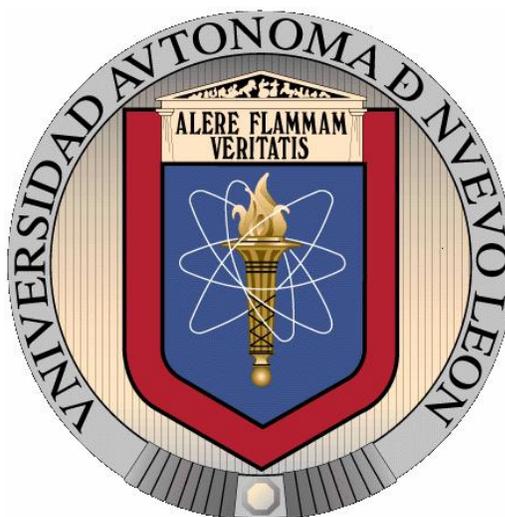


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN
DE NANOPARTÍCULAS DE HIERRO**

TESIS

Que para obtener el título de

Maestro en Ciencias

Presenta:

Fís. Luis Gerardo Silva Vidaurri

San Nicolás de los Garza, Nuevo León. Diciembre del 2009

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN
DE NANOPARTÍCULAS DE HIERRO

TESIS PROFESIONAL

QUE PRESENTA

FÍS. LUIS GERARDO SILVA VIDAURRI

APROBADO POR:

Dr. Eduardo Gerardo Perez Tijerina
PRESIDENTE DEL JURADO

Dr. Eduardo Martinez Guerra
1er. VOCAL

Dr. Sergio Mejia Rosales
SECRETARIO

San Nicolás de Los Garza, Nuevo León. Diciembre del 2009.

DEDICATORIA

... a mis padres, quienes siempre, siempre, siempre; me han dado su apoyo incondicional.

... a Dirce Ivette García Pedrote (D.Q.Q.E), por haberme enseñado algo muy importante en la vida: el significado y el valor de la amistad. Y por enseñarme también algo muy fundamental: Pensar.

Agradecimientos.

... a mi asesor de tesis, Dr. Eduardo Gerardo Pérez Tijerina por haber hecho posible mi estancia y posible permanencia en éste estado.

... a Eduardo Gerardo Pérez Tijerina, por su poyo y su confianza hacia mí.

... a mis compañeros de departamento por su amistad y por haberme dado albergue en un inicio.

... a mi madre adoptiva Monica del Carmen Menchaca Maciel, quien en gran parte hizo posible continuar mis estudios; por su amistad y su apoyo en varias ocasiones.

... a mis demás amigos, compañeros y conocidos; porque de cierta manera han aportado en algo a mi vida personal y profesional.

RESUMEN de la Tesis de Luis Gerardo Silva Vidaurri presentada como requisito parcial para la obtención de la maestría en ciencias. San Nicolás de los Garza, Nuevo León. Diciembre del 2009.

Resumen aprobado:

DR. EDUARDO GERARDO PÉREZ TIJERINA

*“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN
DE NANOPARTÍCULAS DE HIERRO”*

"Se sintetizaron nanopartículas de hierro mediante la técnica de Condensación en Gas Inerte (CGI) partiendo de la técnica de erosión iónica asistida por magnetrón. Un objetivo fue controlar el tamaño de partícula mediante ésta técnica CGI; para esto se contó con un espectrómetro de masas, el cual dispuesto en modo de filtro de masas ayudó a filtrar las partículas con el tamaño deseado y a parametrizar las condiciones de depósito para futuras referencias; siendo así ésta **Espectroscopia de Masas** la primer caracterización de manera *in-situ*. Una vez obtenidos los depósitos se caracterizaron sus tamaños por **Microscopia Electrónica de Barrido de Alta Resolución, Microscopia Electrónica Auger** y **Microscopia Electrónica de Transmisión**."

ÍNDICE

Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 La meta.....	1
1.2 Propuesta de trabajo.....	3
Capítulo 2. Antecedentes.....	5
2.1 Nanoestructuras y nanopartículas.....	5
2.2 Usos tecnológicos de las nanopartículas y nanocápsulas.....	7
Capítulo 3. Metodología.....	12
3.1 El método de depósito por condensación en gas inerte.....	12
3.1.1 Breve introducción a la pulverización catódica.....	12
3.1.2 El magnetrón.....	13
3.1.3 Clusters.....	14
3.1.4 Cinética de formación.....	17
3.1.5 Mecanismos de crecimiento.....	22
3.1.6 El sistema Mantis NanoSys 500.....	25
3.2 Técnicas de caracterización.....	33
3.2.1 Espectro de masas (cuadrupolo).....	33
3.2.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	37
3.2.3 Microscopia de Barrido de electrones (SEM).....	41

3.2.4 Espectroscopía electrónica Auger.....	42
3.3 Desarrollo experimental.....	44
Capítulo 4. Resultados.....	47
4.1 Espectro de masas.....	48
4.2 Espectroscopia Auger.....	49
4.3 Microscopía SEM.....	50
4.4 Microscopía TEM.....	57
Capítulo 5. Discusiones.....	58
Capítulo 6. Conclusiones.....	60

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Título	Página
3.1	Mecanismo de colisión en cascada	12
3.2	Diagrama de un magnetón	13
3.3	De átomos a material en bulto	14
3.4	Regimenes de tamaño	15
3.5	Diferentes tipos de clusters	16
3.6	Mecanismos de crecimiento	24
3.7	Modelo de crecimiento	24
3.8	Sistema Mantis NanoSys 500 LTD	26
3.9	NanoGen 50	27
3.10	Procesos fundamentales	31
3.11	Simulación de dinámica molecular	32
3.12	Filtro de masas cuadrupolar	36
3.13	Esquema de las señales obtenidas	38
3.14	Esquema de un microscopio de TEM	40
3.15	Ilustración del proceso Auger	43
4.1	Curvas de distribución	48
4.2	Espectro Auger	49
4.3	Micrografía SEM 4nm	51
4.4	Perfil 4nm	52

4.5	Micrografía SEM 5nm	53
4.6	Perfil 5nm	54
4.7	Micrografía SEM 6nm	55
4.8	Perfil 6nm	56
4.9	Micrografías TEM	57

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Título	Página
3.1	Algunas propiedades del Diamante	15
3.2	Comparación entre microscopios	39
3.3	Parámetros utilizados	46

Capítulo 1. Introducción

1.1 La meta.

A través de la historia, se ha visto la evolución de la tecnología gracias a los avances en el área de la ciencia y de las aplicaciones que las ingenierías han desarrollado, desde métodos y técnicas muy rudimentarias como lo era el acarrear agua, harina o cereales con el tornillo de Arquímedes, del cual deriva el que conocemos hoy como ‘tornillo sin fin’, los molinos de viento, etc... así como las máquinas operadas por vapor y las nuevas aplicaciones e invenciones surgidas a partir de éste descubrimiento. El mayor impulso se tuvo al utilizar y generar la electricidad, en específico; al crear los tubos o válvulas de vacío, los cuales conforme se fue descubriendo más la aplicación del silicio, fueron reemplazados por éste dispositivo semiconductor de estado sólido: el transistor.

Recordemos cómo era la primer computadora, el espacio que éste equipo ocupaba y la visión que se tenía a futuro de cómo sería una computadora personal; la cual ideaban de ciertas dimensiones que aún así ocupaba un cuarto entero. Hoy en día los avances que se han venido dando en ciencia y tecnología han sido de manera exponencial, tal que en la actualidad existen dispositivos que solo se veían como en libros y películas de ciencia ficción. Del mismo modo, se ha ido adquiriendo el conocimiento y el desarrollo de dispositivos que nos permiten estudiar y trabajar con materiales a escalas tales que solo son visibles mediante técnicas de microscopía electrónica.

Es así que en la actualidad los materiales, ensambles y dispositivos milimétricos se han ido quedando en vías de lo obsoleto gracias a los avances, descubrimientos y aplicaciones que la nanotecnología nos ha ido dando día con día. Si pudiésemos interpolar la charla que Richard Feynman dio aquel día en California en 1959, compartiéndonos la visión que tuvo de lo que en la actualidad está sucediendo y nos diera una charla hoy en día, no solo quedaría en un campo “interesante” como se pudo haber visto en aquel entonces sino que ésta vez realmente nos sorprenderíamos con lo que generaciones futuras podrán tener a su alcance. Palabras con el prefijo ‘nano’ automáticamente lo relacionamos con una novedad, aunque no entendamos del todo lo que esto implica. Gracias al conocimiento que se tiene de los elementos encontrados en la naturaleza, la información de carga, masa atómica, peso atómico, etc... y los avances en el área de la computación, nos permiten recrear en una forma aproximada desde el comportamiento de un electrón orbitando alrededor de un núcleo, hasta redes cristalinas, dímeros, cúmulos, nanopartículas y choques entre estos.

Un rol que juega la teoría es el de presentarnos una visión de lo que se puede lograr así como también un reto para tratar de recrear esos resultados en la práctica. Es así como se han ido creando distintos métodos de síntesis y diversas técnicas de caracterización y análisis de éstas partículas primarias y materiales nanoestructurados; así como obtener un control en su tamaño y morfología. De éstas mencionadas técnicas de síntesis de materiales, podemos distinguir principalmente dos clases: las técnicas químicas y las físicas. En específico de las técnicas físicas podemos mencionar procesos de evaporación como depósito de vapores físicos, microondas, flama, depósito de capas atómicas así como

también procesos de erosión tales como erosión iónica, depósito por láser pulsado y erosión iónica asistida por un haz de iones entre otras.

1.2 Propuesta de trabajo.

En este trabajo se propone realizar la síntesis de nanopartículas de Fe con un estricto control en el tamaño de partícula, por el método de condensación en gas inerte (CGI), en el cual se utiliza la técnica de erosión iónica activada por DC. En esta técnica generalmente se consigue la deposición en fase de vapor (o plasma) del material bombardeado. En el proceso se ionizan gases (argón, oxígeno, nitrógeno, hidrógeno, etc.) por medio de un fuerte campo eléctrico, dando lugar a la formación de un plasma. Los iones del gas de proceso golpean el blanco transfiriendo parte de su energía a los átomos de la superficie produciendo una colisión en cascada. Las múltiples colisiones hacen posible que algunos átomos del material adquieran la suficiente energía para abandonar la superficie, alcanzar el sustrato y adherirse a él. Después de este proceso de erosión, los átomos experimentan distintos mecanismos los cuales dan lugar al crecimiento de las partículas; conocidos éstos como agregación, coagulación y coalescencia dándose éstos en el tiempo de vuelo entre la evaporación del material y la apertura de expansión en el sistema. Al momento de depositar las partículas se desea tener un estricto control sobre el tamaño de éstas, haciendo posible esto mediante el empleo del filtro de masas cuadrupolar; el cual tiene una función doble: como espectrómetro de masas, encargándose de monitorear la densidad de tamaños de partículas fluyendo desde la fuente de éstas hacia la cámara de depósito. Y como filtro

de masas, permitiendo el paso de partículas con un cierto tamaño establecido; esto una vez fijados los parámetros previos al depósito. En éste trabajo se realizaron depósitos con tamaños filtrados de 1 a 6 nanómetros. Un objeto de estudio de estas nanopartículas sería su viabilidad práctica para aplicaciones en magnetofección, la cual describe el mecanismo de direccionamiento magnético de ácidos nucleicos.

– Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de Fe por la técnica de Condensación en Gas Inerte.
- Controlar el tamaño de las partículas depositadas.
- Controlar la dispersión del tamaño en los depósitos.
- Caracterizar la morfología y composición química de las muestras obtenidas mediante microscopia electrónica de transmisión, imagen por microscopia electrónica de barrido; espectroscopia electrónica Auger.

Capítulo 2. Antecedentes

2.1 Nanoestructuras y nanopartículas.

La nanociencia y nanotecnología tratan con la síntesis, caracterización, exploración y explotación de materiales nanoestructurados, los cuales constituyen un puente entre moléculas y sistemas en bulto. Estas ramas han crecido de manera explosiva en la última década, debido a la creciente disponibilidad de métodos de síntesis para nanomateriales así como herramientas de caracterización y manipulación. La unicidad de las características (estructurales, energéticas, velocidad de respuesta, dinámicas y químicas) de estas nanoestructuras constituyen las bases de la nanociencia.

A fin de obtener nuevos dispositivos y tecnologías mediante el empleo de éstas nanoestructuras, conviene controlar la respuesta y las propiedades de dichas estructuras. [1]. Se han sintetizado una variedad de ensamblajes supermoleculares, nanotubos de carbón, supermoléculas multifuncionales y nanopartículas metálicas y semiconductoras, siendo propuestas como las bases de dichos dispositivos [2].

Hoy en día existen diversos métodos y/o técnicas por las cuales es posible la síntesis de nanopartículas, sean éstas metálicas, orgánicas, inorgánicas no-metálicas, etc. Algunos de estos métodos son por ablación láser [3], condensación en gas inerte, vapores químicos [4], electro deposición [5] entre otros. En el caso particular de las partículas magnéticas; éstas son consideradas los pilares para la próxima generación en la elaboración de dispositivos y sensores electrónicos, opto-electrónicos y químicos.

Ciertos aspectos de interés en el área de nanociencia por parte de los científicos experimentales son:

- Nanopartículas o nanocristales de metales y semiconductores, nanotubos, nanoalambres y nanosistemas biológicos.
- Ensamblajes de nanoestructuras y el uso de sistemas biológicos tales como ADN en forma de nanoalambres moleculares y plantillas para nanoestructuras metálicas o semiconductoras.
- Investigaciones teóricas y computacionales que provean el marco conceptual para la estructura, dinámica, respuesta y transporte en nanoestructuras.
- Aplicaciones de nanomateriales en biología, medicina, electrónica, procesos químicos, materiales de alta dureza, etc.

Los efectos de tamaño son un aspecto esencial de estos materiales. Tales efectos pertenecen a la evolución de las características estructurales, termodinámicas, electrónicas, espectroscópicas y químicas de éstos sistemas finitos con el aumento de tamaño.

Algunos ejemplos de la síntesis de unidades nanoestructuradas novedosas son:

- Nanocristales de metales, semiconductores y materiales magnéticos, empleando métodos de química coloidal.
- El uso de métodos físicos y químicos para la síntesis de nanopartículas de materiales cerámicos.

- Depósito superficial de clusters y nanocristales en grafito y otras superficies metálicas o semiconductoras para la obtención de nanosistemas bidimensionales y tridimensionales de novedad.
- Nanotubos de carbón de pared sencilla y pared múltiple así como nanotubos de materiales inorgánicos tales como óxidos de metales y nitruros.
- Estructuras poliméricas involucrando dendrímeros y bloques de copolímeros.
- Nanoalambres metálicos, semiconductores; de óxidos, nitruros, sulfuros y otros materiales.
- Nanoestructuras biológicas tales como centros de reacción de fotosíntesis y de bacterias y segmentos de ADN.

La síntesis de nanomateriales incluye el control del tamaño, geometría y estructura. Frecuentemente es necesario ensamblar éstas nanoestructuras en arreglos ordenados para hacerlos funcionales y operacionales.

2.2. Usos tecnológicos de las nanopartículas y nanocápsulas.

Actualmente, el empleo de ésta tecnología se ha extendido a diversas áreas para su aplicación práctica. Nanopartículas magnéticas se han preparado para aplicaciones en biomedicina [6]. Es debido a éste régimen de tamaño que se han realizado avances en la biología, física y química [7].

Las aplicaciones industriales de las nanopartículas magnéticas cubren un amplio espectro tal como sellos magnéticos en motores, tintas magnéticas para cheques,

dispositivos de almacenamiento magnético y aplicaciones biomédicas como lo son dispositivos contrastantes en resonancia magnética y agentes terapéuticos en el tratamiento contra el cáncer [6]. Por ejemplo, en el almacenamiento de datos; las partículas necesitan tener un estado magnético el cual pueda ser variable pero que permanezca estable, es decir; que no se ve afectado por las fluctuaciones de la temperatura.

