



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES.

“SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS BASE HIERRO
RECUBIERTAS CON Au, Pd Y Pt.”

TESIS:
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES.

PRESENTA:
JUAN RAMÓN PIÑÓN HERNÁNDEZ.

TUTOR PRINCIPAL:
DR. RODRIGO ALONSO ESPARZA MUÑOZ.
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA, CFATA, UNAM.

COMITÉ TUTOR:
DR. RAMIRO PÉREZ CAMPOS, CFATA, UNAM.
DR. IGNACIO G. BECERRIL JUÁREZ, IIM, UNAM.

MÉXICO, D.F. OCTUBRE 2015.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



Contenido

1. INTRODUCCIÓN.....	4
JUSTIFICACIÓN.....	5
HIPÓTESIS.....	7
OBJETIVOS.....	7
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	8
2.1 Nanomateriales.....	8
2.2 Nanopartículas magnéticas.....	13
2.3 Síntesis Nanopartículas Magnéticas.....	17
2.4. Nanopartículas magnéticas en biomedicina.....	25
2.5 Partículas núcleo-coraza (core-shell).....	28
2.6 Técnica de Caracterización de Nanomateriales.....	31
2.7 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	34
3. METODOLOGÍA.....	39
3.1. Síntesis de nanopartículas de Fe ₃ O ₄ con PVP.....	39
3.2 Síntesis de nanopartículas de Fe ₃ O ₄ @M (M=Au, Pd, Pt) con PVP.....	39
3.3 Síntesis de nanopartículas de Fe ₃ O ₄ con ácido oleico y el oleilamina.....	40
3.4 Síntesis de nanopartículas de Fe ₃ O ₄ @M (M=Au, Pd, Pt) con ácido oleico y el oleilamina.....	41
3.5 Síntesis de nanopartículas de Fe ₃ O ₄ con difenil éter y oleilamina.....	41
3.6 Técnicas de caracterización de las nanopartículas Fe ₃ O ₄	42
3.6.1 Difracción de rayos X (DRX).....	42
3.6.2 Simulación de los patrones de difracción de rayos X.....	43
3.6.3 Microscopía electrónica de Transmisión.....	44
3.6.4 Simulación de Imágenes de HRTEM y STEM.....	45
3.6.5 Microscopía Electrónica de Transmisión/barrido.....	47
4. RESULTADOS.....	49
4.1 Análisis cualitativo de Fe ₃ O ₄	49
4.2 Análisis de los resultados obtenidos por Difracción de Rayos X (DRX).....	51



4.3	Análisis de imágenes obtenidas por TEM y HRTEM.	66
4.3.1	Análisis HRTEM partículas de Fe ₃ O ₄ con PVP.....	68
4.3.2	Análisis HRTEM partículas de Fe ₃ O ₄ con Oleilamina y Ácido Oleico.	76
4.3.3	Análisis HRTEM partículas de Fe ₃ O ₄ @Au con PVP.....	81
4.3.4	Análisis HRTEM partículas de Fe ₃ O ₄ @Au con Oleilamina y Ácido Oleico.	86
4.3.5	Análisis HRTEM partículas de Fe ₃ O ₄ @Pd con PVP.	91
4.3.6	Análisis HRTEM partículas de Fe ₃ O ₄ @Pd con Oleilamina y Ácido Oleico.	97
4.3.7	Análisis HRTEM partículas de Fe ₃ O ₄ @Pt con PVP.	104
4.3.8	Análisis HRTEM partículas de Fe ₃ O ₄ @Pt con Oleilamina y Ácido Oleico.	111
4.4	STEM con Aberración Corregida.....	118
4.4.1	Análisis de HAADF-STEM de Fe ₃ O ₄ con PVP.....	118
4.4.2	Análisis de HAADF-STEM de Fe ₃ O ₄ con Oleilamina y Ácido Oleico.	124
4.4.3	Análisis de HAADF-STEM de Fe ₃ O ₄ @Au con PVP.....	126
4.4.4	Análisis de HAADF-STEM de Fe ₃ O ₄ @Au con Oleilamina y Ácido Oleico.	128
4.4.5	Análisis de HAADF-STEM de Fe ₃ O ₄ @Pd con PVP y con Oleilamina y Ácido Oleico.....	132
4.4.5	Análisis de HAADF-STEM de Fe ₃ O ₄ @Pt con PVP y con Oleilamina y Ácido Oleico.....	133
5.	Conclusiones.	135
	Apéndice I Microscopía Electrónica de Transmisión.	138
I.1	Formación de las imágenes.	138
I.2	Mecanismos de contraste.....	147
I.3	Los puntos blancos y negros en la imagen, ¿cuáles representan a los átomos?.....	149
I.4	Campo claro, campo oscuro e imágenes de alta resolución.	151
I.5	Microscopía electrónica de transmisión con barrido.	152



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

I.6 Corrección de la C_s del campo magnético en la lente electromagnética. 158

I.7 Contraste en el modo STEM..... 160

I.8 Campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF) en Microscopía electrónica de transmisión con barrido. 160

Bibliografía. 164



1. INTRODUCCIÓN.

El avance tecnológico, ha permitido poder estudiar la materia a escala cada vez más pequeña, y aprovechar el comportamiento de ésta para su uso en diferentes aplicaciones, “alguna vez escuché a alguien decir que el día que el hombre controle el átomo, controlará el universo”. No sé si esta frase vaya a resultar cierta pero sé que a medida que se vaya conociendo la estructura y comportamiento de las partículas a escala atómica, encontraremos nuevos tratamientos a enfermedades, se construirán materiales más adecuados a cada aplicación y con un menor impacto ecológico, que permitirán elevar la calidad de vida del ser humano.

Actualmente se desarrollan técnicas para mejorar los procesos de síntesis y caracterización de los materiales para su uso en aplicaciones específicas, ya que las propiedades físicas que éstos presentan a nivel nanoscópico difieren de las propiedades que posee la materia a un nivel macroscópico, otorgándoles características muy particulares.

El uso de las nanopartículas ha permitido desarrollar técnicas de detección de enfermedades, de administración de medicamentos, donde incluso se puede llevar al medicamento a zonas determinadas del organismo mediante la aplicación de un campo magnético, o el tratamiento por hipertermia, que se utiliza para la destrucción de tumores mediante calentamiento producido por las nanopartículas excitadas por un campo magnético, destruyendo las células malignas; también se han podido desarrollar técnicas para obtener imágenes de resonancia magnética.

Es así que la atención en los últimos años se ha focalizado en usar las nanopartículas como transportadoras de medicamentos, inmovilizadoras de proteínas, marcadores celulares, agentes de contraste para MRI (Magnetic Resonance Imaging), y mediadoras para el tratamiento de cáncer por hipertermia¹.



JUSTIFICACIÓN.

Actualmente, las nanoestructuras magnéticas exhiben una gran variedad de aplicaciones que van desde los campos de la electrónica, la mecánica, y la óptica, hasta alcanzar áreas más complejas como la biomedicina; donde se utilizan nanopartículas superparamagnéticas para el diagnóstico² y tratamiento de enfermedades mediante transporte y liberación de fármacos³, inmovilización y separación magnética de entidades biológicas o tratamiento de tumores, mediante terapias de hipertermia^{4,5}.

Un problema inevitable asociado con las partículas de este tamaño es su inestabilidad intrínseca que se manifiesta a lo largo del tiempo. Las partículas tienden a formar aglomerados a fin de reducir la energía asociada con la elevada relación área superficial/volumen propia de las partículas a escala nano. Además, las partículas sin recubrimiento son muy activas químicamente y se oxidan fácilmente en el aire, produciendo una pérdida de magnetismo y de su capacidad de dispersarse. En la mayoría de las aplicaciones es, por lo tanto, crucial desarrollar estrategias de protección, durante o después de la síntesis, para estabilizar químicamente las partículas magnéticas contra la degradación. Éstas estrategias comprenden la inserción o el recubrimiento con especies orgánicas, tales como tensoactivos o polímeros, o recubriendo con capas inorgánicas, como la sílice o el carbón⁶.

Para la aplicación de las nanopartículas superparamagnéticas en el área biológica son indispensables los requisitos de uniformidad y una estrecha distribución de tamaños a la vez que se requiere que sean dispersables en agua o fluidos biológicos⁷, dificultando el escalado a nivel industrial de los métodos de síntesis que involucran su producción. En el caso de los nanocompuestos poliméricos el cumplimiento de estos requisitos no es indispensable⁸ y por tanto es posible estudiar diferentes métodos de síntesis donde prevalezca el comportamiento



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

súperparamagnético, la permeabilidad magnética y la capacidad de producción de nanopartículas.

Las nanopartículas más estudiadas hasta el momento son las de magnetita (Fe_3O_4); este material destaca por su bajo costo, bajo campo coercitivo, facilidad de modificación superficial y niveles de magnetización aceptables^{2,7}. Sin embargo, algunos autores han reportado algunas limitaciones de dichas partículas asociadas a la pérdida de poder específico^{9,10,11,12}. Una de las rutas alternativas para compensar dicha pérdida es el uso de partículas con mayor magnetización; por ejemplo, aleaciones metálicas de Fe o Co; las cuales destacan por sus propiedades magnéticas superiores en comparación con aquellas compuestas de un único elemento metálico^{13,12}; lo que a la vez se traduce en un menor consumo de nanopartículas para alcanzar una determinada magnetización en el nanocompuesto, según sea su aplicación final.

Por lo anterior la importancia de seguir realizando investigación para generar nuevos procedimientos de síntesis de nanopartículas, que permitan mejorar sus propiedades para aplicaciones Biomédicas. En este trabajo se presenta la síntesis, funcionalización y caracterización de nanopartículas de estructura núcleo-coraza, con núcleo de magnetita y coraza de Au, Pd y Pt.



HIPÓTESIS.

Al sintetizar partículas base hierro recubiertas de Au, Pd, y Pt, tipo core-shell, mediante un estabilizador polimérico polivinilpirrolidona (PVP) o ácido oleico, conseguiremos partículas que cumplan las siguientes condiciones: una dispersión homogénea, tamaño entre 5 a 20 nm, manteniendo las propiedades de la magnetita y que sean estables en agua a pH 7.

OBJETIVOS

Objetivo General

El objetivo de este proyecto es sintetizar y caracterizar nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@M_t$ ($M_t = \text{Au}, \text{Pd}, \text{Pt}$). Estudiar el efecto del proceso de síntesis sobre las diferentes morfologías, estructuras, distribución química y comportamiento de las nanopartículas obtenidas.

Objetivos Particulares

- Sintetizar las nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@Pd$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4@Pt$ con una estructura del tipo núcleo-coraza por medio del método de coprecipitación de las sales metálicas.
- Caracterizar las nanopartículas obtenidas por medio de microscopía electrónica de transmisión/barrido (STEM) con aberración corregida. Estudiar la morfología, composición, distribución y las estructuras obtenidas.
- Obtener los modelos atómicos teóricos de las nanopartículas analizadas para simular las imágenes de microscopía electrónica de transmisión/barrido (STEM) por medio del método de multicapas.
- Comparar las imágenes experimentales de microscopía con las imágenes teóricas obtenidas de la simulación.



2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

2.1 Nanomateriales.

La nanotecnología es un área interdisciplinar dedicada al estudio, diseño, creación, manipulación, aplicación de materiales y sistemas funcionales mediante el control de la materia a escala menor que un micrómetro, así como su explotación tanto a escala de laboratorio como industrial. La preparación de nuevos materiales con microestructura controlada a escala cuasi-atómica ha dado lugar a un nuevo campo de investigación multidisciplinar donde concurren la física del estado sólido, la química, la ciencia de materiales y en algunos casos, la biología. Esta nueva área de conocimiento se centra en el desarrollo y estudio de materiales nanoestructurados; los cuales pueden definirse como aquellos materiales cuyos “constituyentes” tienen dimensiones menores a 100 nm en al menos una de las direcciones¹⁴.

Los nanomateriales pueden ser materiales como polímeros, metales, cerámicos o una combinación de ellos donde sus escalas dimensionales oscilan entre 1 a 100 nm, una de las clasificaciones propuéstas para los materiales nanoestructurados, los divide en cuanto a sus dimensiones.

2.1.1 Materiales 0D o de dimensión cero.

En estos materiales todas sus dimensiones las encontramos en el orden de 1 a 100 nm, dentro de estos materiales tenemos las nanopartículas, los clústeres (1 a 10 nm), y los fullerenos (Fig. 1.1).



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

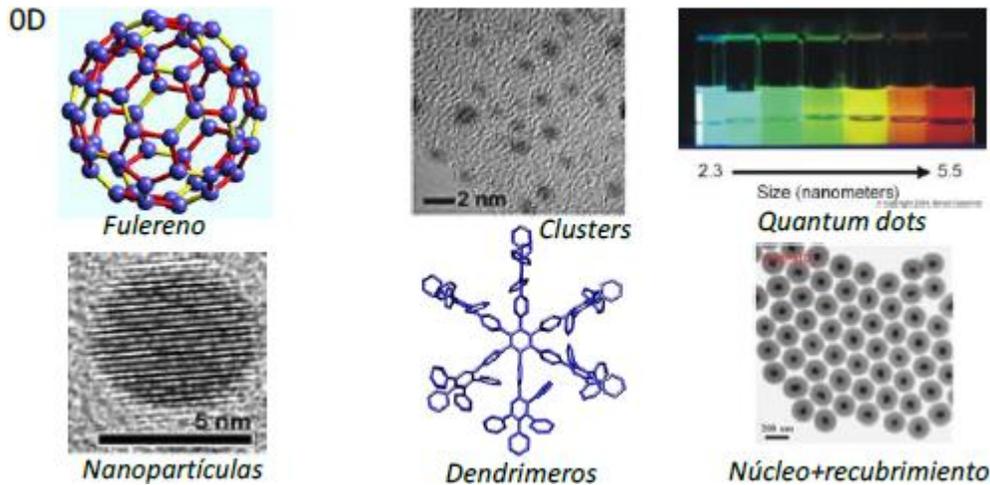


Figura. 1.1 Materiales 0D: Fulereo (1995-1996 Boris Pevzner), nanopartículas (Professor Rongchao Jin Carnegie Mellon University), clusters (Professor Rongchao Jin Carnegie Mellon University), dendrímeros (Roland E. Bauer, et al., Single-Crystal Structures of Polyphenylene Dendrimers), quantum dots (nanowerktalk), nanopartículas con estructura núcleo-recubrimiento (Dr. Han Ming-Yong and Dr. Liu Shuhua, Silica-Coated Metal Nanoparticles).

2.1.2 Materiales 1D o de una dimensión.

Los materiales 1D tienen dos dimensiones menores a 100nm y una dimensión mayor a los 100nm, aquí tenemos las nanofibras, los nanotubos y los nanohilos. (Fig. 1.2)

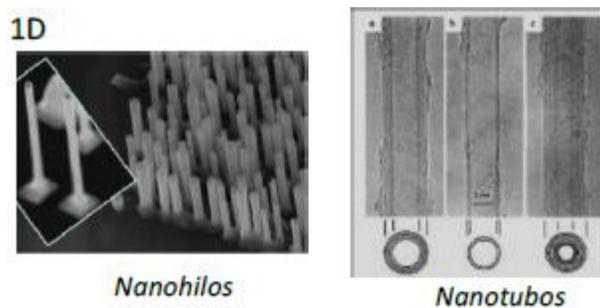


Figura. 1.2 Nanotubos de carbono, nanohilos (Daniel Vanmaekelbergh, Debye Institute).

2.1.3 Materiales 2D o de dos dimensiones.

Son materiales que tienen un espesor definido en el orden de 1 a 100 nm, y dos longitudes formando áreas definidas o formando láminas mayores a 100nm, ejemplos de éstos es el grafeno y películas delgadas (Fig. 1.3).

