceso y diferentes explicaciones han sido propuestas para la fuerza motriz que conduce esta etapa [9]. Evidencia de que esto ocurre en nuestras muestras es la imagen de alta resolución, fig. 6.5, en donde se observan Moirés producidos por la red de grafito sobre Ni. A continuación se ilustra el mecanismo de grafitización del carbón amorfo en la superficie de las partículas de Ni, cuando éstas son crecidas en atmósfera de H_2 a temperaturas mayores o igual a $500^\circ C$.



Carbón Amorfo

 Níquel

Al tiempo t_0 se tiene el estado inicial de la muestra; al tiempo t_1 , la película comienza a fragmentarse y por difusión superficial el carbón amorfo comienza a cubrir al Ni; al tiempo t_2 , la película continúa fragmentándose y aumenta la densidad de átomos de carbón sobre la superficie de las partículas; al tiempo t_3 , el

carbón adherido a las partículas de Ni, comienza a grafitizarse; finalmente al tiempo t_4 , se hace evidente el proceso de grafitización del carbón amorfo debido a las nanopartículas de Ni.

Por lo que respecta a las morfologías irregulares observadas (fig. 6.1), éstas pueden deberse a la fuerte interacción química entre las partículas de Ni y el sustrato de carbón, lo cual se manifiesta en "mojado" del sustrato por el metal (sección 1.7). El "mojado" es probablemente acompañado por difusión de carbón hacia el Ni para la formación de una solución sólida o un carburo en la interfase metal-carbón. En este trabajo no se identificaron fases del sistema níquel-carbón, por lo que podemos suponer que probablemente la interacción entre el grafito y el Ni es débil.

En términos de los modelos de nucleación y crecimiento descritos en las secciones I.4 a I.6, podemos afirmar que las nanopartículas de Ni se formaron en un proceso de no equilibrio (temperatura de fusión del Ni es de 1400°C [17]), sin embargo bajo las condiciones de temperatura, atmósfera y tiempo utilizadas (500°C en H_2 durante 2h), se identificaron en imágenes de HREM de las nanopartículas de Ni, orientaciones que corresponden a energías superficiales específicas mínimas en cristales FCC (orientaciones [111], [100] y [110], véase tabla I.1), es decir, el tiempo y la temperatura utilizados en el tratamiento de las muestras, fueron suficientes para que las partículas de Ni mostraran caras cristalinas de mínima energía, las cuales son también las más estables. Sin embargo, las morfologías de mínima energía no se manifestaron en las nanopartículas, debido a la fuerte energía de interacción carbón-Ni (E_s).

Por otra parte el análisis de imágenes por HREM nos permitió caracterizar en su estructura, morfología y fase a las partículas en forma individual. Una de las partículas de Ni sobre NaCl que presentó resolución de red (figura 6.3), mostró, como la mayoría de ellas, forma irregular. Su tamaño es del orden de 18nm y se observa que su superficie presenta rugosidades, siendo el centro de mayor espesor que sus bordes. Presenta dos franjas negras que

indican una frontera entre dos microcristales. Del análisis de red mostrado en sus bordes se determinó que se trata de una partícula de Ni metálico creciendo en la dirección [011], la cual como se mencionó en el capítulo I, es una de las direcciones de mínima energía en cristales FCC. Debido a la presencia de una macla (señalada con una flecha en la fig. 6.4), esta partícula muestra un defecto de curvatura de la red en su extremo más agudo.

VII.3 NANOPARTICULAS DE Pt

Las microfotografías obtenidas de las partículas de Pt, mostraron características totalmente diferentes a las de sus similares de Ni, siendo la única en común que sobre el sustrato de carbón amorfo, es donde se observó mayor sinterizado para ambos metales y como consecuencia de ello las partículas mostraron formas irregulares. Otro resultado interesante encontrado en las partículas de Pt crecidas sobre los sustratos de NaCl y KCl es que aproximadamente el 50% de ellas fueron facetadas (cuadriláteros y hexágonos), es decir estas partículas se formaron en condiciones más cercanas a las de equilibrio (sección I.4). En términos de la energía de interacción (E_a) de los átomos de Pt sobre el sustrato de carbón amorfo, y la energía de enlace entre dos átomos de Pt (E_2) (sección I.6), podemos inferir que $E_2 > E_a$.