Para aplicaciones biomédicas, se prefiere el uso de partículas que presentan un comportamiento superparamagnético (no existe remanencia al presentarse un cambio repentino en el estado magnético) a temperatura ambiente. Más aún, aplicaciones en biología y diagnóstico y terapia médica requieren partículas que sean estables en agua con un pH neutral y salinidad fisiológica. La estabilidad coloidal para éste fluido dependerá primeramente en las dimensiones de las partículas, las cuales deberían ser suficientemente pequeñas de modo que la precipitación por las fuerzas de gravedad pueda ser evitada, y segundo; también dependerá de la carga y superficie química, la cual da lugar repulsiones de histéresis y de Coulomb.

Existen restricciones adicionales para las posibles partículas que pueden ser utilizadas para aplicaciones biomédicas dependiendo si éstas son para aplicaciones *in vivo* o *in vitro*. Para las primeras, las partículas magnéticas deben estar recubiertas con un polímero biocompatible durante o después del proceso de síntesis para prevenir la formación de agregados, cambios en la estructura original y biodegradación cuando se exponen a sistemas biológicos. El polímero debe también permitir la unión del medicamento de manera covalente, adsorbida o por colocación de trampas para las

partículas (en inglés: *entrapment*). Los factores importantes, los cuales determinan la biocompatibilidad y toxicidad de éstos materiales, son la naturaleza del componente magnético responsivo; tales como la magnetita, el hierro, níquel, cobalto, neodimio-hierro-boro o samario-cobalto y el tamaño final de las partículas, su núcleo y las capas. Partículas de óxido de hierro tales como la magnetita (Fe_3O_4) o su forma oxidada maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) son por mucho las más utilizadas para aplicaciones biomédicas.

Por lo tanto, para aplicaciones biomédicas *in vivo*, las partículas magnéticas deben ser de materiales no-tóxicos y no-inmunogénicos, con tamaños de partícula lo suficientemente pequeñas para permanecer en circulación después de ser inyectadas y pasar a través de los vasos capilares de los órganos y tejidos evitando formar una posible embolia. Deben ser también de una alta magnetización tal que su movimiento en el flujo sanguíneo pueda ser controlado con un campo magnético siendo así posible inmovilizarlas cerca del tejido patológico localizado. No obstante materiales como el cobalto y el níquel a pesar de ser altamente magnéticos son también tóxicos, susceptibles a la oxidación y por ende de poco interés a estos propósitos.

Aplicaciones *in vivo* podrían ser en un futuro separadas en aplicaciones terapéuticas (hipertermia y localización de medicamentos) y de diagnóstico (imagen por resonancia magnética nuclear), mientras que para aplicaciones *in vitro* su uso principal podría ser en diagnóstico (separación/selección y magnetorelaxometría). [6]

Recientemente, la aplicación de medicamentos recubiertos con polímeros en nanoesferas y nanopartículas para inhibir la resistencia al medicamento referido ha

atraído mucha atención. A través de la modificación con partículas magnéticas, medicamentos contra el cáncer podrían ser fijadas en el tejido anormal empleando un campo magnético externo, el cual conducirá al incremento de la concentración local del medicamento en los tumores de objetivo y por ende la eficiencia de los tratamientos tumorales.

Reportes recientes también ilustran que ciertas nanoesferas y nanopartículas encapsulando medicamentos recubiertos con polímeros podrían incrementar la entrega del medicamento contra el cáncer. [8].

En particular, nanopartículas magnéticas tipo core/shell (o núcleo/coraza) han estado atrayendo interés de manera significativa para un amplio rango de aplicaciones potenciales tales como medios de almacenamiento magnético de ultra alta densidad, sensores magnéticos y dispositivos magneto-ópticos. Más aún, nanopartículas magnéticas funcionalizadas con macromoléculas biocompatibles son de gran potencia para aplicaciones biomédicas tales como extracción de células y macromoléculas asistidas por campo magnético; entrega de medicamento en sitios específicos, análisis de genes así como hipertermia magnética en tratamientos contra el cáncer [9].

Nanopartículas magnéticas tienen numerosas aplicaciones en separación biomagnética, sensores biomagnéticos, proyección de imagen por resonancia magnética (MRI) y tratamiento de hipertermia. Para aplicar éstas nanopartículas en éstos campos, es importante el tener un control muy exacto sobre el tamaño, forma y recubrimiento

(bio)químico para la retención de la estabilidad térmica y química de las nanopartículas [10].

Ciertas nanopartículas magnéticas de óxido de hierro se pueden emplear en el almacenamiento de información y en dispositivos electrónicos para el diagnóstico médico y la entrega de medicamentos, ferrofluidos en sellado, eliminador de oscilaciones, sensores de posicionamiento y también se han propuesto como candidatos prometedores como etiquetadores biomoleculares, proyección de imagen, sensores y separación; siendo también candidatos para futuros dispositivos electromagnéticos y espintrónicos de alto desempeño así como nanodispositivos magnéticos altamente sensibles y para aplicaciones biomagnéticas [11]. Nanopartículas de α -Fe₂O₃ son empleadas debido a sus posibles aplicaciones en catálisis, dispositivos para almacenamiento magnético, pigmentos, agentes anticorrosivos y sensores de gas [12].

Capítulo 3. Metodología

3.1 El método de depósito por condensación en gas inerte.

3.1.1 Breve introducción a la pulverización catódica.¹

En esta técnica, los iones formados en un plasma (compuesto por gases de proceso ionizados por el fuerte campo eléctrico entre el cátodo y el ánodo) son acelerados hacia el material que se desea depositar (comúnmente conocido como "blanco") mediante dicho campo eléctrico; provocando que golpeen el blanco con la energía suficiente para arrancar átomos de la superficie del cátodo mediante un proceso de transferencia de momento. Éstos iones transfieren parte de su energía a los átomos del blanco produciendo una colisión en cascada lo cual hace posible que algunos átomos del material adquieran la suficiente energía para abandonar la superficie del blanco.

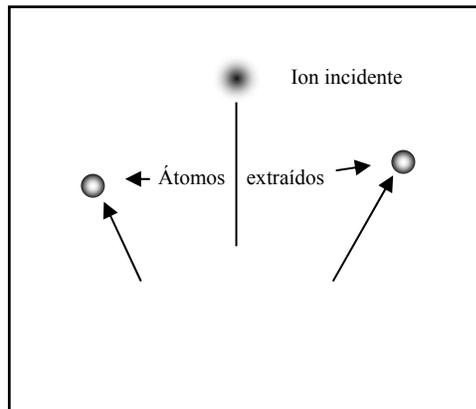


Figura 3.1.- Mecanismo de colisión en cascada.

¹ [13, 14]

3.1.2 El magnetrón.²

Cuando se produce la descarga el anillo definido por el campo magnético concentra un gran número de electrones, provenientes tanto del gas ionizado como del blanco, debido al impacto que sobre éste efectúan los iones (electrones secundarios). Estos electrones se ven sometidos a la fuerza de Lorentz ejercida por el campo eléctrico entre los electrodos y por los imanes permanentes. La finalidad de todos estos movimientos es dotar a los electrones de un largo recorrido de forma que la densidad del plasma sea lo más alta posible en la zona cercana al blanco. Así se asegura un gran número de iones positivos en esa zona, que pueden ser acelerados hacia el blanco, logrando un ritmo de pulverización mayor.

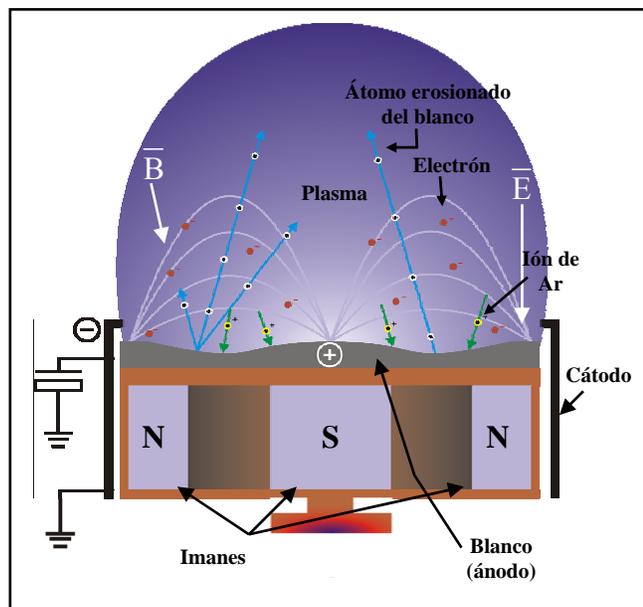


Figura 3.2.- Diagrama de un magnetrón y algunos procesos dados en la generación de plasma

² [13, 14]

3.1.3 Clusters.³

Una vez que ha sido erosionado el material que se desea depositar, se dan ciertos mecanismos antes de obtener el depósito, como lo es la generación de cúmulos (clusters) y agregados atómicos. Éstos clusters se definen como agregados de átomos o moléculas, generalmente en tamaño intermedio entre átomos individuales y agregados lo suficientemente grandes como para poder ser llamados material en bulto. Esto se puede ver ilustrado en la siguiente figura:

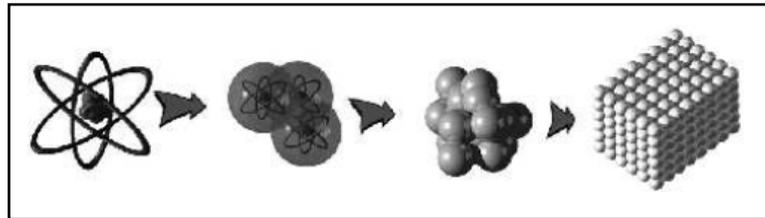


Figura 3.3.- De átomos a material en bulto

Generalmente estos clusters son formados por la mayoría de los elementos en la tabla periódica, aún hasta gases nobles. Un material en bulto está compuesto por átomos o moléculas; las partículas en el término intermedio entre átomos y materia en bulto son denominadas como clusters. Éstos pueden ser compuestos por cualquier número de partículas componentes, desde 2 a 10^n (n puede ser hasta 6 o 7). Las partículas constituyentes en los clusters pueden ser idénticas o pueden ser de dos o más especies. Éstos pueden ser categorizados en pequeños, medianos y grandes dependiendo del

³ [15, 16]

número de sus átomos constituyentes o moléculas. La siguiente tabla muestra el número N de átomos constituyentes y diámetros típicos (para clusters de Na) en cada grupo:

Tabla 3.1.- Regímenes de tamaños de cluster

Tamaño de cluster	N	Diámetro (nm) Na_N
Pequeño	$\leq 10^2$	≤ 1.9
Mediano	$10^2 - 10^4$	1.9 – 8.6
Grande	$> 10^4$	> 8.6

En el régimen de cluster grande, muchas de sus propiedades (como la energía de ionización, afinidad electrónica, temperatura de fusión y energía cohesiva) muestran una ligera variación con el tamaño de cluster. Para clusters con tamaños pequeño y mediano, una gran fracción de los componentes de las partículas se encuentra en la superficie. Por ejemplo, en un cluster de 55 átomos de argón o sodio, al menos 32 de ellos; de cierta manera, se encuentran en su superficie.

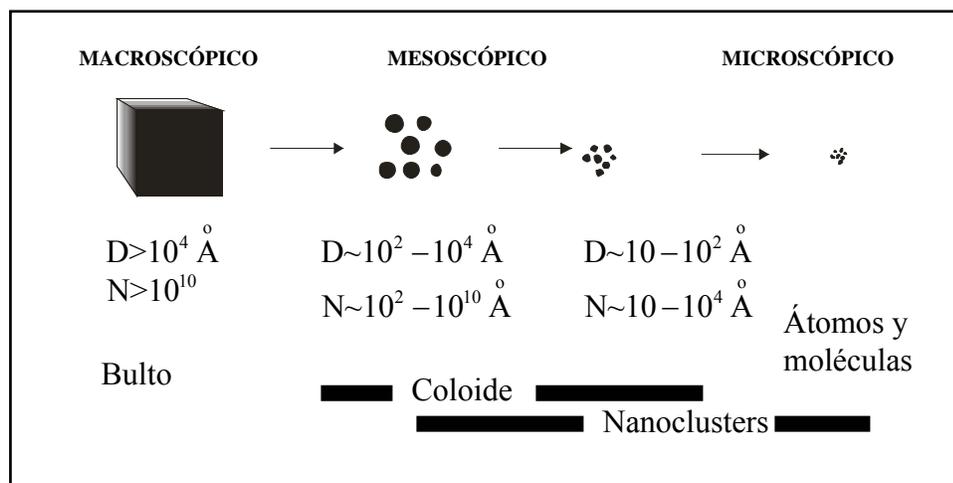


Figura 3.4.- Regímenes de tamaño para un cluster.

Por la naturaleza de los átomos o moléculas constituyentes, los clusters pueden ser agrupados y categorizados como:

- Metálicos, en donde el enlace entre átomos es metálico, deslocalizado y no direccional.
- Semiconductores, con enlaces polares covalentes. Son fuertes y con enlace covalente direccional.
- Gases raros, los cuales son unidos por fuerzas de dispersión de Van der Waals. Son formados a bajas temperaturas.
- Iónicos, formados por las fuerzas de atracción entre iones cargados opuestamente (una gran diferencia en electronegatividad).
- Moleculares, básicamente incluyendo en su tipo de enlaces: fuerzas de van der Waals, interacciones dipolo-dipolo, interacciones de alto orden multipolar y enlaces de hidrógeno.

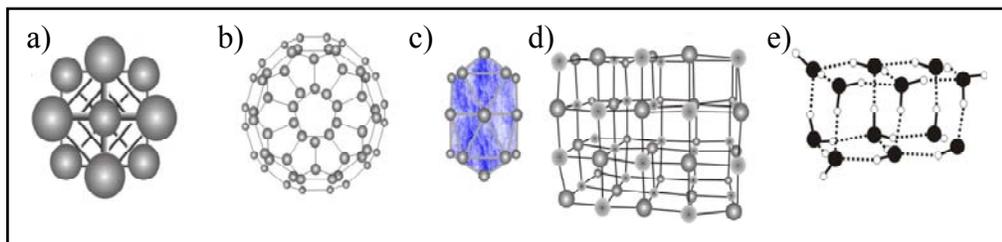


Figura 3.5.- Diferentes tipos de clusters: a) metálico, b) semiconductor, c) gases raros, d) iónico y e) molecular

En general, clusters pueden ser obtenidos en el laboratorio produciendo vapor de ciertas partículas componentes elementales y dejarlas agregar o arrancarlas directamente de un sólido.

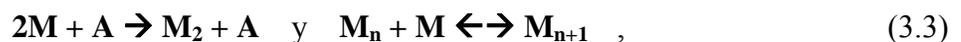
Una de las maneras para formar clusters, es descomponer un sólido en átomos para después unirlos en clusters. Las fuentes utilizadas hoy en día para la producción eficiente de clusters pertenecen a tres categorías principales:

- **Haz supersónico.**
- **Fuentes de erosión de superficies.**
- **Fuentes de agregación en gases.**

Éste último es un método muy simple y eficiente para la obtención de grandes clusters. Un sólido (o líquido) es evaporado en un ambiente de gas a menor temperatura, enfriando los átomos o moléculas evaporadas hasta condensarse.

3.1.4 Cinética de formación.

Consideremos el crecimiento de clusters formados desde átomos metálicos en una atmósfera de gas de soporte bajo las condiciones donde el crecimiento de clusters procede de la siguiente manera:



siendo \mathbf{M} el átomo del blanco, \mathbf{A} el del gas de soporte y los \mathbf{M}_n los n átomos del blanco agregados entre sí. El núcleo de condensación son los dímeros M_2 . Una vez formados; éstos son convertidos en clusters como resultado de la adjunción de átomos libres por procesos de colisión. El carácter de crecimiento se encuentra gobernado por el valor del parámetro G :

$$G = \frac{\kappa_0}{N_a K} \gg 1, \quad (3.4)$$

donde N_a es la densidad de átomos de gas de soporte, K es el índice constante de la formación de dímeros M_2 en colisiones de tres cuerpos ($K \sim 10^{-32} \text{ cm}^6/\text{s}$, mientras que para la adjunción de átomos a un cluster consistente de n átomos es $\kappa_0 n^{2/3}$ si se emplea el modelo de gota) y $\kappa_0 \sim 3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$ para metales.

