



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**SINTESIS Y ESTUDIO DE
NANOPARTÍCULAS DE NIQUEL**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**F I S I C A
P R E S E N T A:**

INDIRA BLANCO JARVIO



**DIRECTOR DE TESIS:
DR. PABLO SAMUEL SCHABES RETCHKIMAN**

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

HOJA DE DATOS DEL JURADO

1.Datos del alumno

Blanco
Jarvio
Indira
56 66 75 79
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
09903648-9

2.Datos del Tutor

Dr.
Pablo Samuel
Schabes
Retchkiman

3.Datos del Sinodal 1

Dr.
Alfredo
Gómez
Rodríguez

4.Datos del Sinodal 2

Dr.
Juan Carlos
Alonso
Huitrón

5.Datos del Sinodal 3

Dr.
Gerardo
Canizal
Jiménez

6.Datos del Sinodal 4

Fís.
Luis
Flores
Morales

7.Datos del trabajo escrito

Síntesis y estudio de Nanopartículas de Níquel
46
2009

AGRADECIMIENTOS

A mis padres...

Arcelia y Porfirio, que me han guiado por éste camino que en ocasiones es un tanto sinuoso, mostrandome que *siempre se puede* , confiando y apoyandome a lo largo de estos años, respetando las ideas distintas que tenemos y creyendo en mi. Papás, ahora entiendo “paso a pasito todos podemos llegar lejos”

A mis hermanos y hermano postizo...

Anidia, Aldo e Hiram que con sus comentarios me han dado la fuerza que en en ocasiones hace falta, que me han hecho reir cuando las sonrisas se acaban y, que a pesar de las diferencias, siempre están *ahí* mostrandome y enseñandome que *las cosas pasan* .

A mis abuelos,maternos y paternos, quienes son las raices de esta familia...

Basilisa y Serafín mis *viejitos lindos* que me han dado su cariño y de quienes he aprendido muchas cosas.

A Catalina (q.e.p.d) de quien recuerdo con gran cariño los momentos y enseñanzas que nos compartió, y que ahora esta junto al abuelo Silvano.

A todos mis tíos...

con quien he disfrutado alegrías, vivido tirstezas y que han visto mi desarrollo a lo largo de los años, mostrandome lo valioso de la familia. En especial a *Rosi y Joya* , quienes me han visto pasar por diversas situaciones y siempre me han brindado su apoyo.

A los primos...

que de una u otra manera siempre hemos estado al pendiente unos de los otros, queriendonos y apoyandonos, formando una familia unida.

A ustedes amigos ...

con quienes he reido, llorado, gritado, cantado, enojado,jugado y que me han brindado vivencias extraordinarias. Sin poner nombres por temor a que falten alguno en mi mención, pero que saben quienes son.

A ustedes...

Josue, Grecia y Gustavo, quienes no son familia por sangre, si no por decisión propia.Ustedes sabes cuales son las palabras que no escribo, pero van aquí.

A toda ésta gente, a los que están, a los que no están. A todos con quien he aprendido que...

Se hace camino al andar

Al Dr. Pablo Samuel Schabes Retchkiman

Que confi3 en mi trabajo y la capacidad para hacerlo, que me ha abierto las puertas a un mundo distinto y quien me ha ense1ado tanto, no dejando que me desanime cuando siento que ya no puedo. Gracias por la oportunidad y por creer en mi, por la preocupaci3n y todo su apoyo.

Al Dr. Gerardo Canizal Jimenez (q.e.p.d)

Con especial cari1o, por su paciencia al explicarme cosas completamente nuevas, sus palabras de aliento, sus bromas, su ense1anza. Recuerdo las ultiimas palabras que me dijo y se que compart3 mi alegr3a. Por creer en mi, Gracias y *“esto no para aqu3, es solo el inicio de lo que viene”*.

Al Dr. Juan Carlos Alonso Huitr3n y Dr. Alfredo Gom3z Rodr3guez

Por la revisi3n de mi trabajo y sus comentarios que lo enriquecieron.

A l Fis. Luis Flores Morales

Por el apoyo en la preparaci3n de las nanop3rticulas. Por su tiempo, dedicaci3n y comentarios que siempre me ayudaron.

A Luis Rendon

Por su apoyo en el trabajo en el TEM, por la ense1anza en el microscopio y comentarios para mejorar la calidad de mi trabajo.

A la Universidad Nacional Aut3noma de M3xico, cuna de ense1anza.

Se agradece a DGAPA-UNAM por apoyo financiero, Proyecto IN120006-3, CONACyT por una beca de estudiante SNI

ÍNDICE

RESUMEN	I
CAPÍTULO I	
Introducción	1
1.1 Metales	1
1.1.1 Níquel	2
1.2 Nanopartículas	2
1.2.1 Nanopartículas Metálicas	3
1.2.2 Nanopartículas de níquel	3
Monometálicas	3
Bimetalicos	3
Aleaciones Ti/Ni Ternarias	4
Óxidos	4
1.3 Síntesis de Nanopartículas	5
1.3.A Métodos químicos	5
Electroquímico	5
Pirofítico	6
Sol-Gel	6
Biorreducción	7
Micelar inversa	8
1.3.B Métodos físicos	8
Nanolitografía	8
Ablación láser	9
Evaporación	9
Molienda	10
Pulverización catódica	10
CAPÍTULO II	
Síntesis de nanopartículas de níquel	12
2.1 síntesis física	12
2.1.1 Sputtering	12

2.2 Síntesis química	14
2.2.1 Biorreducción	14
2.2.1.a Preparación de la biomasa	14
2.2.1.b Síntesis de las nanopartículas	15
CAPÍTULO III	
Caracterización	17
3 Microscopia electrónica	17
3.1 Teoría ondulatoria y el haz de electrones	17
3.2 Microscopio Electrónico de Transmisión	18
3.3 Técnicas de microscopia electrónica	19
3.3.a Alta resolución	20
3.3.b Contraste Z	21
3.3.c Espectro de Perdida de energía	22
CAPÍTULO IV	
Resultados y análisis	23
4.1 Resultados	23
4.1.1 Distribución de tamaños	24
4.1.1.a Sputtering	24
4.1.1.b Biorreducción	24
4.1.2 Forma	26
4.1.2.a Sputtering	26
4.1.2.b Biorreducción	27
4.1.3 Estructura	28
4.1.3.a Sputtering	28
4.1.3.b Biorreducción	29
4.1.4 Defectos	33
4.2 EELS	38
CAPÍTULO V	
Conclusiones	40
Perspectivas a futuro	41
Referencias	42

RESUMEN

El estudio y entendimiento de la materia agregada a escala nanométrica ha permitido el desarrollo de nuevos materiales con propiedades mecánicas, ópticas y magnéticas novedosas, ya que cúmulos atómicos pequeños se comportan diferente del material sólido formado por los mismos átomos o moléculas pero agregado en cúmulos micrométricos o mayores. Por sus propiedades especiales en éste trabajo se sintetizaron y caracterizaron nanopartículas de níquel en diferentes estados de oxidación.

Para obtener las nanoestructuras se utilizaron dos métodos distintos. El primero es el Espurreo Catódico o *Sputtering*, que consiste en desprender átomos de un material por medio de un plasma que incide sobre este. El segundo método fue la técnica de biorreducción, en el cual se obtienen los taninos (enzimas) de las plantas y éstos, al estar suspendidos en una solución acuosa con un pH determinado y una porción de sal de níquel, forman soportes y dan origen a las nanopartículas.

La utilización de técnicas de microscopía electrónica por transmisión en particular la alta resolución, el contraste Z y el espectro de pérdida de electrones hicieron posible el estudio de los sistemas nanométricos antes sintetizados. Las estructuras típicamente adoptadas por el níquel en estado nanométrico fueron cúbicas centradas en las caras y hexagonales compactas en estado metálico y óxidos. También se obtuvieron nanopartículas regulares e irregulares y nanobarras, algunas de estas con defectos de superficie, de frontera y maclas. Finalmente, lograron observarse algunas estructuras formadas por 20 átomos aproximadamente correspondientes a icosahedros.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

El término *Nanotecnología* se refiere a la creación, estudio y aplicación de materiales que tienen tamaño de algunos cuantos nanómetros (10^{-9} m). El avance de esta área se debe a que los estudiosos en materiales se han visto interesados en las propiedades eléctricas, mecánicas, químicas u ópticas únicas que los nanomateriales presentan, diferentes a las de los materiales macroscópicos.

En general los materiales tienen usos como el mejoramiento de plásticos por medio de nanoarcillas, identificación de gases, circuitos integrados con características tridimensionales y piezas móviles conocidos como sistemas microelectromecánicos (MEMS), celdas fotovoltaicas entre otros conversores de energía, fibras textiles, protectores solares y capas protectoras diversas en la electrónica y catalizadores entre un numero grande de posibles aplicaciones.[1]

1.1 METALES

Los elementos químicos existentes se clasifican en tres grupos principales: metales, metaloides y no metales.

Como lo expresa Raymond Chang en su libro[2.1]“Un metal es un buen conductor de calor y la electricidad; mientras que un no metal generalmente es mal conductor del calor y la electricidad. Un metaloide presenta propiedades intermedias entre los metales y los no metales”

Entre esta clasificación, también se encuentran los metales alcalinos y alcalinotérreos, los de transición y los de postransición. Los dos primeros se caracterizan por una configuración electrónica ns^1 o ns^2 , conocidos como “metales ligeros; los siguientes son caracterizados por su estado basal que tiene configuraciones electrónicas en donde se está llenando el orbital d , y los

últimos que corresponden a aquellos que tienen una ocupación máxima de seis electrones en el orbital p . [3]

1.1.1 NÍQUEL

Es un metal duro, maleable, dúctil, ferromagnético y buen conductor de calor y electricidad. Sus aplicaciones van desde la fabricación de aceros inoxidables y otras aleaciones resistentes a la corrosión, al agregarse al vidrio le da una tonalidad verde, como las armaduras de las bóvedas contra robo, como capa protectora de otros metales y como catalizador para aceites vegetales hidrogenados. También es usado en cerámicas, magnetos alnicos y baterías. Sus sulfatos y óxidos son componentes importantes.[4]

El Níquel es un metal de transición, esto implica que tiene incompleta la subcapa d , su configuración electrónica es $[\text{Ar}]3d^84s^2$, la cual le confiere diversas propiedades: capacidad de formar compuestos paramagnéticos, actividad catalítica y una tendencia a formar iones complejos[2]. De manera natural el Níquel tiene cinco isótopos estables, y siete isótopos inestables conocidos [3].

Sobre su estructura se sabe que los metales de transición (en su mayoría) se acomodan en una estructura compacta, en la cual cada átomo tiene un número de coordinación 12 (Figura 1.1) y tienen un radio atómico “pequeño”, en comparación con otros elementos, en el caso del níquel es de 1.24 \AA .

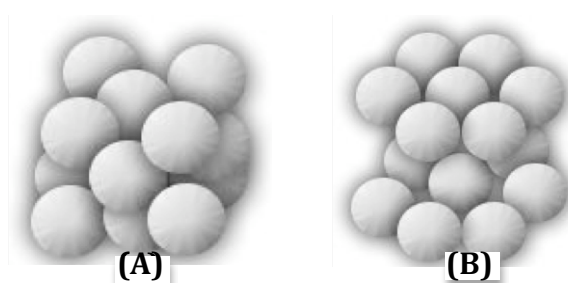


Fig.1.1 Estructuras con número de coordinación 12 para los metales de transición (A)FCC o Cúbica centrada en las caras y (B)HCP Hexagonal compacta.

Como consecuencia de lo anterior, los enlaces metálicos entre estos elementos son muy fuertes y da como resultado final que los calores de fusión y de vaporización, densidades, puntos de fusión y ebullición sean mayores que en los metales de los grupos 1A, 2A y 2B. [5]

1.2 NANOPARTÍCULAS

La estructura de un material cristalino es un arreglo donde los átomos, iones y moléculas están situados con un orden periódico. En el caso de los enlaces metálicos y de naturaleza no direccional, no hay restricción en cuanto al número y posición de átomos vecinos, lo que da como resultado, para la mayoría de ellos, estructuras cristalinas con un gran número de vecinos muy

próximos y densamente empaquetados [6]. En el caso que midan menos que 0.1 μm se les conoce como nanopartículas.[1]

La caracterización de la estructura de pequeñas partículas (algunos cuantos nanómetros) es importante para entender las propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas. Diferentes experimentos indican una posibilidad de adaptar propiedades ópticas y electrónicas de nanopartículas para producir materiales nuevos. Al creerse que esto es un paso importante para usos tecnológicos se debe avanzar en el control sobre tamaño, forma y estructura uniforme.[7]

1.2.1 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Las partículas finas metálicas con dimensiones de la escala de los nanómetros, son de gran interés debido a sus características particulares, en especial siendo la trayectoria libre de un electrón en un metal, a temperatura ambiente, de $\sim 10\text{-}100\text{ nm}$, se puede predecir que como la partícula metálica es menor que esta dimensión, deben ser observados efectos inusuales como el confinamiento.[6]

Un caso especial de partículas que son 1-D son los nanorrodillos o nanobarras y los nanoalambres. Éstos tienen extraordinarias características funcionales como: fuerza, rigidez, ductilidad relativos a los volúmenes macroscópicos de los alambres metálicos de los mismos materiales. Por lo anterior tienen usos prometedores en la electrónica, fotónica, nanocompositos biológicos y liberación de fármacos [6]. De acuerdo a la referencia [8] los nanocristales ferríticos son materiales con un interés único por sus propiedades ópticas, magnéticas, dieléctricas y eléctricas. Por ejemplo muestran una magnetización de saturación mucho menor y una coercitividad magnética mucho mayor en comparación con los materiales en bulto.

1.2.2 NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL

1.2.2.A MONOMETÁLICAS

En décadas pasadas se ha tenido un interés por sus propiedades magnéticas, que pueden ser convenientes en la fabricación de dispositivos de memoria y sensores magnéticos. Su estructura natural puede ser cúbica centrada en las caras (FCC, por sus siglas en inglés) con propiedades ferromagnéticas. De la hexagonal compacta (HCP) se han hecho estudios, y aunque es difícil su síntesis, llaman la atención debido a sus características magnéticas únicas y los funcionamientos mejorados debidos a su tamaño, estructura cristalina e interacciones entre partículas. [9]

1.2.2.B BIMÉTÁLICAS

Las bimetalicos son de interés debido a sus aplicaciones en electrónica, como materiales ópticos, catálisis y revestimientos, un ejemplo para éstos dos últimos son las compuestas por Titanio–Níquel. En específico, la aleación Ti-Ni sirve para producir capas protectoras densas de algunos nanómetros de espesor sobre varios sistemas, particularmente metálicos; Es un aleación con memoria de forma y esto le confiere innumerables usos.

Las aleaciones de Ni son sumamente usadas como capas protectoras de otros metales o en combinaciones metálicas que presentan resistencia a la corrosión, también en baterías como catalizador de hidrogenaciones y en electrochapeado. [10]

1.2.2.C ALEACIONES TI-NI TERNARIAS

Al agregarse un tercer elemento a las aleaciones Ti-Ni se abre un número mayor de posibilidades de adaptación en aplicaciones específicas, pues no sólo influye en la temperatura, también lo hace en la histeresis, dureza, ductibilidad y memoria de forma. Variaciones que dependen del elemento añadido:

- El decremento de la histeresis al agregar Cobre, o incremento en caso del Niobio.
- Para bajar las temperaturas de transformación (Fe, Cr, Co, Al), o aumentarlas (Hf, Zr,Pd,Pt,Au)
- Para consolidar la matriz (Mo, W, O, C)

Algunas de estas aleaciones han sido desarrolladas para aplicaciones macroscópicas.[11]

1.2.2.D ÓXIDOS

El NiO es importante por sus propiedades magnéticas. Los cristales de dicho óxido tienen una estructura rombohedral y un comportamiento ferromagnético a una temperatura menor que 523 K; a una temperatura mayor su estructura es cúbica y presenta un comportamiento paramagnético.

El estudio de dichas nanopartículas es importante en la electroquímica de las películas nanoestructuradas de óxidos metálicos sintetizadas por soluciones coloidales, pues los electrodos nanoestructurados tienen usos como celdas solares fotoquímicas y ventanas electrocromáticas. Los capacitores electroquímicos se usan con baterías o pilas de combustible en vehículos eléctricos y otros dispositivos electrónicos para el almacenamiento de energía, teniendo una vida útil mayor a las baterías convencionales.[12]

1.3 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS

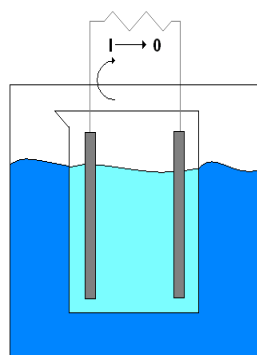
Para sintetizar nanopartículas existen diversos métodos, éstos se clasifican en dos grandes grupos: los químicos, en los cuales hay una reacción del material con diversas sustancias, y los físicos, en los cuales no existen reacciones químicas durante la síntesis. De los primeros hay una gran cantidad, los más usuales son: Sol-Gel, Biorreducción, Electroquímica, Micelar, Rocío Piroclítico; de manera paralela algunos métodos físicos incluyen, entre otros: Molienda, Pulverización Catódica (Sputtering), Evaporación, Nanolitografía, Ablación láser, etc.[13]

1.3.A MÉTODOS QUÍMICOS

1.3.A.I MÉTODO ELECTROQUÍMICO

En la realización de la síntesis de nanopartículas por este método es necesario preparar una solución conductora, la cual se agrega a una celda electroquímica. La celda esta constituida principalmente por un ánodo de sacrificio (este ánodo debe ser del metal necesario para la formación de nanopartículas) o de platino, un cátodo de platino, una fuente de poder y un regulador de corriente.