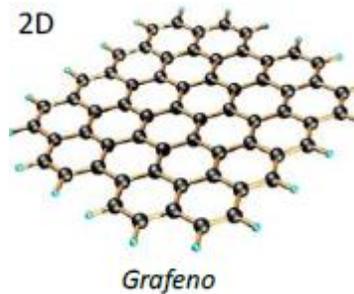


Figura.1.3 Grafeno (Ayrat Dimiev et al., Layer-by-Layer Removal of Graphene for Device Patterning).

2.1.4 Materiales 3D o de tres dimensiones.

Son materiales que en sus tres dimensiones superan los 100nm, por lo cual no se deberían considerar materiales nanoestructurados, pero como fueron estructurados por unidades nanométricas se les considera dentro de la definición.

La importancia de éstas nanoestructuras viene determinada por la cantidad de aplicaciones en campos tan diversos como la catálisis, la separación, el transporte de fluidos, el suministro controlado de medicamentos y almacenamiento de gases, desarrollo de materiales compuestos, eliminación de contaminantes y usos en el campo energético, entre otros. Las nanopartículas pueden ser preparadas mediante dos métodos: Físicos y Químicos^{15,5}.

Los *métodos físicos* consisten principalmente en la subdivisión del precursor masivo hasta alcanzar los tamaños nanométricos deseados. Por el contrario, los *métodos químicos* consisten en el crecimiento de partículas a partir de los átomos constituyentes. Tawatchai et al.¹⁴ y Toshima et al.¹⁵ coinciden en que desde el punto de vista de producción en masa de nanopartículas, el método químico es más efectivo que el físico⁵.

Basados en la fase en la cual se generan las nanopartículas y de acuerdo a la fase física de los precursores originales; los métodos de



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

producción pueden ser clasificados en tres categorías: Producción en *fase de vapor*, *fase líquida* y *fase sólida*⁵.

En la figura 1.4 a, b, c. se ilustran los conceptos y mecanismos de formación simplificados para la formación de nanopartículas^{14,5}.

La producción de nanopartículas en fase vapor es, generalmente; llevada a cabo a elevadas temperaturas de reacción. El mecanismo de formación puede ser descrito por una etapa de vaporización de precursores (a la vez que algún catalizador), seguido por una etapa de nucleación y crecimiento. A partir de las técnicas que pertenecen a esta categoría se pueden obtener nanopartículas metálicas, óxidos y nanotubos de carbono, entre otros⁵.

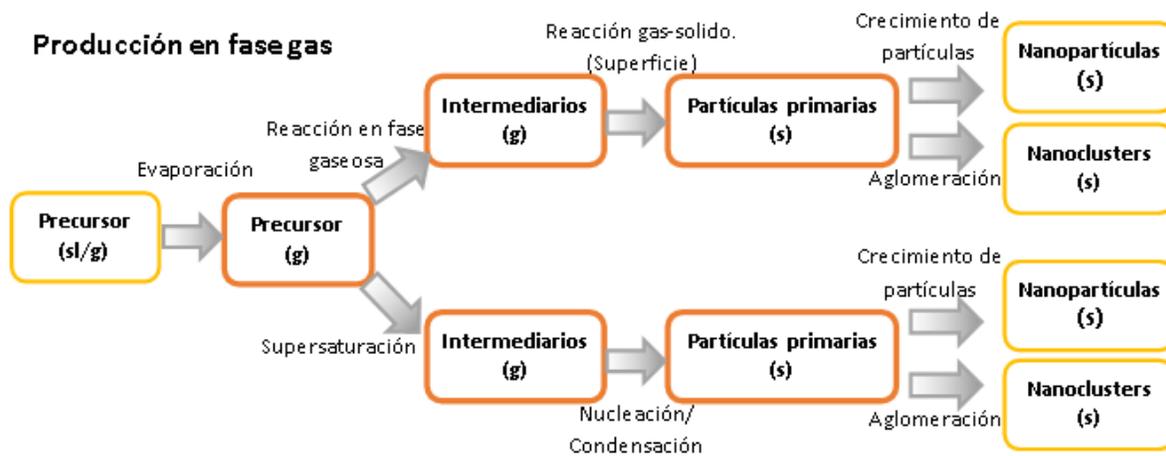


Figura 1.4.a. Diagramas esquemáticos de los conceptos simplificados de la producción de nanopartículas en fase gaseosa¹⁶.

Los métodos de producción en *fase gas*, como la pirolisis, son conocidos por ser eficientes a una gran escala de producción con bajos costos operativos^{17,18,5}.

Por otro lado, la producción de nanopartículas en *fase líquida* sigue una ruta química en húmedo. Una gran cantidad de métodos han sido propuestos en esta categoría (precipitación, solvotermal, sol-gel), los cuales se centran en el control del tipo, forma y tamaño de las nanopartículas⁵.



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

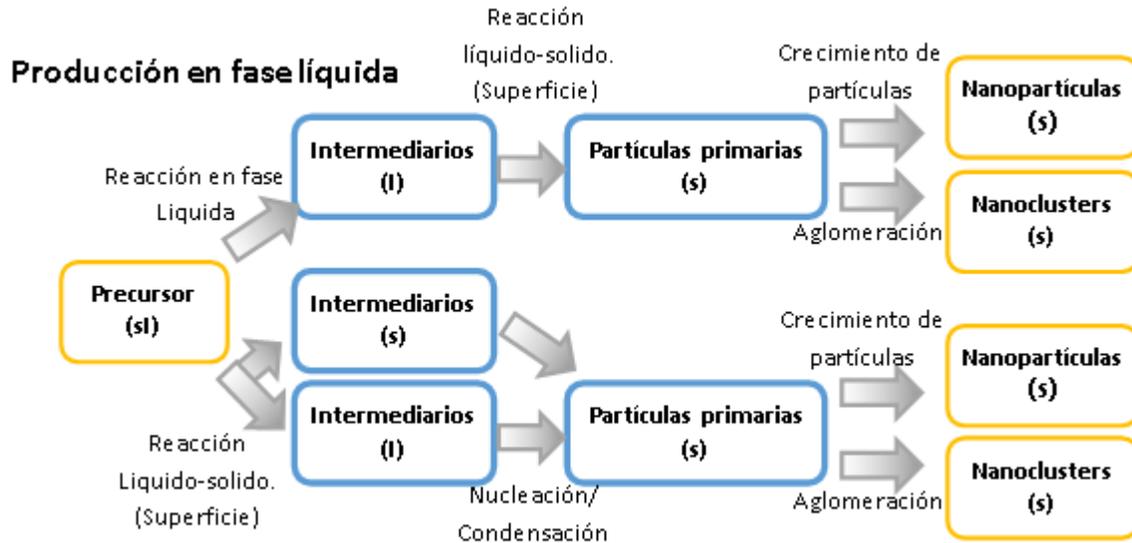


Figura 1.4.b. Diagramas esquemáticos de los conceptos simplificados de la producción de nanopartículas en fase líquida¹⁶.

Generalmente los métodos en *fase líquida* son llevados a cabo en reactores tipo batch o semibatch; las partículas se pueden obtener en fases cristalinas y amorfas, a la vez que sus tamaños y formas pueden ser definidos mediante el control de la nucleación y las velocidades de crecimiento. En esta categoría de síntesis se pueden obtener nanopartículas metálicas, óxidos y nanofibras⁵.

Producción en fase sólida

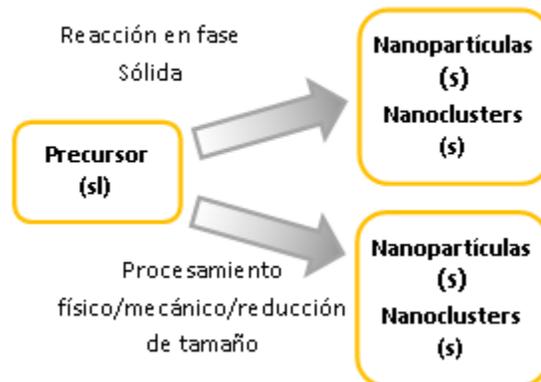


Figura 1.4.c. Diagramas esquemáticos de los conceptos simplificados de la producción de nanopartículas en fase sólida¹⁶.

Por último, la producción de nanopartículas en *fase sólida* hace referencia a métodos fisicomecánicos; el más común emplea la molienda y



se centra en la producción de nanopartículas metálicas, óxidos y óxidos complejos⁵.

2.2 Nanopartículas magnéticas.

Un tipo de nanopartícula que ha suscitado un elevado interés son las nanopartículas magnéticas (NPMs), nanopartículas que pueden ser manipuladas bajo la influencia de un campo magnético externo¹⁹. Las NPMs están formadas generalmente por elementos magnéticos, tales como hierro, níquel, cobalto y sus óxidos. Presentan numerosas aplicaciones en biotecnología, biomedicina, ciencia de materiales, ingeniería y protección del medio ambiente. Sin embargo, un problema inevitable asociado con las partículas de este tamaño es su inestabilidad intrínseca que se manifiesta a lo largo del tiempo. Las partículas tienden a formar aglomerados a fin de reducir la energía asociada con la elevada relación área superficial/volumen propia de las partículas a escala nanométrico. Además, las partículas sin recubrimiento son muy activas químicamente, y se oxidan fácilmente en el aire, produciendo una pérdida de magnetismo y de su capacidad de dispersarse. En la mayoría de las aplicaciones es, por lo tanto, crucial desarrollar estrategias de protección, durante o después de la síntesis, para estabilizar químicamente las partículas magnéticas contra la degradación. Éstas estrategias comprenden la inserción o el recubrimiento con especies orgánicas, tales como tensioactivos o polímeros, o recubriendo con capas inorgánicas, como la sílice o el carbón. Cuando las partículas magnéticas estabilizadas se pueden dispersar fácilmente en un fluido, se ha formado un ferrofluido¹⁶. Las aplicaciones industriales de las nanopartículas magnéticas cubren un amplio espectro. Entre éstas, se puede mencionar el uso de ferrofluidos como tintas magnéticas, sellos magnéticos en motores, instrumentos para memoria óptica, giroscopios, unidades de refrigeración magnética, etc. Cada aplicación potencial de las NPMs requiere tener propiedades



diferentes. Por ejemplo, en las aplicaciones de almacenamiento de datos, las partículas requieren poseer un estado magnético estable y cambiante para representar bits de información que no se vean afectados por fluctuaciones de temperatura⁶.

Para usos biomédicos, es necesario que las partículas magnéticas sean estables en agua a pH 7 y, también, en un entorno fisiológico. La estabilidad coloidal del fluido dependerá de la carga y de la química de la superficie, que dará lugar a repulsiones estéricas y/o coulombianas. Otro factor importante son las dimensiones de las partículas, que deben ser suficientemente pequeñas para evitar, como mínimo, disminuir la velocidad de precipitación^{20,6}.

2.2.1 Magnetita/Maghemita

Las partículas magnéticas capaces de dar lugar a ferrofluidos con propiedades superparamagnéticas comprenden metales y óxidos metálicos con valores de D_{SP} (Diámetro de partícula superparamagnético) comprendidos entre 1 a 100 nm. Estos metales y óxidos incluyen Ni, Co, Fe, Fe_3O_4 (magnetita) y $\gamma-Fe_2O_3$ (maghemita). Los metales puros presentan los valores más altos de susceptibilidad magnética que los óxidos (Tabla 1)⁶.

Tabla 1. Datos magnéticos de metales de transición y óxidos metálicos⁶

Substancia	Magnetización de saturación M_s (emu/cm^3) a	Temperatura de Curie (K)
Ni	485	631
Co (cúbico)	1400-1422	1404
Fe (cúbico)	1700-1714	1043
$\gamma-Fe_2O_3$	394	820-986
Fe_3O_4	480-500	858
MnO- Fe_2O_3	410	573
CoO- Fe_2O_3	400	793
NiO- Fe_2O_3	270	858
CuO- Fe_2O_3	135	728



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

Sin embargo, los metales de transición son fuertemente tóxicos y muy sensibles a la oxidación. Bajo condiciones atmosféricas el Ni, Fe y Co se oxidan dando aleaciones de NiO_2 , CoO , y FeO , que son antiferromagnéticos. En la actualidad, no existe ningún método físico o de síntesis que evite el mecanismo de oxidación, lo que constituye un problema de gran importancia en las nanopartículas a causa de la gran área superficial que presentan. Por consiguiente, los óxidos de hierro, a pesar de su inicial magnetización más baja, ofrecen un gran potencial para formar NPMs oxidativamente estables con diversas posibilidades de aplicación en entornos ricos en oxígeno⁶.

Como la magnetita es el material más magnético de todos los minerales naturales existentes en la Tierra, se emplea profusamente en forma de nanopartículas magnéticas para todo tipo de aplicaciones industriales y biológicas. La maghemita, que es el producto de oxidación de la magnetita, también es, muy empleado⁶.

Estos dos óxidos tienen propiedades físicas y estructuras cristalinas similares (Tabla 2)⁶.

Tabla 2. Propiedades físicas de la magnetita y de la maghemita⁶.

	Sistema cristalino	Dimensiones de la célula (nm)	Densidad (kg/m³)	Color	Susceptibilidad Magnética (emu/g¹)
Magnetita	cúbico	$a_o = 0.8394$	5260	negro	84 (a 273 K)
Maghemita	cúbico o tetragonal	$a_o = 0.8346$	4870	Marrón rojizo	74 (a 273 K)

Ambos óxidos son ferrimagnéticos, aunque la magnetización de saturación de la maghemita es inferior. La maghemita estructuralmente es $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y está formada solamente por iones Fe^{3+} . Este hecho justifica que la celda de la maghemita sea ligeramente inferior a la de la magnetita ya



que los iones Fe^{2+} son de mayor tamaño. En la estructura cristalina de la maghemita, la mitad de los iones Fe^{3+} están coordinados tetraédricamente y la otra mitad están coordinados octaédricamente. La magnetita contiene iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en una relación molar 1:2, $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$, donde la mitad de los iones Fe^{3+} están coordinados tetraédricamente y la otra mitad están coordinados octaédricamente, y todos los iones Fe^{2+} están coordinados octaédricamente. Tanto la magnetita como la maghemita poseen una estructura cristalina cúbica espinela inversa en la cual los iones O^{2-} se encuentran formando un empaquetamiento cúbico compacto centrado en las caras (fcc) a lo largo de la dirección $[111]$ ²¹. Cada celda unidad está formada por 8 celdillas (Figura 2.3)⁶.

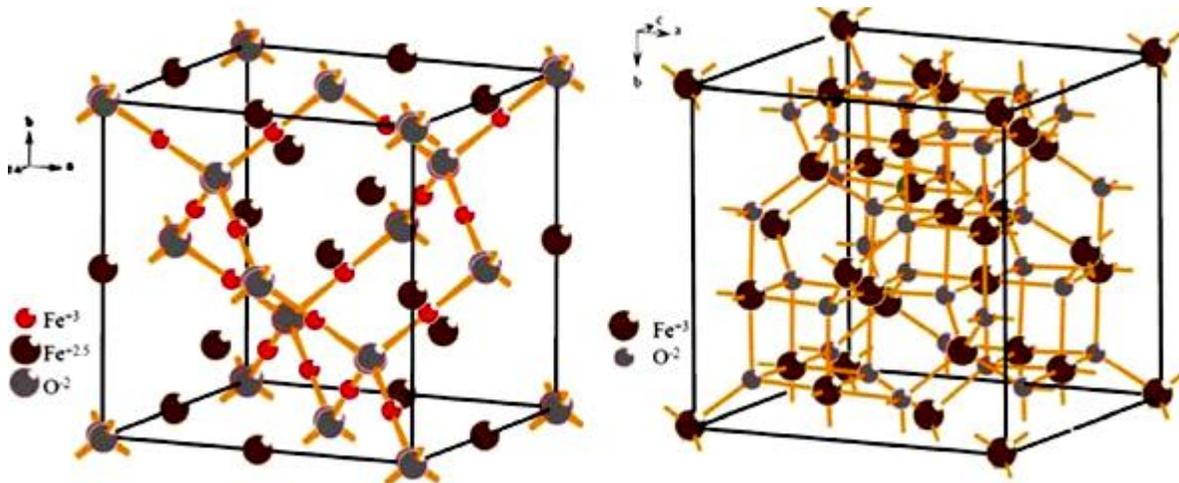


Figura 2.3. Estructura cristalina tipo espinela de la magnetita (izquierda) y de la maghemita (derecha)²²

En estos óxidos, la disminución de tamaño de las nanopartículas por debajo de los 10 nm es contraproducente. La presencia de iones de hierro en la superficie crece a medida que disminuye el tamaño de la partícula. Los átomos de hierro poseen una naturaleza especial ya que poseen falta de simetría al no encontrarse coordinados en todas las direcciones. Esto da lugar a una disminución de la magnetización de la magnetita y de la maghemita^{23,6}.