El esquema de procesos en (3.3) nos lleva al siguiente conjunto de ecuaciones de balance para la densidad N de átomos metálicos libres, la densidad N_{cl} de clusters, la densidad N_b de átomos adjuntos en clusters y para el tamaño de cluster n (en número de átomos por cluster):

$$\frac{dN_b}{dt} = -\frac{dN}{dt} = \int N \kappa_0 n^{2/3} f_n dn + KN^2 N_a \quad \text{y} \quad \frac{dN_{cl}}{dt} = NK^2 N_a \quad (3.5)$$

Aquí f_n es la función de distribución de tamaños de clusters la cual satisface las condiciones de normalización:

$$N_{cl} = \int f_n dn \quad \text{y} \quad N_b = \int n f_n dn \quad (3.6)$$

Definamos a k_n como el índice constante de la adjunción de átomos a un cluster consistente de n átomos, dentro del trabajo del modelo de gota; para un cluster k_n tiene la forma:

$$k_n = k_0 n^{2/3} \text{ con } k_0 = \sqrt{\frac{8T}{\pi m}} \pi r_w^2, \quad (3.7)$$

donde m es la masa del átomo, r_w es el radio Wigner-Seitz para un metal. Éste conjunto de ecuaciones de balance describe el carácter de crecimiento de cluster. Dichas ecuaciones pueden ser resueltas si se ignora el proceso de evaporación de cluster y por simplicidad se asume $N = \text{cte}$ hasta igualar el valor de N_b a N . Siendo así, la relación

$$N_b(\tau) = N, \quad (3.8)$$

nos da el tiempo τ para el proceso de nucleación.

Para determinar la función de distribuciones de tamaño de clusters f_n , el tamaño $n(t)$ del cluster satisface la ecuación:

$$\frac{dn}{dt} = \kappa_0 n^{2/3} N, \quad (3.9)$$

en caso de ser un dímero, el núcleo de condensación para éste cluster es formado en el tiempo $t = 0$. De esto sigue que el tamaño de dicho cluster a un tiempo t es:

$$n = \left(\frac{N \kappa_0 t}{3} \right)^3, \quad (3.10)$$

Tomando en cuenta que $f_n dn$, la densidad numérica de clusters con tamaños desde n hasta $n + dn$ es proporcional al intervalo de tiempo dt , de (3.10) obtenemos que:

$$f_n = \frac{C}{n^{2/3}}, \quad n < n_{max}, \quad (3.11)$$

para la función de distribución de tamaños de cluster, donde C es una constante de normalización, n_{max} el tamaño máximo de cluster a éste tiempo y $f_n = 0$ para $n > n_{max}$. Ésta fórmula puede ser obtenida directamente de la ecuación cinética para la función de distribución f_n , si descartamos el proceso de evaporación:

$$\frac{\partial f_n}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial n} \left(N \kappa_0 n^{2/3} f_n \right), \quad (3.12)$$

como puede verse, (3.11) es solución de ésta ecuación.

Determinando los parámetros que describen la cinética del crecimiento de clusters. Basándonos en las relaciones de normalización (3.6) y utilizando la función de distribución (3.11), tendremos al final del proceso de nucleación:

$$C = \frac{4N}{3n_{max}^{4/3}}, \quad N_{cl} = 3Cn_{max}^{1/3} = \frac{4N}{n_{max}}, \quad \text{y} \quad \bar{n} = \frac{n_{max}}{4}, \quad (3.13)$$

donde \bar{n} es el tamaño promedio de cluster. Utilizando la relación (3.10) para el tamaño máximo de cluster al final del proceso de nucleación:

$$n_{max}(\tau) = \left(\frac{N\kappa_0\tau}{3} \right)^3 = \left(\frac{\xi}{3} \right)^3, \quad (3.14)$$

con $\xi = N\kappa_0\tau$. Integrando las ecuaciones de balance (3.5) sobre el tiempo de nucleación descartando el segundo término en la parte derecha de la primera ecuación y asumiendo $N = \text{cte}$ durante el proceso de nucleación, nos resulta:

$$N_{cl} = KN^2 N_a \tau = N \frac{\xi}{G} \quad (3.15)$$

$$N_b(\tau) = \int \frac{1}{4} N\kappa_0 C n_{max} dt = \frac{1}{4} \xi C n_{max} = N, \quad (3.16)$$

haciendo uso de la relación (3.10). La fórmula (3.16) concuerda con (3.8), por ejemplo; en el caso en que todos los átomos se encuentran unidos al final del proceso de nucleación.

Éste esquema de nucleación de vapor de átomos nos permite expresar los parámetros de cluster al final del proceso de nucleación por medio del parámetro (3.4). Haciendo una comparación de (3.13) y (3.15) para N_{cl} tenemos:

$$n_{max} = \frac{4G}{\xi}, \quad (3.17)$$

y basándonos en (3.14), obtenemos la expresión para el tiempo de nucleación:

$$\xi = 3 \left(\frac{4}{3} G \right)^{1/4} = 3.2 G^{1/4}, \quad (3.18)$$

el cual es grande ya que $G \gg 1$. Esto nos conduce a tamaños grandes de cluster al final del proceso de nucleación:

$$n_{max} = 1.2G^{3/4}, \quad \bar{n} = 0.31G^{3/4} \quad \text{y} \quad N_{cl} = 3.2NG^{-3/4} \quad (3.19)$$

Este esquema de crecimiento, considerando la nucleación de vapor atómico en una densidad de gas inerte, es realista y modela diversos radios de crecimiento de acuerdo a los parámetros que se manejen y los metales involucrados.

El modelo aquí descrito ha sido utilizado por el Dr. Ibrahimkuty Shyjumon [15]

3.1.5 Mecanismos de crecimiento.

Existen diferentes mecanismos para el crecimiento de clusters, los cuales dependen de la fuente y de varios parámetros de crecimiento. En un sistema donde dominan átomos libres o moléculas, el crecimiento resulta de la condensación (adjunción) de éstos y de los átomos cedidos por clusters en crecimiento los cuales al no alcanzar su radio crítico se evaporan (Fig. 3.6 (a)). Otro mecanismo es aquel en el cual al no existir más átomos libres, los clusters crecen debido únicamente a la adjunción de clusters en crecimiento de acuerdo con el esquema:



Este proceso se conoce como coagulación (Fig. 3.6 (b)), el cual ha sido estudiado para líquidos.

Un tercer mecanismo de crecimiento es aquel conocido como Maduración de Ostwald (en inglés: *Ostwald ripening*) o de coalescencia en el cual los dos mecanismos antes mencionados no se pueden dar o son muy débiles para tomar lugar, por ejemplo cuando el proceso de coagulación es prohibido debido a las fuerzas de repulsión de coulomb de clusters cargados. El mecanismo de nucleación por coalescencia resulta del equilibrio entre clusters y átomos libres, los cuales se forman como resultado de la evaporación de clusters y de la adjunción de átomos en la superficie del cluster en crecimiento.

El equilibrio entre clusters y el vapor atómico depende de la competencia entre la evaporación de clusters y la adjunción de átomos libres a la superficie del cluster, en cuyo caso para clusters pequeños; el proceso de evaporación domina sobre la adjunción de átomos libres es más fuerte para clusters grandes comparado con la evaporación, dando como resultado la evaporación de clusters pequeños y al crecimiento de clusters grandes lo cual conduce a un crecimiento efectivo de clusters y a un decremento en la densidad de clusters.

El índice de crecimiento de clusters para éste proceso de nucleación es proporcional a la densidad numérica de átomos libres. Para un promedio grande de tamaños de clusters, la presión de equilibrio de átomos libres es muy cercana a la presión de saturación de vapor; la cual depende fuertemente de la temperatura. Por lo tanto, éste mecanismo de nucleación, llamado coalescencia o Maduración de Ostwald; toma lugar en altas temperaturas.

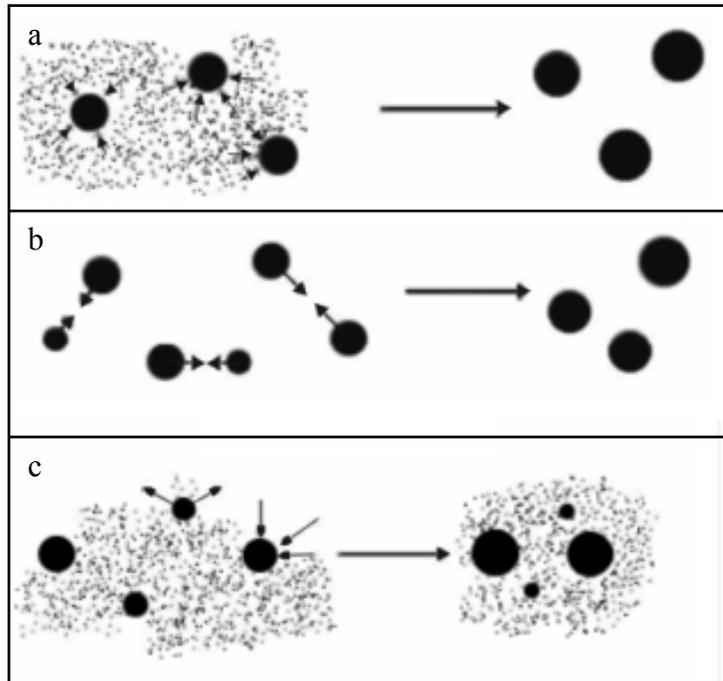


Figura 3.6.- Mecanismos de crecimiento: a) Condensación, b) coagulación y c) Maduración de Ostwald o coalescencia

Estos mecanismos tienen lugar en diferentes zonas de temperatura, lo cual se ilustra en la siguiente figura:

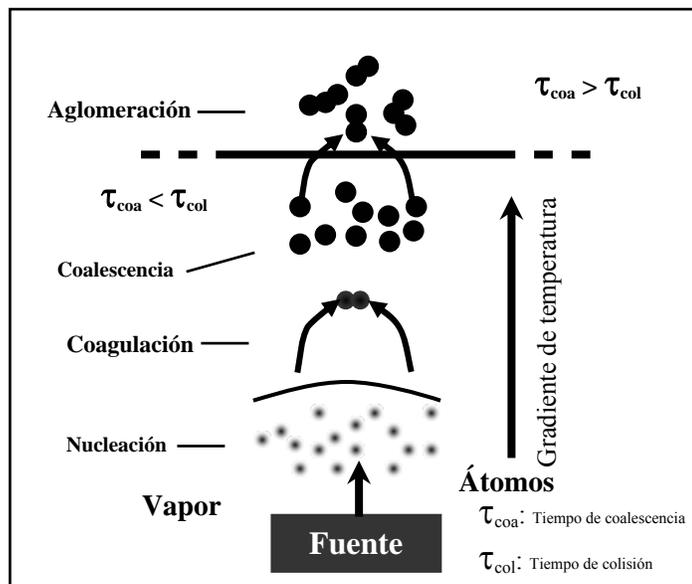


Figura 3.7.- Modelo de crecimiento planteado por Flagan y Lunden [17]

3.1.6 El sistema Mantis NanoSys 500.

El sistema de depósito utilizado en éste trabajo es llamado NanoSys 500 LTD[®]; de la compañía Mantis (R.U.). En éste sistema se sintetizan nanopartículas empleando la técnica de erosión iónica (o pulverización catódica) asistida por campo magnético (magnetron). Partiendo de ésta técnica y mediante diferencia de presiones (vacío diferencial) se obtienen nanopartículas con tamaños de ~0.7 a ~20 nm con una dispersión del 5%. En el paso intermedio de la erosión del material y el depósito de éste, existe una zona llamada zona de agregación (o de condensación) la cual se encuentra dentro del sistema de erosión. Ésta zona es una variable en el tamaño de partícula mediante el aumento o reducción de la distancia comprendida entre el magnetron y la salida del material hacia la cámara de depósito, lo que podría traducirse análogamente como:

mayor distancia → mayor espacio para darse mecanismos de crecimiento

Así mismo, se encuentra una segunda etapa intermedia ubicada inmediatamente a la salida del material. Esto es el filtro de masas cuadrupolar, el cual cumple una doble función; como espectrómetro de masas, el cual se encarga de monitorear la densidad de tamaños de partículas fluyendo desde la fuente de éstas hacia la cámara de depósito. Y como filtro de masas, permitiendo el paso de partículas con un cierto tamaño establecido; esto una vez que han sido fijados los parámetros previos al depósito. En la figura 3.8 se muestra un diagrama de éste sistema.

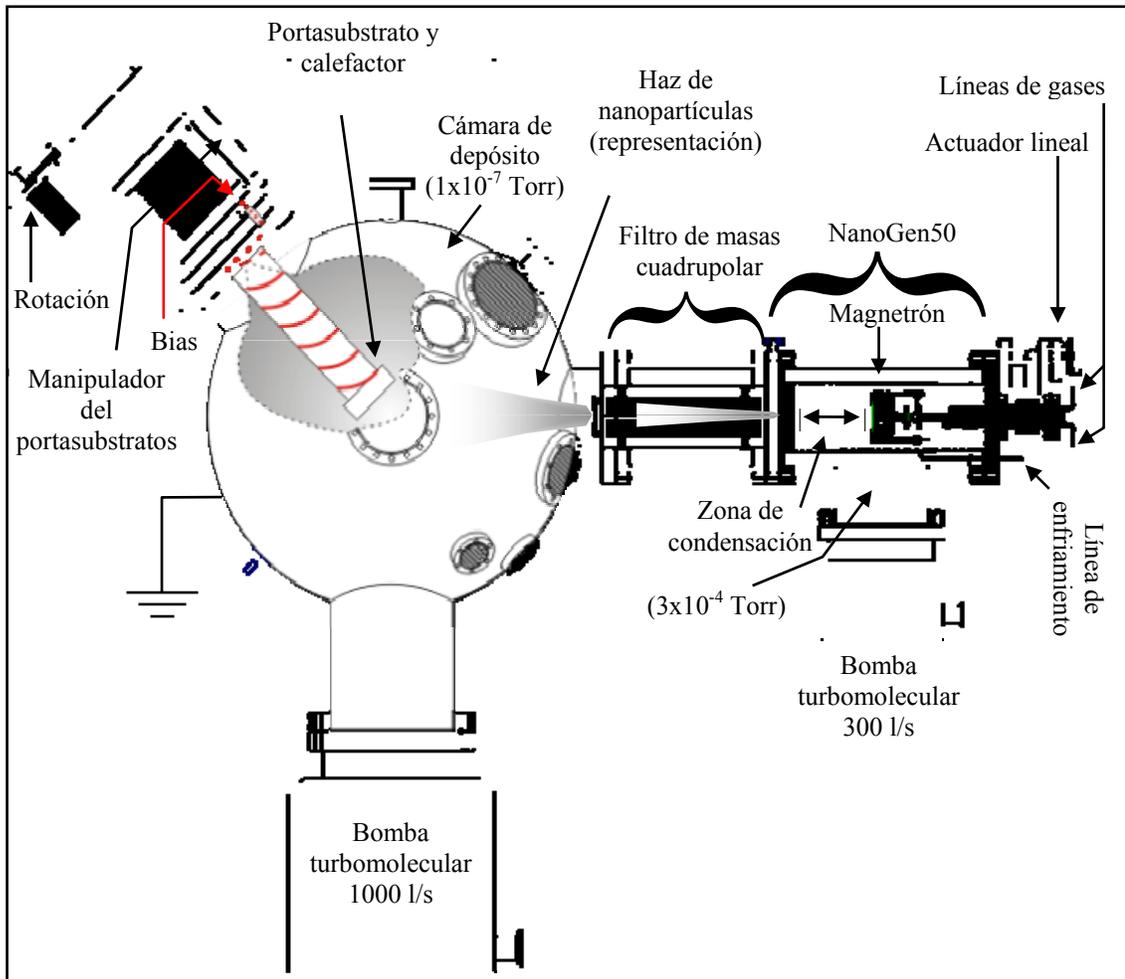


Figura 3.8.- Esquema del sistema de deposición Mantis NanoSys 500 LTD mostrando cada una de sus partes.