La solución se prepara mediante la disolución de una sal metálica en agua desionizada y se acidifica, si se desea obtener partículas con una forma determinada se agrega además un surfactante iónico. La celda con la solución se coloca en baño ultrasónico para tener una mejor agitación y la reacción tenga mayor rendimiento, se conectan los electrodos al regulador de corriente y a la fuente de poder, la reacción se lleva a cabo a una corriente constante (Figura 1.2). Finalmente se realiza centrifugación para separar las partículas de la solución y posteriormente se decanta para separar las partículas. [14]



(A)



(B)

Fig. 1.2. (A) Esquema y (B) fotografía de una celda electroquímica

1.3.A.II ROCÍO PIROLÍTICO

Conocido también como Spray pirólisis, es un método económico y rápido, sin embargo se tiene que tener el control sobre varios parámetros, lo cual dificulta un poco la síntesis de nanopartículas. Consiste en hacer incidir sobre un sustrato -calentado a una temperatura adecuada- un gas portador (spray) y una disolución que contiene una sustancia la cual se descompone sobre un sustrato y así se crea la película deseada (Figura 1.3). Se debe tener cuidado al utilizar sustancias que se descompongan a temperaturas bajas. [15,16]

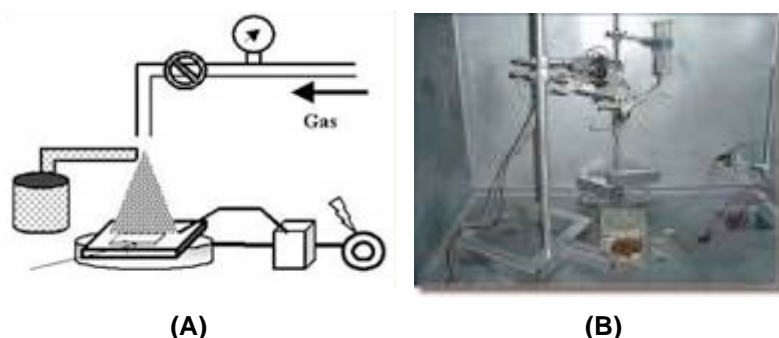


Fig. 1.3. (A) Esquema y (B) fotografía de un dispositivo para pirólisis,

1.3.A.III SOL-GEL

Proceso recomendable para la obtención de óxidos, principalmente, sulfuros y nitruros. El método Sol-gel es un procedimiento en el que se parte de precursores en solución. En general, el proceso incluye la transición de un sistema desde el estado líquido "Sol" hacia una fase sólida "Gel", que puede incluir en su interior ciertos materiales de entidad orgánica o inorgánica, tales como plastificantes, solventes, etc. (Figura 1.4)

Se parte de reactivos líquidos a temperatura ambiente que al reaccionar forman un sólido poroso con una fase líquida ocupando los poros. Este líquido, básicamente alcohol y agua, puede eliminarse por evaporación, obteniéndose entonces un *xerogel*, o bien, evacuarse en una autoclave a una presión y temperatura adecuadas, resultando en tal caso un *aerogel*. Los aerogeles son materiales muy peculiares por su extrema ligereza.

En general, el 90% de su volumen corresponde a los poros y su superficie es muy reactiva, permitiendo albergar elementos de otro material que confiera al conjunto propiedades muy particulares. A veces, los reactivos precursores del gel contienen una parte orgánica, resultando entonces un material híbrido orgánico-inorgánico. Esta parte orgánica suministra flexibilidad e hidrofobicidad al material final. [13]

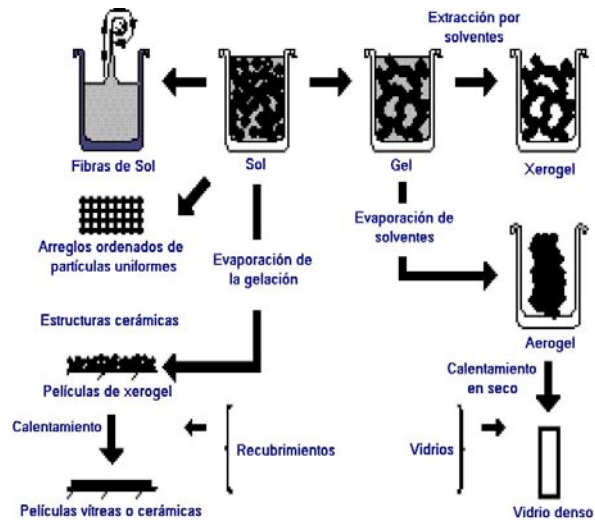


Fig. 1.4 Proceso de Síntesis por Sol-Gel

1.3.A.IV BIORREDUCCIÓN

Método novedoso, para la síntesis de nanopartículas, considerada como biosíntesis. En éste caso se hace uso de los taninos contenidos en plantas y que son los que ayudan a la formación de nanopartículas, por medio de sales del material elegido. Consta de una serie de pasos que son: lavado de la planta, lavado ácido para eliminar material inorgánico en la planta, secado y molido de la planta. Siguiendo con la realización de una suspensión del material orgánico en agua destilada, para mantener la solución de reacción a un pH controlado se adiciona un buffer o amortiguador. Posteriormente se agrega una solución de una sal metálica, a una concentración conocida, todo esto se realiza mediante una agitación sónica y centrifugado alternadamente (Figura 1.5) Lo anterior permite la formación y separación de las nanopartículas. [17]

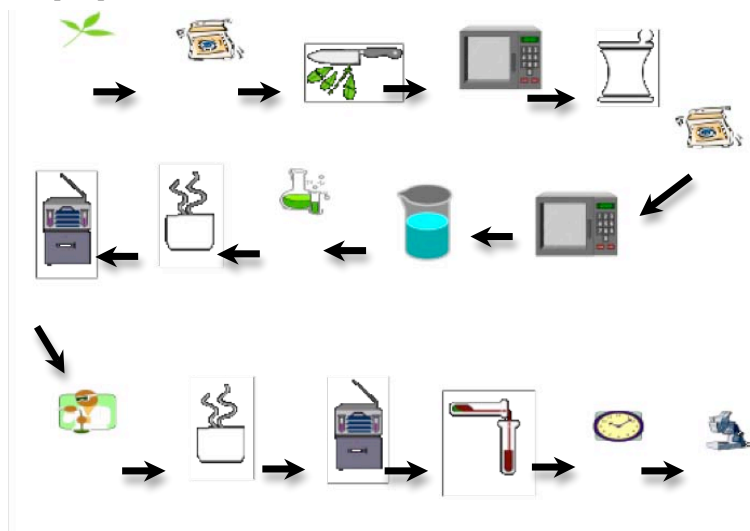


Fig. 1.5 Proceso de obtención de nanopartículas por biorreducción

1.3.A.V MICELAR INVERSA

Método químico que permite sintetizar nanopartículas en un medio no iónico, mediante la formación de micelas en un solvente orgánico, al cual se le añade un surfactante en solución acuosa a concentración conocida con agitación ultrasónica, para generar micelas nanoscópicas. Siendo la diferencia que la parte hidrofóbica y la hidrofílica se encuentran de manera inversa (de ahí el nombre), a lo anterior se agrega una solución de la sal metálica la cual se introducirá a las micelas para así generar pequeños reactores o medios de reacción (Figura 1.6). Finalmente se agrega un reductor para formar la nanopartículas, que pasará al medio orgánico, y posteriormente se deja reposar para separar las fases y extraer la fase orgánica que cuenta con la mayoría de las nanopartículas. [12]

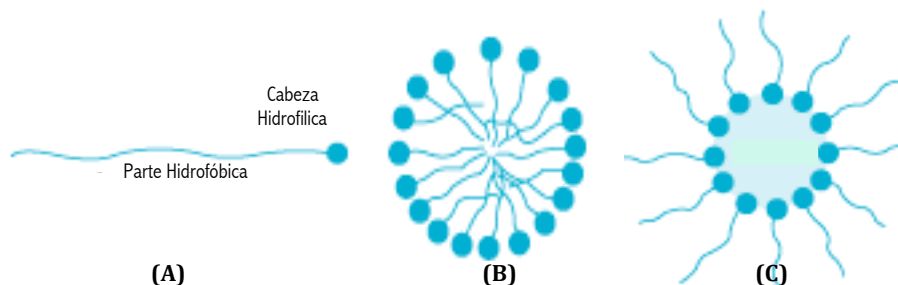


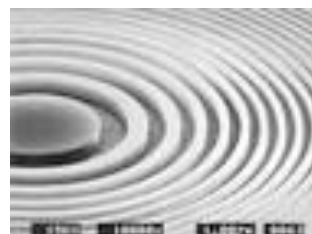
Fig. 1.6 (a) Señalamiento de la parte hidrofílica e hidrofóbica, (b) Micela (b) Micela inversa.

1.3.B MÉTODOS FÍSICOS

1.3.B.I NANOLITOGRAFÍA

Es conocida también con el nombre de litografía óptica y consiste en remover partes de una película delgada con un criterio selectivo, para esto se hace uso de una luz la cual permite transferir un modelo de una máscara a una sustancia química la cual es sensible a la luz sobre el sustrato, después una serie de tratamientos químicos graba el modelo de exposición en el material por debajo de la foto (Figura 1.7).

Existen diversas técnicas, como por ejemplo la "litografía de rayos X" donde se puede tener una resolución de 15 nm, existe también la técnica llamada "Difracción de Fresnel" en la cual se utiliza una condición crítica que crea un rasgo tipo máscara clara que se desmantala por la proximidad a una oblea. Esta técnica se utiliza principalmente en la construcción de circuitos complejos. [13]



(A) **(B)**
Fig. 1.7 (A) Dispositivo para realizar la nanolitografía, **(B)** sistema multifranja diseñado por la manipulación óptica de rayos X

1.3.B.II ABLACION LASER

Llamada también PLD por sus siglas en ingles (Pulsed Laser Deposition), es una técnica que al principio no se consideraba para la creación de nanopartículas, pues tenía cierta tendencia a depositar partículas de tamaño macroscópico (Figura 1.8). Sin embargo con el paso de tiempo y de estudios se fue perfeccionando, ahora es una técnica simple, donde se hace uso de una cámara de vacío en la cual se encuentra un portasustrato y un portablanco, desde un extremo sale un haz láser pulsado de alta intensidad que incide sobre el blanco, vaporizándolo y termina depositándose en forma de película delgada sobre el sustrato.[13]

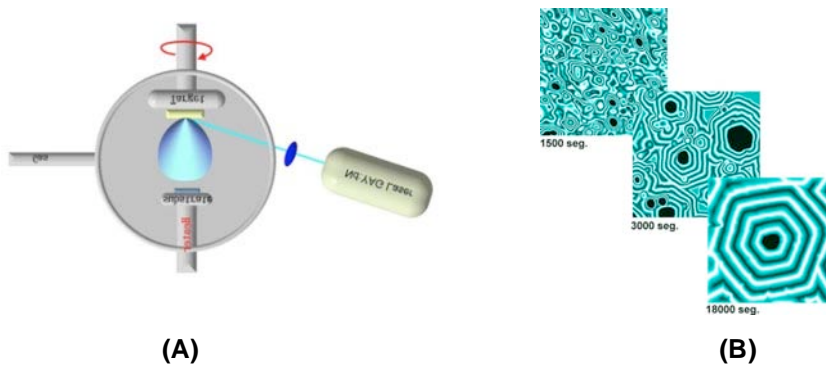
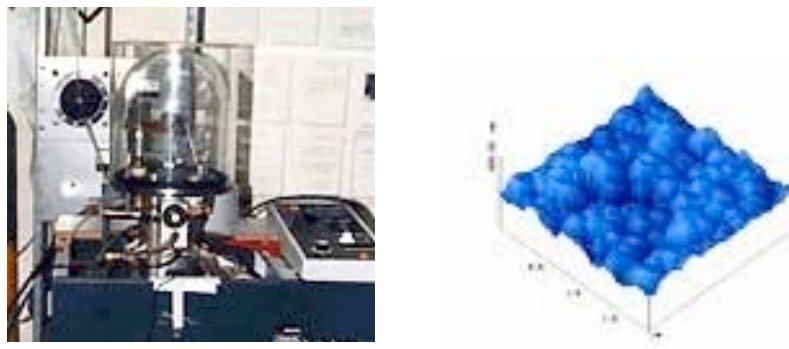


Fig. 1.8 (A) Dispositivo para realizar PLD, **(B)** etapas de la ablación láser.

1.3.B.III EVAPORACIÓN

Método en que se sitúa una mínima cantidad del material a depositar (depende de que tan delgada sea la muestra), sobre un filamento por el cual pasará una corriente, calentándolo al grado en el que el material se evapora y termina depositándose sobre la base formando una película (Figura 1.9); lo anterior se realiza en una cámara de vacío, para que la muestra no resulte contaminada. [19]



(A) (B)
Fig. 1.9 (A) Dispositivo para evaporación , **(B)** imagen (AFM) de película delgada obtenida por evaporación.

1.3.B.IV MOLIENDA

Existen dos maneras de hacer dicho proceso, la molienda húmeda y la seca, en ambas se tiene un recipiente que contiene esferas de acero inoxidable y son estas las que realizan el trabajo. En el caso seco se introducen las esferas, gas argón y el material a depositar; en la húmeda se sustituye el argón por agua destilada.

El método consiste principalmente en realizar un tipo de licuefacción, en donde el movimiento de las esferas provoca que el material, introducido en forma de polvo, se vaya rompiendo y fracturando cada vez en partes más pequeñas(Figura 1.10). Finalmente, en ambos casos, por medio de otro proceso físico se hace la separación entre las nanopartículas y las macro partículas. [20]

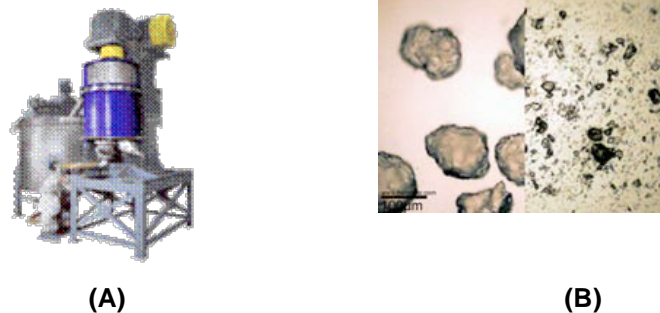


Fig. 1.10 (A) Dispositivo para evaporación , **(B)** imagen (SEM) de película delgada obtenida por evaporación

1.3.B.V PULVERIZACIÓN CATÓDICA (SPUTTERING)

Proceso físico similar al de evaporación, la diferencia que existe es que en lugar de evaporarlo por medio de una resistencia, en este caso lo que se utiliza es un gas ionizado el cual, por medio de variaciones en la corriente que pasa por el blanco, el gas que interactúa con el blanco ayuda al desprendimiento de pequeñas cantidades del material (Figura 1.11), que termina depositándose en el sustrato formando una película delgada.[21]

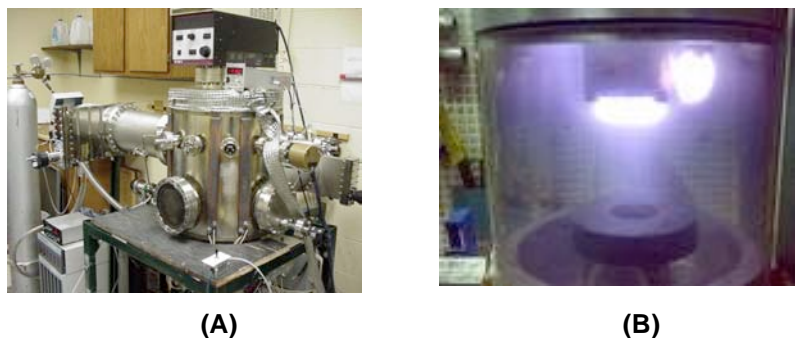


Fig. 1.11 (A) Dispositivo para sputtering , **(B)** imagen del plasma formado dentro de la cámara de vacío.