2.3 Síntesis Nanopartículas Magnéticas.

Para la aplicación de las nanopartículas superparamagnéticas en el área biológica son indispensables los requisitos de uniformidad y una estrecha distribución de tamaños a la vez que se requiere que sean dispersables en agua o fluidos biológicos⁷, dificultando el escalado a nivel industrial de los métodos de síntesis que involucran su producción. En el caso de los nanocompuestos poliméricos el cumplimiento de estos requisitos no es indispensable⁸ y por tanto es posible estudiar diferentes métodos de síntesis donde prime el comportamiento súperparamagnético, el nanotamaño, la permeabilidad magnética y la capacidad de producción de nanopartículas⁵.

En la literatura se reporta la síntesis de una gran variedad de nanopartículas con comportamiento magnético, entre las que se encuentran las nanopartículas de FePt con estructura planar, monodispersas y diámetro medio de 4.7 nm.^{24,25}, nanopartículas esféricas de $MnZnFe_2O_3$ con tamaño medio de 10.8 nm, comportamiento superparamagnético y magnetización a saturación de 43 emu/g^{26,27,5}.

También nanopartículas de CoPt con alta cristalinidad, comportamiento superparamagnético y tamaño medio entre 4-5 nm²⁸, nanopartículas de $MgFe_2O_4$ con tamaños que varían entre los 2 y 9 nm, comportamiento superparamagnético y baja magnetización a saturación (15 emu/g)²⁹ fueron reportadas. Nanopartículas de $NiFe_2O_4$ ³⁰ y $CoFe_2O_4$ ^{31,32} con diámetros mínimos de 8 nm y 10 nm, respectivamente, con magnetización a saturación de 45 emu/g para $NiFe_2O_4$ y 60 emu/g para $CoFe_2O_4$, nanopartículas de perovskita de manganeso ($LaMnO_3$) con tamaños en el rango de 30-50 nm y magnetización a saturación de 43 emu/g³³ y nanopartículas de óxido de hierro (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) con comportamiento superparamagnético, magnetización a saturación que varía entre 30 y 80 emu/g (dependiendo de la concentración de los elementos) y baja citotoxicidad³⁴, entre otras^{35,36,37,38,13}. Otras partículas



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

especiales como las dopadas con renio (Re)³⁹ y oro (Au)⁴⁰ han sido desarrolladas para aplicaciones de hipertermia y radioterapia magnética⁵.

De las anteriores, las nanopartículas más estudiadas hasta el momento son las de magnetita (Fe₃O₄); este tipo de nanopartículas destaca por su bajo costo, bajo campo coercitivo, facilidad de modificación superficial y niveles de magnetización aceptables^{7,2}. Sin embargo, algunos autores han reportado algunas limitaciones de dichas partículas asociadas a la pérdida de poder específico^{9,10,11}. Una de las rutas alternativas para compensar dicha pérdida es el uso de partículas con mayor magnetización; por ejemplo, aleaciones metálicas de Fe o Co; las cuales destacan por sus propiedades magnéticas superiores en comparación con aquellas compuestas de un único elemento metálico^{13,12}; lo que a la vez se traduce en un menor consumo de nanopartículas para alcanzar una determinada magnetización en el nanocompuesto, según sea su aplicación final⁵.

Las investigaciones en proceso sobre la síntesis de nanopartículas metálicas abarcan una gran variedad de aplicaciones; entre ellas se incluyen la síntesis de catalizadores nanoparticulados^{41,42}, las propiedades magnéticas de sistemas nanocristalinos^{7,43,44}, la caracterización y determinación de propiedades de materiales cerámicos y metálicos que presentan regiones nanocristalinas, la fotoquímica de las nanopartículas semiconductoras y las propiedades ópticas de vidrios dopados con clusters metálicos, entre otros⁵.

En la tabla 3 se resumen los métodos convencionales que suelen utilizarse en las síntesis de nanopartículas metálicas, aleaciones y de óxido de hierro (Fe₃O₄). Se detallan además las variables de cada proceso, y las ventajas y desventajas; que presentarían para aplicarlas en el procesamiento de nanocompuestos de matriz polimérica⁵.

A raíz del creciente interés en el uso de nanopartículas para las distintas aplicaciones tecnológicas y científicas, se hace necesario



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

encontrar una manera de producción de nanopartículas que sea flexible y esté asociada a bajos costes de producción⁵.

Tabla 3. Se resumen los métodos convencionales que suelen utilizarse en las síntesis de nanopartículas metálicas, aleaciones y de óxido de hierro (Fe₃O₄)⁵.

Método	Descripción	Variables	Ventajas/desventajas uso en nanocompuestos	Tipo*
Subdivisión de materiales masivos	Este método consiste en la división/reducción de tamaño de los metales bases o polvos metálicos, mediante su trituración y molienda en molinos planetarios o de bolas, bajo atmosfera inerte para impedir la oxidación de las partículas generadas ^{15, 45} .	-Equipo de molienda. -Potencia de molienda. -Tiempo de remolienda.	Ventajas : -Simplicidad -Tamaños de partícula entre 7-50 nm. Desventajas: - Alto gasto de energía que dependerá del tamaño de partícula que se quiera alcanzar. -Alta cantidad de defectos incorporados en la estructura cristalina (consecuencia de la deformación plástica).	M,A
Descomposición en medio orgánico (Solvotermal)	Consiste en la descomposición de precursores orgánicos de los metales a elevadas temperaturas que se lleva a cabo en disolventes orgánicos de alto punto de ebullición y en presencia de surfactantes ⁴⁶ .	-Disolvente -Precursor metálicos -Relación precursores/surfactante	Ventajas: -Las partículas son muy uniformes. -Las partículas son estables en medio orgánico. -Tamaños entre 4-30 nm. Desventajas: -Alto uso de disolventes orgánicos (Contaminación). -Pequeñas cantidades de producto. -Nanopartículas protegidas con una capa polimérica que puede no ser compatible con la matriz polimérica en la que se incorporen.	M,A, O



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

Método	Descripción	VARIABLES	Ventajas/desventajas uso en nanocompuestos	Tipo*
Coprecipitación	Este método consiste en la adición de una disolución de sal de Fe ²⁺ y otra de Fe ³⁺ sobre agua ^{30, 47} .	-Temperatura -PH -Fuerza iónica -Sales de Fe (tipo y concentración).	Ventajas : -simplicidad - bajo coste - escalabilidad -Tamaños entre 2-15nm Desventajas: -Gran número de variables. -Presencia de agua incompatible con polímeros.	M,A,O
Ablación laser	El metal objetivo (metal puro o aleación) se posiciona en el fondo de un recipiente, se adiciona una solución orgánica y se irradia el metal con un haz de laser produciendo las partículas. ⁴⁸	-Solución orgánica.	Ventajas : -Simplicidad -Tamaños de partícula entre 5-35 nm. Desventajas: -Baja uniformidad en composición química.	M, A
Precipitación	Este método consiste en la adición de una disolución de sal de Fe ²⁺ y otra de Fe ³⁺ sobre medio básico en exceso ⁴⁹ .	-Sales de Fe (Tipo y concentración). -PH -Relación agua/alcohol	Ventajas : -simplicidad - bajo coste - escalabilidad Desventajas: -Presencia de medio básico incompatible con polímeros. -Tamaños entre (20-200nm). -Problemas de amplia distribución de tamaños cuando se hacen crecer a más de 10 nm ³⁷ .	O



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

Método	Descripción	Variables	Ventajas/desventajas uso en nanocompuestos	Tipo*
Spray pirólisis	<p>Se basa en la descomposición de pequeñas gotas de un aerosol generado por ultrasonidos.</p> <p>El aerosol es transportado por un gas portador al interior de un horno tubular horizontal (200-1000 °C).</p>	<ul style="list-style-type: none"> -Sal de Fe -Temperatura de termólisis -Velocidad de flujo 	<p>Ventajas:</p> <ul style="list-style-type: none"> -Alta homogeneidad en composición. -Partículas en estado adecuado para su incorporación al polímero. <p>Desventajas:</p> <ul style="list-style-type: none"> - La morfología puede variar (no siempre se obtienen esferas). -Tamaños entre 6-60nm 	M,A,O
Pirólisis laser	<p>Se incide un haz láser a una mezcla de gases entre las que se encuentran los precursores metálicos, generando los núcleos de las partículas que luego son transportadas a un colector⁵⁰.</p>	<ul style="list-style-type: none"> -Presión y potencia del láser. -Concentración del gas precursor. -Distancias entre la zona de reacción y el colector. -Tiempo de residencia en la zona de reacción. 	<p>Ventajas:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Partículas en estado adecuado para su incorporación al polímero. -Tamaños entre 2-9 nm. <p>Desventajas:</p> <ul style="list-style-type: none"> -Alto coste 	M,A,O
Deposición electroquímica	<p>Las partículas se obtienen mediante deposición electroquímica en ausencia de electrodos usando un baño alcalino de tartrato⁴³.</p>	<ul style="list-style-type: none"> -Tipo y concentración de baño sin electrodos. -pH. -Temperatura. -Sales precursoras. -Tiempo. -Voltaje. 	<p>Ventajas :</p> <ul style="list-style-type: none"> -Bajo consumo de energía <p>Desventajas:</p> <ul style="list-style-type: none"> -Muchas variables -Grandes tamaños de partículas (200 nm). 	M,A



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

Método	Descripción	Variables	Ventajas/desventajas uso en nanocompuestos	Tipo*
Reducción polyol	<p>Consiste en la reducción de sales metálicas en determinadas condiciones. Una vez reducidas, se adiciona sal de Pt o Ag que actúan como agentes nucleantes. Adicionalmente se pueden adicionar estabilizantes, que generan recubrimientos tras el calentamiento a alta temperatura.^{51, 52}</p>	<p>-Concentración del nucleante. -Elección de sales metálicas. -Tipo de disolvente para la estabilización de las partículas.</p>	<p>Ventajas : -Bajo coste -Simplicidad</p> <p>Desventajas: -Baja uniformidad en geometría y forma de las partículas. -Se obtienen tamaños que varían desde los 10 nm a los 500 nm.</p>	M,A,O
Descarga en arco (arc-discharge)	<p>Polvo compactado de la aleación o el metal se usa como ánodo; y como cátodo una aguja de carbón. Se introduce H₂ en la cámara del equipo y seguidamente mediante el paso de corriente DC a través del ánodo y el cátodo se evapora el ánodo. Es posible recubrir las nanopartículas con grafito si en lugar de H₂ se introduce etanol⁵³.</p>	<p>-Tiempo de descarga -Voltaje de descarga</p>	<p>Ventajas : -Bajo coste -Simplicidad</p> <p>Desventajas: -Dificultad para controlar la composición química de las partículas. - Se obtienen tamaños que varían desde los 10 nm a los 180 nm.</p>	M,A,O



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

Método	Descripción	Variables	Ventajas/desventajas uso en nanocompuestos	Tipo*
Sol-gel	Procedimiento de síntesis en húmedo que parte de una dispersión coloidal de los precursores, a partir de reacciones de hidrólisis y condensación se obtiene un gel con alto contenido del solvente que tiene que ser eliminado durante una etapa posterior de secado. El polvo obtenido se somete a tratamientos térmicos para cristalización ³³ .	-Precusores: Metalalcóxidos, Sales metálicas. -Concentración de precursores -PH	Ventajas -Simplicidad Desventajas: -Material amorfo que requiere una etapa adicional de tratamiento a altas temperaturas para permitir la cristalización.	O
Condensación gaseosa	La aleación metálica se introduce en un aparato BALZERS, donde se calienta, funde y evapora. A partir de las colisiones atómicas con helio presente en la cámara, las partículas se condensan y se recogen ^{54, 55} .	-Presión y temperatura de la cámara	Ventajas : -Simplicidad del método. -Nanopartículas protegidas por una capa de óxido. Desventajas: - Tamaños de partículas entre 20- 80 nm. -Muy alto consumo de energía.	M, A
Spray llama	En este proceso precursores metálicos volátiles son evaporados y dirigidos a una llama mediante un gas de transporte. La primera fase de la síntesis puede ser preparada por métodos alternativos como la producción de aerosol o spray a partir de precursores disueltos ⁵⁶ .	-Precusores -Gas transporte -Velocidad de flujo -Temperatura	Ventajas: -Alta homogeneidad en composición. -Partículas en estado adecuado para su incorporación al polímero. Desventajas: - Puede limitar su aplicación a aquellos metales que poseen precursores volátiles - Dependiendo de las condiciones de síntesis es posible obtener partículas huecas, o en el rango de las micras.	M,O



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

Método	Descripción	Variables	Ventajas/desventajas uso en nanocompuestos	Tipo*
Microemulsión	Este método consiste en la dispersión y estabilización con surfactantes de pequeñas gotas de agua de tamaños nanométricos en aceite. Éstas gotas de agua actúan como microreactores donde tienen lugar las reacciones de síntesis para la producción de partículas. El tamaño de las partículas viene controlado por el tamaño de las gotas, que a su vez viene controlado por la relación agua/surfactante ⁵⁷ .	-Sales metálicas (tipo Y concentración). -Relación agua/surfactante.	Ventajas : -Se evita la formación de agregados. Desventajas: -Tamaño y morfología poco uniformes. -Dificultad de escalado (se requieren grandes volúmenes de aceite para obtener partículas muy pequeñas).	M,A,O
Reducción a alta temperatura	Las partículas se obtienen mediante la reducción a alta temperatura de sales metálicas depositadas sobre un soporte, (generalmente aluminosilicatos) mediante el paso de H ₂ . Una vez generadas las partículas pueden ser recubiertas con una capa protectora de grafito ^{13, 41, 42, 58, 59} .	-Sales para preparación de precursores. -Soportes de reducción. -Condiciones de síntesis: Temperatura, rampa y flujos de gases.	Ventajas : -Obtención de nanopartículas protegidas por una capa de grafito. -Pequeño y uniforme tamaño -Es posible obtener grandes cantidades. -Nanopartículas altamente cristalinas. Desventajas: - Alto consumo de energía. -Es necesaria la eliminación del soporte.	M, A

*M=Partículas metálicas, A=Partículas de aleaciones metálicas y O= Óxidos de hierro.



2.4. Nanopartículas magnéticas en biomedicina

La utilización de nanopartículas magnéticas dentro del campo de la biomedicina viene realizándose desde la década de los 90 del s. XX. El hecho de que el hierro sea fácilmente metabolizado dentro del cuerpo, que las partículas tengan tamaños comparables al de las proteínas, células, virus y ADN, que la superficie de éstas partículas pueda ser modificada a fin de unir moléculas de interés biológico, que las partículas posean un elevado momento magnético, así como que las líneas de campo magnético puedan atravesar el cuerpo humano, hace que las partículas posean un futuro prometedor en la búsqueda de metodologías poco invasivas de asistencia al diagnóstico y tratamiento de enfermedades^{18,60,17}. Recientemente, han aparecido aplicaciones que combinan tanto la terapéutica como la diagnosis, permitiendo un elevado control de la eficacia de un tratamiento individual. Esta combinación es conocida en la actualidad como *teranosis*^{1, 61,6}.