Llamemos primera etapa a la generación de material, el cual se hace posible en la cámara de erosión iónica NanoGen 50®. Una vista con corte de sección se muestra en la siguiente figura exponiendo sus componentes principales:

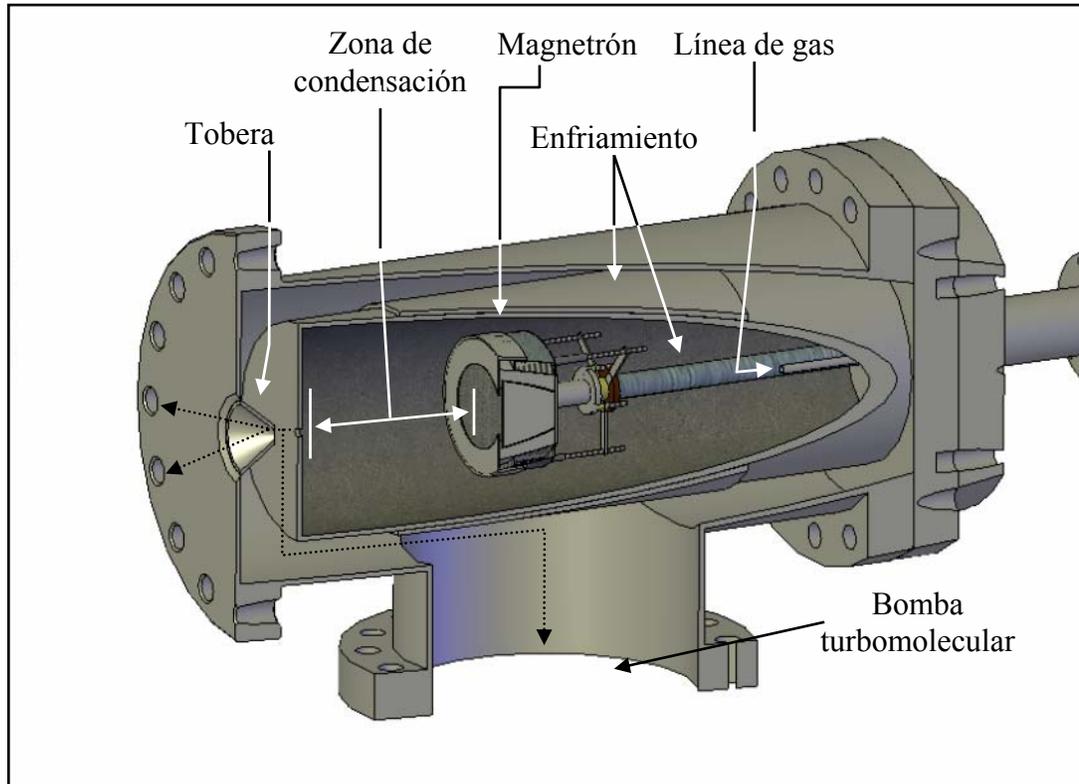


Figura 3.9.- Diagrama de la cámara de erosión iónica NanoGen 50. La zona de condensación se aumenta o reduce por medio del actuador lineal.

Ésta etapa consta de una doble cámara, siendo la interior en donde se da a lugar la erosión del material por la técnica de erosión iónica. Se utilizó Ar como gas de ionización y He como gas de arrastre, los cuales pueden ser introducidos directamente en la cabeza del magnetron o bien en la zona de bajo vacío. Se trabajaron flujos de He desde 0 a 40 sccm así como 5 a 30 sccm para Ar. Para hacer posible la ionización del gas y obtener plasma (lo cual es indicio de la erosión del material) se utilizaron corrientes para el magnetron desde los 70 hasta los 200 mA. Éste proceso de erosión genera una alta temperatura, misma que se reduce haciéndola circular una solución refrigerante sobre ésta cámara y en el extremo inferior de la cabeza del magnetron.

La presión (o vacío) registrado en éste sistema varió de los 5×10^{-4} a los 8×10^{-4} mTorr antes de comenzar los depósitos y de 2×10^{-1} a 5×10^{-1} mTorr durante la erosión del material. Cabe resaltar que éstas medidas de vacío son registradas únicamente en ésta primer etapa, puesto que en la cámara de depósito se registra un vacío mayor (aprox. tres ordenes de magnitud de diferencia) debido a las tasas de evacuación de las bombas de vacío y la relación de escape que da la tobera.

Es también dentro de ésta cámara interna donde se localiza la zona de condensación, definida como el reservorio donde toman lugar los mecanismos de crecimiento de clusters hasta llegar a un equilibrio térmico. El tiempo de formación de los clusters generados no solo quedan determinados por ésta distancia sino también por el flujo del gas de arrastre (en éste caso se utilizó He), el cual es también un parámetro a controlar ya que ésta determina el tiempo de interacción entre ésta zona y los clusters en crecimiento

En la cámara de depósito, el sistema de vacío se registraron presiones de 4×10^{-7} a 1×10^{-6} mTorr previo a los depósitos, y 4×10^{-4} a 5×10^{-5} mTorr en condiciones de trabajo. Dispone de un portasustratos con la capacidad de rotar continuamente con una velocidad establecida manualmente, esto con el fin de obtener depósitos sobre el sustrato con una dispersión homogénea.

Así también se tiene la capacidad de aplicar un voltaje de aceleración (bias) sobre sustrato (fig. 3.8). Dicho voltaje es aplicado debido a lo siguiente: el proceso de depósito de nanopartículas en una superficie difiere al de depositar átomos en superficies debido a

que en éste primer caso las partículas tienen una velocidad (definida por la diferencia de presiones, flujo de gas de arrastre, potencia de erosión, etc.) y tamaño específico (debido a la tasa de erosión, tamaño en zona de agregación, etc.). Estas dos propiedades afectan al momento de entrar en contacto con la superficie a depositarse. Ya que los átomos de la partícula más cercanos a la superficie son los primeros en entrar en contacto con ésta, son detenidos abruptamente mientras que los átomos alejados de ella conservan cierta energía cinética; hacen presión sobre los demás propagando una onda de choque microscópica a través de la partícula. Esto lleva a un incremento en la energía potencial y cinética (calor) en la partícula así como en la superficie de depósito.

Éste incremento de temperatura permite que se presente una fusión entre partícula y superficie; haciendo posible la manifestación de algunos de los siguientes procesos:

- Aterrizado suave (soft landing): las partículas se pegan en el punto de impacto, manteniendo sus propiedades (morfológicas, estructurales, ópticas y electrónicas), la colisión induce una deformación del tipo elástico.
- Deposición balística: la transformación de la energía cinética en energía potencial lo que conlleva a la deformación plástica de la partícula.
- Fragmentación: al llegar el cluster a la superficie, éste se descompone por el impacto (rompimiento de enlaces), lo cual permite la formación de diferentes nuevos tipos de enlaces. Éste proceso es conocido como química de cluster impactado (por su nombre en inglés Cluster Impact Chemistry).

- Implantación: Parte del cluster es implantado en la superficie cuya profundidad de implantación depende fuertemente de la relación $\left[R = (E_c / E_s) | (10^{-2} \leq R \leq 10^2) \right]$ (siendo E_c la energía de cohesión del cluster y E_s la energía de cohesión de la superficie); definida sobre la energía de impacto E_0 . Si la energía incidente es lo suficientemente alta y R suficientemente grande, el cluster puede ser completamente implantado en el sólido.
- Reflexión: el cluster fragmentado es retro-dispersado desde la superficie, con lo cual puede ser obtenida la información acerca de la carga y la energía transferida.
- Erosión: átomos del cluster y de la superficie pueden ser eyectados desde la superficie.
- Formación de cráteres: esto se da cuando un cluster de cierto tamaño (≥ 100 átomos), genera una enorme presión durante la colisión acompañada por una fusión local, con esto; la superficie reacciona mediante el transporte lateral material induciendo la formación del cráter.
- Daño por radiación: las colisiones inducen desplazamientos incompletos, produciendo vacancias intersticiales y zonas amorfas.

En la siguiente figura se ilustran los procesos aquí descritos:

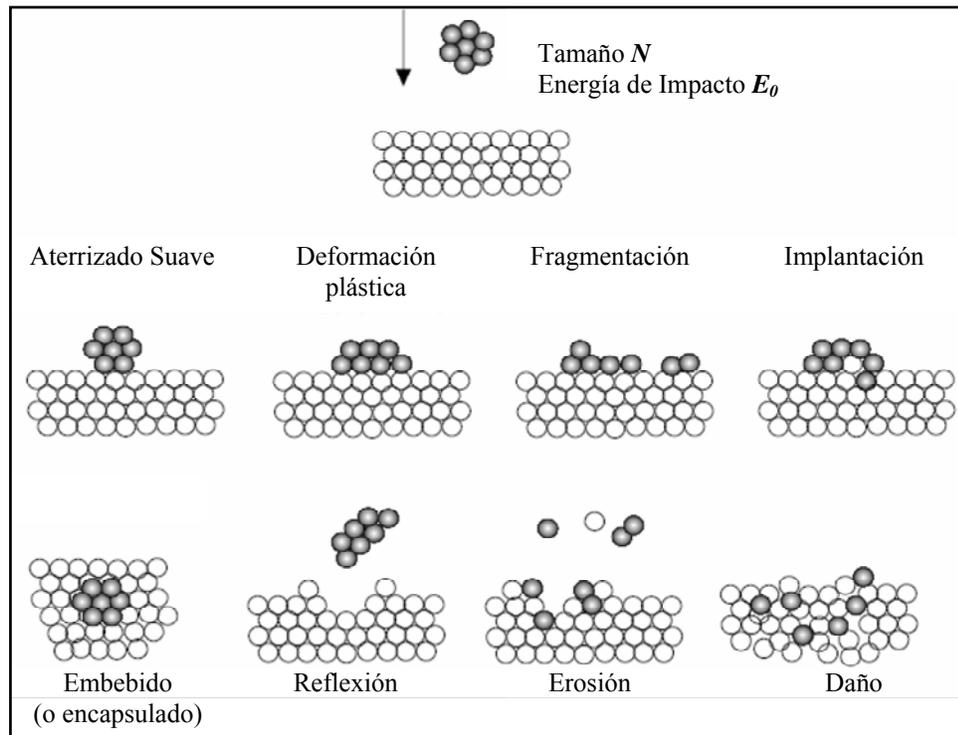


Figura 3.10.- Procesos fundamentales dados en la colisión entre clúster y superficie.

Clasifiquemos éstos distintos procesos de colisión en tres regimenes de energía:

- **Baja:** ($\sim 0.1 \text{ eV/átomo}$)
 - Con éste régimen de energía se obtiene material con poca adherencia al sustrato, por lo cual puede ser removido fácilmente.
- **Media:** ($\sim 1 - 10 \text{ eV/átomo}$)
 - En éstos regimenes, se obtiene material con una alta adherencia en la superficie del sustrato, conservando sus propiedades morfológicas y

estructurales.

- **Alta:** ($>10\text{eV}/\text{átomo}$)

- A éstas energías de trabajo, la partícula es atraída con tal fuerza que se destruye al momento de colisionar con la superficie como se puede observar en la figura 3.11 (c y f).

De acuerdo al trabajo de dinámica molecular de nanopartículas de Mo realizado por Haberland, se ilustra el efecto de interacción sustrato-partícula ocasionado por los éstos tres regimenes de energía:

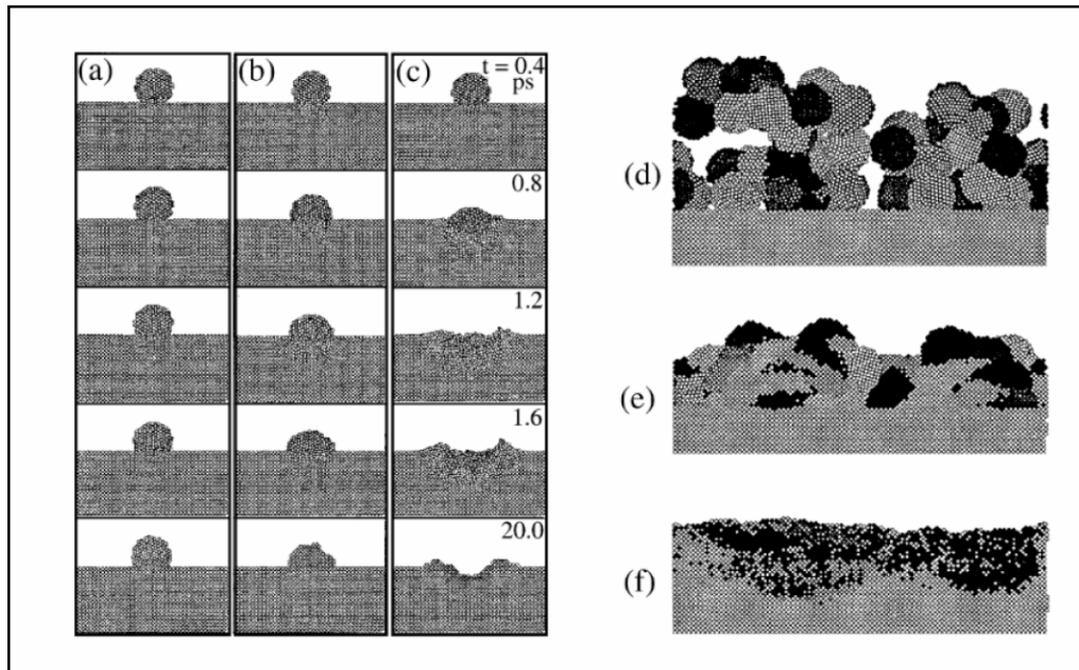


Figura 3.11.- Simulación de dinámica molecular. Se ilustra el efecto del voltaje de aceleración empleado en distintos regimenes de energía: (a y d) $E \sim 0.1\text{eV}/\text{átomo}$; (b y e) $E \sim 1\text{eV}/\text{átomo}$, (c y f) $E \sim 10\text{eV}/\text{átomo}$

A continuación se muestran las diferentes técnicas empleadas para la caracterización de las nanopartículas sintetizadas, describiendo de manera general cómo funcionan y sus principios.

3.2 Técnicas de caracterización.

3.2.1 Espectro de masas (cuadrupolo).⁴

El sistema utilizado en éste trabajo, ha sido el filtro de masas cuadrupolar operado por radiofrecuencia. Mecánicamente, el núcleo de dicho sistema consiste de un arreglo geométrico de 4 barras dispuestas simétricamente equidistantes entre sí, con sus opuestos interconectados (fig. 3.12). Sobre un par de éstos polos, se aplica un voltaje de con un componente ac (frecuencia f) siendo éste potencial para uno y otro par:

$$\bullet \quad (U+V\cos 2\pi ft) \quad \bullet \quad -(U+V\cos 2\pi ft), \quad (3.21)$$

con U el componente dc y V el ac.

Ciertas ventajas de estos filtros son: i) Opera en línea con la fuente de nanopartículas, ii) Opera como espectrómetro de masas al fijar una relación U-V específica; puesto que el movimiento oscilatorio de los iones fluyendo a través de los polos, tendrían una amplitud estable. iii) Al fijar un valor para V, el instrumento solo deja pasar masas específicas; cumpliendo así una función de filtro de masas.

⁴ [15,18]

Los iones fluyendo a través, describen un movimiento oscilatorio correspondiente a la ecuación de Mathieu. Éstos son seleccionados por el campo eléctrico de acuerdo a su relación carga-masa; así, los iones de cierta masa serán transmitidos hacia el extremo opuesto donde se encuentra el detector. La masa M es directamente proporcional a la amplitud del voltaje ac (V) e inversamente proporcional a la frecuencia f (kHz) aplicado a los polos:

$$M = 7 \times 10^7 \left(\frac{\kappa V}{f^2 d^2} \right), \quad (3.22)$$

donde d es el diámetro de los polos y κ el factor de corrección.

Adquiriendo el valor V , el cual se realiza mediante el monitoreo de carga de los iones en la rejilla detectora a la salida del cuadrupolo, hace posible graficar el espectro de masas del haz de clusters proveniente del reactor. La frecuencia aplicada a los polos determina la amplitud de masa a detectar. La relación U/V (resolución) determina el ancho de cluster a ser transmitida a través del filtro. Esta relación puede ser probada solucionando la ecuación de Mathieu para la trayectoria de la partícula a lo largo del cuádruplo. La resolución teórica puede expresarse como:

$$\frac{\Delta M}{M} = 7.936 \left(0.16784 \left(\frac{U}{V} \right) \right). \quad (3.23)$$

Los parámetros físicos involucrados son: voltaje de 1-250 V, la frecuencia de escaneo de 1 a 10 KHz. Estos parámetros permiten al sistema detectar y filtrar masas de

2 a 10^6 u.m.a. con una resolución final del 2%. Como se mencionó antes, existen dos formas de operar éste cuadrupolo. En modo de espectrómetro, V es monitoreado (y \therefore la masa de los clusters) al registrar la corriente de clusters. Durante ésta operación, la relación U/V se mantiene constante y U no puede ser controlada. Pero en modo de filtro, V (masa) puede seleccionarse y la resolución U/V puede ser manipulada.