Por lo que respecta a los patrones de difracción de electrones de las partículas de Pt, resulta interesante observar que pese a que el depósito por pulverización se hizo a temperatura ambiente, en todas las muestras aparecen principios de epitaxia, salvo en el caso del carbón amorfo. Posteriormente las muestras se redujeron a 500°C sobre carbón como sustrato, pero el estado inicial en cuanto orientaciones preferenciales (epitaxia) siguió siendo manifiesto. La fase determinada del análisis de estos patrones de difracción de electrones fue la de Pt metálico, no encontrándose anillos correspondientes a grafito como en el caso de las muestras de Ni y que para el caso de nanopartículas de Pt también ha sido reportado [10] para temperaturas de recocido mayores a 800°C (véase sección IV.3).

En cuanto a la morfología observada en este trabajo para partículas de Pt crecidas sobre los sustratos cristalinos NaCl y KCl (fig 6.7) y la observada en otros trabajos en el que el sustrato sobre el que se crecen es grafito [5, 11-13], se manifiesta claramente el papel que desempeña el potencial cristalino del sustrato en la morfología que adquieren las nanopartículas de Pt al ir creciendo. Sobre NaCl y principalmente sobre KCl se observan para partículas promedio del orden de 20nm, morfologías en su gran mayoría cuadrilateras y en menor proporción hexagonales, en tanto que para el sustrato de grafito para partículas de Pt del mismo orden en tamaño se han reportado principalmente formas hexagonales [5, 11-13].

Las imágenes de alta resolución de las partículas de Pt, mostraron características muy parecidas a las obtenidas por Long et al. [1] en nanopartículas de Pt crecidas por métodos coloidales, es decir, la gran mayoría de ellas son cristales simples creciendo principalmente en direcciones de índices de Miller bajos [110], [100] y [111], que corresponden a las de mínima energía (secciones I.3-I.4). Las partículas que presentaron sinterizado, fueron policristales con gemelado simple o fronteras incoherentes (fig. 6.9 - 6.11). Las superficies de estas partículas fueron prácticamente lisas, a diferencia de sus similares de Ni en las que rugosidades fueron evidentes.

VII.4 NANOPARTICULAS Ni-Pt.

En lo concerniente al estudio de nanopartículas del sistema Ni-Pt se han reportado varios trabajos, tanto con el objetivo de conocer los procesos de nucleación y crecimiento de las partículas, como de establecer sus propiedades catalíticas. Sin embargo, la gran mayoría de estos trabajos adolece de la falta de determinación de las fases presentes [5], lo cual hace de nuestro estudio por HREM, una importante contribución en su caracterización.

Las fases encontradas en este trabajo al analizar las imágenes obtenidas por HREM de nanopartículas fueron Ni_3Pt y NiPt , para concentración atómica total en Pt del 40% y reducción en H_2 a 500°C . Bajo estas condiciones el diagrama de fases Ni-Pt nos indica que la fase más probable es NiPt , sin embargo en este trabajo se identificó también la fase Ni_3Pt , lo cual da pie a señalar que el comportamiento de partículas pequeñas bimetalicas Ni-Pt es diferente a cuando se trabaja en volumen. Estas fases encontradas, son metaestables en sólidos macroscopicos a temperatura ambiente, pues el Ni tiende a segregarse [14,15].