En ausencia de recubrimiento, las NPMs muestran superficies hidrofóbicas que facilitan la fuerza atractiva de Van der Waals y dan lugar a la formación de aglomerados que pueden llegar a alcanzar valores micrométricos. Esta agregación se produce de manera especial en fluidos biológicos, debido a la presencia de sales y proteínas plasmáticas. En éstas circunstancias, las NPMs son incompatibles con su utilización en aplicaciones biomédicas, debido a la alta posibilidad de que se produzca una obstrucción de pequeños capilares⁶.

Las aplicaciones biomédicas de las NPMs pueden clasificarse de acuerdo con si se aplican dentro o fuera del cuerpo (*in vivo*, *in vitro*). El principal uso en aplicaciones *in vitro* es la selección y separación en aplicaciones diagnósticas y magnetorelaxometría, mientras que las aplicaciones *in vivo* pueden separarse en aplicaciones terapéuticas (hipertermia/ablación y liberación controlada de fármacos), y en aplicaciones de diagnóstico (resonancia magnética nuclear de imagen



(RMI)⁶. La figura 2.4 resume éstas aplicaciones¹⁷.

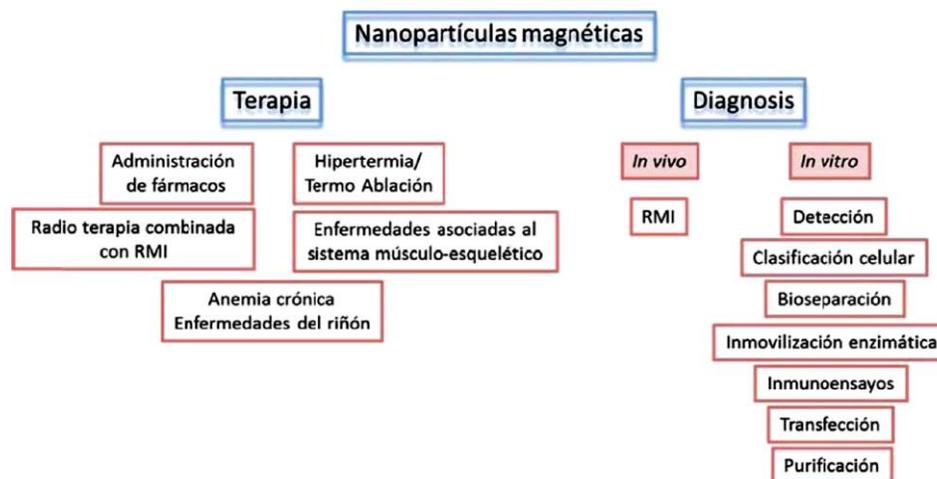


Figura 2.4. Aplicaciones de las nanopartículas magnéticas en biomedicina¹⁷.

2.4.1. Aplicaciones *in vivo*

Para aplicaciones terapéuticas, las NPMs deben ser biocompatibles y de fácil biodegradación en el organismo. En las NPMs formadas por hierro y sus óxidos, después de metabolizarse, los iones de hierro se añaden a los depósitos de hierro del organismo, y finalmente son incorporados por los eritrocitos como parte de la hemoglobina^{62,63}. De éstas partículas apenas se han descrito efectos negativos. Los efectos citotóxicos observados debido a la ingesta de este tipo de partículas sólo ocurren a altas concentraciones (superiores a 100 µg/mL)^{63,64,6}.

Se utilizan dos tipos de nanopartículas de óxido de hierro superparamagnéticas: las SPIONs (*SuperParamagnetic Iron Oxide Nanoparticles*) y las USPIONs (*UltraSuperParamagnetic Iron Oxide Nanoparticles*), diferenciadas solamente por el tamaño (USPIONs < 50 nm; SPIONs > 50 nm) ⁶.

El tamaño desempeña un papel clave en la biodistribución *in vivo*, ya que el tiempo de permanencia en el organismo depende del tamaño de



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

la partícula (Figura 2.5). Según la finalidad terapéutica de la administración de las NPMs, un parámetro a tener en consideración para que éstas sean de interés desde el punto de vista clínico, es que el tiempo de circulación en sangre tras ser inyectadas en el organismo sea lo suficientemente largo para que puedan alcanzar los objetivos que se desean⁶⁵. En caso contrario, se reduciría su eficacia terapéutica. Una partícula cuando entra en el organismo es reconocida por un conjunto de proteínas llamadas opsoninas, después de unidas, las proteínas sirven de señuelo para la acción de las células del sistema macrófago-fagocítico (SMF) que provocan la internalización vía endocitosis de las NPMs; éstas son agrupadas en los lisosomas donde, presumiblemente, son degradadas a bajo pH, a iones hierro mediante una serie de enzimas hidrolíticas de acuerdo con las vías endógenas del metabolismo del hierro. El SMF incluye macrófagos del hígado, del bazo y de los nódulos linfáticos, y es el encargado de reconocer y eliminar todas las partículas extrañas que entran en el organismo y por tanto, también provoca la eliminación de las NPMs^{1,66}. Así, una forma de aumentar la biodisponibilidad de las NPMs es evitando que sean eliminadas por el SMF⁶.

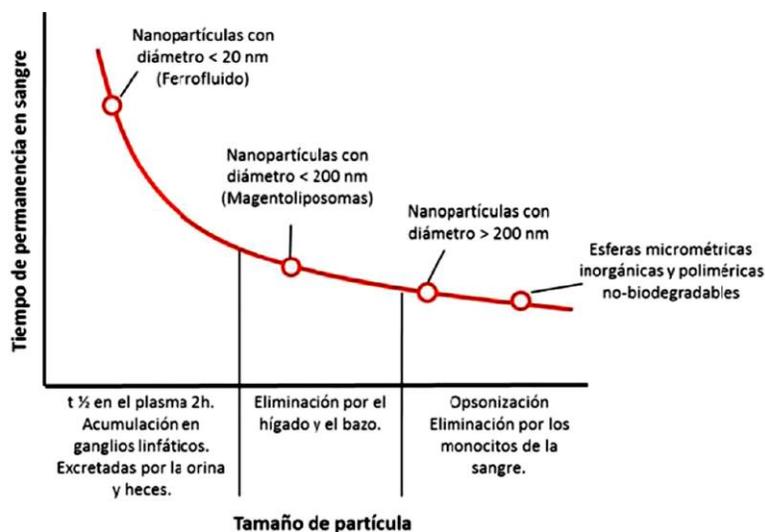


Figura 2.5. Tiempo de permanencia en sangre en función del tamaño de las NPMs¹⁷.

El tamaño de las NPMs debe ser suficientemente pequeño para evitar



su captura por el bazo, (menor de 200 nm) pero suficientemente grande para evadir la filtración directa por los riñones (mayor de 5 nm). Por tanto, las NPMs que oscilan entre 10 y 100 nm poseen el tamaño más adecuado para lograr una distribución óptima *in vivo*⁶.

Otra manera de prolongar la vida en el organismo, así como de aumentar su estabilidad coloidal, es recubrir las NPMs con polímeros biocompatibles o encapsularlas en liposomas. La cubierta polimérica o la encapsulación en liposomas, proporciona una barrera física que evita la aglomeración de las nanopartículas y posibilita su fácil dispersión en disoluciones fisiológicas. Las NPMs recubiertas de polímeros biodegradables muestran una menor toxicidad y tienen una mayor biocompatibilidad que las NPMs inorgánicas sin recubrir. Los polímeros más utilizados como recubrimientos de NPMs son el dextrano, utilizado por su alta biocompatibilidad y alta afinidad por el hierro y el polietilenglicol (PEG)^{67,68,69}, con gran capacidad antiadherente que reduce la captación de las partículas por los macrófagos, aumentando su tiempo de circulación en sangre⁷⁰. Otros polímeros utilizados de forma habitual como recubrimientos para NPMs son el polivinilalcohol (PVA) y el quitosano que proporciona una envoltura biocompatible, catiónica e hidrofílica⁶.

2.5 Partículas núcleo-coraza (core-shell)

Las nanopartículas núcleo-coraza magnéticas tienen un gran potencial de aplicaciones en óptica, magnetismo, catálisis, bioquímica y biomedicina. En la actualidad se utilizan diferentes tipos de síntesis tales como la técnica de microemulsión, método sonoquímico, reducción por extracción de solventes, procesos con poliglicoles, etc^{71,72}.

Este tipo de partículas combinan las propiedades inherentes de



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

materiales distintos dando como resultado múltiples propiedades y aplicaciones. Los óxidos de hierro nanoestructurados del tipo magnetita (Fe_3O_4) y maghemita (Fe_2O_3) forman fluidos magnéticos característicos utilizados actualmente para liberación controlada de drogas, los cuales se pueden manipular mediante un campo magnético externo hacia sitios específicos como las células cancerosas. Asimismo, las nanopartículas de Au, Pd, Pt pueden ser funcionalizadas con grupos orgánicos como tioles y aminoácidos, ya que poseen una alta reactividad en su superficie.

Combinando éstas propiedades se puede crear una nanopartícula multifuncional con un gran potencial en diferentes aplicaciones.

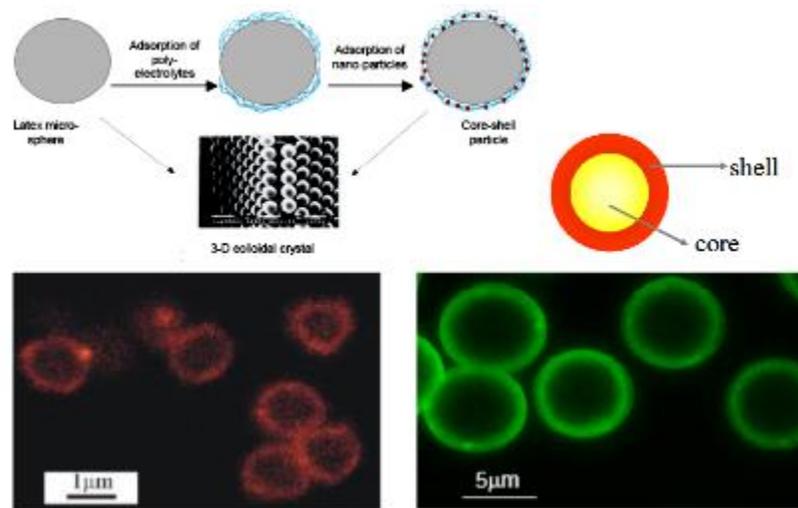


Figura. 2.6 Partículas núcleo-coraza.

Las ventajas de tener nanopartículas del tipo núcleo-coraza son:

- 1) La coraza puede alterar la carga, funcionalidad y reactividad de la superficie.
- 2) La coraza puede reforzar la estabilidad y dispersibilidad del centro del coloide.
- 3) Pueden impartirse funciones magnéticas, ópticas, o catalíticas más



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

rápidamente al centro coloidal dispersado.

- 4) El centro coloidal encerrado en una coraza de composición diferente también se puede proteger de cambios físicos y químicos.

En la Tabla 4 se describen las propiedades y tipos de nanopartículas núcleo-coraza.

Tabla 4 Propiedades y tipos de nanopartículas núcleo-coraza.

Efectos de la modificación superficial.	Estabilidad química y coloidal. La degradación de las Nanopartículas a través de ataques químicos. Aglomeración causada por fuerzas atractivas de van der Waals.
Propiedades físicas.	Las propiedades ópticas de nanopartículas metálicas son influenciadas por sus ambientes. La modificación controlada de la superficie puede alterar éstas propiedades.
Control de las interacciones interpartícula dentro de los ensambles.	Se influyen propiedades colectivas de ensamblajes de nanopartículas a una magnitud grande por la separación entre las partículas. Cubriendo las partículas con una coraza uniforme de material inerte podrían controlar la distancia entre las partículas.
Tipos de Nanopartículas Núcleo-Coraza	Metal-Polímero Metal-Metal Semiconductor- Semiconductor Semiconductor-Metal Metal - Semiconductor



2.6 Técnica de Caracterización de Nanomateriales.

2.6.1 Difracción de rayos X

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética con longitud de onda entre los 10 y 0.01 nm; apareciendo en el espectro electromagnético entre los rayos gamma y el ultravioleta⁵.

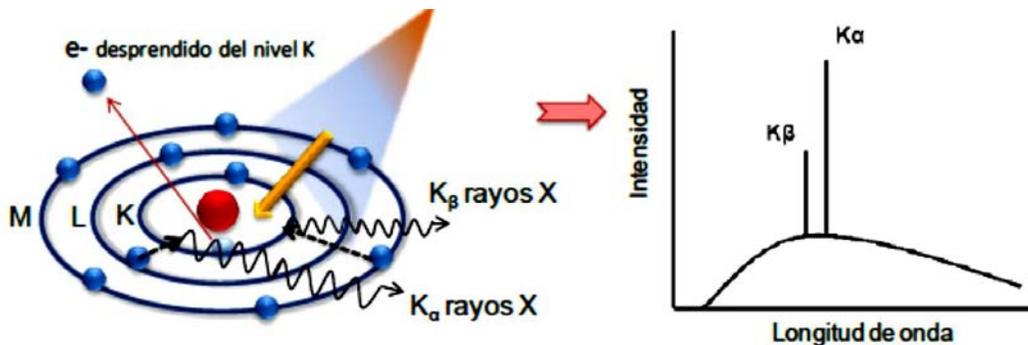


Figura 2.7 Generación de rayos X y el posterior espectro de rayos X del Cu.

La difracción de rayos X es un fenómeno físico que se produce al interaccionar un haz de rayos X de una determinada longitud de onda, similar al de la distancia interplanar de los átomos, con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz por parte de la materia y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio^{73,74}. Los rayos X pueden ser producidos por distintos procesos que permiten la obtención de rayos X monocromáticos; aquí, los electrones de desaceleran tras la colisión con un metal referencia, generalmente cobre (Cu). Si un electrón de los rayos X generados contienen suficiente energía, este es capaz de desprender un electrón de la capa más interna del material cristalino; como consecuencia, electrones de niveles de energía más alta rellenan la vacancia emitiendo rayos X al bajar de nivel. En la figura 2.7 se esquematiza este proceso, donde un electrón de un orbital más externo (2p o 3p) baja para ocupar la vacancia del nivel 1s, y la energía liberada en este proceso aparece como radiación X. Esta transición posee valores de longitud de onda fijos. Para el caso del Cu la transición



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

entre los orbitales $2p \rightarrow 1s$ es conocido como K_{α} y tiene una longitud de onda de 1.5418\AA ; entre los orbitales $3p \rightarrow 1s$ es llamado K_{β} y tiene un valor de 1.3922\AA ^{75,5}.

La difracción solo se da en determinados ángulos de acuerdo con la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (2.1)$$

Donde λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X, θ es el ángulo que forman el haz incidente y los planos cristalinos, n es un número entero y d_{hkl} es la distancia entre planos cristalinos (ver figura 2.8). El patrón de difracción depende de la estructura cristalina de la muestra y de los átomos que la forman⁵.