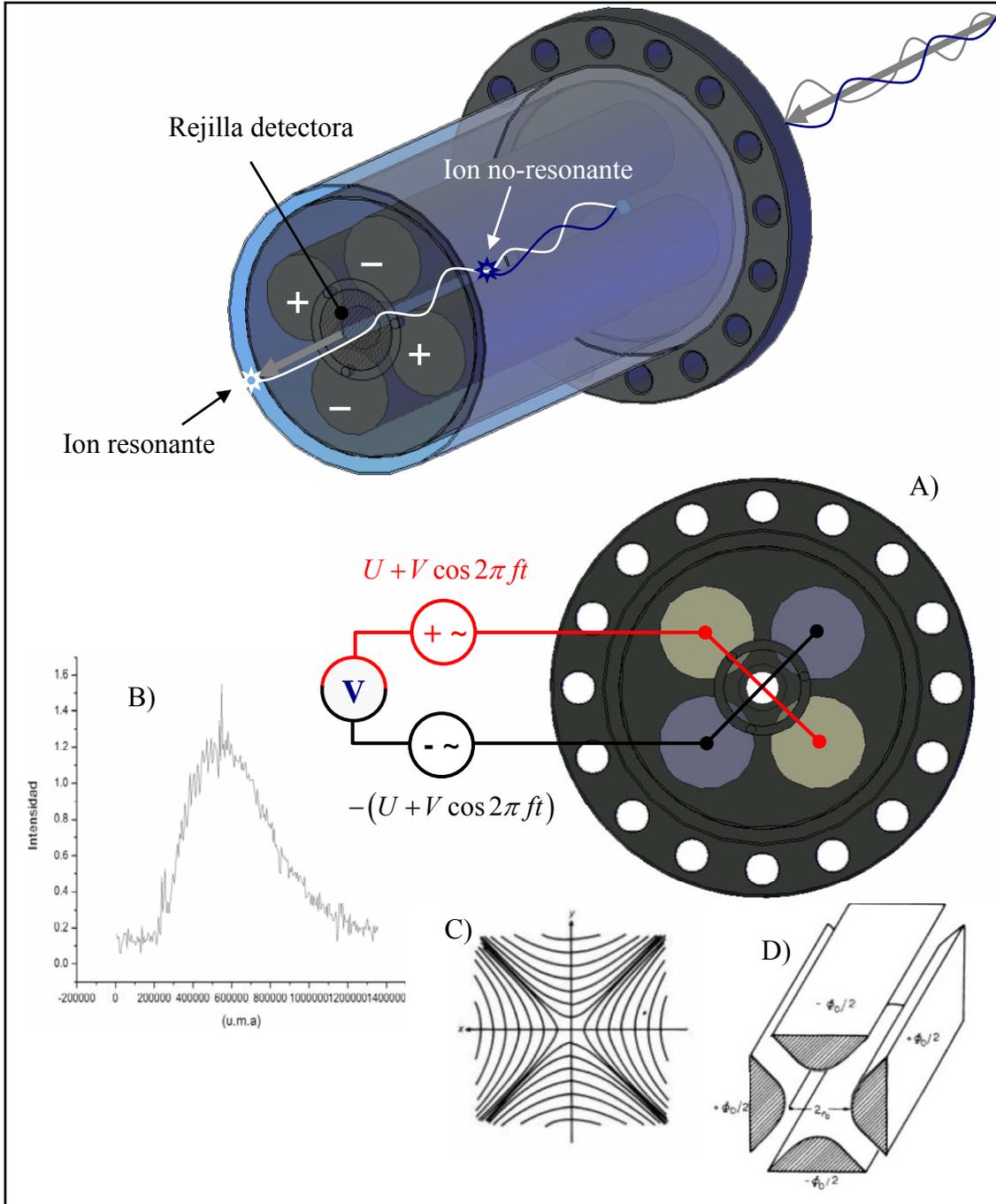


Figura 3.12.- Diagrama del filtro de masas cuadrupolar empleado en éstos experimentos. Los iones no resonantes se quedan atrapados en el interior de ésta cámara, dejando el paso libre a los resonantes. En modo de espectrómetro, todo el haz de iones es transmitido a través de éste hacia la cámara de depósito. A) Conexión de las 4 barras, B) Un espectro de masas obtenido mediante éste cuadrupolo, C) líneas de campo equipotenciales obtenidas mediante un cuadrupolo similar al mostrado en D), cuyo corte en sección transversal de los electrodos muestran una geometría hiperbólica. Éste es el filtro de masas cuadrupolar ideal.

3.2.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).⁵

Esta técnica (*Transmission Electron Microscopy* por sus siglas en inglés) es la primer herramienta para entender la micro estructura interna de los materiales a un nivel de nanómetros. No obstante la difracción de rayos x provee mejor información cuantitativa que técnicas de difracción de electrones, éstos tienen una ventaja importante al poder ser enfocados con lentes electromagnéticas. Ésta técnica puede proveer imagen, difracción e información espectroscópica del espécimen; ya sea de manera simultánea o en serie con resolución espacial atómica o sub-nanométrica.

Técnicas avanzadas de microscopia electrónica, especialmente las técnicas de microscopia de barrido de electrones de transmisión (STEM) son indispensables para la caracterización de interfaces y defectos, nanodispositivos, nanopartículas y catalizadores entre otros nanosistemas. Cuando un haz de electrones interactúa con una muestra, se dan a lugar una variedad de señales electrónicas, electromagnéticas y de otras especies (campo oscuro anular de alto ángulo [HAADF], llamado también contraste en Z, espectroscopia de pérdida de energía electrónica [EELS], espectroscopia de dispersión de rayos x [XEDS], señal de electrones secundarios y electrones Auger [SE & AE], patrones de nanodifracción electrónica coherente [CEND]).

Todas estas señales pueden ser utilizadas para formar imágenes o formar patrones de difracción así como también pueden ser analizadas para proveer información espectroscópica. La figura 3.13 ilustra el tipo de señales obtenidas al hacer incidir un haz

⁵ [19]

de electrones sobre una muestra. Dependiendo del espesor de la muestra y del sustrato, se pueden o no obtener las señales transmitidas:

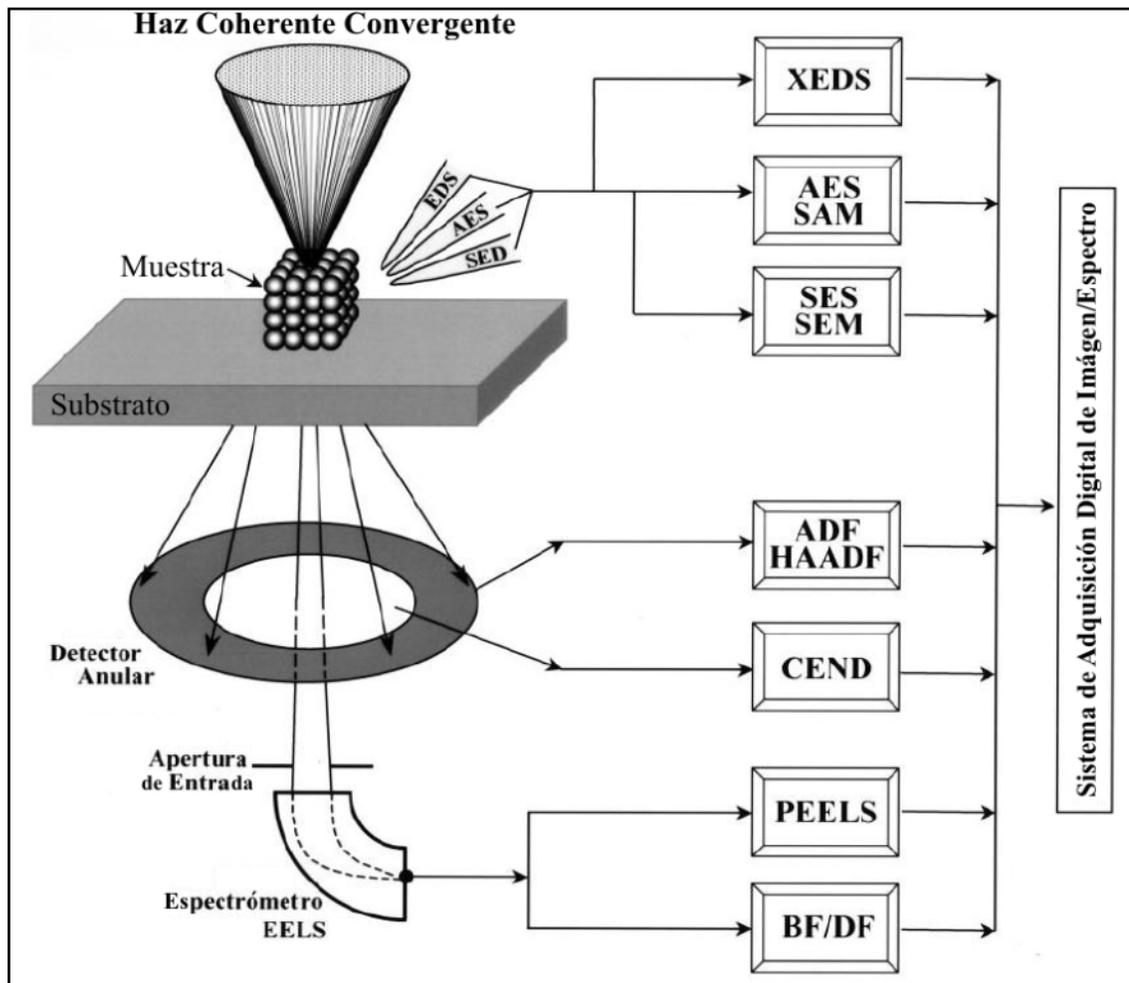


Figura 3.13.- Esquema de las diversas señales obtenidas al hacer incidir un haz de electrones sobre una muestra y el arreglo de detectores para su adquisición/procesamiento. Se muestran las señales reflejadas de Espectroscopia de Dispersión de Rayos X (XEDS), Espectroscopia Electrónica Auger (AES) y Microscopia de Barrido Auger (SAM), Espectroscopia de electrones Secundarios (SES) y Microscopia de electrones Secundarios (SEM); y las señales transmitidas de Campo-Obscuro Anular (ADF) y Campo-Obscuro Anular de Alto Ángulo (HAADF), Nano-Difracción Electrónica Coherente (CEND), Espectroscopia de Pérdida de Energía Electrónica en Paralelo (PEELS) y Campo-Brillante y Campo-Obscuro (BF/DF).

Fundamental y funcionalmente, los microscopios electrónicos y los microscopios ópticos son idénticos, aumentan objetos invisibles al ojo humano. La diferencia básica entre éstos dos es que el microscopio electrónico utiliza un haz de electrones como el medio de iluminación en donde el microscopio óptico utiliza luz.

Tabla 3.2.- Comparación entre microscopios.

	Microscopio electrónico	Microscopio óptico
Haz de iluminación	Haz de electrones	Haz de luz
Longitud de onda	0.0859 Å (20kV) ~ 0.0251 Å (200kV)	7,500 Å (visible) ~ 2,000 Å (ultravioleta)
Medio	Vacío	Atmósfera
Lentes	Electrónicas (magnéticas o electrostáticas)	Ópticas (vidrio)
Ángulo de apertura	~35° ~	~70°
Poder de resolución	Punto a punto: 3.5 Å Red: 1.4 Å	Visible: 2,000 Å Ultravioleta: 1,000 Å
Magnificación	100X ~ 450,000X (continuamente variable)	10X ~ 2,000X (intercambio de lentes)
Enfoque	Electrónico	Mecánico
Contraste	Absorción de barrido, difracción, fase.	Absorción, reflexión.

Éste microscopio ha sido una valiosa herramienta para el entendimiento de la micro estructura interna de materiales a un nivel nanométrico, lo cual permite obtener imágenes en espacio real con dimensiones desde unas decenas hasta algunos nanómetros, dependiendo de las condiciones de imagen así como obtener información de la difracción en regiones específicas en la imagen.

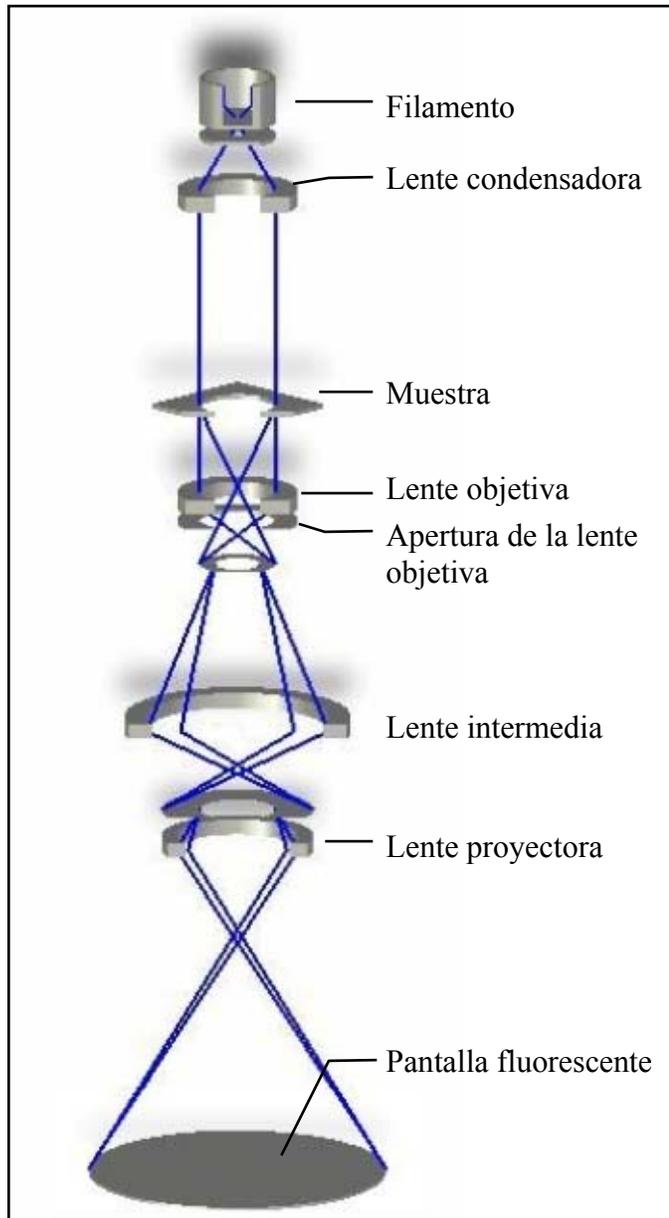


Figura 3.14.- Esquema de un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM). Dependiendo del arreglo de las lentes y aperturas al final se obtiene imagen o patrón de difracción.

3.2.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica (*Scanning Electron Microscopy* por sus siglas en inglés) nos proporciona una imagen directa de la superficie y con la cual podemos observar la estructura morfológica o relieve de la superficie de un material sólido, en polvo o en forma de película delgada, tal que podemos analizar las componentes que la constituyen, como son defectos y pequeñas impurezas. En un microscopio SEM, la imagen es formada y presentada por un haz de electrones muy fino (de 2 a 10 nm de diámetro) enfocado en la muestra donde unas lentes electromagnéticas hacen un rastreo en una serie de líneas y cuadros al igual que un haz de electrones en un televisor. Para formar éste haz, los electrones son acelerados con energías de 2 a 30 KeV. Las longitudes de onda de los electrones son inferiores a 0.1 nm (1 Å) para obtener así una mejor resolución de las imágenes.