En los próximos capítulos se describirá nuestro esfuerzo encaminado a la producción y caracterización de partículas de níquel por dos métodos que seleccionamos: (1) Sputtering; (2) Biosíntesis (biorreducción) con Alfalfa.

En el capítulo II se describe brevemente la síntesis de las nanopartículas de Níquel; en el capítulo III describiré las técnicas de Microscopia Electrónica empleadas; el capítulo IV se refiere a los resultados obtenidos, su análisis y discusión y finalmente en el capítulo V presentamos algunas conclusiones del trabajo y recomendaciones.

CAPÍTULO II

2 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE NI

2.1 SÍNTESIS FÍSICA

Una de las maneras en que se sintetizaron las nanopartículas de Níquel para el presente trabajo, fue por el método conocido como Sputtering. Siendo éste un fenómeno físico su base consta en principio de un bombardeo con iones energéticos

2.1.1 SPUTTERING

Cómo método físico de deposición de nanopartículas se decidió utilizar un sistema donde el material sea evaporado depositándose sobre el sustrato, sin embargo la opción de síntesis por evaporación no era viable pues se tenía el problema que el Níquel tiene una alta temperatura de sublimación; motivo por el cual se optó por realizar un método similar en la formación de una fase de vapor, dicho proceso consta de un bombardeo con iones energéticos (*sputtering*).

Los aspectos favorables de esta técnica son la versatilidad y posibilidad de evaporar cualquier tipo de material, al realizar deposiciones de mezclas y aleaciones se mantiene intacta la composición del blanco, películas con buena adherencia y deposición a baja temperatura y como último la no existencia de problemas de direccionalidad y homogeneidad de la película resultante.[19]

El principio básico de dicha técnica consiste en generar un plasma de algún gas inerte (en este caso Ar), el cual lleva además algunas moléculas neutras, que al chocar con el blanco "arrancaran partículas" formando un vapor que terminara condensándose sobre un sustrato.

El proceso de síntesis comienza en una cámara de vacío (Figura 2.1.A), llegando en el inicio a una presión $\approx 10^{-6}$ Torr (la presión atmosférica es alrededor de 760 Torr), evitando de esta manera que la película resultante sea contaminada por algún elemento proveniente del aire que la rodea.

El siguiente paso consiste en introducir un gas inerte (en este caso Ar con un 99.9% de pureza), el cual será ionizado después, hasta conseguir una presión de 10^{-3} Torr. Para obtener el plasma se hace uso de un magnetrón localizado en la parte superior de la cámara; dicho dispositivo tiene como finalidad hacer más eficiente el proceso de pulverización. Sucede entonces que se forma un campo magnético bajo el material tratado.

Por medio de una serie de imanes se genera un campo magnético que aumenta la densidad del plasma y por lo tanto el grado de recubrimiento; es en este proceso -conocido como magnetrón sputtering- que el plasma se enfoca en un punto del blanco (Figura 2.1.A), teniendo así que la interacción entre los campos magnético-eléctrico provoca un ataque desigual en la superficie del blanco. [22]

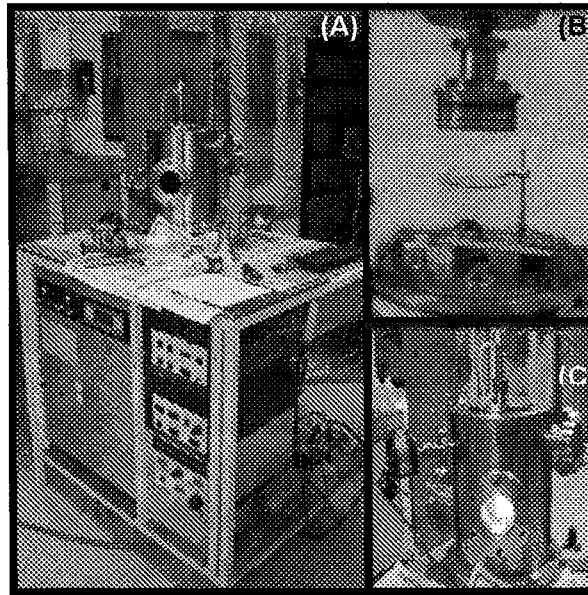


Fig. 2.1 Dispositivo de Sputtering del Instituto de Física-UNAM. (a) Cámara y bomba de vacío, (b) Gas ionizado dentro de la cámara, (c) Componentes internos de la cámara de vacío.

De manera general, se puede decir que en ésta síntesis los iones excitados, provenientes del plasma, al entrar en contacto con los átomos de la superficie del blanco terminan por erosionarlo arrancándole átomos y/o iones. Por acción de una diferencia de potencial, el material ionizado es llevado hacia el ánodo, donde se deposita (Figura 2.1.C) sobre un sustrato determinado. [22]

Una aspecto importante de esta técnica es la polarización del material a depositar, como el níquel es conductor se tiene que hacer una modificación pequeña pero importante: se “engaña al material”, cosa que se logra utilizando radio frecuencias (AC) para lograr una mayor cedencia y control, en este caso la frecuencia es de 13.56 MHz.

La deposición de películas delgadas consta de cuatro fases principales: nucleación, islas, canales y finalmente capas. Para la obtención de nanopartículas se pretende detener el proceso en la primera de las cuatro fases. Se optó por situar rejillas de microscopio electrónico (como sustratos) en la parte inferior, colocándolas en portaobjetos, sujetando la mitad de la rejilla con mica; lo anterior con el objetivo de que la cantidad de material depositada fuera mínima.

Si se tiene en cuenta que el tiempo necesario para formar una monocapa está dado por

$$t_{MC} = \frac{N^{\circ} \text{ molec monocapa}}{dN_i / A dt} \quad (2.1)$$

donde $dN_i / A dt$ que es el concepto de presión de un gas (número de moléculas que chocan en una unidad de área A, por unidad de tiempo) se tiene entonces que

$$t_{MC} = \frac{N^{\circ} \text{ molec monocapa}}{dN_i / A dt} = \frac{8 \times 10^{14} \text{ molec / cm}^2}{(2\pi mkT)^{-1/2} p} \quad (2.2)$$

Teniendo así la expresión que nos determina el tiempo de deposición para una monocapa [23]. De acuerdo a la ecuación (2.2) se tiene que la deposición de una monocapa ocurre en un tiempo de 5×10^{-3} seg. Es por eso que dentro de la cámara se encuentra un *shutter*, el cual es una placa metálica que permite controlar la deposición al interceptar átomos desprendidos y evitar que incidan sobre el sustrato. Para controlar el tiempo de deposición, se retira del centro de la cámara de la cámara por un tiempo determinado, en nuestro caso de manera manual. Esta disposición experimental no nos permitió tener tiempos de deposición de milésimas de segundo, por lo cual se optó por retirarlo y regresarlo a su posición original en el menor tiempo que el mecanismo nos lo permitiera. Para lograr deposiciones del orden de nanocapas las rejillas sobre las cuales se depositó el metal y que actuaban como sustratos, se colocaron en los extremos de la cámara, ya que se sabe que debido a la ley de cosenos de Knudsen que muestra la distribución de espesores en la película depositada, el grosor de la misma sigue una distribución similar a la Gaussiana y de esta manera pudimos obtener nanopartículas con tiempo de deposición, de alrededor de un segundo.

2.2 SÍNTESIS QUÍMICA

La naturaleza ha desarrollado diferentes procesos para la síntesis de material inorgánico nano y micro estructurado, los cuales contribuyen al desarrollo de la gran e inexplorada área de biosíntesis de nanomateriales. Una parte importante es que esta síntesis puede ser benéfica por el desarrollo de una "química verde" no tóxica, limpia y ambientalmente aceptable. [24]

2.2.1 BIORREDUCCIÓN

Se hace uso de un agente biorremediador, el cual como organismo biológico resuelve problemas específicos del ambiente [25]. En particular se usó

alfalfa (*Medicago Sativa*), planta que absorbe aproximadamente el 80% de los metales pesados. El proceso consta de dos partes:

2.2.1.A PREPARACIÓN DE BIOMASA

Para poder hacer la Biomasa que reducirá el ión metálico, se necesita una planta o la corteza de árbol, la cual previamente será lavada, secada, cortada, lavada nuevamente con una solución ácida, y luego con un agente neutro y finalmente se deshidrata. [26]

En éste trabajo se eligió a la planta Alfalfa (*Medicago Sativa*), la cual será el agente biorreductor, se lava con agua y jabón con la finalidad de quitar la mayor cantidad de suciedad y desechos posibles de su cosecha o recolección; se corta finamente y se vuelve a lavar.

Para posteriormente deshidratarla en aproximadamente un 98% en horno eléctrico a 80 ± 5 °C, y terminado el secado se muele en un mortero de ágata para evitar que se contamine, pasándolo después por tela cedazo.

Se continúa con un lavado ácido, con una solución 0.01 Normal de HCl en agua destilada, con agitación constante durante 30 minutos a temperatura ambiente con la finalidad de disolver el material orgánico e inorgánico de la planta, que pueda interferir en la formación de las nanopartículas.

Hay que tener en cuenta que el número de veces que se realiza el lavado ácido depende de la planta o corteza escogida, en el caso de la alfalfa se realiza al menos dos veces este proceso.

Para obtener al final la biomasa a usar, se hace un filtrado colocando lo anterior en una tela blanca y enjuagando con abundante agua destilada, paso que repetimos varias veces, hasta que el agua que sale por la tela sea incolora. Finalmente se seca nuevamente a una temperatura de 60 ± 5 °C por un periodo de 5 días.

Se guarda en un frasco de vidrio esterilizado, para evitar la contaminación por hongos (es un producto perecedero) y durará un tiempo aproximado de 3 a 6 meses.

2.2.1.B SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS

El principio del funcionamiento de este método de síntesis depende del proceso que realizan los taninos hidrosolubles y los metabolitos secundarios de las plantas que intervienen en las interacciones ecológicas entre las plantas y su ambiente. [27]

El procedimiento consta de varios pasos, los cuales darán como resultado nanopartículas del metal deseado. Este proceso de síntesis se inicia con la realización de una suspensión con una concentración de 5 mg/ml de biomasa en agua destilada, o sea se prepara una suspensión de 25 mg. de biomasa en 5 ml de agua destilada, mezcla que es puesta en baño ultrasónico por 15 minutos a

una temperatura de 15° C, para agitar más uniformemente la mezcla de reacción, con esto además se pretende romper las paredes celulares y así liberar los taninos y enzimas necesarias para la reducción del ión metálico; enseguida se centrifuga durante 20 minutos a una velocidad de 5,000 rpm. Para hacer una separación de los compuestos necesarios para la reacción de reducción.

Lo siguiente es añadir la solución buffer, solución que controlara el pH de la mezcla de reacción y por lo tanto es un factor que determina el tamaño de las nanopartículas. Se agita nuevamente en baño ultrasónico con la finalidad de que la reacción sea más homogénea y seguir rompiendo células, continuando con una centrifugación para separar nuevamente los compuestos de mayor peso que no son necesarios para la reacción.

El paso que continúa es añadir una solución del ión metálico en estudio, en una concentración $3 \times 10^{-4}M$ (molar), en relación 1:1 con respecto a la mezcla inicial de reacción y agitamos nuevamente en baño ultrasónico, para que así el ión metálico entre en contacto con los taninos y suceda la reducción, y así formar las nanopartículas. Para separar la biomasa de nuestra solución donde estarán suspendidas las nanopartículas se centrifuga nuevamente por un periodo igual a los pasos anteriores.

Finalmente se decanta la mezcla de reacción, para separar la solución coloidal de nanopartículas y los sólidos de la biomasa sobrante. Se deja en reposo durante 72 horas la solución coloidal (Figura 2.2), transcurrido ese tiempo, se coloca una gota de la solución en rejillas de 3 mm de diámetro; lo anterior se realiza para cada una de las soluciones con un buffer de pH distinto, finalmente se realiza la caracterización por medio de microscopía electrónica de transmisión.

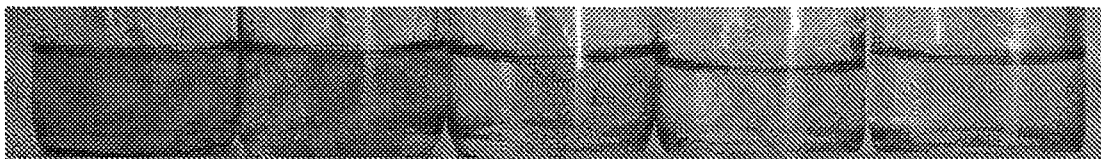


Fig. 2.2 Diferentes sustancias coloidales obtenidas por biorreducción, de izquierda a derecha se muestra las distintas coloraciones conforme van de un pH ácidos a básicos

CAPÍTULO III

CARACTERIZACIÓN

Un microscopio es un sistema que proporciona una imagen de un objeto pequeño (microscópico), en el caso de la microscopía electrónica la difracción de los electrones es el fenómeno esencial por medio del cual obtenemos imágenes . [28]

En esta tesis se trabajó con un Microscopio Electrónico de Transmisión de Alta Resolución (JEM-2010 FASTEM), que cuenta con un cañón de electrones de emisión de campo (FEG), con un voltaje de aceleración de 200 kV y una resolución punto a punto de 0.19 nm. Instrumento que se encuentra en el Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física- UNAM

3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

3.1 TEORÍA ONDULATORIA Y EL HAZ DE ELECTRONES

El trabajo de Louis de Broglie combina principios de física clásica y cuántica, concluyendo con una hipótesis que explica el poder asociar una longitud de onda a una partícula en movimiento y viceversa, hecho que se ha comprobado varias veces. Lo anterior puede calcularse con la ecuación siguiente

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (3.1)$$

donde λ es la longitud de onda de la partícula, h la constante de Planck, m la masa de la partícula y v su velocidad. [29]

Debido a que al aumentar su velocidad se reduce su longitud de onda, se explica el hecho de usar electrones dentro de un microscopio y así observar estructuras nanométricas, no visibles con otras longitudes de onda.

Al tener la ecuación (3) se hace una sustitución tomando en cuenta que la energía cinética de un electrón con carga e al pasar a través de un potencial V es

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV \quad (3.2)$$

dando como resultado

$$\lambda = \frac{12.3}{\sqrt{V}} \text{ \AA} \quad (3.3)$$

Formula que menciona que la longitud de onda del haz de electrones es dependiente del potencial V aplicado en Volts. [29]

3.2 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN

Un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) consta principalmente de un cañón de electrones, instrumento que acelera electrones por medio de una diferencia de potencial en un rango de 40-400 kV, seguido de un conjunto de lentes condensadoras del haz que lo hacen pasar a través de una cámara que contiene la muestra a observar. Enseguida se encuentran las lentes objetiva e intermedia, la primera con el objetivo de formar la imagen intermedia y el patrón de difracción y las subsecuentes transforman dicha imagen para proyectarla finalmente en la pantalla de visión.[30]

La finalidad del sistema de lentes es obtener una imagen exacta del objeto; para conseguirlo es importante la difracción, fenómeno de interferencia de un haz luminoso cuya trayectoria ha sido modificada al pasar por un obstáculo, cuando el haz pasa por la apertura con un tamaño mínimo es provocado un patrón de difracción circular (que puede observarse en la pantalla) conocido como "disco de Airy" y siguiendo la teoría desarrollada por Abbe, el límite de resolución viene dado por

$$d = \frac{0.612\lambda}{n \text{sen}\alpha} \quad (3.4)$$

donde d = radio del primer anillo oscuro del anillo de Airy

λ = longitud de onda del haz luminoso

n = índice de refracción del medio entre la fuente puntual y las lentes

α = mitad del ángulo del cono de la luz del plano del espécimen aceptado por la lente delantera del objetivo

otra forma de ver esta ecuación es

$$d = \frac{0.612\lambda}{N.A.} \quad (3.5)$$

donde N.A. es la apertura numérica.

La resolución que se puede tener en un sistema de este tipo depende de varios factores, y se toma como la mínima separación en donde se detecta un

cambio de contraste en el área de una imagen entro dos puntos, escenario importante pues determinara la calidad de las imágenes obtenidas al analizar nuestro espécimen.[29]

3.3 TÉCNICAS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

Las diferentes técnicas de microscopía electrónica dan una informaron característica; ya sea por el hecho de pasar el haz por la muestra, la diferencia del número atómico de esta o por la perdida de energía del haz, entre otros fenómenos posibles.

Un microscopio convierte la información del espécimen, punto a punto, para obtener una imagen final usando una *función de espécimen* $f(x,y)$. Esto es que la región extendida en la imagen final, descrita como $g(x,y)$ corresponde a un punto (x,y) en la muestra, entonces f y g son funciones de (x,y) . (Figura 3.1)

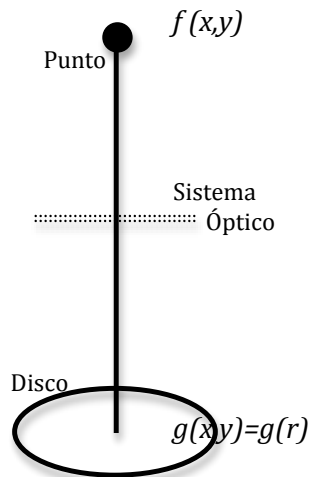


Fig. 3.1 Esquema de un sistema óptico que transforma punto a punto cada parte de la muestra, formando una imagen final.