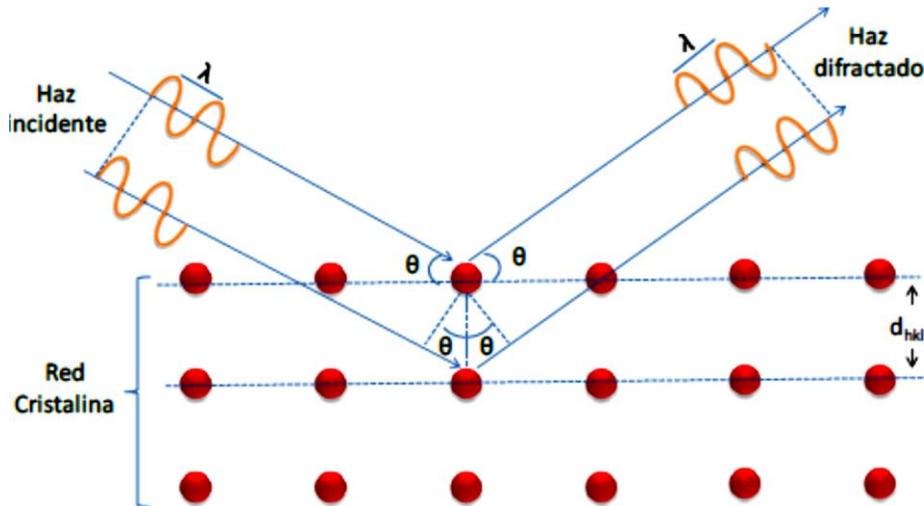


Figura 2.8 Esquema de la difracción de rayos X por los planos de átomos.

Un difractómetro de rayos X está compuesto por una fuente de energía que suele ser un ánodo giratorio que produce un haz de rayos X de una determinada longitud de onda, un monocromador que aísla el haz de rayos X producido, un colimador que alinea el haz de rayos X, un goniómetro giratorio donde se sitúa la muestra cristalina y que permite



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

posicionarla en diferentes ángulos con respecto al haz y un detector que es el encargado de grabar o recoger el patrón de difracción. En la figura 2.9 (a) se presenta un diagrama esquemático del difractómetro de rayos X operado en modo reflexión⁶⁶ y en la figura 2.9 (b) se presenta el diagrama en modo de haz paralelo.

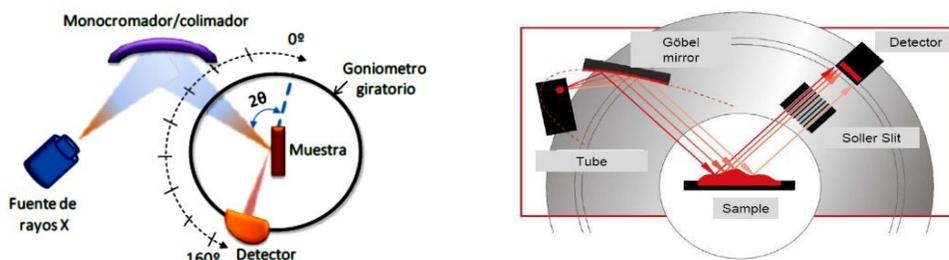


Figura 2.9 Diagramas esquemáticos de un difractómetro de rayos X en: (a) modo reflexión y (b) en modo haz paralelo.

El tamaño cristalino de las partículas (D_{DRX}) puede ser calculado utilizando la ecuación de Scherrer (Exp. 2.2)⁵

$$D_{DRX} = \frac{k\lambda}{B_C \cos\theta} \quad (2.2)$$

Donde B_C es la anchura del pico que en el difractograma que posee mayor intensidad, λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X (para este caso es la línea $CuK\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$), θ es el ángulo donde tiene lugar la difracción y k es una constante que depende de la estructura cristalina del material analizado⁵.

Adicionalmente a través de esta técnica, se puede calcular el parámetro de celda unitaria mediante la expresión 2.3 para cristales cúbicos⁵:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.3)$$



Donde d es la distancia interplanar y se puede obtener a partir de la ley de Bragg, hkl son los índices de Miller de los planos cristalográficos y a es el parámetro de la celda unidad⁵.

2.7 Microscopía Electrónica de Transmisión.

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (en inglés: High-resolution transmission electron microscopy, o HRTEM) es una técnica para obtener mediante el microscopio electrónico de transmisión (TEM) la formación de imágenes de la estructura cristalográfica de la muestra en una escala atómica.⁷⁶ Debido a su alta resolución es una valiosa herramienta ampliamente utilizada para el estudio de nanoestructuras de materiales cristalinos como los semiconductores y los metales. En la actualidad, por defecto, los nuevos microscopios electrónicos de transmisión alcanzan una resolución menor a 0.8 Å (0.08 nm).

La resolución espacial alcanzada (R) de un microscopio electrónico se puede expresar como función de la longitud de onda de los electrones (λ) y las aberraciones de las lentes electromagnéticas, especialmente la aberración esférica (C_s)⁷⁷ (Exp. 2.4).

$$R = 0.66C_s^{1/4}\lambda^{3/4} \quad (2.4)$$

Conforme aumenta la energía de los electrones, la longitud de onda disminuye y la posibilidad de alcanzar resolución atómica aumenta. Además, el efecto de la aberración cromática disminuye al aumentar el voltaje de aceleración (varía como kV^{-1}). Sin embargo, el problema con el



aumento de energía de los electrones es el daño que causa a las muestras.⁷⁸

Cuando la muestra es observada, se deben considerar otros parámetros tales como espesor y la naturaleza del material. Este hecho muestra que las imágenes de resolución atómica no pueden ser interpretadas por simple inspección. La interpretación debe de hacerse mediante el uso de simulación de imágenes por computadora para lograr una optimización efectiva de las condiciones experimentales de la imagen. Para efectuar tal procedimiento se requiere del conocimiento de parámetros tanto de la muestra como de la operación del microscopio. Este último punto depende del microscopio utilizado, pues está en relación directa con el coeficiente de aberración esférica y del voltaje utilizado.⁷⁸

El microscopio electrónico se compone de un sistema de vacío, una pantalla donde se proyecta una imagen aumentada de la muestra y una cámara fotográfica o pantalla de ordenador para registrar la imagen. Dentro del sistema de vacío se encuentran un cañón que produce un haz de electrones y un sistema de lentes electromagnéticas⁷⁹. El esquema del microscopio electrónico de transmisión se presenta en la figura 2.10. Para la obtención de una imagen, el cañón produce un haz de electrones que es acelerado mediante una diferencia de potencial que puede oscilar entre 80 y 600 KeV. El haz es dirigido y focalizado por las lentes condensadoras hacia la rejilla donde está depositada la muestra. Cuando los electrones interactúan con la muestra una parte de los electrones chocan y "rebotan", mientras que otros atraviesan la muestra formando una imagen que posteriormente será aumentada y proyectada por las lentes proyectoras⁵.



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

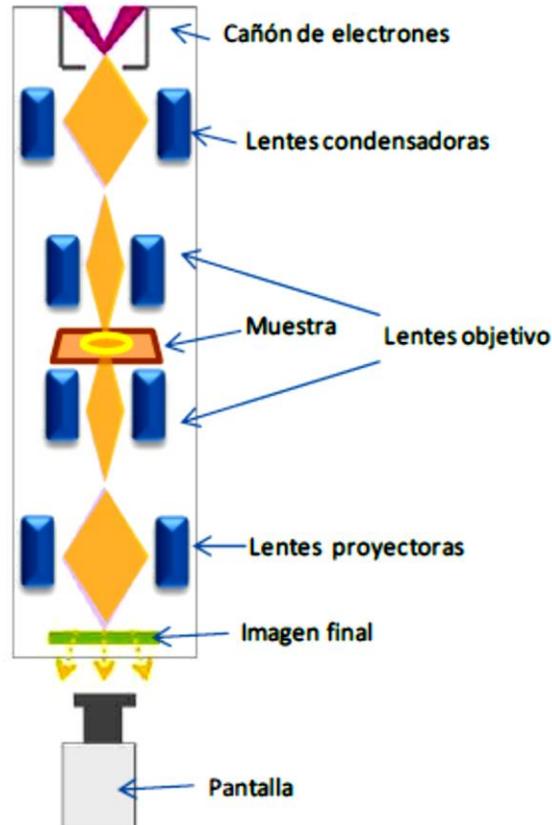


Figura 2.10 Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.

Técnicas complementarias de la microscopía electrónica son la espectroscopía de energía de dispersión (EDS) y la espectroscopía electrónica de pérdida de energía (EELS)⁵.

Tal y como se esquematiza en la figura 2.11 la interacción entre electrones de alta energía y una muestra investigada en un microscopio electrónico, propicia una emisión de electrones y rayos X de los átomos de esta muestra, a partir de los choques entre los electrones del haz incidente y la muestra^{5,79,71}.

Cuando los electrones interactúan con el espécimen de manera inelástica, una pérdida de energía ocurre y distintos tipos de señales son creadas. Una de las más importantes son los rayos X, los cuales permiten obtener y cuantificar la composición química del espécimen. Para la producción de rayos X característicos un haz de electrones con alta



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

energía debe penetrar la capa de electrones más externa del átomo del material a analizar, de modo que éste choque con los electrones de la capa más interna, causando su eyección a través del campo atractivo del núcleo, de tal manera que el átomo ionizado queda en un estado excitado. El átomo ionizado puede retornar a su mínimo de energía mediante el llenado de la vacancia con un electrón de un nivel más externo. Esta transición puede estar acompañada por una emisión de rayos X o de electrones Auger. En ambos casos la energía de emisión es característica de la diferencia de energía de las dos capas de electrones involucradas y es única para cada átomo. El análisis mediante EDS produce un espectro en el cual se presentan las cuentas de rayos X (intensidad) respecto a la energía de rayos X⁵.

Este método permite una resolución espacial muy alta porque la información se obtiene de un volumen de muestra muy pequeño, del orden de unos pocos nanómetros⁷¹. Por eso, se llama también microanálisis de rayos X⁵.

Al emplearlo con microscopios electrónicos de transmisión en modo barrido (en este caso S-TEM), el sistema EDS puede utilizarse para analizar la distribución de elementos a lo largo de una línea (línea de barrido) o dentro de una zona de interés (mapeo)⁵.



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

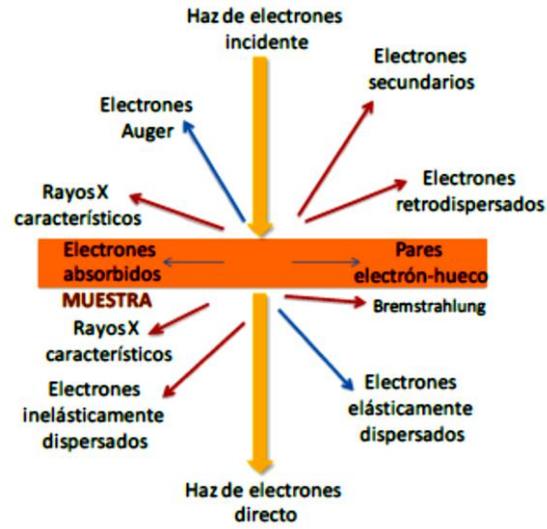


Figura 2.11 Esquema de la interacción de un haz de electrones con la materia.



3. METODOLOGÍA.

3.1. Síntesis de nanopartículas de Fe_3O_4 con PVP.

Primeramente se prepararon por separado las soluciones precursoras de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (cloruro de hierro (III) hexahidratado) y $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (cloruro de hierro (II) tetrahidratado). Para ambas soluciones se prepararon 10 ml a una concentración de 1 M. Se les agregó 0.821 ml de HCl que sirve para que las soluciones puedan utilizarse un par de meses sin que se descompongan. Finalmente ambas soluciones fueron agitadas a 1000 rpm.

Para el caso del reductor, se preparó 20 ml de una solución a 3 M de $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{NO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Hidróxido de tetrametilamonio pentahidrato), el cual se utilizó para elevar el pH de la solución, además, se preparó 10 ml de una solución a 1 M de NaOH y 1 M de NaBH_4 , se agitaron las soluciones para homogenizar.

Para la síntesis de las nanopartículas de Fe_3O_4 , las soluciones precursoras de los iones $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ fueron mezcladas en una relación molar 2:1 respectivamente. Esta solución se mantiene en agitación a 1000 rpm y se calienta a 70°C , una vez alcanzada la temperatura se aumenta la agitación a 1500 rpm. Posteriormente se agregan 9 ml de la solución de $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{NO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, hasta alcanzar un precipitado oscuro con un pH de 13. Después de la aplicación del reductor a la solución, se adiciona $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$ (Polivinilpirrolidona, PVP) con una concentración molar de 50 mM. Las soluciones coloidales fueron lavadas con agua desionizada 3 veces, decantando con ayuda de un imán.

3.2 Síntesis de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@M$ (M=Au, Pd, Pt) con PVP.

Para la preparación de las nanopartículas de Fe_3O_4 cubiertas con metales de transición, fueron utilizadas las siguientes sales metálicas: $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ácido tetracloroáurico), $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ácido cloroplatínico) y PdCl_2 (cloruro de paladio), cada una fue disuelta en 20 ml de H_2O con una concentración de 50 mmol, además se le agregó 25.44 μL de HCl. Para la



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

síntesis de las nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@M$, se colocan 9 ml de la solución de partículas de Fe_3O_4 obtenida previamente y se añaden 2 ml de agua desionizada en agitación constante, se calienta hasta 70°C y se mantiene la temperatura. Después de 5 min se agregan 0.5 ml de la solución de sal de precursor metálico correspondiente (Au, Pd o Pt). Posteriormente se agregó 0.6 ml de la solución de NaOH y NaBH_4 al mismo tiempo, 0.4 ml de solución de PVP y la reacción se mantuvo 10 min más en agitación. Por último se separaron las partículas de magnetita con la ayuda de un imán para posteriormente diluir en alcohol isopropílico y caracterizarlas.

3.3 Síntesis de nanopartículas de Fe_3O_4 con ácido oleico y el oleilamina

Para la preparación de la oleilamina ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$) y del ácido oleico ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$), a una solución de 10 ml de etanol se le añadió 50 mmol del correspondiente reactivo y se agitaron a 1000 rpm hasta homogenizar.

En este caso, las soluciones precursoras de los iones $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ fueron mezcladas en una relación molar 2:1 respectivamente. Esta solución se mantiene en agitación a 1000 rpm y se calienta a 70°C , una vez alcanzada la temperatura se aumenta la agitación a 1500 rpm. Se agregaron 9 ml de la solución de $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{NO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, hasta alcanzar un precipitado oscuro a un pH de 13. Posteriormente se agregaron intercaladamente 0.65 ml de la solución de oleilamina y 0.65 ml de la solución de ácido oleico después de la aplicación del reductor. Las soluciones fueron lavadas con agua desionizada 3 veces, decantando con ayuda de un imán.



3.4 Síntesis de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@M$ ($M=\text{Au}$, Pd , Pt) con ácido oleico y el oleilamina

Se utilizaron 9 ml de la solución de nanopartículas de Fe_3O_4 obtenida previamente y se añadieron 2 ml de agua desionizada en agitación constante, esta solución se calentó hasta 70°C . Después de 5 min se agregan 0.5 ml de la solución de sal de precursor metálico (Au , Pd o Pt). Posteriormente se agregaron 0.6 ml de la solución de NaOH y NaBH_4 al mismo tiempo, 0.2 ml de solución de oleilamina y 0.2 ml de solución de ácido oleico. La reacción se mantuvo por 10 min en agitación, se dejó enfriar lentamente con agitación continua y por último se separaron las nanopartículas de magnetita con la ayuda de un imán para posteriormente diluir en alcohol isopropílico y caracterizarlas.

3.5 Síntesis de nanopartículas de Fe_3O_4 con difenil éter y oleilamina.

Un tercer método se realizó con difenil éter y oleilamina el proceso se ilustra de manera gráfica en la Fig. 6.2.1. Para realizar esta síntesis, se disolvió $\text{Fe}(\text{acac})_3$ en difenil éter ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}$) y oleilamina a 50 grados, la solución se deshidrató a 110°C durante una hora, después se aumentó la temperatura a 300°C lo más rápidamente posible y se dejó a esta temperatura durante una hora, se dejó enfriar la solución a temperatura ambiente, enseguida se lavaron las partículas agregando etanol y por último se separaron las partículas de magnetita con la ayuda de un imán para posteriormente diluir en alcohol isopropílico y caracterizarlas.