En éste proceso, la muestra es bombardeada con electrones sobre un área muy pequeña. A éstos electrones pueden pasarle muchas cosas como ser reflejados elásticamente de la muestra sin pérdida de energía, pueden ser absorbidos en la muestra y producir electrones secundarios de muy baja energía junto con Rayos X o ser absorbidos y dar lugar a la emisión de la luz visible (éste efecto se conoce como catodoluminiscencia), y pueden también dar lugar a corrientes eléctricas dentro de la muestra. Todos estos efectos pueden utilizarse para producir una imagen. El método más común para la formación de imagen es por medio de los electrones secundarios de baja energía.

Los electrones secundarios son atraídos selectivamente a una rejilla mantenida a un potencial positivo bajo (50 volts) con respecto de la muestra. Detrás de ésta rejilla se encuentra un disco con un potencial positivo de 10 kilovolts con respecto a la muestra. Los electrones secundarios pasan a través de la rejilla y chocan con el disco causando la emisión de luz. La luz es conducida hacia un foto multiplicador, el cual convierte los fotones en voltaje. El valor de éste voltaje depende del número de electrones secundarios chocando contra el disco. Los electrones secundarios producidos de un área pequeña de la muestra dan lugar a una señal de voltaje con una fuerza particular. El voltaje es procesado y amplificado para generar un punto brillante en un monitor. Finalmente, la imagen es construida barriendo el haz de electrones a lo largo de la muestra sincronizado exactamente con el barrido del haz de electrones en el monitor. Para amplificar el área de la imagen en un SEM simplemente se barre el haz de electrones sobre un área menor sobre la muestra.

3.2.4 Espectroscopia electrónica Auger.

Al menos dos niveles de energía y tres electrones toman parte del proceso Auger el cual se deriva de la de-excitación de un átomo ionizado a un nivel de menor energía. La ionización se lleva a cabo principalmente cuando un átomo es excitado por un haz de electrones suficientemente energéticos, liberando un electrón de alguno de sus niveles electrónicos internos, creando un hueco electrónico. En el proceso Auger el hueco de una capa (ej. K) se llena con un electrón de otra capa (ej. M) pero no hay emisión de fotón, sino que la diferencia de energía ($E_{(K)} - E_{(M)}$) pasa a un electrón de una tercera

capa (ej. N). Éste tercer electrón se lleva una diferencia de energía como energía cinética. Si el electrón adquiere una suficiente energía cinética puede escapar del átomo, a éste fenómeno físico se le conoce como Efecto Auger.

Éste proceso implica que el átomo queda doblemente ionizado, ya que se presenta la emisión de un electrón de más. En la figura 3.15 se muestra cómo la energía del proceso de desexcitación se transfiere a otro electrón que sale del átomo y se denomina electrón Auger. Éstos electrones Auger llevan información de los niveles energéticos.

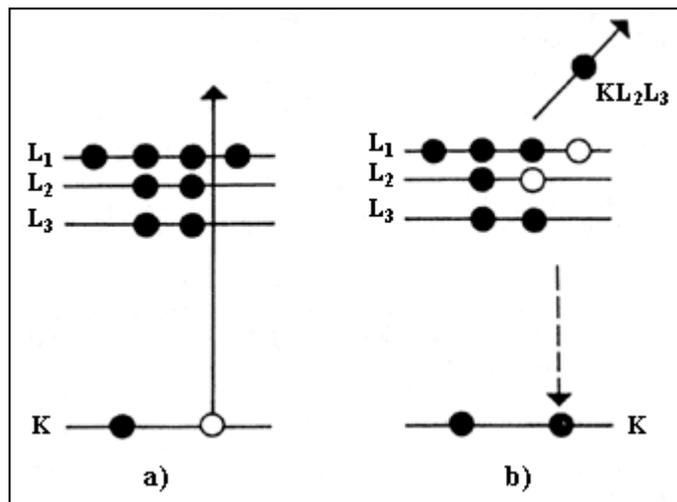


Figura 3.15.- Ilustración del proceso Auger: (a) átomo ionizado en un electrón de la capa K; (b) decaimiento de átomo al estado base al ocupar un electrón de energía mayor el hueco de la capa K, emitiendo al mismo tiempo un electrón Auger KL_2L_3 .

Para este caso, la energía cinética del electrón será: $E_A = E_K - E_L - E_L - \phi_A$, donde ϕ_A es la función trabajo del material. Al proceso de emisión de estos electrones se llama

transición Auger KLL. Las transiciones más probables son KLL y LMM debido a las fuertes interacciones electrón-electrón.

La alta sensibilidad a la superficie de la espectroscopia Auger está determinada por el camino libre medio inelástico de los electrones dentro del material, ésta es la distancia promedio que puede viajar un electrón (5 a 80 Å) con una energía cinética E_K , sin sufrir pérdidas de energía. Las energías utilizadas para el haz de electrones son entre 5 y 10 keV. Los electrones Auger producidos a una profundidad mayor a 80 Å sufren pérdidas de energía y llegan a la superficie con una energía menor que las energías típicas de las transiciones Auger; contribuyendo estos electrones en un espectro electrónico como radiación de fondo. Se opta por graficar el espectro diferencial de la señal Auger ya que ésta cae fuertemente después de pasar la energía definida del pico.

3.3 Desarrollo experimental.

El sistema utilizado para los depósitos es el mostrado en la figura 3.8. Los depósitos fueron realizados a temperatura ambiente utilizando sustratos de silicio cristalino (x-Si) con dirección [1 0 0] o [1 1 0] y rejillas para microscopia electrónica de transmisión. Se inicia evacuando el sistema intentando llegar a presiones de 10^{-7} mTorr en la cámara de depósito y 10^{-4} mTorr en la cámara de síntesis y crecimiento de partículas, con el fin de eliminar la mayor cantidad de contaminantes/impurezas que pudieran seguir suspendidas en el ambiente del sistema (O, Ar, Ni, He, etc...); mientras que la presiones de trabajo fueron registradas comúnmente alrededor de 10^{-4} y 10^{-2}

mTorr en las cámaras de depósito y de crecimiento respectivamente. Debido a la naturaleza misma de la técnica de erosión iónica asistida por DC utilizando magnetrón, el blanco de hierro utilizado para estos depósitos se requirió con un grosor específico de 2" de diámetro y un grosor de 1.5mm; ya que éste material afecta el campo magnético la tasa/índice de síntesis de partículas para un tamaño en específico sería muy pobre o casi nula. Otra variable en éste proceso es la temperatura en la zona de erosión, la cual se prefiere mantener baja y lo más estable posible para evitar variaciones en la lectura y adquisición de datos.

Una vez listo el sistema, se procede a optimizar los parámetros de crecimiento, como lo son:

- Corriente de ionización de gas
- Flujo de gases
- Distancia en la zona de agregación
- Frecuencia y resolución de sondeo en el sistema cuadrupolar.

Ya optimizados estos parámetros, se realiza el depósito en los sustratos, siendo de 30 a 60 minutos si el sustrato utilizado fue silicio y de 1 a 3 si se utilizaron rejillas. La variación de éste tiempo de depósito se establece de acuerdo a la cantidad de material erosionado registrado en la gráfica obtenida del espectro de masa. Se requiere más tiempo de depósito si se registra una cantidad baja del tamaño de partícula que se desea obtener.

Los parámetros obtenidos para los depósitos fueron los siguientes:

Tabla 3.3.- Parámetros utilizados para obtener los distintos tamaños de partículas.

Diámetro (nm)	Ar (sccm)	He (sccm)	I (mA)	V (volts)	f (kHz)	v	u/v	Zc (cm)	Bias (volts)
1	5	2	75	-269	30	17	0.011	min	8
2	25	35	75	-261	33	159	0.004	14.3	35
3	30	10	200	-359	10	63	0.004	4	153
4	15	40	70	-262	8	75	0.011	6.7	~300
5	15	30	200	-295	5	64	0.011	19.7	~620
6	25	30	170	-259	5	100	0.01	max	~960

Uno de los análisis realizados a las muestras fue realizado *in-situ*, siendo éste el espectro de masas. El resto de ellos se realizaron de manera *ex-situ*, como lo son el análisis por microscopia Auger, microscopia electrónica de barrido SEM y microscopia electrónica de transmisión TEM. Se realizó un quinto análisis, espectro de transmisión UV/Visible; el cual no se muestra en éste trabajo de tesis ya que debido a una falla en el equipo, los datos no pudieron ser recuperados.

Capítulo 4. Resultados

Cada una de las siguientes técnicas utilizadas para la caracterización de las muestras obtenidas, cumple una función específica. En el caso de la espectroscopia de masas, éste nos da un primer resultado del tamaño de partícula que se está sintetizando, dándonos una ventaja de una desviación máxima del 2% en el tamaño de partícula contra un 20% si no se estuviese empleando éste dispositivo. Ésta medición fue realizada utilizando un filtro de masas cuadrupolar rf y su controlador MesoQ.

Una caracterización posterior fue realizada mediante micrografías de barrido de electrones secundarios con alta resolución ($\sim 1\text{nm}$), la cual ayudó a determinar el diámetro de partícula obtenido y obtener una aproximación a la distribución de éstos diámetros basado en el conteo de las partículas obtenidas en las micrografías y; recurriendo a métodos estadísticos, un histograma de diámetros. Las imágenes fueron obtenidas utilizando un microscopio electrónico Jeol JSM 7401F.

Para corroborar que el material obtenido es el que se desea y no algún otro ajeno al interés de éste trabajo de tesis, se realizó una espectroscopia de barrido de electrones Auger, la cual al ser una caracterización superficial; nos da una información sobre la composición química del material obtenido. Ésta caracterización se llevó a cabo con el microscopio electrónico SAM 590.

La microscopia de transmisión no se utilizó mucho como soporte en éste trabajo, ya que debido a las limitaciones de resolución con las que cuenta el equipo empleado y el tamaño de partícula sintetizado, las micrografías obtenidas nos sirvieron para corroborar

que efectivamente se obtuvo depósito de material, mas sin embargo no se logró caracterizar de alguna manera ésta vez. El equipo empleado fue el microscopio electrónico Jeol JEM-200CX.

4.1 Espectro de masas.

Como se mencionó antes, éste análisis se realiza de manera *in-situ* con el filtro de masas cuadrupolar. Uno de los parámetros para obtener una curva en un tamaño de partícula en específico, como la mostrada en la figura 3.12(b); es la frecuencia (de resonancia entre las barras), con lo cual se aumenta o reduce la escala de tamaño de partícula a filtrar, esto es; para tamaños de partícula mayores se fija una frecuencia baja y para tamaños menores, ésta se fija en un valor alto como se ve reflejado en la tabla 3.3.

Se obtuvieron las siguientes curvas para cada uno de los tamaños:

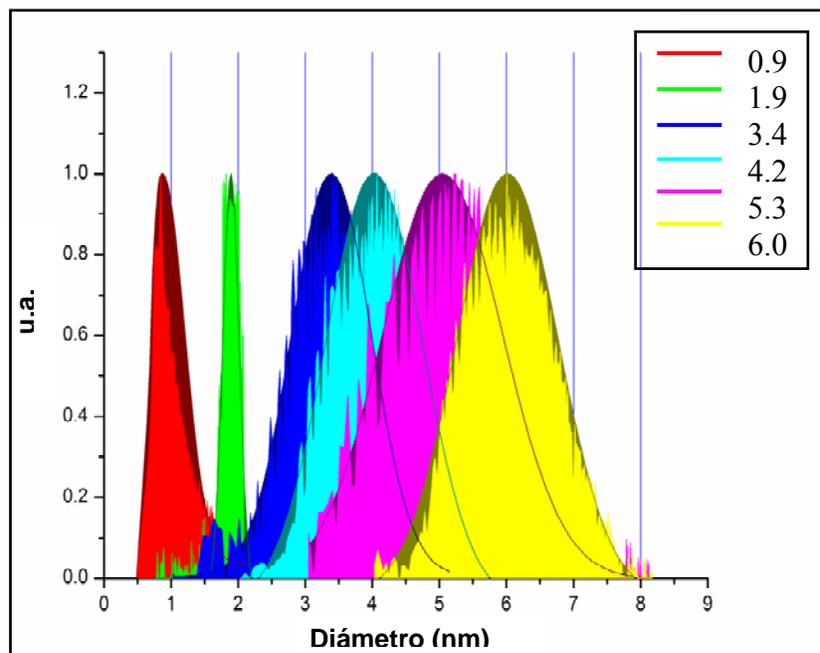


Figura 4.1.- Curvas de distribución de los distintos tamaños de partícula. Los valores mostrados en la leyenda son aquellos ubicados en la parte media de las curvas, no obstante el filtrado en la adquisición se realizó

4.2 Espectroscopia Auger.

Éste análisis se realizó en cada una de las muestras obtenidas en los sustratos de silicio y vidrio. Dado que se obtuvieron espectros similares en cada una de ellas, se muestran las dos siguientes de manera general.

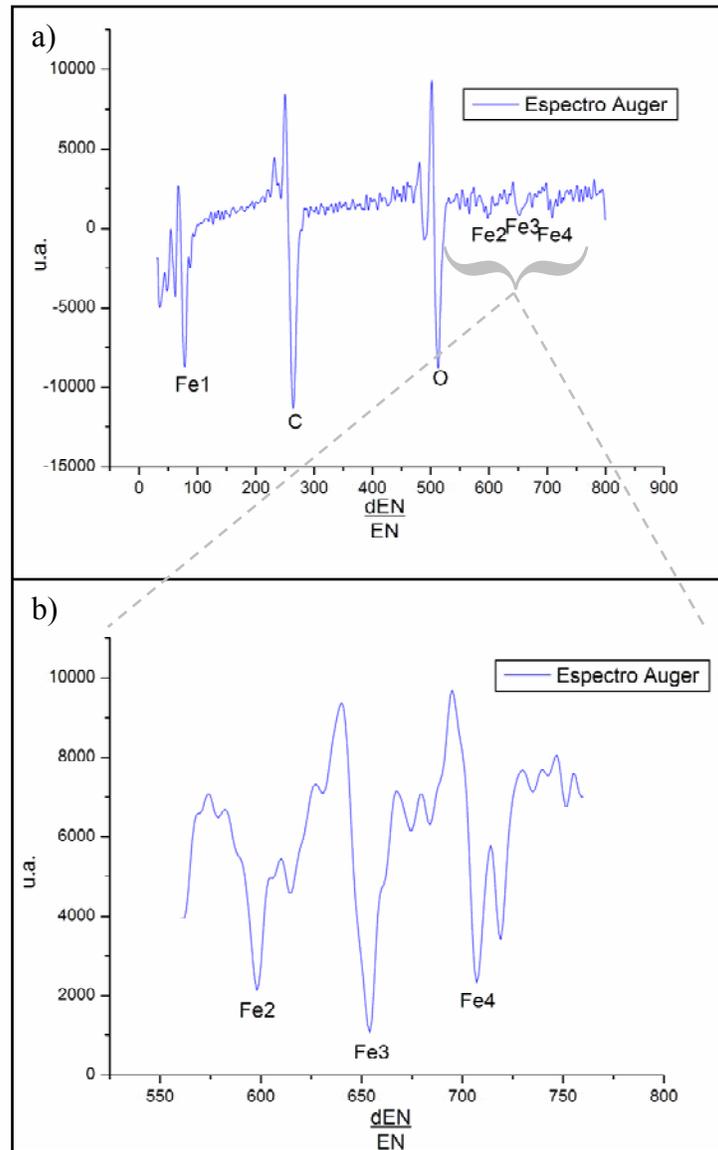


Figura 4.2.- a) Espectro Auger de una muestra de Fe sobre Si. Los picos de C y O son debidos a la adsorción de éstos elementos encontrados en el aire. b) Un barrido centrado en éstos niveles de energía del Fe.

Como se mencionó antes, ésta técnica es superficial; lo cual quiere decir que la información obtenida es de la superficie de la muestra, no de todo el espécimen en bulto ya que la profundidad de penetración del haz de electrones empleado es de tan solo $\sim 80\text{Å}$. Debido a esto, cualquier contaminante presente sale a relucir en las lecturas como lo fue en éste caso para el oxígeno y el carbono del ambiente.