Un segundo paso sería considerar dos puntos vecinos (A y B), estos producirán dos imágenes traslapadas (g_A y g_B) y al generalizar este argumento se tiene que cada punto en la imagen tiene una contribución de muchos puntos provenientes del espécimen. Esto puede ser expresado como

$$g(r) = \int f(r')h(r-r')dr' \quad (3.7)$$

$$= f(r) \otimes h(r-r') \quad (3.8)$$

donde $h(r-r')$ expresa cuánto contribuye cada punto de la muestra en cada punto de la imagen, describiendo como un punto se separa en un disco, y se le conoce como la función de extensión del punto o función de la mancha, $g(r)$ se llama la circunvolución de $f(r)$ con $h(r)$ [31]

3.3.A ALTA RESOLUCIÓN

La técnica de Microscopía de alta resolución HR-TEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy) hace uso de la frecuencia, dada por $1/x$ donde las frecuencias espaciales altas corresponden a las distancias (x) mas pequeñas y fundamental por el cual se hace uso de estas.

Si se suponen dos puntos (A y B) pertenecientes al espécimen y los discos provocados, se puede escribir una función $g(x,y)$ y la intensidad de la imagen en ese punto como $g(r)$. Si se toma en cuenta que toda función en dos dimensiones se puede escribir como una suma de ondas sinusoidales, entonces

$$g(x, y) = \sum_{u_x, u_y} G(u_x, u_y) \exp(2\pi i(xu_x, yu_y)) \quad (3.9)$$

$$g(x, y) = \sum_u G(u) \exp(2\pi i u \cdot r) \quad (3.10)$$

siendo u el vector recíproco, la frecuencia espacial de una dirección particular.

Se tiene una función $G(u)$ conocida como transformada de Fourier de $g(r)$ y que puede expresarse como combinaciones de valores posibles de $G(u)$. Se definen también dos transformadas mas: $F(u)$ para $f(r)$ y $H(u)$ para $h(r)$.

$H(u)$ es conocida como función de transferencia de imagen y muestra como la información (o contraste) en el espacio U se transfiere del espécimen a la imagen, pues $h(r)$ es la que transfiere del objeto a la imagen. Teniendo entonces que las tres transformadas de Fourier son una convolución en espacio real dado por la multiplicación en un espacio recíproco.

$$G(u) = H(u)F(u) \quad (3.11)$$

Además $H(u)$ puede ser escrita como $H(u) = A(u)E(u)B(u)$ donde $A(u)$ es la función de apertura, $E(u)$ la de atenuación de la onda $E(u)$ y finalmente $B(u)$ la de aberración.

Sobre $A(u)$ se puede decir que es la que selecciona las frecuencias que pasan dependiendo del radio de la apertura, $B(u)$ tiene el mismo efecto pero es una propiedad de las lentes mismas, usualmente expresada por

$$B(u) = \exp(i\chi(u)) \quad (3.12)$$

donde

$$\chi(u) = \pi\Delta f\lambda u^2 + \frac{1}{2}\pi C_s\lambda^3 u^4 \quad (3.13)$$

y se cumple que $\Delta f > 0$, siendo esto el desenfoque.

Para obtener la “mejor” transferencia de información interpretable en la imagen, un parámetro importante es el foco de Scherzer (Δf_{Sch}), es decir

$$\Delta f_{Sch} = -1.2(C_s\lambda)^{\frac{1}{2}} \quad (3.14)$$

que es un valor negativo particular que balancea el efecto de la aberración esférica y el desenfoco. Es cuando se puede obtener la máxima información que el microscopio [31].

En microscopios modernos de modelos recientes se corrige la aberración esférica a través de bobinas especiales (lentes) y deja de ser tan importante el desenfoco de Scherzer.

3.3.B CONTRASTE Z

La técnica también conocida como HAADF (High Angular Anular Dark Field) tiene como base principal el choque elástico de los electrones con los átomos que forman el espécimen.[32]

Al llegar un haz a la muestra, algunos de los electrones son transmitidos y otros presentan un choque elástico o inelástico (a estos corresponde la técnica de campo claro) con los átomos que la forman; es esta interacción la que se ve particularmente caracterizada por la masa de los átomos, ya que los electrones llegan a la muestra y ocurre una dispersión de Rutherford formando un ángulo característico.

Cabe mencionar que la cantidad de electrones dispersados, lo que se conoce como intensidad, es proporcional a Z^2 (donde Z es el número atómico del dispersor) motivo por el cual, entre más pesado sea un material mayor será la intensidad de porciones de muestra que contenga material del dispersor, con Z mayor, obteniéndose el contraste.

La diferencia entre Campo claro, Campo oscuro y Contraste Z es que la primera corresponde a choques inelásticos y las últimas a elásticos. Y aunque el Contraste Z es una técnica dentro del Campo Oscuro, el ángulo al que se dispersan los electrones son mayores como se observa en la figura 3.2.[31]

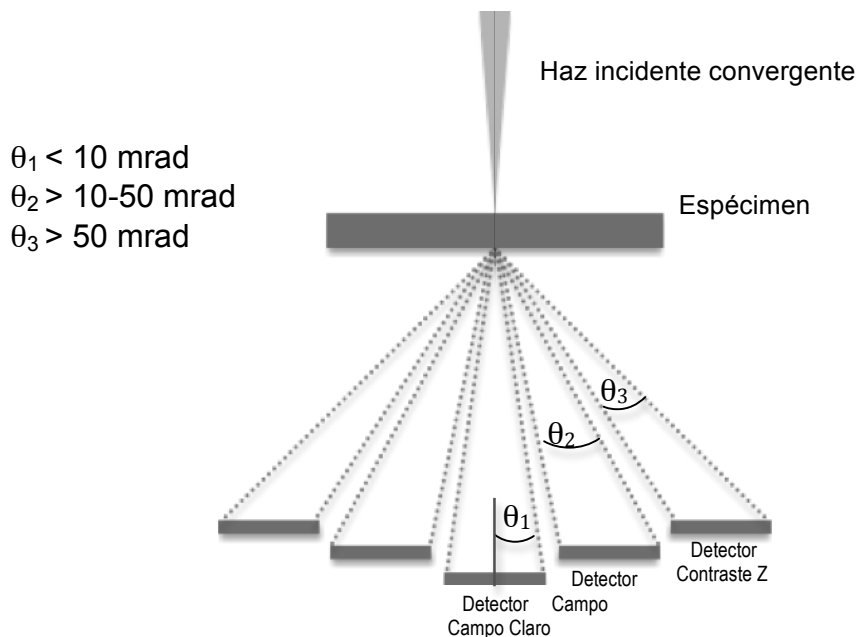


Fig. 3.2 Esquema donde se muestran los detectores de Contraste Z, Campo oscuro y Campo claro, dependiendo del ángulo de desviación de los electrones dispersados

3.3.c Espectro de Perdida de Energía

La base de la técnica, también conocida como EELS (Energy Electron Loss Spectroscopy), consiste en que como se ha mencionado con anterioridad, existen choques inelásticos entre los electrones y átomos al incidir el haz sobre la muestra; al suceder esto los electrones sufren una pérdida de energía que al ser mayor que 1 eV es relativamente fácil medirlo con un espectrómetro magnético.

Básicamente se distinguen tres interacciones por las que los electrones pierden energía:

- 1) Interacción con fonones en el sólido
- 2) Interacción con plasmones
- 3) Excitación de electrones de capas atómicas internas

La interacción fonónica ocurre con pérdidas de hasta 5 eV, las plasmónicas entre 5 a aproximadamente 30 eV (se considera hasta 100 eV); finalmente las interacciones con electrones de orbitales interiores ocurren con pérdidas de energía mayores, y específicas del material. Por ejemplo lleva 283 eV para remover un electrón de capa K en el carbón, 69508 eV para sacar un electrón K de tungsteno y 1100 eV para excitar un electrón de la capa L de cobre.

Un espectrómetro electrónico es montado en la parte final del microscopio, se tiene como objetivo que dentro de éste exista un campo magnético que desvíe a todos los electrones aproximadamente 90°, sin embargo los electrones mas energéticos se verán con un ángulo ligeramente menor (Figura 3.3), teniendo como final un espectro de energía . [30]

Al tener como base el choque inelástico, éste dependerá de los componentes que forman la muestra; motivo por el cual cada elemento tiene picos característicos de pérdida de energía, relacionables a eventos y transiciones electrónicas como se indico arriba.

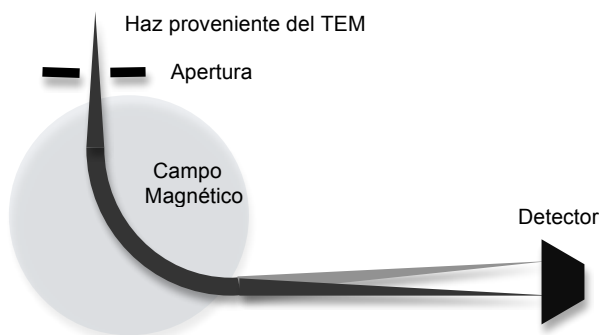


Fig. 3.3 Diagrama en que se muestra la función básica del espectrómetro, instrumento donde se obtiene el EELS

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y ANÁLISIS

En el presente capítulo se muestra el análisis y los resultados de la síntesis y caracterización de las nanopartículas de níquel que se obtuvieron por métodos físicos y químicos. Los parámetros de control correspondieron a cambios en la geometría de deposición en caso de Sputtering y a las diversas condiciones en la síntesis química, entre ellas factores como el pH, temperatura y concentración de los reactivos.

La caracterización de las diferentes muestras se realizó por técnicas de microscopía electrónica con el objetivo de establecer forma, tamaño y estructura de las nanopartículas que se sintetizaron.

4.1 RESULTADOS

Al sintetizar nanopartículas de níquel, estas se pueden presentar en estado neutro u oxidado dependiendo de las condiciones a las que son sometidas al extraer del vacío en el caso de Sputtering o en la solución acuosa en la que se encontraba (biorreducción).

Los procesos oxidativos deben ser posteriores a la formación de las nanopartículas y debidos a la presencia de oxígenos del cual el níquel es esencialmente reactivo.

Las propiedades físicas determinadas para nuestras nanopartículas fueron

- Tamaño
- Forma
- Fases y Estructuras

En general las partículas que se observaron resultaron ser con simetría distinta a la esférica, por lo que una adecuada caracterización incluye medir el eje más largo como se muestra en la figura 4.1.

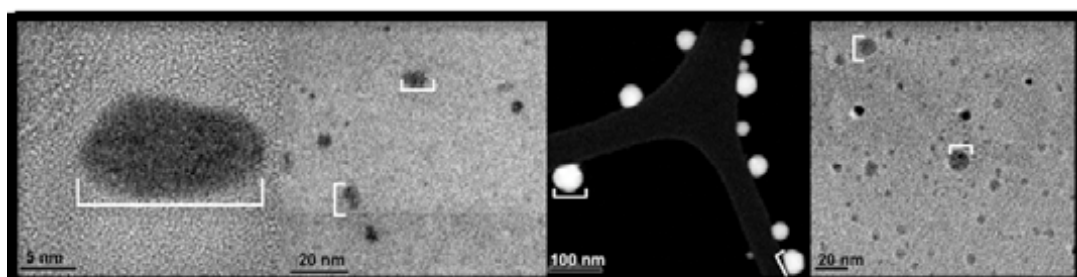
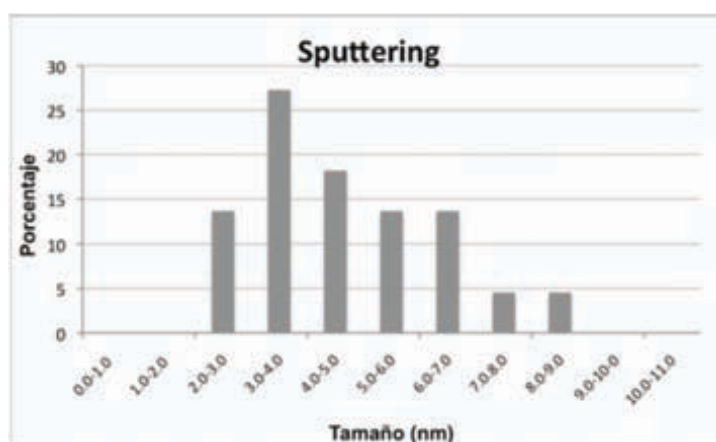


Fig. 4.1 Micrografías mostrando la medición del eje mayor del contorno de las nanopartículas

4.1.1 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS

4.1.1.A SPUTTERING

Se presenta de manera gráfica (Grafica 4.1) el comportamiento de la distribución de tamaños, mostrando el porcentaje medido dependiendo de la longitud de las nanopartículas, observándose que la longitud de estas se encuentran en un intervalo de 2.0 – 9.0 nm .



Graf. 4.1 Distribución de tamaño de nanopartículas de níquel

Como puntos importantes se hace mención que la mayor parte de las nanopartículas medidas tienen un tamaño de entre 3.0 - 6.0 nm siendo estas un 60% del total, además que entre éstas el pico máximo de la distribución se encuentra entre 3.0 y 4.0 nm de longitud con un 23.7%.

4.1.1.B BIORREDUCCIÓN

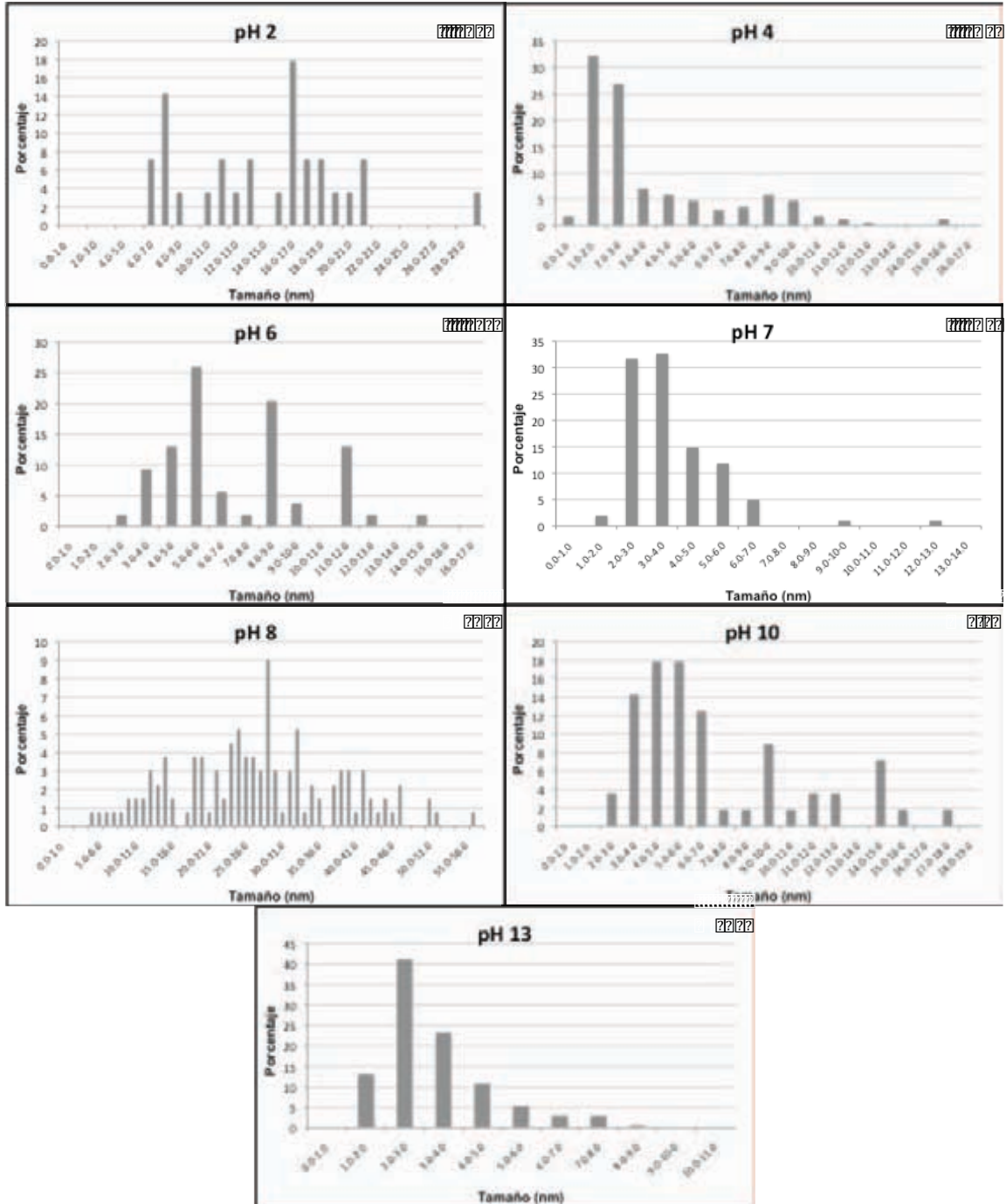
En la síntesis química se observan comportamientos similares al anterior; sin embargo se ve con claridad una distribución de tamaños que varía conforme cambia el pH utilizado, situación que se muestra en la tabla 4.1

pH	Tamaño	Máximo de la distribución	
		Tamaño	Porcentaje
2	6.0 – 30.0 nm	7.0-8.0 nm	14.30 %
		16.0–17.0 nm	17.85 %
4	0.0 - 16.0 nm	1.0 – 2.0 nm	36.16 %
6	0.2 – 15.0 nm	5.0 – 6.0 nm	25.93 %
7	0.1 – 13.0 nm	3.0 – 4.0 nm	32.67 %
8	0.4 – 57.0 nm	28.0–29.0 nm	09.02 %

10	2.0 – 18.0 nm	4.0 – 6.0 nm	35.71 %
13	1.0 – 9.0 nm	2.0 – 3.0 nm	41.07 %

Tabla 4.1 Características principales de los diversas concentraciones de pH

En datos generales (Grafica 4.2), se observa que la s nanopartículas obtenidas, en su mayoría, tienen un tamaño no mayor a 20 nm, siendo la preparación con un buffer de pH 8 una excepción mostrando un intervalo de tamaños de 53 nm.