Método de Co-precipitación a alta temperatura

Etapa 1: Síntesis de nanopartículas de Fe_3O_4 .

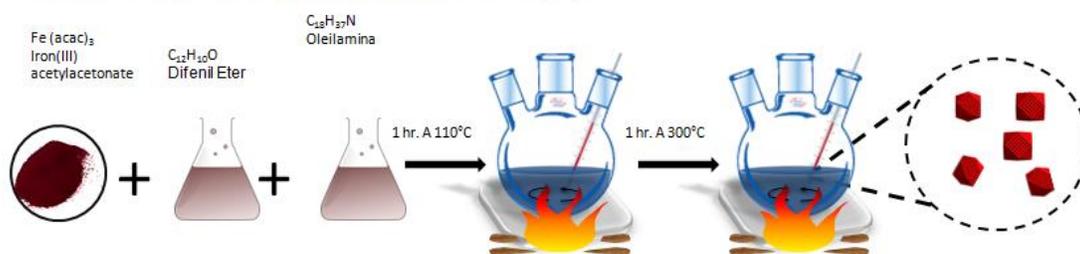


Figura 3.5.1 Proceso de síntesis de las partículas de Fe_3O_4 por el método de co-precipitación utilizado $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}$ (Difenil Éter) y $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$ (Oleilamina).



3.6 Técnicas de caracterización de las nanopartículas Fe_3O_4 .

3.6.1 Difracción de rayos X (DRX).

La técnica de difracción de rayos X se empleó para estudiar la cristalinidad, la pureza y la estructura de las nanopartículas sintetizadas. Así como para determinar el tamaño medio de cristalito de cada material obtenido.

Para el análisis se utilizó un equipo de DRX marca RIGAKU modelo Ultima IV (Fig. 3.6.1). La difracción se realizó por el método de haz paralelo y se llevó a cabo con una radiación $K\alpha$ de Cu con una λ de 1.54 Å a 40 kV y 30 mA. Se empleó un detector D/teX Ultra de estado sólido ultrarrápido, geometría de foco Bragg-Brentano para proporcionar medidas de alta intensidad y configuración 2θ . Los difractogramas se registraron a temperatura ambiente, con una configuración 2θ entre 10° y 80° con una velocidad de $0.3^\circ/\text{min}$. Para la preparación de las muestras se tomaron aproximadamente 8 mg y se depositaron sobre un portamuestras. Las fases cristalinas presentes en las muestras fueron determinadas mediante comparación directa con la base de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD de sus siglas en inglés).



Figura. 3.6.1 Sistema de difracción de Rayos X (Ultima IV).



3.6.2 Simulación de los patrones de difracción de rayos X.

Los difractogramas teóricos se modelaron con una radiación $K\alpha$ de Cu con una λ de 1.54 Å a 40 kV y 30 mA con un factor de polarización de 0.50 y con configuración 2θ entre 10° y 80° con obtención de datos cada 0.02 grados con valores mínimo de $1/dhkl = 0.113148 \text{ 1/\AA}$ y máximos de $1/dhkl = 0.834485 \text{ 1/\AA}$, utilizando una geometría Bragg-Brentano, la es calculada usando la expresión 3.6.2.1:

$$2\theta_{corr} = 2\theta + T_0 + T_1 \cos \theta + T_2 \sin 2\theta \quad (3.6.2.1)$$

Donde:

T_0 es el punto cero (2θ grados).

$T_1 = (180/n) \cdot (t-s)/R$ (parámetros de desplazamiento en 2θ grados).

$T_2 = (180/n) \cdot 1/(2mR)$ (parámetros de transparencia en 2θ grados).

s es el desplazamiento de la superficie de la muestra con respecto al eje del goniómetro. El signo negativo significa que el desplazamiento del centro del círculo de enfoque mueve las líneas de difracción para bajar 2θ .

R es el radio del círculo goniómetro.

m es el coeficiente de absorción lineal de la muestra.

La función que se utilizó para modelar la forma de los picos fue pseudo-Voigt que es una combinación lineal de una función gaussiana (G) y una función de Lorentz (L), con un parámetro $\eta(\theta)$. Las cantidades relativas de los componentes de Gauss y lorentzianos en la función pseudo-Voigt (PV) (Exp. 3.6.2.2).

$$pV(x) = I_0 \{ C^{pV}(x) + G^{pV}(x) \} \quad (3.6.2.2)$$



En donde:

$$C^{PV}(x) = \eta \left\{ \frac{1 + \pi^2 x^2}{(\beta_C)^2} \right\}^{-1}$$

$$G^{PV}(x) = (1 - \eta) \exp \left\{ \frac{-\pi x^2}{(\beta_G)^2} \right\}^{-1}$$

β_C = componente Lorentziano del ensanchamiento del perfil.

β_G = componente Gaussiano del ensanchamiento del perfil.

η y $(1 - \eta)$ son las fracciones de los componentes Lorentziano y Gaussiano.

Para el tamaño de cristal se utilizó los obtenidos por los difractogramas de forma experimental.

3.6.3 Microscopía electrónica de Transmisión.

Para visualizar las nanopartículas en el microscopio electrónico de transmisión se prepararon suspensiones diluidas en alcohol isopropílico, previamente lavadas con etanol mediante ultrasonidos. A continuación, se tomó una gota de esta suspensión con una pipeta Pasteur y se depositó sobre una rejilla de cobre y se dejó evaporar el solvente en condiciones ambientales durante 2 horas. La rejilla así preparada se introdujo en el microscopio⁵.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM por sus siglas en inglés) fueron obtenidas en un Microscopio JEOL JEM-2010F de emisión de campo con voltaje de 200 keV y una resolución 0.19 nm ubicado en el Departamento de Física y Astronomía de la Universidad de San Antonio en Texas (Fig. 3.6.2), usando una cámara tipo CMOS TVIPS (TemCam-F416) con una resolución de 4K x 4K píxeles.

Las imágenes fueron procesadas mediante el software DigitalMicrograph de Gatan y filtradas mediante la Transformada Rápida



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

de Fourier (FFT). Para esto se le aplican diferentes “máscaras” a la imagen para filtrar algunas frecuencias espaciales como el ruido. Finalmente se adquiere la Transformada Inversa de Fourier (IFT) para obtener la imagen procesada.



Figura 3.6.2 Microscopio JEOL JEM-2010F.

3.6.4 Simulación de Imágenes de HRTEM y STEM.

Para la simulación de las imágenes de HRTEM se utilizó el programa SimulaTEM versión 1.2⁸⁰, que es una herramienta sencilla para la simulación rutinaria que requiere todo laboratorio de microscopía electrónica. SimulaTEM fue diseñado pensando en simplificar y hacer más natural la interacción del usuario con la simulación; el centro de esta propuesta es una ventana interactiva que presenta gráficamente el estado actual del microscopio en todo momento; cuando algún parámetro es alterado, la información gráfica se adapta inmediatamente a la nueva situación⁷⁸.

La ventana interactiva está compuesta de varias subventanas que contienen:



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

- Una matriz sintética (imagen de los átomos como esferas) de la estructura como se vería en la dirección del eje óptico de acuerdo con la orientación que tiene en ese momento.
- Otra matriz semejante pero con un punto de vista perpendicular al eje óptico en la que se muestran los límites de las capas del método multicapas y un ícono que informa si el haz electrónico está inclinado.
- Una gráfica representativa de la función de transferencia de la óptica del microscopio que incluye un indicador del ancho de la apertura.
- Una matriz pequeña de la imagen de la muestra.
- Una matriz pequeña del patrón de difracción de la muestra.

Estas últimas dos matrices se generan de tal manera que sean una representación en miniatura de las matrices grandes que se obtendrán cuando se ordene al programa hacer el cálculo multicapas con los parámetros actuales de la simulación. Tienen una gran utilidad en la obtención de la situación correcta que el investigador busca al manipular los parámetros del microscopio, pero la precisión que poseen está muy limitada dado que su tamaño es pequeño y las condiciones para su obtención son difíciles⁷⁸.

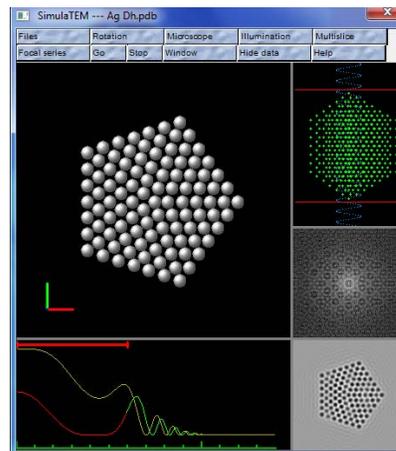


Figura 3.6.3 Representación del programa SimulaTEM



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

La interactividad del SimulaTEM se complementa con la automatización de algunos parámetros de la simulación: el desenfoque del microscopio se puede ajustar automáticamente (si así se desea) al valor de Scherzer Δf^b . (Exp. 3.6.4.1)

$$\Delta f = -1.2\sqrt{C_s\lambda} \quad (3.6.4.1)$$

El resultado final de la simulación fue obtener la imagen y el patrón de difracción de la muestra con buena precisión; el programa posee la capacidad de almacenar las matrices en archivos de formatos gráficos conocidos con el fin de que se pueda guardar, imprimir o procesar las imágenes posteriormente⁷⁸.

Simulación en QSTEM

QSTEM es un software diseñado para hacer simulaciones HAADF / ADF / ABF-STEM, pero también ofrece la posibilidad de hacer cálculos TEM y CBED, utilizando el algoritmo de multicapa, en él es posible calcular imágenes para diferentes orientaciones de ejes de zona, y no solo para cristales simples, calcular de manera exacta los factores de dispersión atómica a alto ángulo, realizar simulación de tipo cuantitativo y puede hacer simulación de imágenes STEM de grandes súper-células (por ejemplo, dislocaciones, las interfaces), este software se utilizó con el fin de comprender mejor algunas de los de los resultados obtenidos en STEM.

3.6.5 Microscopía Electrónica de Transmisión/barrido

Una parte esencial en la caracterización estructural fue llevada a cabo por medio de microscopía electrónica de transmisión/barrido (STEM) con aberración corregida. Las muestras fueron caracterizadas usando un microscopio JEOL ARM200F, equipado con un corrector de aberración esférica (Cs) CEOS en el sistema de iluminación, voltaje de aceleración: 200 keV / 120 keV / 80 keV, resolución modo STEM: 0.08 nm, espectrometría de EDS Oxford, espectrometría de EELS Enfina-Gatan,



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

ubicado en el Laboratorio Avanzado de Nanoscopia Electrónica (LANE) en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV) Unidad Zacatenco (Fig.3.6.4). Con el cual imágenes de HAADF-STEM de alta resolución fueron adquiridas, las cuales son formadas por medio de haces dispersados a altos ángulos, los cuales llevan información del número atómico del material (contraste Z).



Figura 3.6.7 Microscopio Jeol JEM-ARM200F.

Para reducir el ruido de las imágenes y obtener imágenes más claras, las imágenes fueron filtradas usando los filtros de Fourier, Wiener, ABSF y el algoritmo de Richardson-Lucy.



4. RESULTADOS.

4.1 Análisis cualitativo de Fe_3O_4 .

Nanopartículas de Fe_3O_4 con PVP.

Al analizar cualitativamente las muestras obtenidas de la reducción de las sales $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con una relación molar 2:1 respectivamente y con PVP (Fig.4.1.1), se observó de manera general que recién elaboradas presentaban un color negro característico de la formación del Fe_3O_4 y una buena dispersión aunque tienden a precipitar después de un tiempo.



Figura 4.1.1 Muestras sintetizadas por el primer método con Polivinilpirrolidona (PVP).

De manera particular de todas las muestras sinterizadas se observó que, para el caso de Fe_3O_4 , esta muestra se oxidó muy rápidamente, pasando de tener un color negro a un color café (muestra 1 de la Fig. 4.1.1) y al colocarla sobre un imán de neodimio, fue la que menos respuesta magnética presentó. Sin embargo al combinar Fe_3O_4 con Au, Pd o Pt (muestras 2, 3 y 4 de la Fig. 4.1.1 respectivamente), su respuesta magnética fue mejor haciendo que las partículas se movieran de manera más rápida a la pared del frasco donde se ubicaba el imán, en



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

comparación a las de Fe_3O_4 y se observa una notable disminución en su oxidación que se ha mantenido durante más de un año.

Partículas de Fe_3O_4 elaboradas con ácido oleico y oleilamina.

Se observó de manera general que recién elaboradas presentaban un color negro y una buena dispersión aunque tienden a precipitar después de un tiempo (Fig. 4.1.2).



Figura 4.1.2 Muestras sintetizadas por el primer método con Ácido Oleico y Oleilamina.

De manera particular se observó que el Fe_3O_4 (muestra 1 de la Fig. 4.1.2) se oxidó menos que la muestra del primer método (utilizando PVP) y al colocarla sobre un imán de neodimio, fue la que menos respuesta magnética presentó de este grupo. Al combinar Fe_3O_4 con Au, Pd o Pt (muestras 2, 3 y 4 de la Fig. 4.1.2), su respuesta magnética fue mejor haciendo que las partículas se movieran de manera más rápida a la pared del frasco donde se ubicaba el imán y se observa una notable disminución en su oxidación. Esto debido a que las muestras cuando se empiezan a oxidarse, su color cambia de negro a café. Más adelante se discutirán las fases presentes en las muestras y se analizará con mayor detalle el proceso de la oxidación.



Partículas de Fe_3O_4 elaboradas con Difenil Éter y Oleilamina.



Figura 4.1.3. Muestras sintetizadas por el método con Difenil Éter y Oleilamina.

La muestra de Fe_3O_4 preparada por este método presentó una mejor respuesta magnética que las elaboradas por los métodos anteriores y tuvo un color negro, incluso una vez que se lavó, la oxidación fue un poco más lenta Fig. 4.1.3.

4.2 Análisis de los resultados obtenidos por Difracción de Rayos X (DRX).

Los difractogramas fueron obtenidos por el método de haz paralelo en un difractómetro marca RIGAKU modelo Ultima IV con las condiciones expuestas en la metodología.

En las siguientes figuras se agrupan los difractogramas obtenidos, primero con partículas de Fe_3O_4 de cada uno de los métodos de síntesis utilizados (Fig. 4.2.1), después los difractogramas de las partículas recubiertas con Au, Pd y Pt utilizando como surfactante PVP (Fig. 4.2.2), y al final las partículas recubiertas con Au, Pd y Pt utilizando como surfactante ácido oleico y oleilamina (Fig. 4.2.3).



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

En forma general, los difractogramas obtenidos de las muestras de Fe_3O_4 producidas mediante los diferentes métodos de síntesis (Fig. 4.2.1) muestran la fase magnetita (JCPDF 19-0629) y en algunos casos se puede apreciar una segunda fase, la cual está relacionada con la oxidación del Fe_3O_4 , sin embargo este análisis se verá con mayor detalle en el siguiente punto donde se compararán difractogramas experimentales con los teóricos obtenidos de las diferentes fases presentes.

Figura 4.2.1. Difractogramas obtenidos por los diferentes métodos de síntesis.

La figura 4.2.2 muestra los difractogramas obtenidos de las muestras de Fe_3O_4 utilizando como surfactante el PVP y con las adiciones de Au, Pd y Pt. En este caso observamos la presencia de la fase Fe_3O_4 y además picos de difracción que corresponden a los diferentes elementos adicionados al Fe_3O_4 . Se realizaron simulaciones de los patrones de los diversos elementos y se sumaron al correspondiente de la fase Fe_3O_4 para realizar una comparación.



Figura 4.2.2. Difractogramas obtenidos de Fe_3O_4 con PVP y con adiciones de Au, Pd y Pt.