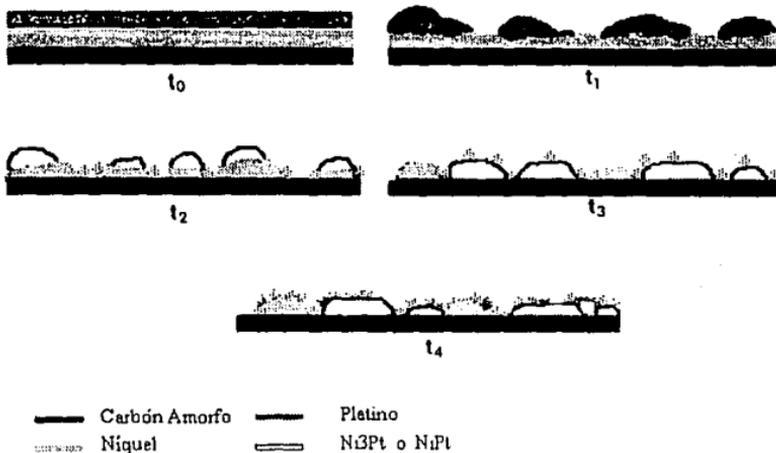
Otro resultado interesante encontrado en este estudio es la formación de un óxido en el sistema Ni-Pt el cual no fue detectado en las partículas monometálicas de Pt o Ni. La formación de este óxido puede explicarse por la interacción con el oxígeno del aire, al trasladar las muestras del horno donde fueron tratadas en H_2 , a los microscopios electrónicos. En particular en nuestro estudio, se determinó la formación del óxido Ni_2O_3 mediante el análisis del patrón de difracción electrónica. Esta observación está en acuerdo con lo reportado por S.G. Oh et al.[4] al estudiar catalizadores bimetalicos Ni-Pt/C en reacciones de oxidación catalítica de grafito. Además según Kim y Winograd [16] este óxido, que a nivel másico es inestable, ocurre a nivel muy superficial como también se observa en este trabajo, dificultándose su identificación física en las microfotografías de alta resolución.

Debido a que las reflexiones d_{111} y d_{200} del Ni, son muy cercanas a las reflexiones d_{200} y d_{112} del Ni_2O_3 (tablas VI.1 y VI.5), no podemos descartar que dentro del porcentaje de partículas reportadas de fase Ni_2O_3 , existan algunas de Ni metálico.

Pero, ¿porqué la formación de Ni_2O_3 en el sistema bimetalico, y no en las muestras monometálicas?. La respuesta a esta pregunta para los tres sistemas monometálicos de Ni fue dada en la sección VII.2. En seguida, propondremos un mecanismo basado en resultados reportados en la literatura, en el que mostramos que las condiciones experimentales afectaron de manera diferente a las

nanopartículas de Ni encontradas en las muestras bimetalicas (antes de exponerlas al aire), que a las de las muestras monometalicas de Ni.

T.I. Fu [18], en un estudio de crecimiento de peliculas de Pt sobre superficies de Ni (y viceversa), encontraron la formacion de islas de Pt (particulas), sobre superficies de Ni. La explicacion a esta observacion se dio en base a que el coeficiente de adherencia del Ni sobre superficies del mismo Ni, es mayor que la del Ni sobre superficies de Pt. Ademas determinaron que al someter las peliculas sobrepuestas a tratamientos termicos, el Ni se difundio en el Pt, formando la aleacion. En otro trabajo sobre catalizadores [15], se reporto que a concentraciones en Pt del 75%, la cantidad de oxido se aproximó a cero (0.2) y a concentraciones bajas aumentó a 9.0 (para mayor detalle de estos trabajos, véase seccion IV.4). Estos reportes, junto con otros similares [19,4], y apoyados en los resultados encontrados por nosotros para los casos monometalicos de Ni y Pt, nos sugieren que el mecanismo de formacion de las fases encontradas en las muestras bimetalicas es el esquematizado a continuacion:



El tiempo t_0 representa el estado inicial de las muestras, (antes de ser tratadas en H_2 a $500^\circ C$, durante 2h); al tiempo t_1 de iniciado el tratamiento térmico, se comienzan a formar islas de Pt acompañadas de difusión del Ni al interior de ellas; al tiempo t_2 , las fases NiPt, Ni₃Pt y Ni comienzan a separarse; al tiempo t_3 , se separan las fases bimetálicas de las partículas de Ni y comienza a difundirse carbón sobre la superficie de éstas últimas, sin llegar a cubrirlas totalmente; finalmente al tiempo t_4 , las muestras alcanzan la temperatura ambiente (aproximadamente 4h), pero el carbón no alcanza a cubrir totalmente las partículas de Ni.