Graf. 4.2 Representación gráfica de la distribución de nanopartículas según su tamaño (a) se observa el doble pico en el comportamiento correspondiente a las nanopartículas obtenidas con una solución con pH 2. (b),(c),(d),(e),(f),(g) Un comportamiento donde existe un crecimiento hasta llegar a un máximo donde después de éste empieza a disminuir.

Se nota una distribución bimodal en el caso del pH 2, con dos máximos muy notables, el primero corresponde a las partículas que miden entre 7.0–8.0 nm y el segundo entre 16.0-17.0 nm con una diferencia de 2.5 % mayor, el 30% de las partículas se encuentran con estos tamaños, en un intervalo de 6.0-30.0 nm.

El resto de las distribuciones son unimodales, siendo los correspondientes a pH 4, 7 y 13 los que cuentan con una distribución más cerrada, teniendo que el 54% de las nanopartículas obtenidas en la síntesis con un pH 4 tienen un tamaño de 1.0-3.0 nm, el 65% corresponden a las que miden 2.0-4.0 nm para el pH 7 y el pH 13.

A diferencia, el 50% de las nanopartículas se encuentran entre 5.0-9.0 nm para el pH 6, 20.0-36.0 nm para el pH 8 y 3.0-6.0 nm para las obtenidas con un pH 10.

4.1.2 FORMA

Siendo que las nanopartículas, como se observa en la figura 4.2, presentan una forma casi elipsoidal se precisó donde medir el eje mayor y su perpendicular como el eje menor, con lo cual se obtiene la excentricidad haciendo la suposición de que una partícula tiene forma de elipse.

Al presentar una excentricidad entre el intervalo (0,0.2] se considera como forma regular (casi esférica), siendo barras aquellas que presenten un valor en el intervalo (0.2,1). En el caso que la relación entre el eje mayor y el eje menor sea de 5:1 o mayor, serán contemplados como alambres.

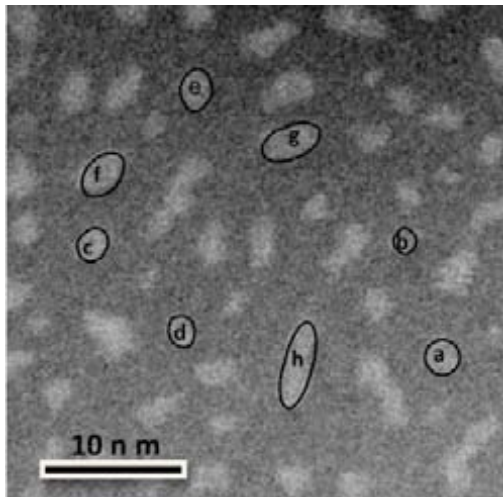
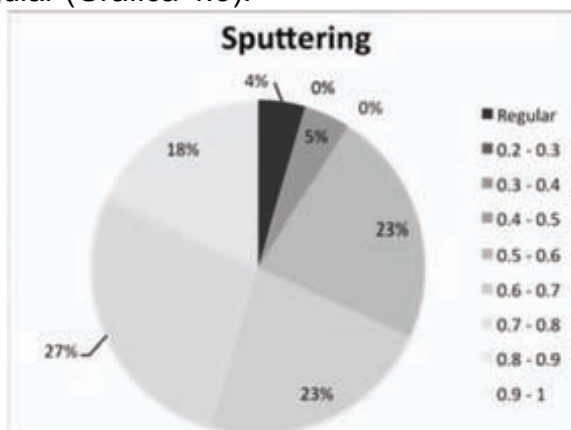


Fig. 4.2 Perfiles de formas y excentricidades de las nanopartículas de níquel (a) $\epsilon = 0.25$, (b) $\epsilon=0.35$, (c) $\epsilon=0.45$, (d) $\epsilon=0.55$, (e) $\epsilon=0.65$, (f) $\epsilon=0.75$, (g) $\epsilon=0.85$, (h) $\epsilon=0.95$.

4.1.2.A SPUTTERING

En el caso de Níquel obtenido por bombardeo con iones, se obtuvo una distribución en la que predominan nanobarras con una excentricidad en el intervalo [0.8 - 0.9] y un 27% del total de las medidas, siendo en su mayoría

menores a ésta. Un punto importante que cabe mencionar es que, sólo un 4% presenta una forma regular (Grafica 4.3).



Graf. 4.3 Representación gráfica de la distribución de nanopartículas dependiendo de su elongación.

4.1.2.B BIORREDUCCIÓN

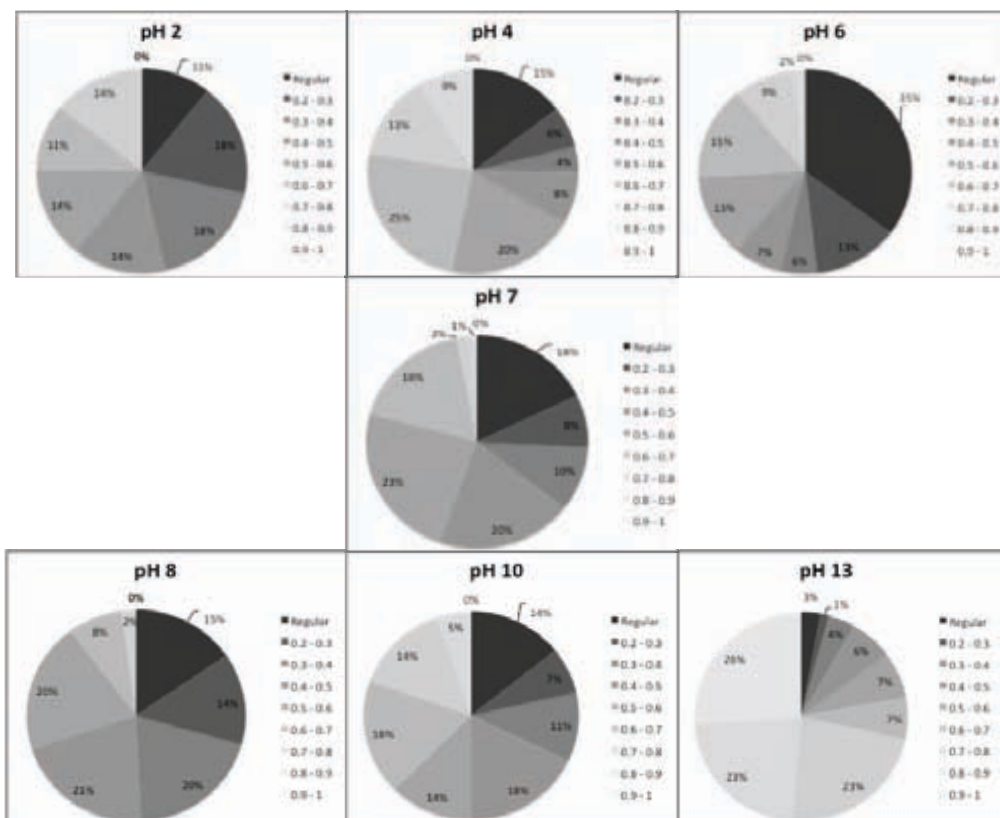
Las partículas obtenidas por el método químico son nanobarras en su mayoría, entre estas se pueden diferenciar en tres casos en base al pH: ácido, básico y neutro.

En el primer caso de pH ácido se observa que presenta una distribución homogénea de los diversos formas de las nanopartículas, teniendo casi el mismo porcentaje entre nanopartículas regulares y nanobarras con diferente excentricidad; para el pH 4 sólo el 15% presentan un comportamiento regular y un 45% una excentricidad de 0.6 -0.8. Un caso especial fue el pH 6 que muestra como al perderse la acidez se nota un incremento en la forma de nanopartículas regulares siendo estas un 35% del total, porcentaje que no se ve reflejado en ninguna otra preparación.

Para el caso del pH 7 se obtiene un comportamiento donde solo el 18% tienen una forma regular, siendo el 88% restante nanobarras y entre éstas el 50% presentan una excentricidad de 0.6-0.8 nm.

En relación al pH básico se observa que conforme disminuye la cantidad de hidrógenos, las formas regulares se ven afectadas de igual manera pues mientras en el pH 8 un 15% son partículas regulares, en el PH 13 la existencia de estas solo corresponde a un 3%; además que mientras en el primero un 60% tiene una excentricidad entre 0.5 -0.6, el 72% de las nanobarras obtenidas con pH 13 tienen una excentricidad de 0.7 -0.99, viendose entonces que son nanobarras mucho mas alargadas para este ultimo. En el caso del pH 10 el 50% de las nanobarras presentan una excentricidad de 0.5-0.8 y solo el 14% son nanopartícula regulares.

En la gráfica 4.4 se esquematiza los porcentajes que explica lo anterior, mostrando la clara tendencia a nanopartículas regulares en el caso de soluciones ácidas, y de barras en el caso de soluciones básicas.



Graf. 4.4. Representación de la distribución de nanopartículas dependiendo de su excentricidad. (a),(b),(c) con un buffer ácido;(d)neutro ; (e),(f),(g) básico.

4.1.3 FASES Y ESTRUCTURAS

El análisis de las estructuras obtenidas se realiza mediante el estudio de la Transformada de Fourier de la cual se obtiene la información sobre el tipo de estructura y de sustancia química que se obtuvo (metal u óxido); situación que se observa en la tabla 4.2 donde se menciona el porcentaje de nanopartículas formadas por níquel metálico (Ni), óxido de Níquel I (NiO) o trióxido de níquel (Ni_2O_3) dependiendo del método de obtención de nanopartículas.

Síntesis Física			
	Ni	NiO	Ni₂O₃
Sputtering	0%	100%	0%
Síntesis Química			
Biorreducción	Ni	NiO	Ni₂O₃
pH 2	0 %	100 %	0 %
pH 4	10 %	80 %	10 %
pH 6	5 %	85 %	10 %
pH 7	0 %	100 %	0 %
pH 8	0 %	95 %	5 %
pH 10	0 %	100 %	0 %
pH 13	0 %	100%	0 %

Tabla 4.2 Distribución en porcentajes de la sustancias que forman a las nanopartículas y nanobarras obtenidas en las diferentes síntesis

La composición indicada en la tabla 4.2 de nanopartículas y nanobarras de níquel se obtuvo a través de la medición de innumerables partículas individuales.

4.1.3.A SPUTTERING

Al realizar el análisis de las nanopartículas obtenidas por el método físico se observa la presencia exclusiva de óxido de níquel (NiO), con una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) como puede observarse en las figuras 4.3 y 4.4.

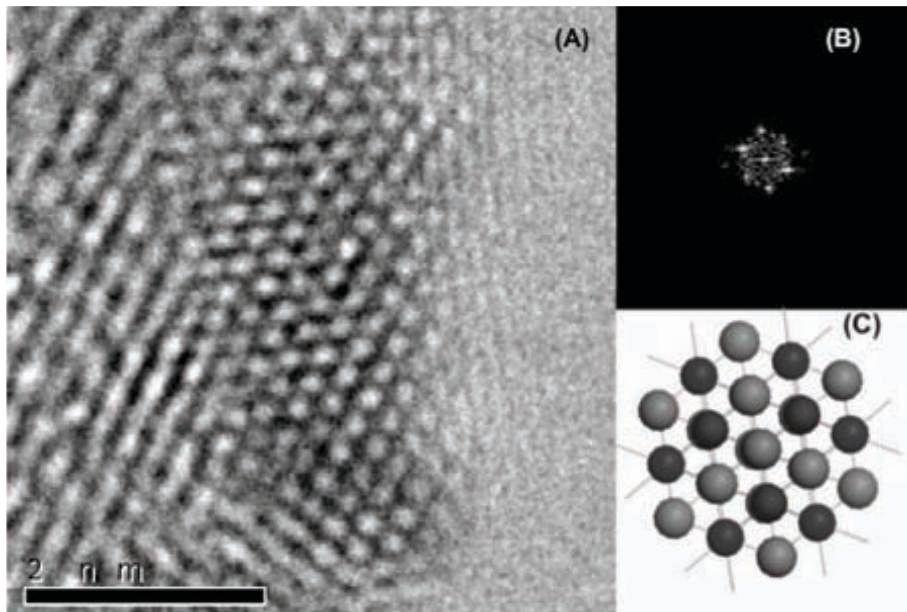


Fig. 4.3 (A) Nanobarra de óxido de níquel con estructura (B) FFT de la partícula y (C) Modelo de una celda con dirección [011], orientación que presenta la nanopartículas.

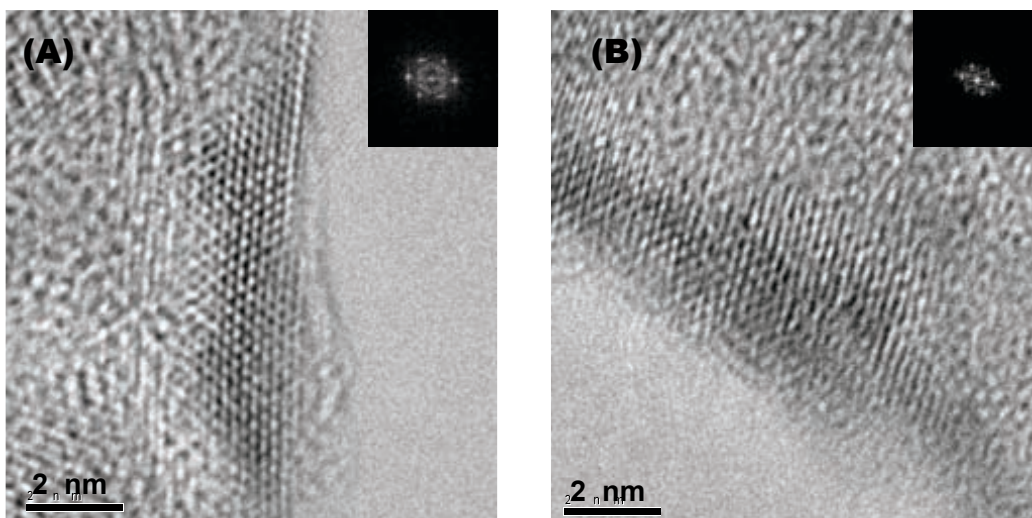


Fig. 4.4 (A) y (B) Nanobarra con estructura FCC de NiO, con sus respectivos difractogramas, mostrando una dirección [011]

?