La figura 4.2.3 muestra los difractogramas obtenidos de las muestras de Fe_3O_4 utilizando como surfactante ácido oleico y oleilamina y con los diferentes elementos adicionados. Similar al caso anterior, los difractogramas muestran la fase de Fe_3O_4 y los picos característicos a los diferentes elementos.

Figura 4.2.3. Difractogramas obtenidos de Fe_3O_4 con oleilamina y ácido oleico con adiciones de Au, Pd y Pt.

De los difractogramas obtenidos, se calculó el ancho a la altura media del pico más representativo de cada fase, abreviado FWHM (del



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

inglés Full Width at Half Maximum), y utilizando la ecuación de Scherrer calculamos el tamaño de la cristalita, los resultados se muestran en la tabla 4.2.1. Solo en las muestras en las que se utilizó oleilamina y ácido oleico se midió el tamaño de la cristalita y del FWHM de la fase Akaganeite.

Tabla 4.2.1. Tamaño de Cristalita y su FWHM de los difractogramas analizados.

Nombre	FWHM Fe₃O₄	Cristalita Fe₃O₄	FWHM Recubrimiento	Cristalita Recubrimiento
Fe ₃ O ₄ -Difenil Éter y oleilamina	1.897	5 nm		
Fe ₃ O ₄ -Oleilamina y ácido oleico	0.972	10 nm		
Fe ₃ O ₄ -PVP	1.063	9 nm		
			Au	
Fe ₃ O ₄ -PVP@Au	1.061	9 nm	0.742	13 nm
			Pd	
Fe ₃ O ₄ -PVP@Pd	1.49	6 nm	0.779	12 nm
			Pt	
Fe ₃ O ₄ -PVP@Pt	1.099	9 nm	0.771	12 nm
			Au	
Fe ₃ O ₄ -Oley@Au	1.741	5nm	0.531	19 nm
			Pd	
Fe ₃ O ₄ -Oley@Pd	1.047	8 nm	1.320	7 nm
			Pt	
Fe ₃ O ₄ -Oley@Pt	0.874	11 nm	1.000	9 nm
Akaganeite	1.712	5 nm		
• Oley indica (Oleilamina y Ácido Oleico)				



Análisis de los Difractogramas de Fe_3O_4 con PVP.

Como se observó en los difractogramas anteriores, las posiciones de los picos se adaptan a los de la fase magnetita (JCPDF 19-0629), los valores de la tarjeta pueden ser vistos en la Tabla 4.2.2. Al realizar un análisis más detallado se observó también que parte de los picos difractados que se encuentran en los difractogramas se debe a la presencia de una segunda fase: la Akaganeita (Fig. 4.2.4). En este caso para la simulación del difractograma de rayos X, se generó el modelo considerando un tamaño de cristal de 5 nm para la akaganeita, para la fase de Fe_3O_4 se consideró un tamaño de 9 nm de cristalita y se normalizaron las intensidades relativas.

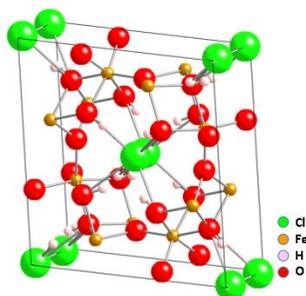


Figura 4.2.4. Modelo de la Akaganeita

Tabla 4.2.2 Ficha JCPDF 19-0629 de las reflexiones de la magnetita.

2-theta	d (Å)	Int-f	h k l
18.27	4.852	8	1 1 1
30.09	2.968	30	2 2 0
35.42	2.532	100	3 1 1
37.05	2.424	8	2 2 2
43.05	2.099	20	4 0 0
53.39	1.715	10	4 2 2
56.94	1.616	30	5 1 1
62.51	1.485	40	4 4 0
65.74	1.419	2	5 3 1
70.92	1.328	4	6 2 0
73.95	1.281	10	5 3 3
74.96	1.266	4	6 2 2
78.93	1.212	2	4 4 4



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

En la figura 4.2.5 se muestran los resultados de la simulación de los difractogramas de las fases Fe_3O_4 y akaganeita, donde al comparar el difractograma experimental obtenido con el modelo propuesto, se observa que existe una gran similitud. El exceso de ruido en el difractograma experimental se debe posiblemente al PVP utilizado como surfactante. Se observa también un pico a 32° que al momento no se ha encontrado a que material pertenece.

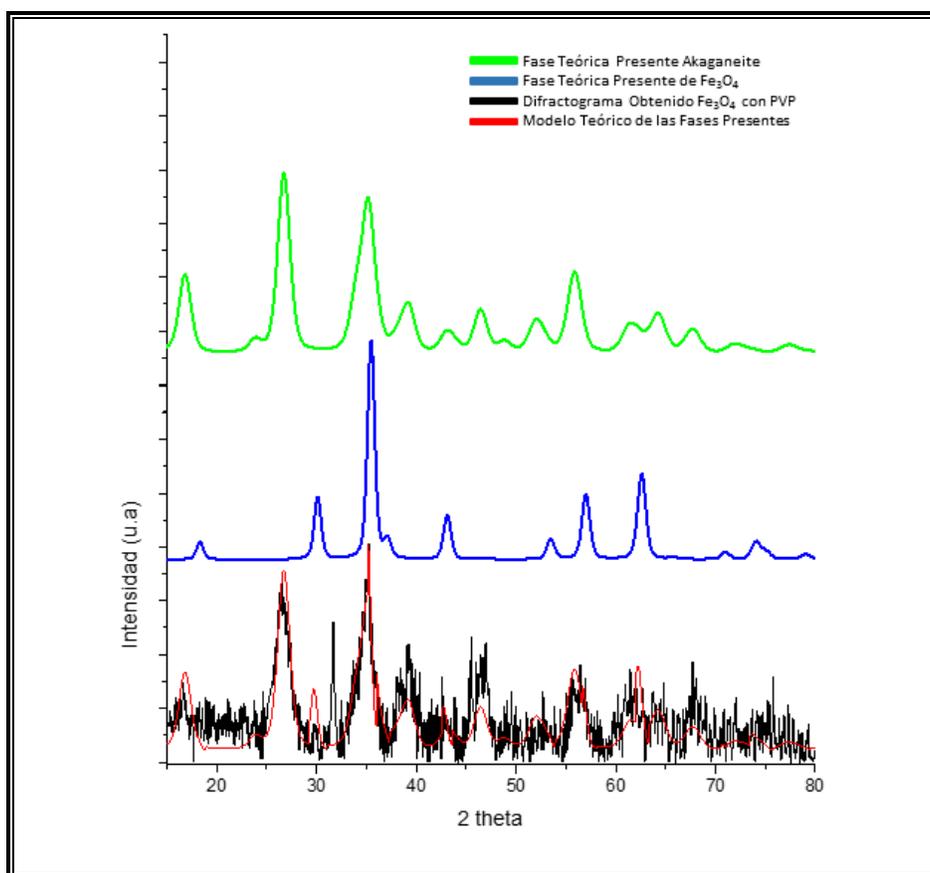


Figura 4.2.5. Difractogramas de Fe_3O_4 con PVP.

Análisis del Difractograma de Fe_3O_4 con Oleilamina y Ácido Oleico.

En este caso se puede ver la presencia de la fase de la Magnetita y de la Akaganeita, el modelo se ajusta a la perfección (Fig. 4.2.6), comparado con Fe_3O_4 con PVP se observa que existe una menor cantidad de ruido, lo



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

cual es importante considerar por que la causa principal de este puede ser el PVP, para el modelo se consideró un tamaño de cristal de 5 nm para la Akaganeita y de 10 nm para Fe_3O_4 , se puede observar que son claramente identificables los picos de mayor intensidad de la magnetita.

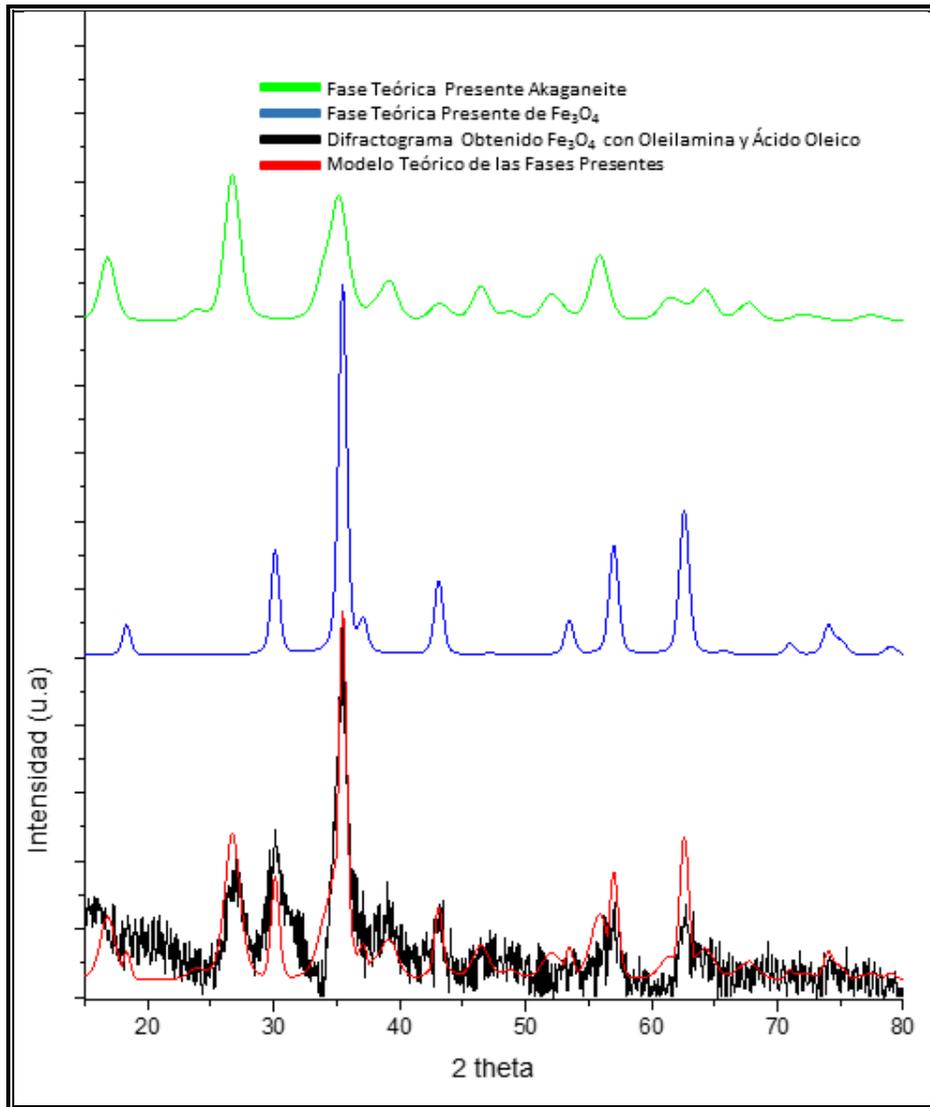


Figura 4.2.6. Análisis de Fe_3O_4 con Oleilamina y Ácido Oleico.



Análisis del Difractograma de Fe_3O_4 con Difenil Éter y Oleilamina.

Esta muestra se sintetizó al final del presente proyecto, para tener un marco de comparación con los procesos de síntesis que se propusieron en la hipótesis. Como se menciona en la metodología, las muestras se prepararon por el método solvotermal, se observó que se obtuvo una muestra muy limpia donde solo se muestra la fase de la magnetita con un tamaño de cristalita 5 nm y al generar el modelo se observó un ajuste óptimo al difractograma experimental obtenido (Fig. 4.2.7), posterior a esta investigación se analizarán en el microscopio para una futura posible investigación.

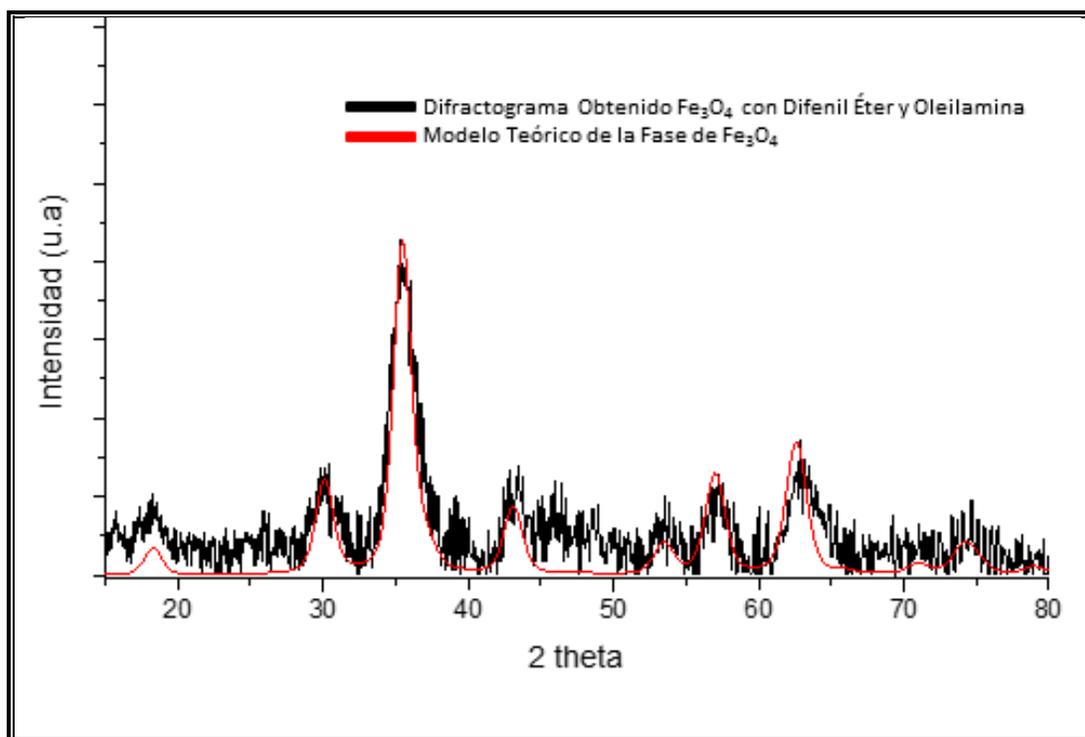


Figura 4.2.7. Análisis de Fe_3O_4 con Difenil Éter y Oleilamina.

Análisis del Difractograma de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ con PVP.

Del análisis del difractograma experimental se observa que están presentes tres fases: la magnetita con un tamaño de cristal de 9 nm, el oro con un tamaño de cristal de 13 nm y la akaganeita con un tamaño de



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

crystal de 5 nm, por lo que con estos datos se realizaron los difractogramas simulados. Las intensidades relativas principales del Fe_3O_4 y Au son claramente identificables y siendo el Au el que tiene la intensidad mayor y mejor definida (Fig. 4.2.8), esto se debe al tamaño de cristal que es mayor al de las otras fases y a su factor de absorción másico; también se observa que el modelo se aproxima bastante al obtenido, nuevamente el PVP genera ruido.