En el modelo propuesto, el carbón que se adhiere a las partículas de Ni es menor en cantidad y tiempo de contacto que para el caso de las muestras monometálicas de Ni, por lo que no alcanza a grafitizarse. Recordemos del capítulo IV, que Lamber et al [7,10], observaron grafitización muy evidente del carbón amorfo sobre partículas de Ni crecidas en atmósfera de H_2 a $500^\circ C$, durante 8h. En Pt observaron el mismo fenómeno a temperatura de $800^\circ C$.

La no formación de grafito ocasionó que al exponer las muestras bimetálicas al oxígeno contenido en el aire, las partículas de Ni contenidas en ellas reaccionaran con el oxígeno, formando el Ni₂O₃.

Por lo que respecta a la distribución en tamaño de nanopartículas de Ni, Pt y bimetálicas Ni-Pt, se puede observar de las figuras 6.2, 6.8 y 6.16, que las partículas de estos tres sistemas crecidas por influencia de cada uno de los sustratos cristalinos utilizados NaCl y KCl guardan una correspondencia en cuanto tamaño y morfología dependiente de la concentración de cada uno de estos dos elementos, lo cual también fue observado por Domínguez y colaboradores [5] en partículas catalíticas de estos tres sistemas sobre soporte de grafito. Es decir, para el Ni se obtuvieron morfologías irregulares, para el Pt la gran mayoría de ellas son facetadas (cuadriláteros y en menor proporción hexágonos) y para Ni_{0.6}Pt_{0.4} su morfología es intermedia entre estos dos casos.

En base a este cambio en morfología dependiente de la concentración de los elementos Ni y Pt, Domínguez y colaboradores asumieron que existió aleación, pero no identificaron las fases presentes en sus partículas del sistema Ni-Pt, así como tampoco reportaron formación de óxidos, lo cual sí fue hecho en esta tesis. Por esta razón podemos decir que este trabajo enriquece la investigación sobre este sistema.

Por lo que respecta a las orientaciones presentadas por las nanopartículas bimetálicas Ni-Pt en sus distintas fases, estas corresponden en su gran mayoría a las direcciones [111] y [110] y en menor proporción a la dirección [100], lo cual está de acuerdo con predicciones teóricas de estados de mínima energía (sección I.3) y muchos otros trabajos reportados en la literatura [2,5,4].

VII. 5 CONCLUSIONES.

Las conclusiones del estudio por microscopía electrónica de transmisión de partículas pequeñas monometálicas (Ni, Pt) y bimetálicas (Ni-Pt) crecidas por pulverización sobre los sustratos NaCl, KCl y carbón amorfo, y su posterior reducción en atmósfera de H₂ a 500°C, son las siguientes:

1.- Independientemente del sustrato utilizado, la morfología de las partículas de Ni, fué irregular ("moja" los sustratos), mostrando evidencia de coalescencia y sinterizado cuando se reducen en H₂ a 500°C.

2.- Un resultado interesante fué la grafitización del carbón amorfo catalizada por el Ni a 500°C. La presencia del carbón grafitizado explicaría la no oxidación de las partículas pequeñas de Ni.

3.- La morfología de las nanopartículas de Pt crecidas a partir de películas delgadas obtenidas por pulverización, mostraron la influencia de los sustratos. Partículas predominantemente facetadas fueron obtenidas sobre sustratos cristalinos (NaCl y KCl) y partículas de morfología irregular sobre el sustrato amorfo (carbón).

4.- En las muestras de Pt sobre los tres sustratos utilizados, no se identificaron indicios de grafitización del carbón amorfo, como sucedió en las muestras de Ni.

5.- En todas las muestras observadas, las orientaciones que presentan las nanopartículas, son las correspondientes a índices de Miller bajos [110], [111] y [100], las cuales corresponden a las de mínima energía en cristales FCC.