4.1.3.B BIORREDUCCIÓN

En el método de síntesis química se obtienen partículas formadas por Ni, NiO y Ni₂O₃, las dos primeras con una estructura cúbica (FCC) y la última hexagonal, como puede observarse en las figuras 4.5 – 4.8

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

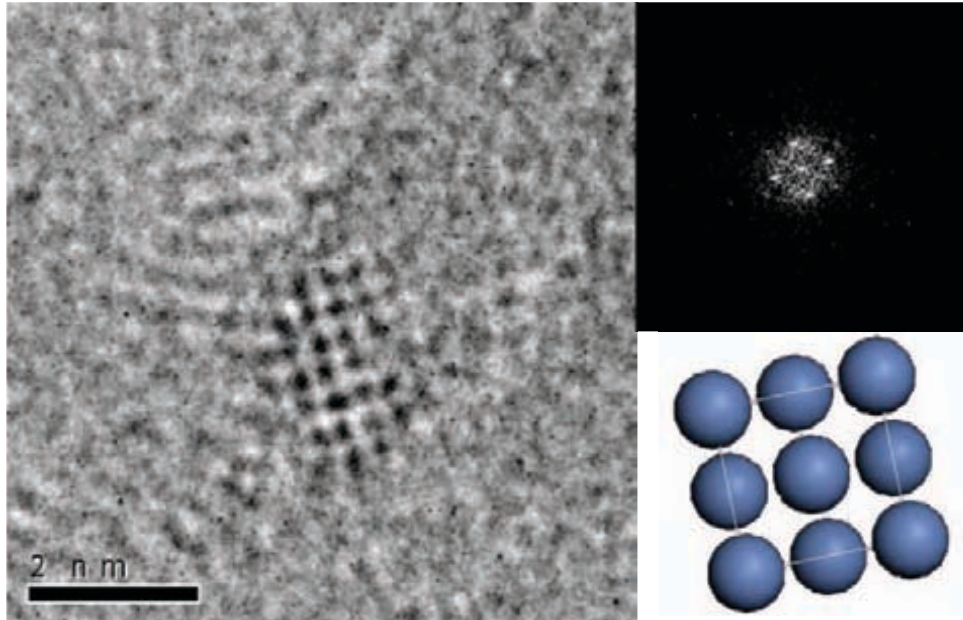


Fig. 4.5 (A) Nanopartícula de Níquel obtenida por síntesis química, (B) Difractograma donde se muestra su estructura FCC con eje [001] (C) celda unidad en la dirección mencionada

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

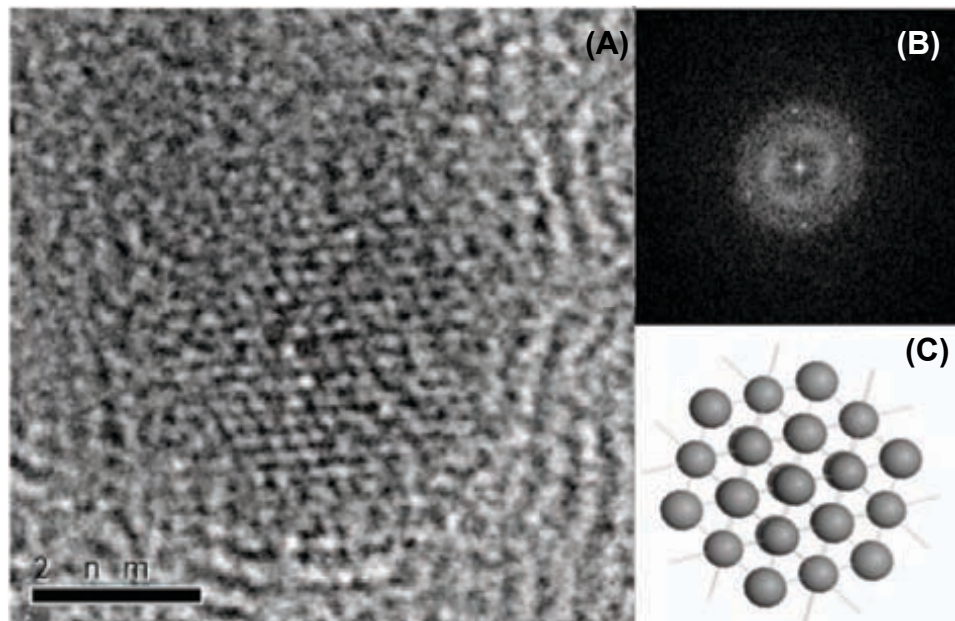


Fig. 4.6 (A) Nanopartícula de Níquel obtenida por biorreducción, (B) Difractograma donde se muestra su estructura FCC con eje [011] (C) celda unidad en la dirección de la micrografía en (a)

??

??

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

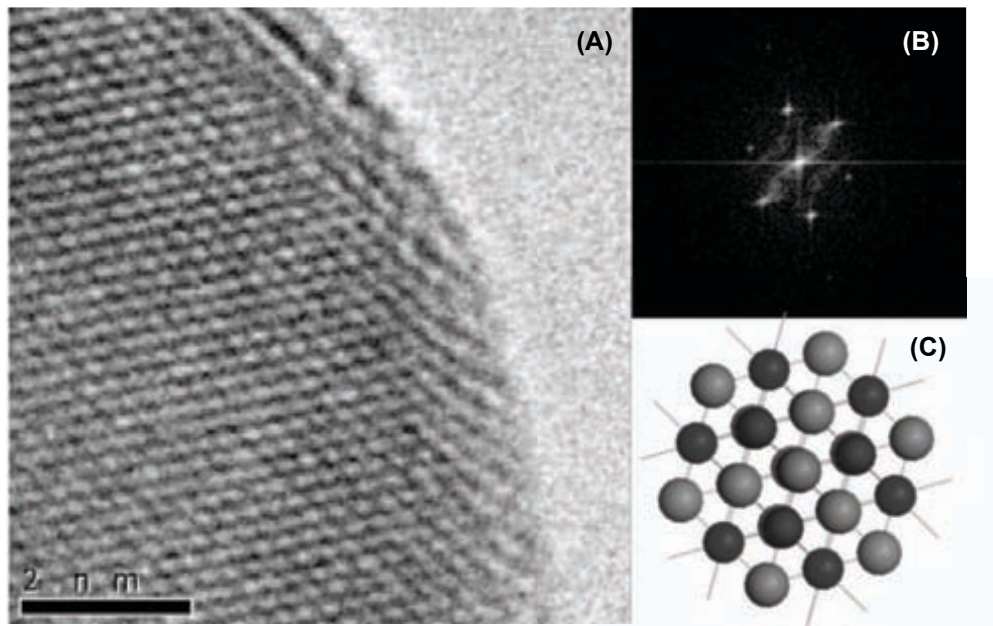


Fig. 4.7 (A) Nanopartícula de Ni obtenida por biorreducción, (B) Difractograma en el que se observa su estructura FCC con dirección $[011]$ (C) representación de dicha estructura

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

?

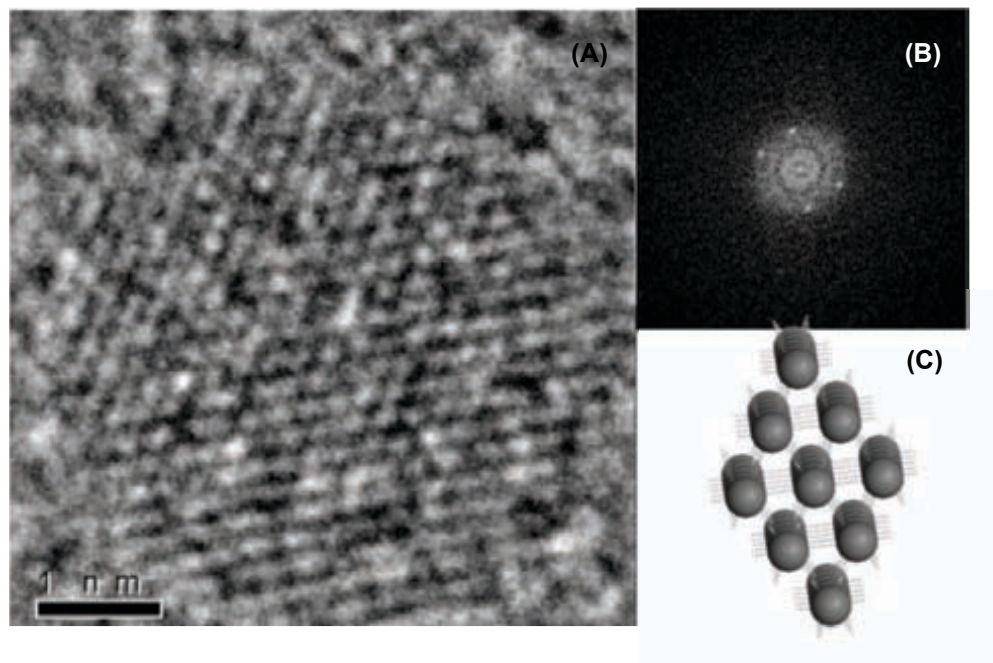


Fig. 4.8 (A) Nanopartícula de Níquel obtenida por biorreducción, (B) Difractograma donde se observa su estructura HCP con dirección $[\bar{1}2\bar{1}3]$ (C) simulación de la celda unidad en la misma dirección

Se observa además la existencia de nanopartículas múltiplemente gemeladas, con perfiles decaedrales e icosaedrales (figura 4.9 y 4.10)

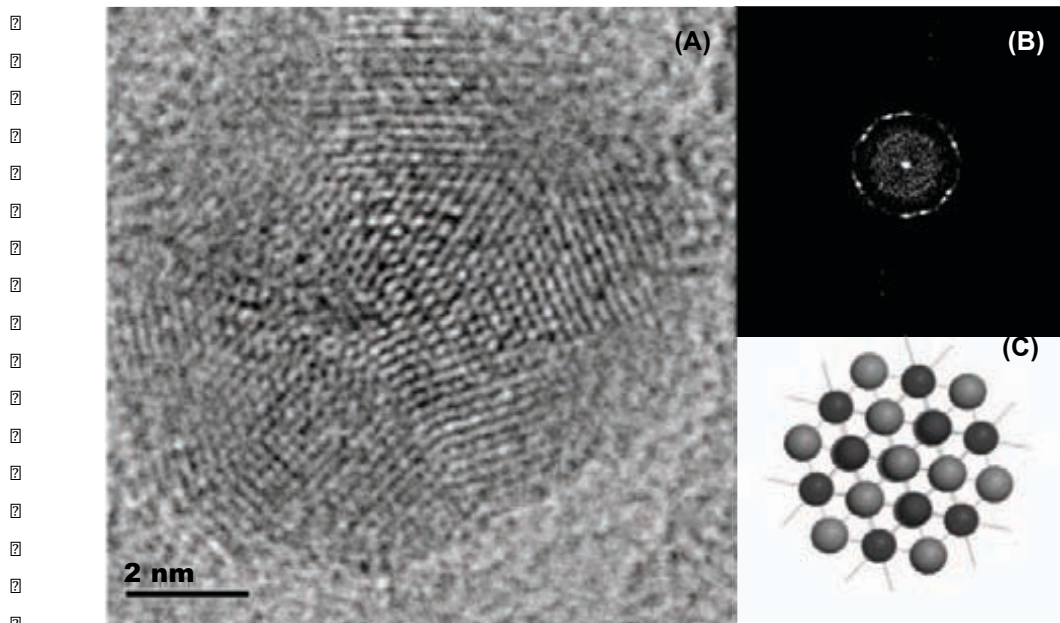


Fig. 4.9 (A) Nanopartícula de níquel en forma de icosaedro, se observa la simetría cinco con dirección [011] , (B) Difractograma donde se observa de igual manera la simetría, (C) representación de la celda unidad en la dirección mencionada

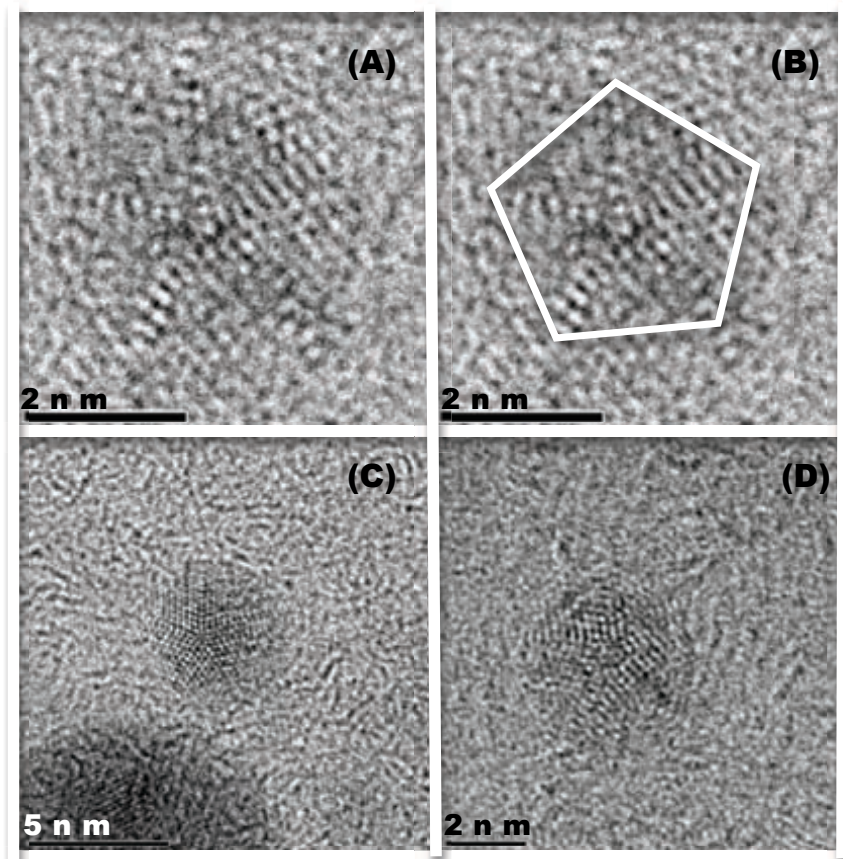


Fig. 4.10 (A , B, C) Partículas de Níquel decaedrales en (B) se muestra de señala la forma pentagonal de (A). (D) Partícula de Níquel con perfil icosaedral.

Se tiene entonces que , usando el método de biorreducción , se logró la obtención exclusiva de NiO para los pH 2, 7,10 y 13; contando con una pequeña cantidad de níquel metálico (8%) en las nanopartículas formadas con un pH 4 y 6, contando además con la existencia de otras formadas por Ni₂O₃ siendo mayor su presencia (10%) y considerando que ésta sustancia también se alcanzó con el pH 8.

En resumen para todos los pH estudiados las nanopartículas de níquel tienen estructuras típicas observadas en este sistema y otros similares correspondientes a cubo-octaedricos en su mayoría (95%), hexagonales correspondientes únicamente al trióxido de diníquel (4%) y un 1% a MTP's (icosaedrales, decaedrales).

4.1.4 DEFECTOS

Además de los resultados antes mencionados, se observaron diferentes tipos de defectos; entre los que se encuentran los de frontera (figuras 4.11 y 4.12), los planares (figura 4.13), maclas (figura 4.14) y la unión entre partículas (figura 4.15)

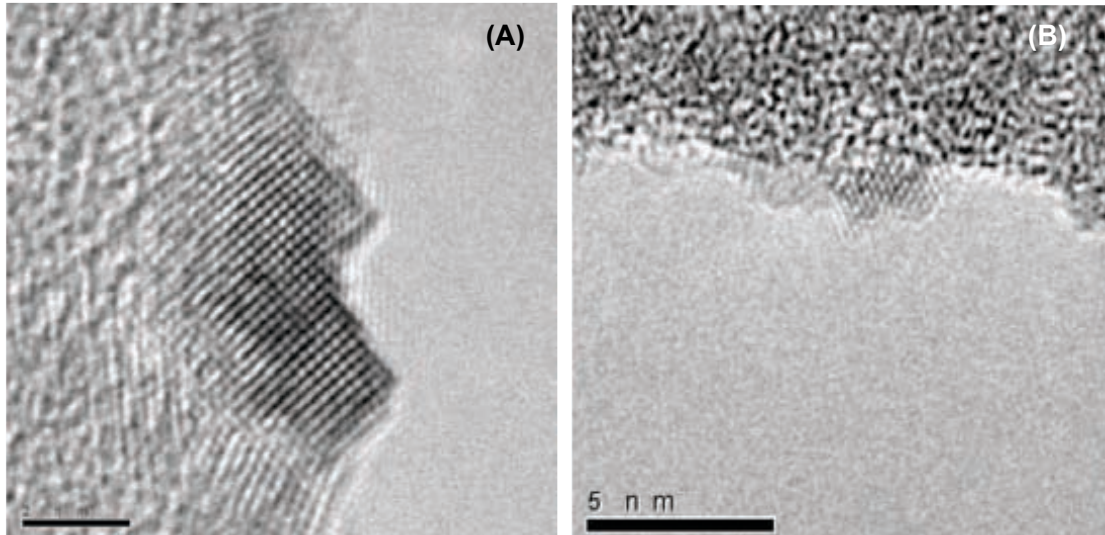


Fig. 4.11 Nanopartículas de níquel obtenidas por bombardeo con iones energéticos, en donde se muestra la reconstrucción superficial en la frontera.