4.3 Microscopia SEM.

Por ésta técnica se caracterizaron partículas de tamaños de 2 a 6 nm mediante los programas para el procesamiento y análisis de imágenes ImageJ y DigitalMicrograph. El primero se utilizó para hacer un filtrado y eliminar un poco el 'ruido' en las imágenes mediante filtros Fourier y de convolución, resaltando de ésta manera las partículas en las micrografías. El segundo, se utilizó para realizar la medición de cada una de las partículas obtenidas en las imágenes y así hacer un cálculo estadístico de los tamaños obtenidos en los respectivos depósitos. Éste tiene una función para calibrar una escala de acuerdo a la impresa en las mismas por el microscopio electrónico de barrido mediante el cuál se adquirieron éstas.

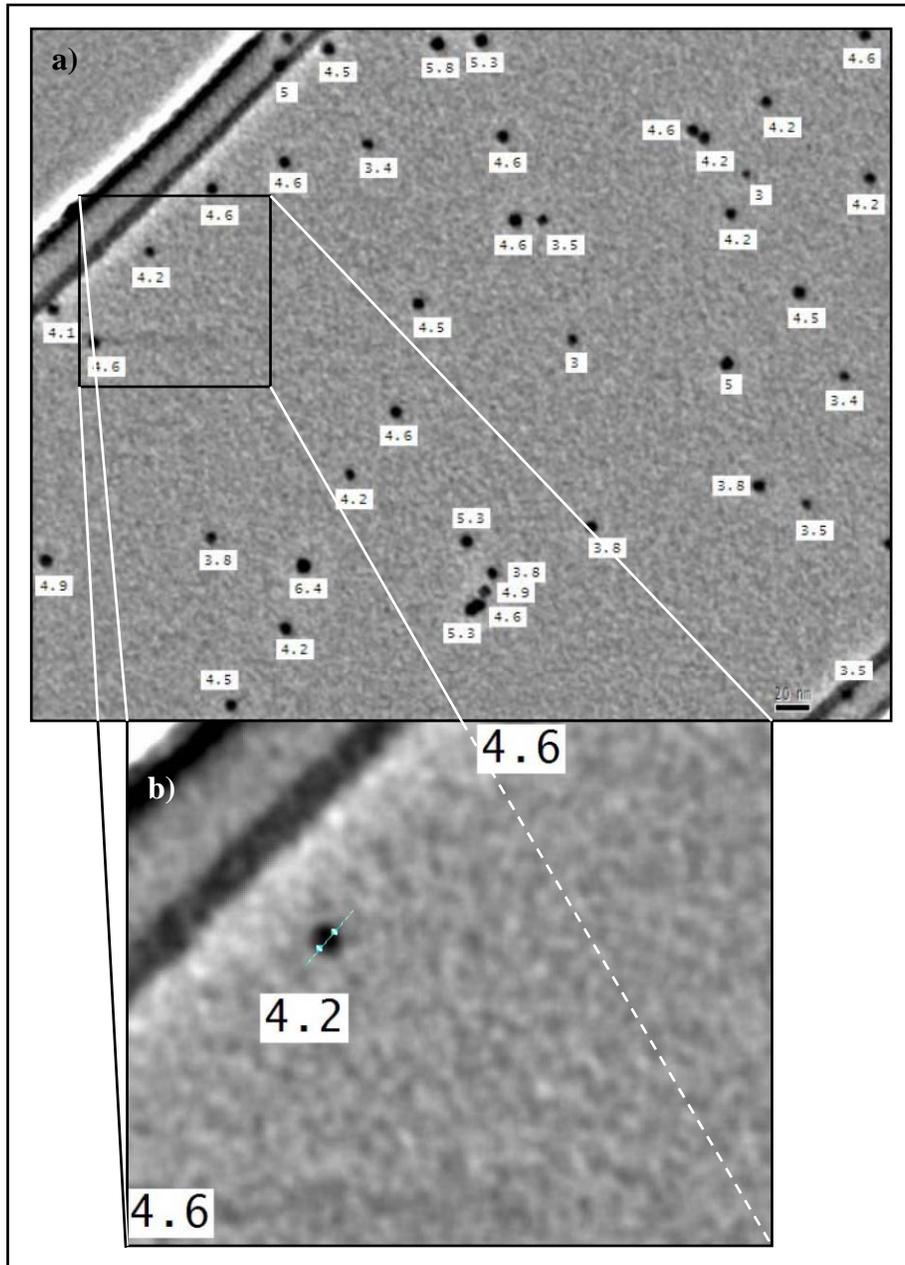


Figura 4.3.- a) Micrografía SEM de un depósito de 4nm.b) Amplificación y trazado de una partícula de aprox. 4nm de diámetro. El perfil de la partícula se muestra en la figura siguiente.

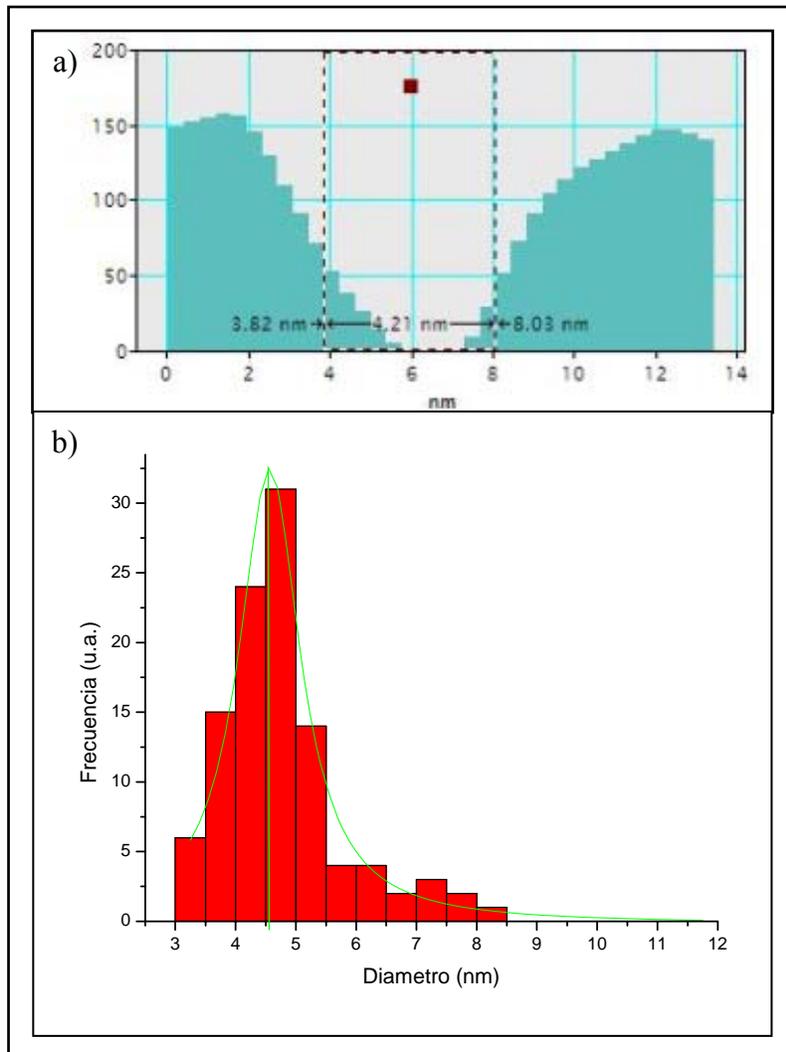


Figura 4.4.- a) Perfil de la partícula mostrada en la figura 4.3 (b). b) Histograma de diámetros obtenido de los depósitos para tamaños fijados en 4nm.

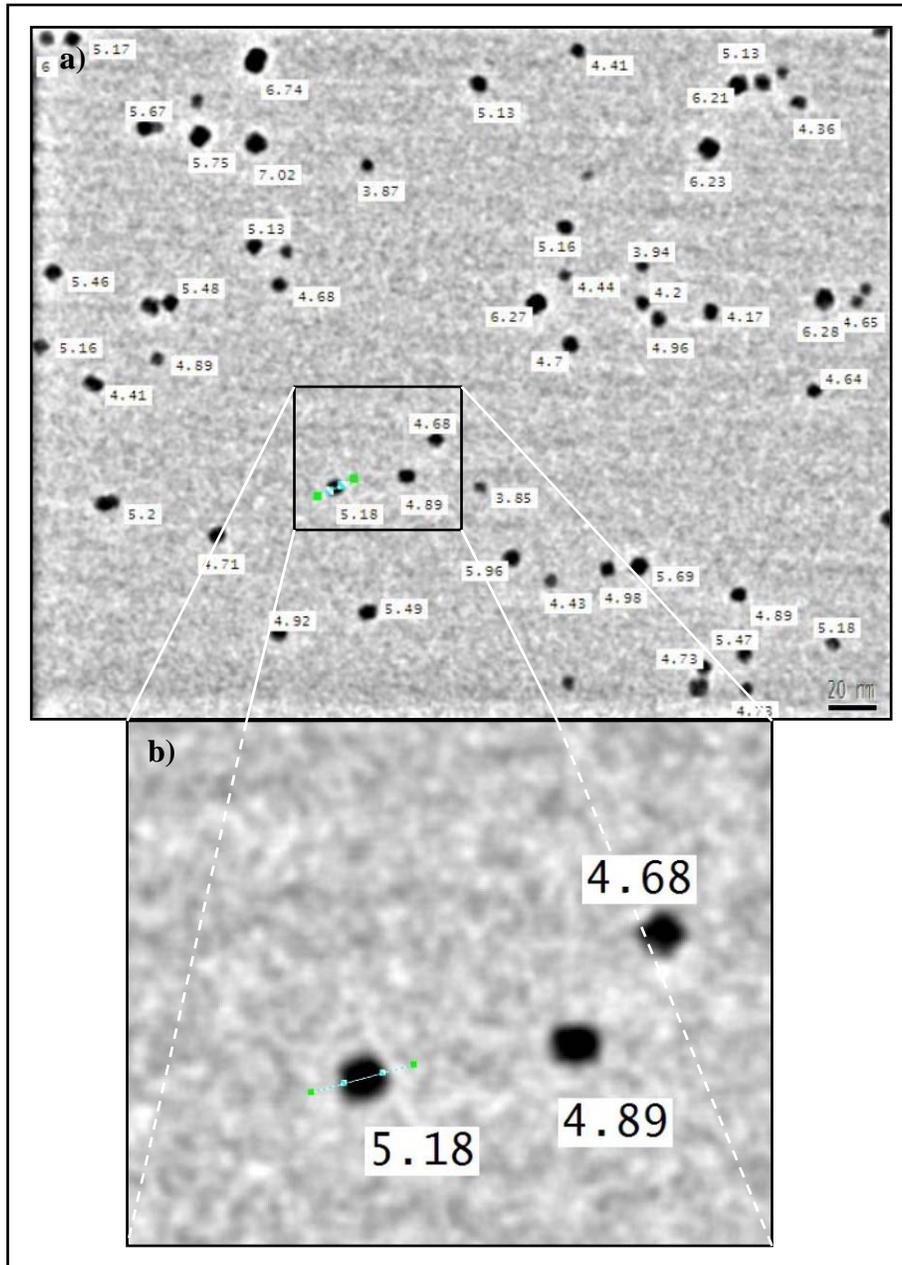


Figura 4.5.- a) Micrografía SEM de un depósito de 5nm. b) Amplificación y trazado de una partícula de aprox. 5nm de diámetro. El perfil de la partícula se muestra en la figura siguiente.

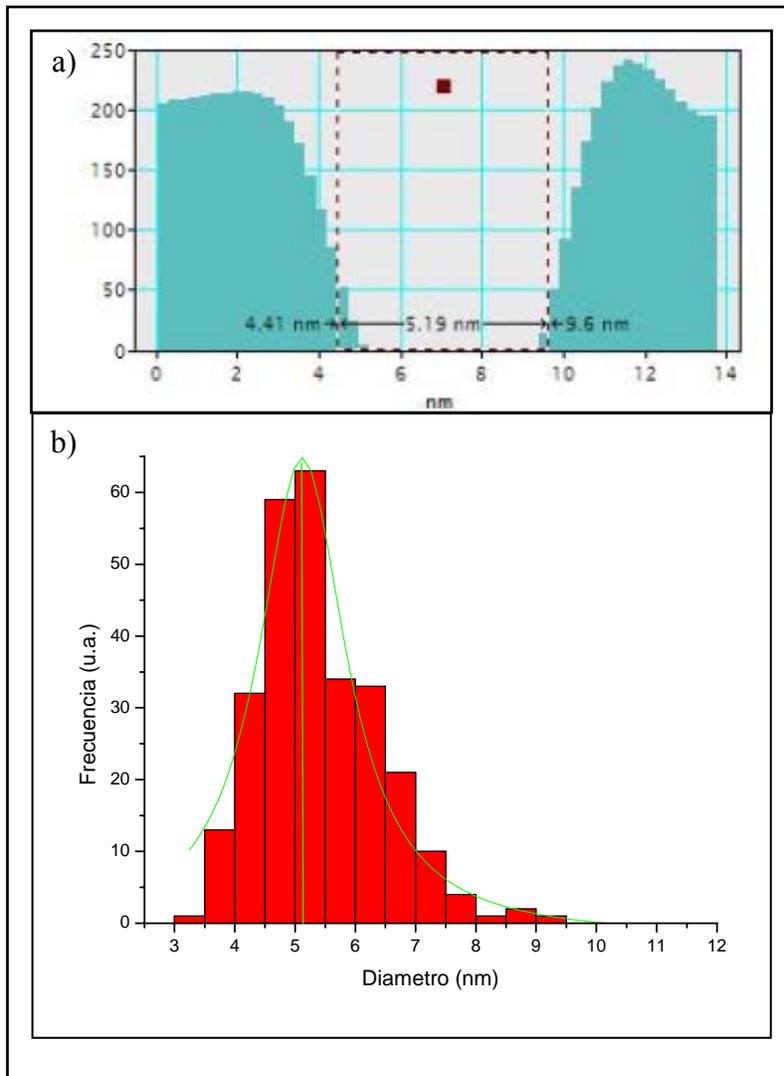


Figura 4.6.- a) Perfil de la partícula mostrada en la figura 4.5 (b). b) Histograma de diámetros obtenido de los depósitos para tamaños fijados en 5nm.

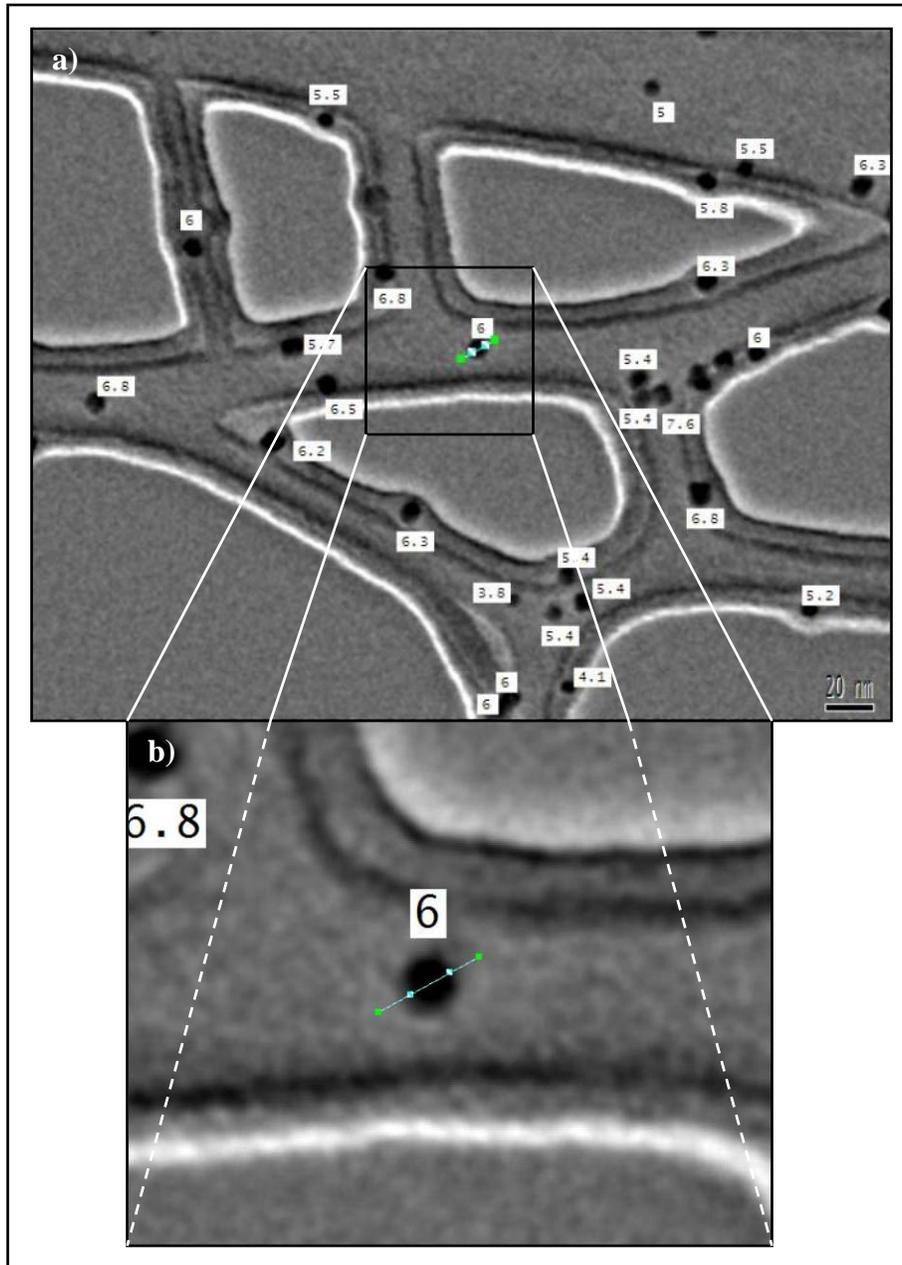


Figura 4.7.- a) Micrografía SEM de un depósito de 6nm.b) Amplificación y trazado de una partícula de 6nm de diámetro. El perfil de la partícula se muestra en la figura siguiente.