6.- En el sistema níquel-platino de composición nominal Pto.4Ni0.6, se identificó la fase NiPt. Bajo las condiciones experimentales de este trabajo se identificó adicionalmente en

algunas nanopartículas, la fase Ni_3Pt . Se identificó sin ambigüedad al Ni_2O_3 . El porcentaje de cada una de estas fases en las diferentes muestras fue prácticamente independiente del sustrato ($NiPt$ aproximadamente 66%; Ni_3Pt aproximadamente 20% y Ni_2O_3 aproximadamente 14%). La presencia de Ni_2O_3 tal vez se deba a que para estos casos no se formó una capa de protección gráfica sobre el Ni.

7.- Algo en común que se encontró sobre los nueve sistemas estudiados, es que las partículas crecidas inicialmente sobre los sustratos cristalinos siguieron conservando la influencia de éstos, después del tratamiento térmico a que fueron sometidos.

8.- Se mostró que la técnica de Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM), apoyada con simulación computacional de imágenes y digitalización de imágenes, constituye una herramienta poderosa en la caracterización individual de nanopartículas metálicas.

VII.6 PERSPECTIVAS.

El preparar modelos de catalizadores (en particular del sistema Ni-Pt) nos puede llevar a optimizar las condiciones en las cuales se obtiene un cierto tamaño y morfología de las nanopartículas metálicas, con el objeto de poder estudiar efectos de tamaño y forma en reacciones que pudieran ser sensibles a la estructura. En trabajos a futuro se planea hacer mediciones de la actividad catalítica de las partículas caracterizadas, lo cual seguramente dará mayor información en ese sentido. El comparar modelos de catalizadores, como los estudiados en este trabajo, con catalizadores reales, seguramente conducirá a optimizar el funcionamiento de éstos últimos.

REFERENCIAS.

- [1] N.J. Long, R.F. Marzke, M. McKelvy and W.S. Glaunsinger, *Ultramicroscopy* 20(1986)15.
- [2] M.L. Sattler and P.N. Ross, *Ultramicroscopy* 20(1986)21
- [3] C. Solliard, *Surface Science* 106(1981)58.
- [4] S.G. Oh, N.M. Rodriguez and R.T. Baker, *Journal of Catalysis* 136(1992)584.
- [5] J.M. Dominguez, A. Yaquez, A.J. Renouprez and M.J. Yacamán, *Journal of Catalysis* 75(1982)101.
- [6] U.R. Evans, 1977, *The Corrosion and Oxidation of Metals*, Edit. Edward Arnold Publishers LTD., p.p. 20-55.
- [7] R. Lamber, N. Jaeger and G. Schulz-Ekloff, *Surface Science* 197(1988)402.
- [8] D.B. Fischbach, en: *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 7, Edit. P.L. Walker, Jr (Dekker, New York, 1971).
- [9] E. Fitzer and B. Kegel, *Carbon* 6(1968)433.
- [10] R. Lamber, N. Jaeger, *Surface Science* 289(1993)247.
- [11] C. Solliard, *Surface Science* 106(1981)58.
- [12] R.T. Baker, R.D. Sherwood and J.A. Dumesic, *J. of Catalysis* 66(1980)56.
- [13] W.T. Owens, N.M. Rodriguez and R.T. Baker, *J. Physics Chemistry* 96(1992)5048.
- [14] J. Sedlacek, L. Filaire, P. Legare and G. Maire, *Surface Science* 115(1982)541.
- [15] L. Guerrero, G. Díaz and S. Fuentes, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 36(1988)217.
- [16] K.S. Kim, and Nicholas Winograd, *Surface Science* 43(1974)625.
- [17] R.C. Weast, edit., *Handbook of Chemistry and Physics*, 59th edition, 1979, CRC PRESS.
- [18] T.I. Fu, C. Liao and C.S. Shern, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 11(5)(1993)2407.
- [19] S. Deckers, S. Offerrhaus, F.H. Habraken and W.F. Vander Weg., *Surface Science* 237(1990)203.