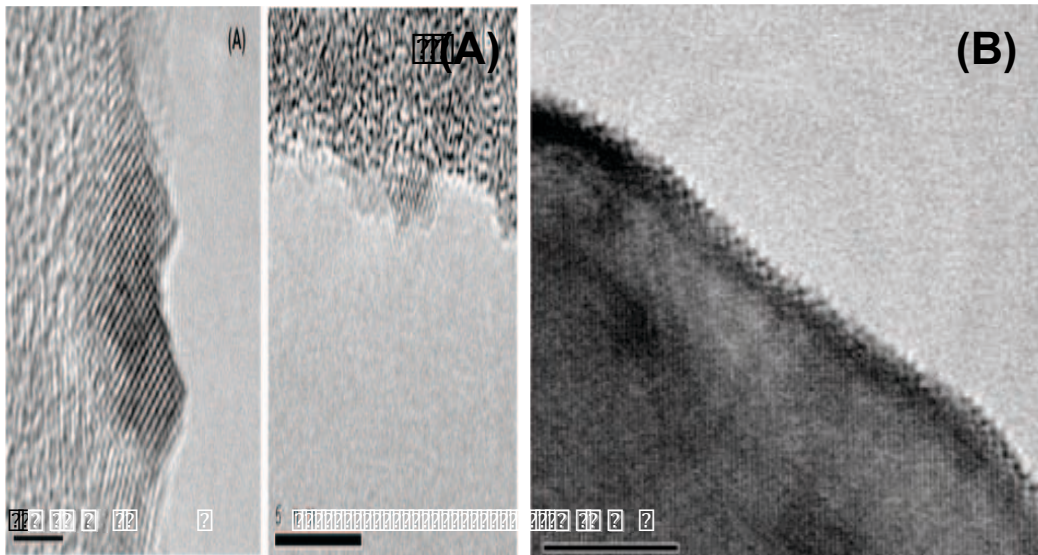


Fig. 4.12 (A), (B) Reconstrucción superficial en nanopartículas de níquel obtenidas por Biorreducción.

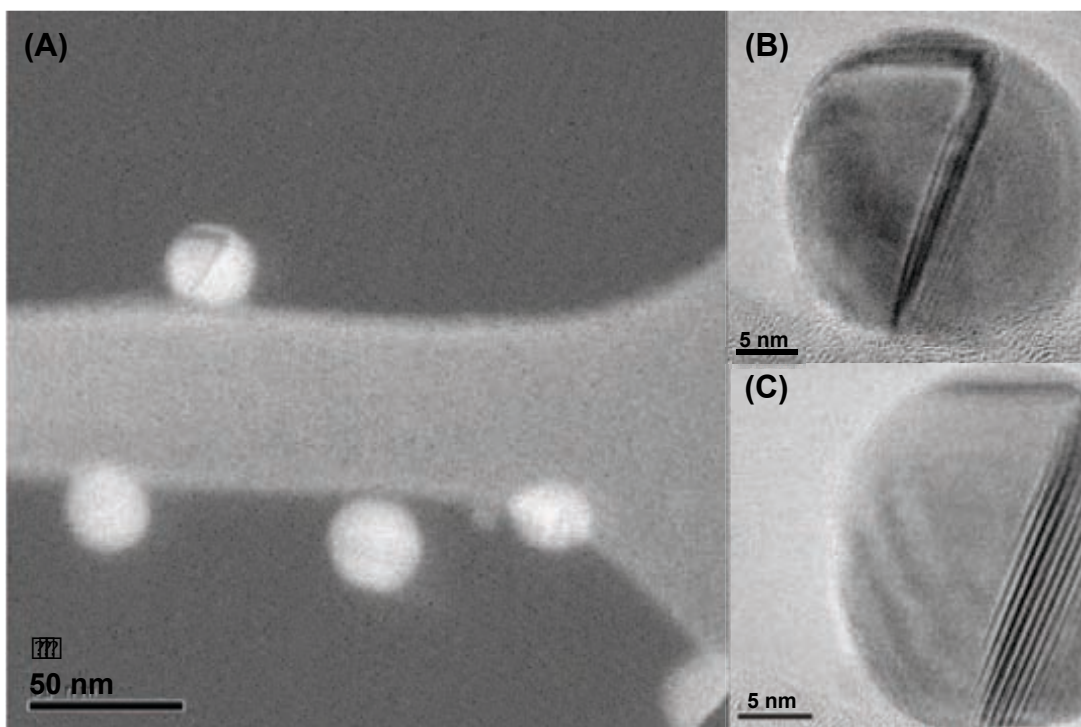


Fig. 4.13 (A) Imagen en contraste Z de nanopartículas obtenidas por biorreducción donde se muestra el defecto en una nanopartícula, (B) Imagen en alta resolución de la nanopartícula mostrada en (A), (C) Acercamiento de la misma nanopartícula donde se observa con detalle la falla de apilamiento

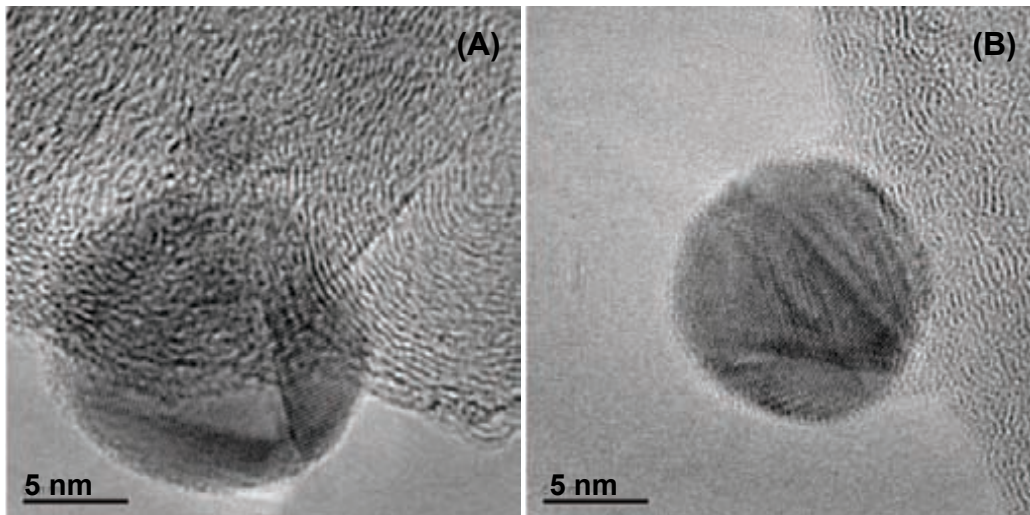


Fig. 4.14 (A) ,(B) Maclas en Nanopartículas de níquel obtenidas por biorreducción

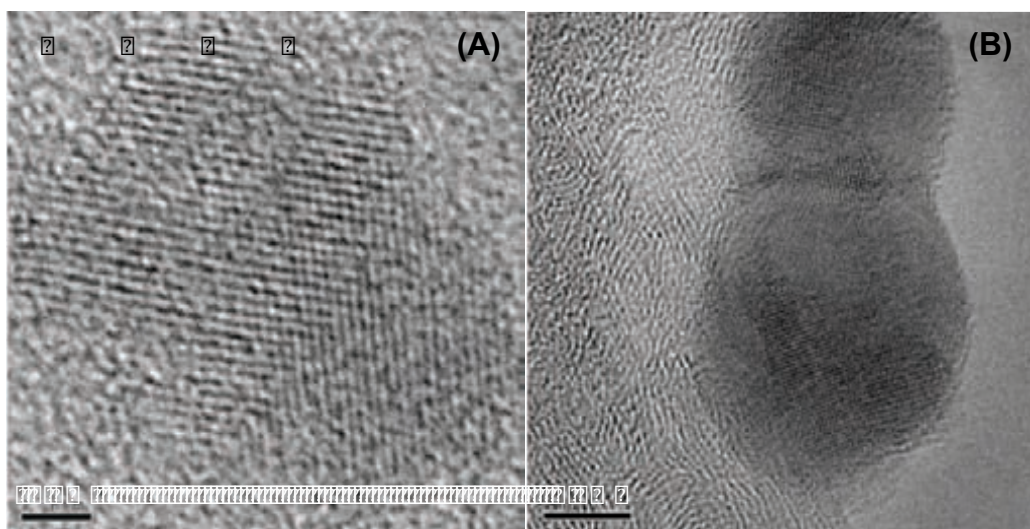


Fig. 4.15(A) ,(B) Nanopartículas obtenidas por Biorreducción, donde se aprecia de manera clara la coalescencia entre dos partículas de níquel.

Cabe mencionar, que los defectos de apilamiento, las maclas y la coalescencia entre nanopartículas solo se observaron en aquellas obtenidas por síntesis química, sin embargo todos estos no se hallaron en cada preparación con un PH determinado, si no que era variable su existencia como se muestra en la tabla 4.3.

Defectos				
Biorreducción	Recosnt. superficial	Falla de apliamento	Maclas	Coalescencia
pH 2	Si	No	Si	Si
pH 4	Si	Si	No	No
pH 6	Si	No	No	Si
pH 7	Si	No	No	No
pH 8	Si	Si	Si	Si
pH 10	Si	No	Si	si
pH 13	Si	No	No	No

Tabla 4.3 Muestra de los defectos encontrados en las nanopartículas obtenidas por biorreducción dependiendo del pH del buffer utilizado durante la síntesis.

Se logra observar que dichas características de las nanopartículas aparecen en aquellas con un rango de tamaño mayor, como lo es el caso del pH 8 donde, además de ser la distribución mas amplia, es la única en la que se observan todos los defectos antes mencionados; al contrario que en las preparadas con una solución con pH 13 donde sólo existe la reconstrucción superficial.

De la misma manera, es importante resaltar que por medio de Sputtering las nanopartículas mas pequeñas que se obtuvieron fueron de alrededor de 2 nm (Figura 4.16), y de 1nm para las obtenidas por biorreducción con un pH 4, 7 y 13 (Figuras 4.17). Teniendo que la interpretación de las aglomerados se puede hacer fácilmente a través del catalogo publicado por Ascencio, et.al [7]

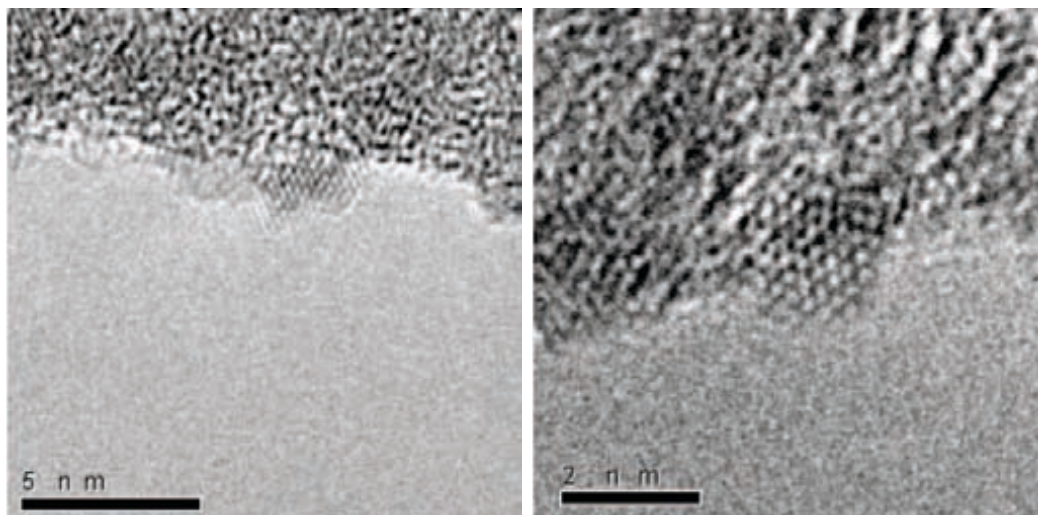


Fig. 4.16 (A) ,(B) Nanopartículas de NiO obtenidas por bombardeo con iones energéticos, se aprecia que su tamaño es de 2 nm aproximadamente.

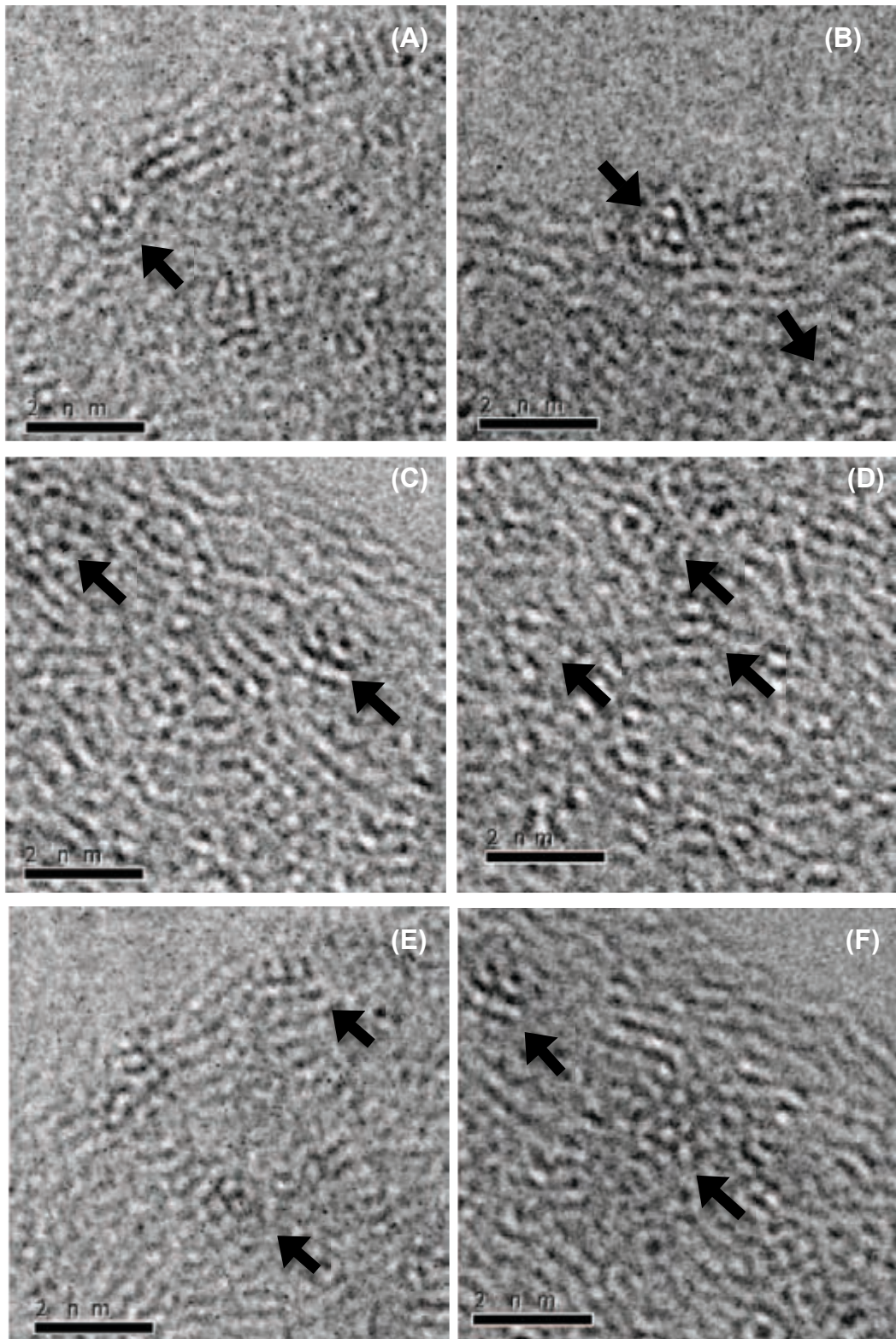


Fig. 4.16 (A -F) Nanopartículas obtenidas por Biorreducción (con un pH 13) donde se observan icosaedros de 13 átomos, su tamaño es 1 nm aproximadamente.

4.2 EELS

Los espectros de EELS se muestran en las figuras correspondientes a las muestras obtenidas por Sputtering (Figuras 4.18 y 4.19) y Biorreducción (Figura 4.20).

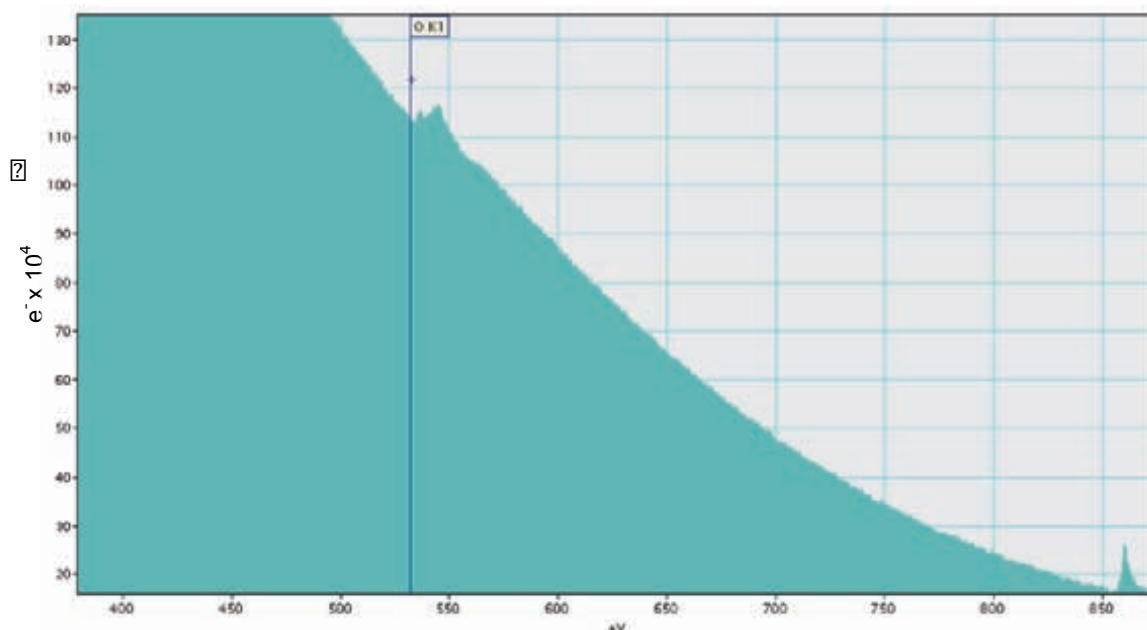


Fig. 4.18 Espectro de pérdida de energía de electrones donde se observa la presencia del oxígeno, para el caso de la síntesis por método físico.