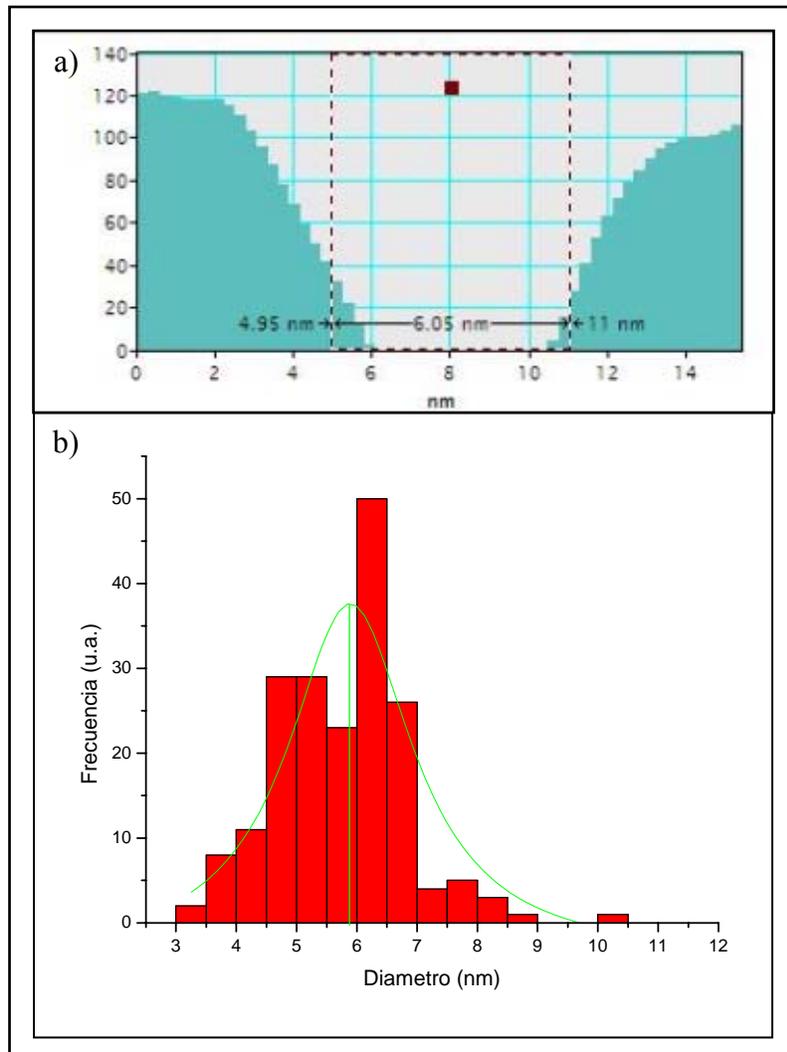


Figura 4.8.- a) Perfil de la partícula mostrada en la figura 4.7 (b).
 b) Histograma de diámetros obtenido de los depósitos para tamaños fijados en 6nm.

4.4 Microscopia TEM.

Esta técnica se realizó inmediatamente al hacer los depósitos preliminares, es decir; al momento de estar buscando los parámetros de crecimiento óptimos para los distintos tamaños de partícula. La principal limitante del equipo utilizado fue la resolución que éste nos podía dar en ese momento; por lo tanto, como se mencionó antes éstas imágenes se tomaron principalmente como una manera de corroborar que efectivamente se realizó la síntesis y el depósito de material.

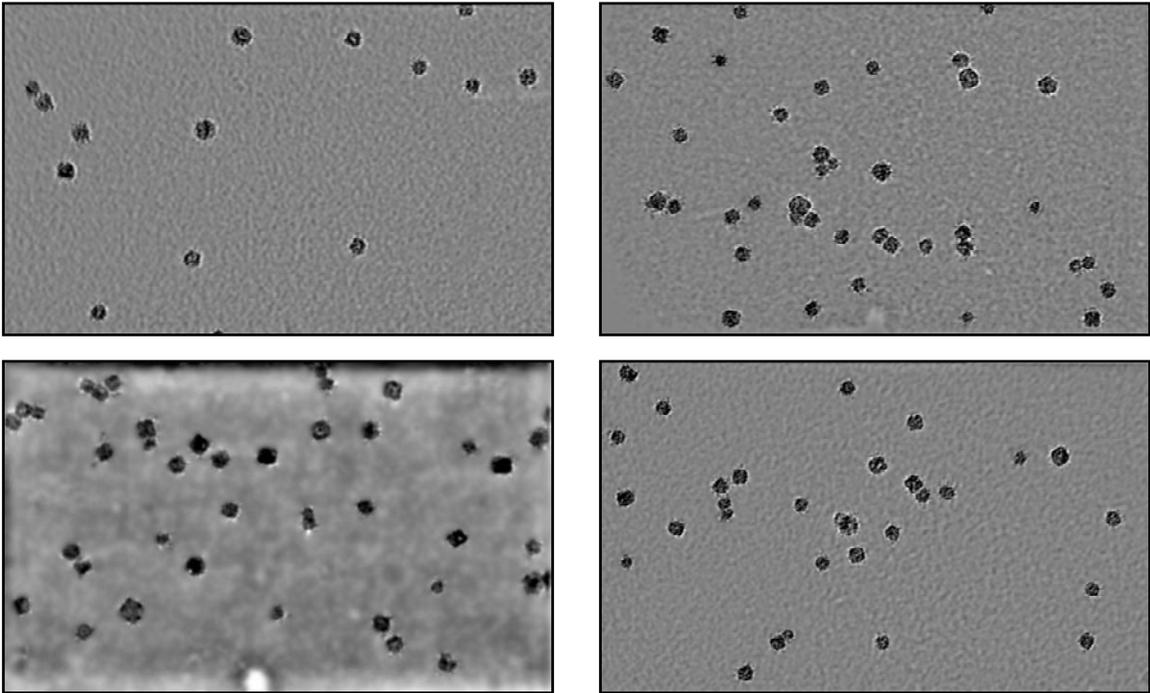


Figura 4.9.- Imágenes preliminares TEM de distintos depósitos de nanopartículas de Fe. En éstas se puede ver cómo se sintetizaron las partículas con una cierta geometría cúbica.

Capítulo 5. Discusiones

La gráfica obtenida mediante el espectrómetro de masas nos muestra una variación de los tamaños de partícula representados por una curva de tipo gaussiana, es decir; se obtiene un mayor índice para un cierto tamaño de partícula sintetizada de acuerdo al valor máximo en la ordenada de dicha gráfica (corriente [mA]). Según el tamaño deseado a obtener, se fijan los parámetros en el software (mesoQ) y se procede a operar en modo de filtro. Ya que ésta técnica de CGI asistida por erosión iónica es un proceso dinámico, los parámetros fijados para un cierto tamaño de partícula no siempre van a darnos la misma gráfica cada vez que se establezcan éstos parámetros en cada depósito, puesto que la superficie del blanco utilizado varía en cada uno de ellos dándonos como resultado una variación en el espectro obtenido. Esto se puede observar al término de cada depósito ya que la curva obtenida no da exactamente la misma con la que se fijaron los parámetros al inicio del depósito.

No obstante, dicha variación no afecta el tamaño en que se está filtrando, solo el índice de depósito. La espectroscopia Auger realizada a las muestras, como se mencionó antes; en cada una de ellas el espectro fue muy similar, mostrando los picos característicos en sus distintas energías, por lo cual se optó por mostrar uno de ellos en forma representativa, después de todo éste análisis fue realizado para corroborar la obtención del material en los sustratos utilizados. Como se mencionó antes, los picos de energía correspondientes al oxígeno y al carbono se encuentran en la muestra debido a la adsorción de éstos a manera de contaminante provenientes del medio ambiente; puesto que el tiempo que toma trasladar la muestra desde la cámara de depósito hacia la cámara

de introducción para el análisis Auger, es suficiente para adquirir éstos elementos presentes en el aire.

La variación en los tamaños de las imágenes obtenidas por microscopia SEM suponemos se debe en gran parte a la oxidación de las muestras debido al tiempo que estuvieron expuestas al medio ambiente desde el momento de ser sintetizadas hasta el momento de su análisis por ésta técnica. En los perfiles mostrados, la lectura de los diámetros se centra en la imagen observada y no en los valles o crestas de los perfiles obtenidos en cada una de las partículas medidas. Esto debido a los filtrados realizados en las imágenes, ya que ciertamente resaltan las partículas obtenidas de lo que es la película de soporte carbono; también atenúa visiblemente el borde de las partículas.

Las imágenes obtenidas mediante microscopia TEM fueron obtenidas de ensayos preliminares. Estas primeras imágenes muestran una forma cúbica similar a los depósitos obtenidos mostrados en las imágenes obtenidas por SEM.

Capítulo 6. Conclusiones

Se logró sintetizar nanopartículas de hierro utilizando sistema de síntesis y depósito de nanopartículas Mantis en conjunto con el filtro de masas cuadrupolar. Esto nos permitió obtener un alto control en el tamaño de las partículas. Mediante el despliegue del espectro de éste filtro de masas, nos permitió obtener los parámetros óptimos para cada cierto tamaño de partícula; ya que en ese preciso momento uno tiene que buscar las condiciones de equilibrio entre flujo de gas, zona de agregación y potencia en el magnetrón para cada cierto tamaño en específico. En cada depósito se trabajó en el régimen de aterrizado suave, tratando de mantener así la estructura de las partículas.

Mediante espectroscopia Auger se corroboró analizando químicamente la obtención efectiva del material deseado a depositar.

La técnica SEM de alta resolución así como la técnica TEM, nos permite realizar una medida confiable de los tamaños de partícula depositados. No obstante, la técnica TEM nos permite también obtener imágenes de estructuras cristalinas y arreglos atómicos, no fue posible obtener éste tipo de imágenes en éste trabajo dadas las condiciones del equipo. No obstante, las micrografías SEM muestran un incremento en el diámetro de las partículas; los histogramas obtenidos a partir de estas imágenes muestran una tendencia a mantenerse dentro del tamaño establecido. Dicho incremento en su diámetro es debido a la oxidación de las muestras por el tiempo en que éstas permanecieron almacenadas previamente a su caracterización.

Referencias

- [1] C.N.R. Rao and A.K. Cheetham (2006). *Materials Science at the Nanoscale. Nanomaterials Handbook*. Boca Raton, Florida: Taylor & Francis Group.
- [2] Daniel L. Feldheim, Colby A. Foss Jr. (2001). *Metal Nanoparticles*. New York, NY: Marcel Dekker Inc.
- [3] David B. Geohegan, Alex A. Poretzky, Gerd Duscher, and Stephen J. Pennycook (1998). *Photoluminescence from gas-suspended SiO_x nanoparticles synthesized by laser ablation*. Applied Physics Letters, 73(4), 438–440.
- [4] C. J. Choia, X. L. Dongb and B. K. Kima (2001). *Characterization of Fe and Co nanoparticles synthesized by chemical vapor condensation*. Scripta Materialia. 44(8), 2225–2229.
- [5] S. Banerjeea, S. Roy1, , b, J. W. Chenb and D. Chakravorty (2000). *Magnetic properties of oxide-coated iron nanoparticles synthesized by electrodeposition*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 219(1), 45–52.
- [6] Pedro Tartaj, María del Puerto Morales, Sabino Veintemillas-Verdaguer, Teresita González-Carreño and Carlos J Serna (2003). *The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine*. J. Phys. D: Appl. Phys. 36, R182–R197.
- [7] Whitesides G. and Alivisatos A. P. (1999) *Fundamental scientific issues for nanotechnology*. Nanotechnology Research Directions ed A. P. Alivisatos *et al.* (IWGN Workshop Report).
- [8] Xuemei Wang, Renyun Zhang, Chunhui Wu, Yongyuan Dai, Min Song, Sebastian Gutmann, Feng Gao, Gang Lv, Jingyuan Li, Xiaomao Li, Zhiqun Guan, Degang

- Fu, Baoan Chen (2006). *The application of Fe₃O₄ nanoparticles in cancer research: A new strategy to inhibit drug resistance*.
<http://www.interscience.wiley.com/jpages/1549-3296/suppmat>
- [9] Tsedev Ninjbadgar, Shinpei Yamamoto, Takeshi Fukuda (2004). *Synthesis and magnetic properties of the γ -Fe₂O₃/poly-(methyl methacrylate)-core/shell nanoparticles*. Solid State Sciences 6, 879–885
- [10] Randy De Palma, Sara Peeters, Margriet J. Van Bael, Heidi Van den Rul, Kristien Bonroy, Wim Laureyn, Jules Mullens, Gustaaf Borghs and Guido Maes (2007). *Silane Ligand Exchange to Make Hydrophobic Superparamagnetic Nanoparticles Water-Dispersible*. Chem. Mater. 19, 1821-1831.
- [11] Shouheng Sun, Hao Zeng, David B. Robinson, Simone Raoux, Philip M. Rice, Shan X. Wang and Guanxiong Li (2004). *Monodisperse MFe₂O₄ (M=Fe, Co, Mn) Nanoparticles*. Journal of American Chemical Society. 126, 273-279.
- [12] Z.H. Jing and S.H. Wu (2005). *Preparation and magnetic properties of spherical α -Fe₂O₃ nanoparticles via a non-aqueous medium*. Materials Chemistry and Physics. 92, 600–603.
- [13] Jesús Miguel Sánchez Barricarte (2005/2006). *Deposición de Capas Constituyentes de Estructuras Multicapa con Funciones Controlables Eléctricamente*. Trabajo Académicamente dirigido. Universidad de Zaragoza, Departamento de Física Aplicada.
- [14] Ángel Muñoz Martín (2002). *Caracterización Estructural de Sistemas Magnéticos Nanoestructurados*. Memoria, Universidad Autónoma de Madrid; Facultad de Ciencias, Departamento de Física de Materiales.

- [15] Shyjumon Ibrahimkutty (2005). *Production, Deposition and Characterization of Metal Nanoclusters using a Gas Aggregation Source*. Tesis doctoral. Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald.
- [16] Sonja Stappert (2003). *FePt-Nanopartikel aus der Gasphase: Herstellung, Struktur und Magnetismus*. Tesis doctoral.
- [17] R. C. Flagan, M. M. Lunden (1995). *Mater. Sci. Eng.* A204, 113-124.
- [18] Peter H. Dawson (1995). *Quadrupole mass spectrometry and its applications*. Woodbury, NY: American Institute of Physics Press.
- [19] Jingyue Liu (2005). *Scanning transmission electron microscopy and its application to the study of nanoparticles and nanoparticle systems*. *Journal of Electron Microscopy*. 54(3), 251–278.