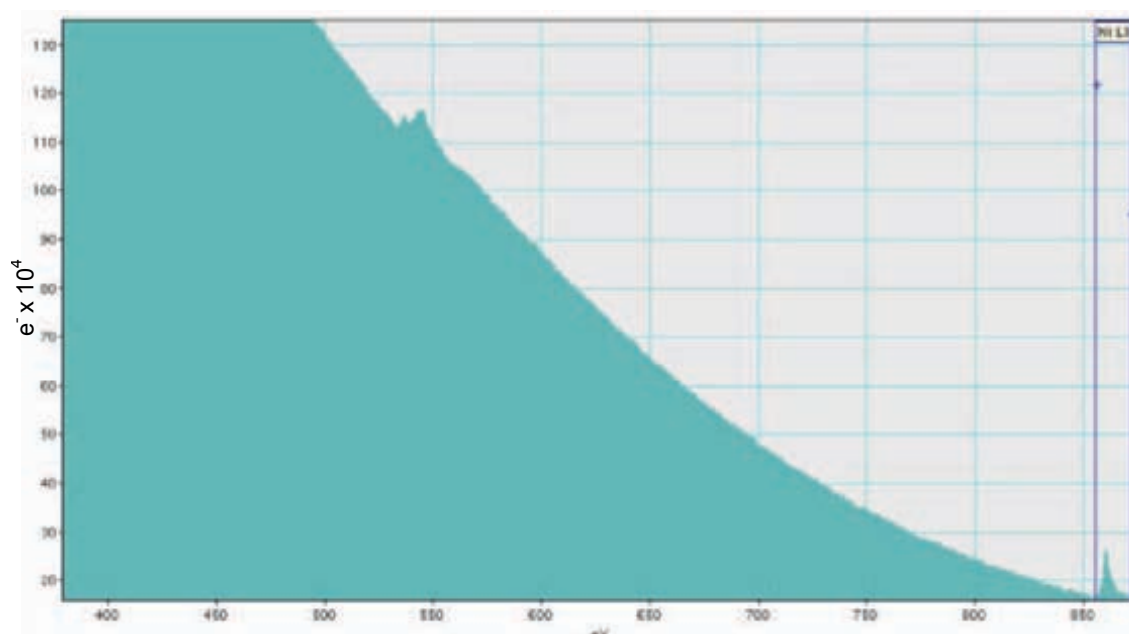


Fig. 4.19 Espectro de pérdida de energía donde se hace notar la existencia de Níquel en el caso de la síntesis por Sputtering.

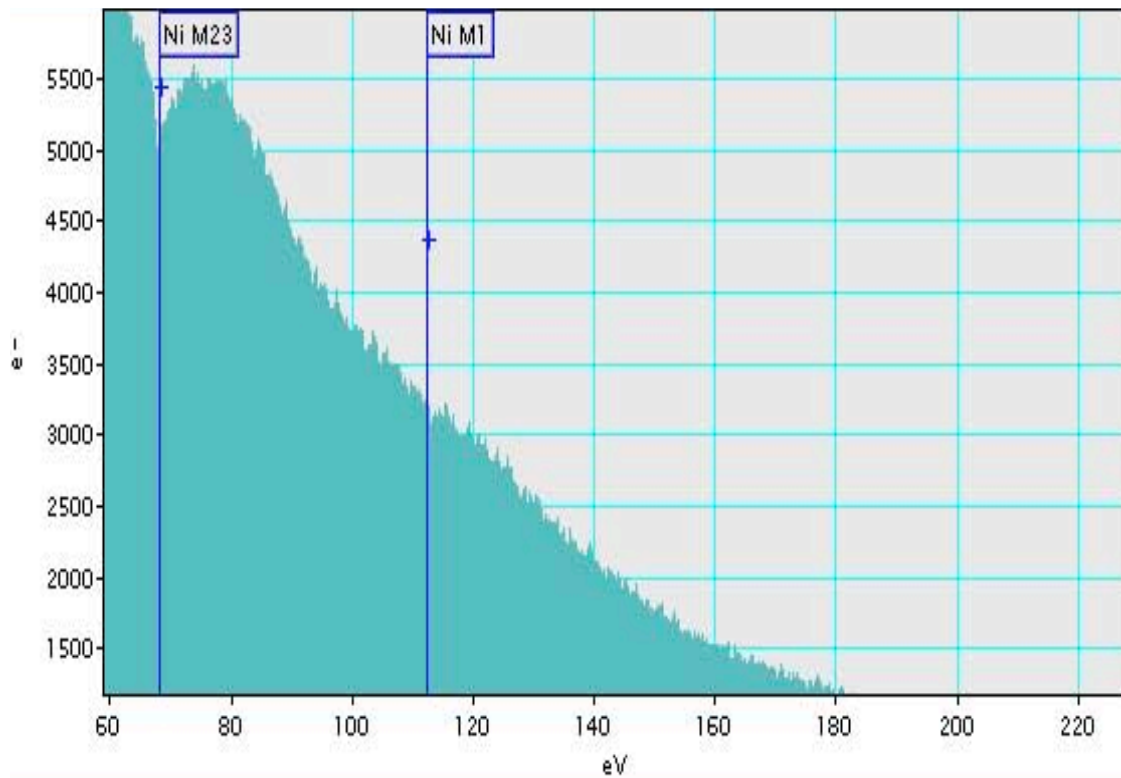


Fig. 4.19 Uno de los espectros de pérdida de energía de electrones, donde se hacen notar los picos de níquel metálico en el caso de la síntesis por Biorreducción.

En el primer caso se muestra claramente la presencia de óxido de níquel, mientras que en la síntesis química se observa el níquel metálico lo cual esta en concordancia con los resultados obtenidos a través de las micrografías de alta resolución.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se derivan de el presente trabajo son enlistadas a continuación

1. Tanto la biorreducción como el sputtering permiten producir nanopartículas de níquel, o fases oxidadas de níquel, como se observa en el capítulo IV
2. En el caso de la síntesis por biorreducción las partículas parecieran estar estabilizadas por la biomasa
3. En el caso de la síntesis química, considerando al pH como principal parámetro, se obtuvieron nanopartículas de tamaño y forma mas regulares para los pH 2,4,6,7 y generamos nanobarras para los pH básicos.
4. Las principales estructuras de equilibrio fueron, en su mayoría FCC, a diferencia de otros elementos como el Fe que presenta una estructura BCC [24], o Lantano con estructura HCP [33] siguiendo el mismo método en síntesis. Se obtuvieron también nanopartículas hexagonales, icosaedrales, decaedrales y maclas.
5. Se lograron imágenes de alta resolución de nanopartículas pequeñas (aproximadamente 1 nm) las cuales son muy difíciles de obtener.
6. En caso de la síntesis por Sputtering, el tamaño depende del control en tiempo y geometría, pero esto no se aplica en la forma de la nanopartícula, en esto no se tiene un parámetro que intervenga.

PERSPECTIVAS A FUTURO

En lo referente a Sputtering sería interesante el obtener nanopartículas bimetalicos o multifásicas, para lo anterior se necesita hacer un estudio sobre las diferentes energías de enlace entre átomos de los diversos materiales, para que la deposición sea factible.

El método de Biorreducción ha sido efectivo para tener un control de tamaño y forma; sin embargo quedan parámetros no examinados como el examinar con cuidado el efecto al cambiar la biomasa obtenida con alfalfa por otra obtenida de alguna otra planta. En particular la conocida como escobillón (*Callistemon citrinus*), por su alto contenido de taninos hidrosolubles, la corteza de algún árbol u otras que tengan las características necesarias.

REFERENCIAS

ESCRITO

- [1] M.G. Lines; Journal of Alloys and Compounds, 449 (2008) 242-245
- [2] R. Chang; “Química General”, 7ª edición, México: Mc Graw-Hill Iberoamericana, 2002.
[2.1] Pag. 45
- [3] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R.L. Keiter; “Química Inorgánica: Principios de Estructura y reactividad”, 1ª edición, México: Oxford University Press, 1997
- [4] R.C. Weast, M.J. Astle, W.H. Beyer; “Handbook of Chemistry and Physics”, 67ª edición, U.S.A. : CRC Press, 1986
- [5] W. Callister,; “Introducción a la Ciencia de los Materiales”, 3ª edición, México : Reverté, 1995
- [6] C.J. Murphy, T. K. Sau, A. M. Gole, C. J. Orendorff, Jinxin Gao, Linfeng Gou, S.E. Hunyady, Tan Li.; J. Phys. Chem. B 2005, 109, 13857-13870
- [7] J.A. Ascencio, C. Gutierrez-Wing, M.E. Espinosa, M. Marín, S. Tehuacanero, C. Zorrilla, M. José-Yacaman. Surface Science (1998) 349-368
- [8] S. Gubbala, H. Nathani, K. Koizol, R.D.K. Misra, Physica B 348 (2004) 317-328
- [9] J. Gong, L.L. Wang, Y. Liu, J.H. Yang, Z.G. Zong; Journal of Alloys and Compounds 457 (2007) 6-9
- [10] P.S. Schabes-Retchkiman, G. Canizal, R. Herrera-Becerra, C. Zorrilla. H.B. Liu, J.A. Ascencio; Optical Materials 29 (2006) 95-99
- [11] M. Schwartz; “New Materials Processes, and Methods Technology”, 1ª edición, U.S.A. : CRC Press, 2006
- [12] T. Ahmad, K.V. Ramanujachary, S.E. Lofland, A.K. Ganguli; Solid State Sciences 8 (2006) 425-430

- [13] G.Cao; "Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, properties and applications", 1ª edición, Londres :Imperial College Press; 2007
- [14] D.L. Feldheim, C. A. Foss, F.L. Feldheim; " Metal nanoparticles: synthesis, characterization, and applications".1ª edición, U.S.A. :CRC Press, 2001
- [15] M. Langlet, J.C. Joubert, C. N. R. Rao (editor); " In Chemistry of Advanced Materials",Inglaterra : Blackwell Science, Oxford, 1993
- [16] Blandinet,G. Court, M, Lagarde, Y; Thin Solid Films , v. 77, pp. 81-90, 1981.
- [17] G Rosano-Ortega, P Schabes-Retchkiman, C Zorrilla, H B Liu, G Canizal, P Avila-Pérez, J A Ascencio J Nanosci Nanotechnol. 2006 Jan ;6 (1):151-6 S
- [18] D. Astruc; "Nanoparticles and catalysis", 1ª edición, Alemania: Wiley-VCH, 2007
- [19] Notas de curso de especialización y Doctorado. Preparación y Caracterización de recubrimientos y Capas delgadas. Departamento de Física e Ingeniería de Superficies. Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid.
www.icmm.csic.es/fis/documentos/Tema04.pdf (29 Oct 2008)
- [20] V.Fuster, F.J. Castro, G. Urretavizcaya; Sintesis de espinela de Niquel por molienda mecánica. Jornadas SAM/CONAMET/Simposio Materia 2003
- [21] Resumen de las principales técnicas físicas de deposición , Olga Sánchez.
www.icmm.csic.es/fis/espa/preparacion_introduccion.html (26 Jun 2005)
- [22] Glosario de Empresa Plasmatreat. Barcelona, España.
www.plasmatreat.es/glosario/m.html
- [23] Notas del curso de especialización y Doctorado. Tecnicas de deposicion física (PVD): Evaporacion termica, Arco, Proyección térmica, etc.. Departamento de Física e Ingeniería de Superficies. Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid.
www.icmm.csic.es/fis/documentos/Tema03.pdf (29 Oct 2008)
- [24] R. Herrera-Becerra, C. Zorrilla, J. A. Ascencio; J. Phys. Chem. C 2007, 111, 16147-16153

- [25] P.H Raven, R.F. Evert, S.E. Eichhorn;" Biology of Plants".7ª edición, Nueva York : W.H. Freeman and company Publishers, 2005
- [26] P.Mohanpuria, N.K. Rana, S.K. Yadav; J. Nanopart Res (2008) 10:507-517
- [27] L. Taiz y E Zeiger. "Secondary Metabolites and Plant Defense, Plant Physiology",4ª edición, Sinauer Associates, 2006.
- [28] S. Amelinckx, D. van Dyck, J. van Landuyt, G. Van Tendeloo; "Electron Microscopy: Principles and Fundamentals";1ª edición; Alemania: VCH,1997
- [29] S. Wischnitzer; "Introduction to Electron Microscopy", 3ª Edición. Gran Bretaña: Pergamon Press. 1988
- [30] P. Goodhew, J.Humphreys y R. Beanland; "Electron Microscopy and analisis", 3ª edición, Londres: Taylor & Francis, 2001
- [31] D.B. Williams y C.B. Carter, "Transmission Electron Microscopy",1ª edición. Nueva York : Plenum.1996.
- [32] E. Slayter y H. Slayter. "Light and electron microscopy". 1 edición, Inglaterra: Cambridge University Press.1992
- [33] J.E.Romero-Ibarra. Tesis "Síntesis de nanopartículas a través de métodos químicos para estructuras 0-D y 1-D". Trabajo en Revisión

IMAGENES

Fig. 1.1 *Estructuras FCC y HCP*

www.utp.edu.co/~publio17/estructura.htm

Fig. 1.2 (A) *Esquema de Celda Electroquímica*

www.fq.uh.cu/dpto/qi/Aimee/sintesis_inor_web/conf_8.htm#quimicos

(B) *Fotografía de Celda Electroquímica*

www.prof.uniandes.edu.co/~marcorte/Celda.htm

Fig. 1.3 (A) *Esquema de dispositivo para rocío pirólitico* y **(B)** *Fotografía de dispositivo para rocío pirólitico.*

www.fisica.unam.mx/departamentos/matcond/index.php?option=com_content&ask=view&id=3&Itemid=6

Fig. 1.4 *Fotografías de colección personal, tomadas durante la realización del trabajo*

Fig. 1.5 *Cortesía del Doctor Gerardo Canizal*

Fig. 1.6 Fig. 1.6 *Conformación de miscelas (a) COSITA donde se observa la parte hidrofílica e hidrofóbica, (b) Micela (b) Micela inversa.*

(A),(B),(C) <http://www.answers.com/topic/micelle>

Fig. 1.7 (A) *Dispositivo para nanolitografía*

www.universia.es/portada/actualidad/noticia_actualidad.jsp?noticia=91956

(B) *Sistema multifranja diseñado por la manipulación óptica de rayos X*

http://www.interreg3b-plasmanet.com/cas/s_imagenes

Fig. 1.8 (A) *Dispositivo para realizar PLD*

www.itrc.org.tw/Research/Product/Vacuum/pld-e.php

(B) *Etapas de la ablación láser*

www.icmm.csic.es/galeria/gal_mf.html

Fig. 1.9 (A) *Dispositivo para evaporación*

www.mda.cinvestav.mx/fa04d.htm

(B) *imagen (SEM) de película delgada obtenida por evaporación*

www.icmm.csic.es/galeria/gal_fis.html

Fig. 1.10 (A) *Dispositivo para molienda*

www.relex-process.com/index_files/image490.gif

(B) *Diversidad de tamaños de partículas obtenidas por molienda*

www.icmm.csic.es/galeria/gal_fis.html

Fig. 1.11 (A) *Dispositivo para sputtering*

www.ues.com/pages/research_se_pvd.htm

(B) *Imagen del plasma formado dentro de la cámara de vacío*

alfon.fansub.org/sputtering/sputtering.htm

Fig. 2.1 Fotografía del Dispositivo de Sputtering del Laboratorio de Películas Delgadas. Instituto de Física-UNAM.

(A) Cámara y bomba de vacío IF-UNAM

(B) Gas ionizado dentro de la cámara IF-UNAM

(C) Componentes internos de la cámara de vacío. IF-UNAM

Fig.2.2 Nanopartículas obtenidas por Biorreducción suspendidas.

Cortesía de Josue Esau romero Ibarra

Fig.3.1, 3.2 y 3.3 Imagen tomada de D.B. Williams y C.B. Carter, "Transmission Electron Microscopy", 1ª edición. Nueva York : Plenum.1996.

Fig. 4.1 - 4.20 Imágenes personales tomadas en el TEM del IF-UNAM