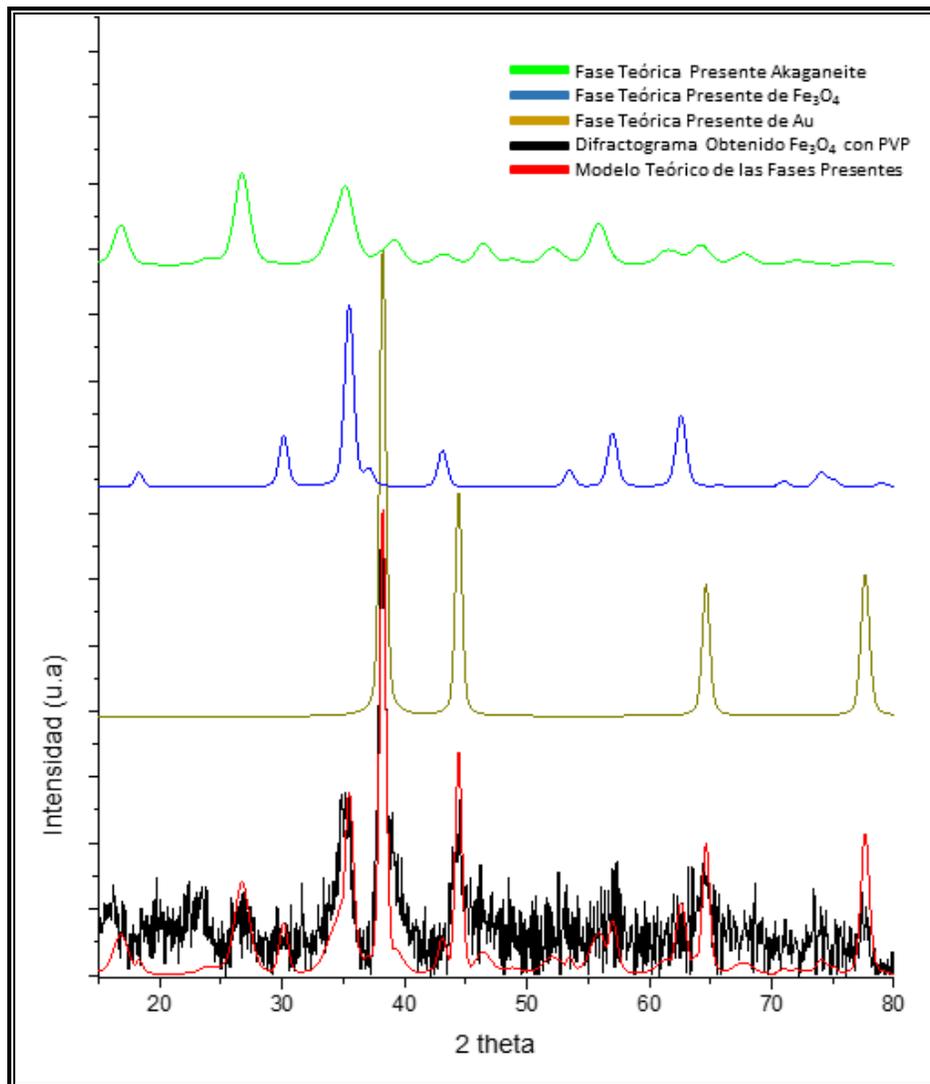


Figura 4.2.8. Análisis de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ con PVP.



Análisis del Difractograma de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pd}$ con PVP

Del difractograma experimental se obtuvo que los tamaños de los cristales para el Fe_3O_4 son de 6 nm, akaganeita es de 5 nm y para el Pd de 12 nm, por lo que con estos datos se realizaron los difractogramas simulados; considerando los difractogramas anteriores se observa que a medida que disminuye el tamaño de cristal en el Fe_3O_4 también aumenta el ruido. No se aprecia mucha similitud entre el obtenido y el teórico (Fig. 4.2.9), esto puede ser ocasionado por que, al ser tan pequeños los cristales de la magnetita aumenta el ancho de sus picos y se pierde con la parte orgánica (PVP) que genera ruido, pero las principales intensidades relativas tanto de la Fe_3O_4 como del Pd son claramente identificables.

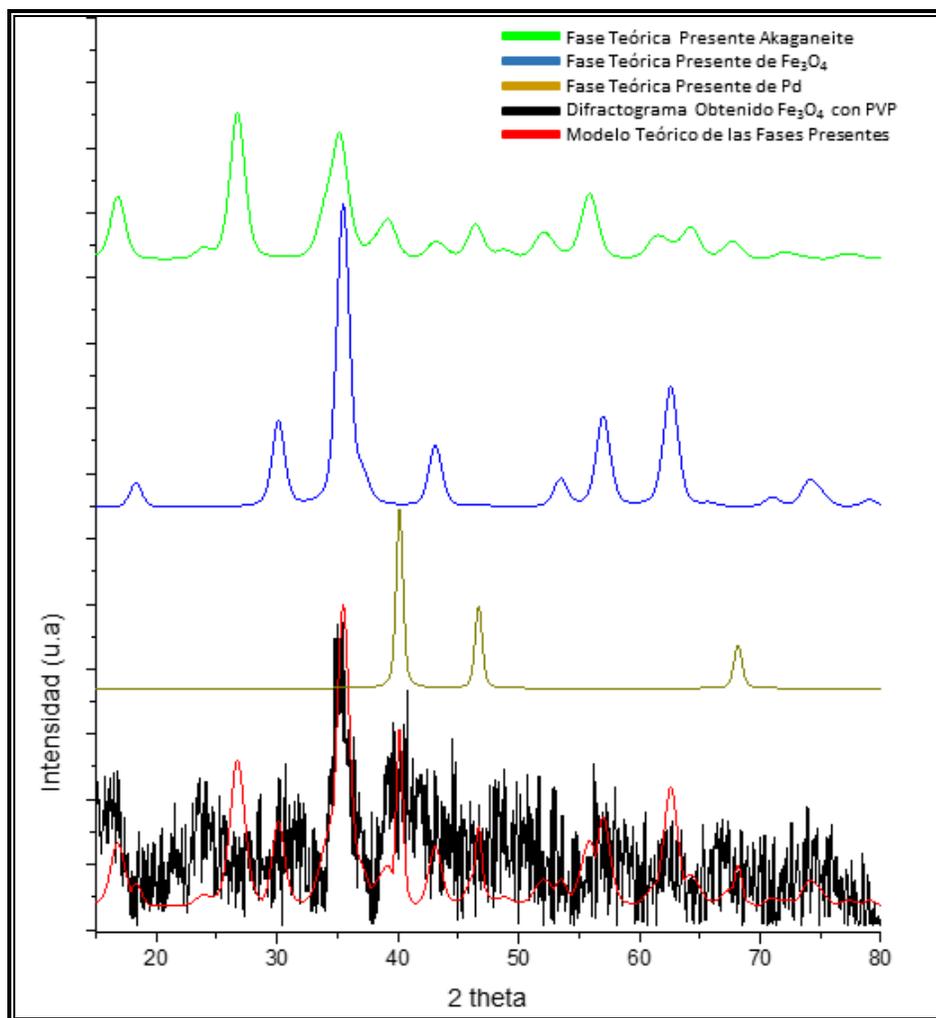


Figura 4.2.9. Análisis de los difractogramas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pd}$ con PVP.



Análisis del Difractograma de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Pt$ con PVP

Se puede observar el mismo comportamiento que en las partículas anteriores de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Pd$ -PVP, el modelo tiene un buen nivel de aproximación (Fig. 4.2.10), pero existe mucho ruido en el difractograma experimental obtenido, en este caso el tamaño de la cristalita para el Fe_3O_4 es de 9 nm, el Platino 12 nm y akaganeita 5 nm.

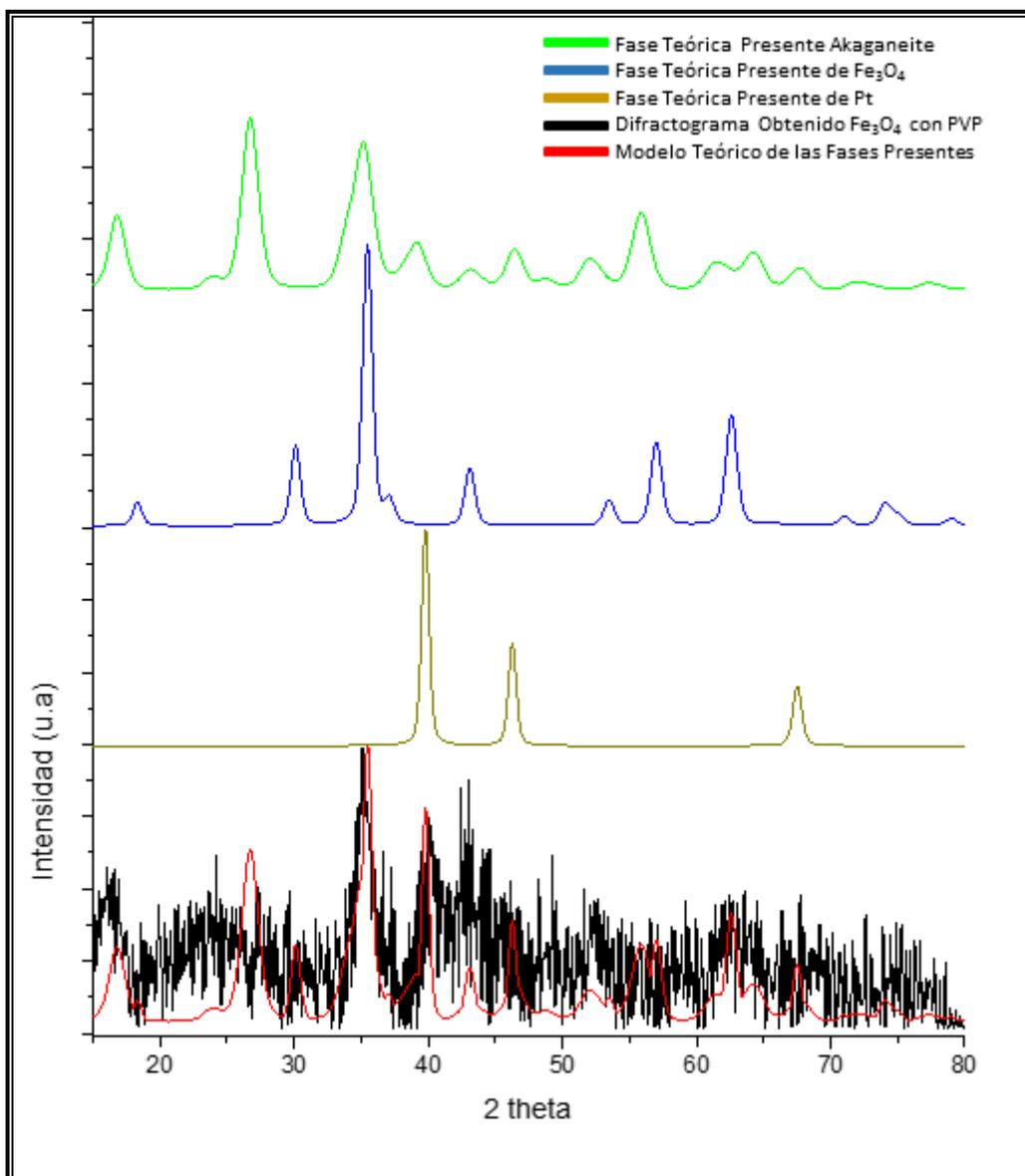


Figura 4.2.10. Análisis de difractograma de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Pt$ con PVP.



Análisis del Difractograma de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ con Oleilamina y ácido Oleico.

En este difractograma la fase del Au es fácilmente identificable, como se observó de forma similar en las partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ preparadas con PVP; existen varios factores que intervienen en la intensidad de los picos (polarización, estructura, multiplicidad, Lorentz, absorción, temperatura) en el caso del Au se debe principalmente al factor estructura y al coeficiente de absorción másico.

El ruido en el difractograma experimental disminuyó, esto debido a que no está presente el PVP; sin embargo el tamaño del cristal para el Fe_3O_4 es muy pequeño 5 nm, mientras que para el Pt se obtiene una tamaño de cristal de 19 nm y para la akaganeita 5 nm, esta configuración evita observar de manera contundente la fase de la magnetita, pero el modelo teórico se aproxima bastante bien al obtenido (Fig. 4.2.11).

Análisis del Difractograma de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Pd$ con Oleilamina y ácido Oleico.

Se observa que al aumentar el tamaño del cristal de la Fe_3O_4 a 8 nm mejora el difractograma disminuyendo un poco el ruido y este se aproxima más al modelo teórico que se realizó (Fig. 4.2.12). El tamaño del cristal para el Pd fue de 7 nm, en este caso la intensidad de sus picos fue baja, pero es claramente distinguible su presencia en el difractograma obtenido. El tamaño de la cristalita de la akaganeita fue de 5 nm.



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

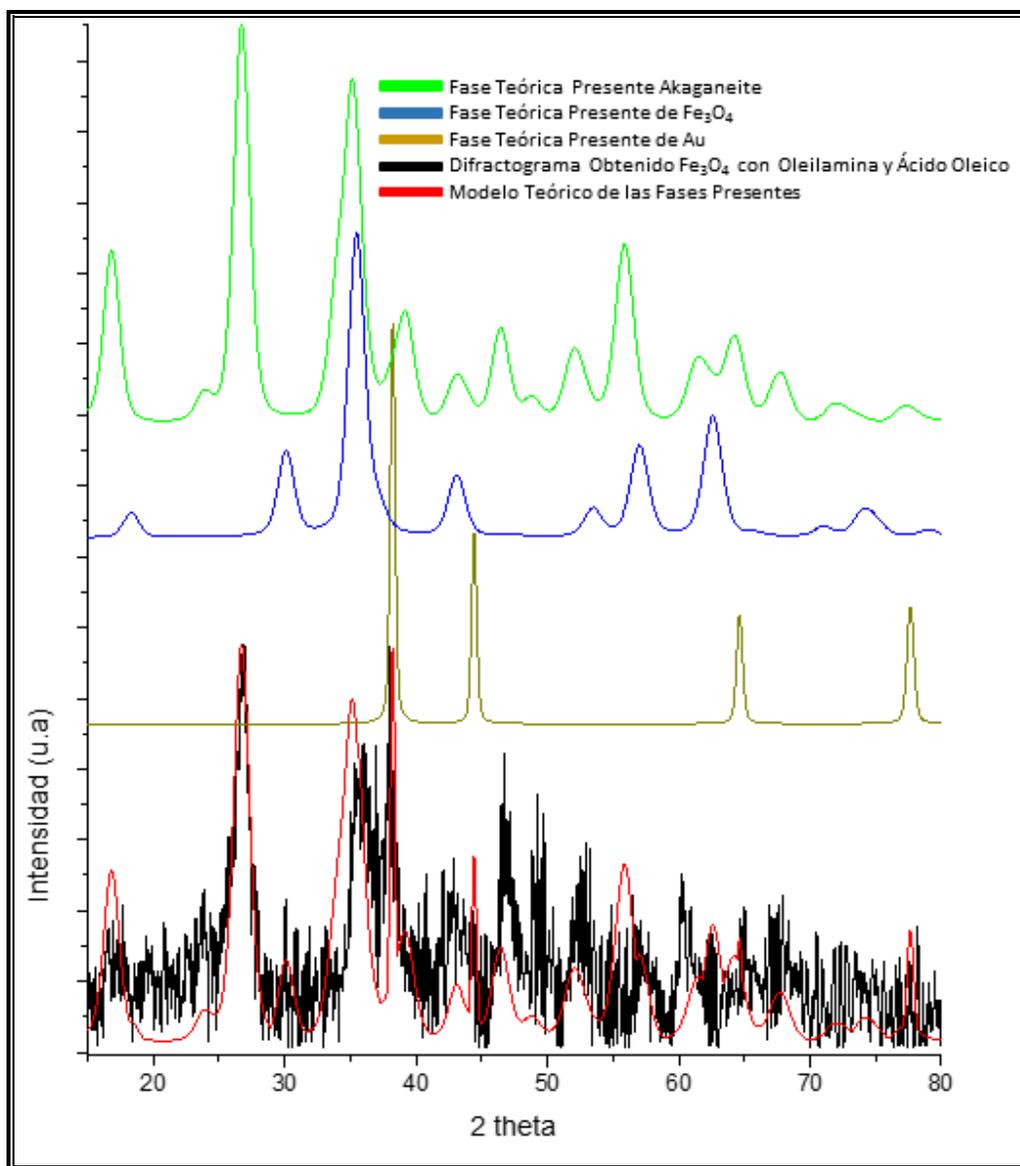


Figura 4.2.11. Análisis del difractograma de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ con Oleilamina y ácido Oleico.

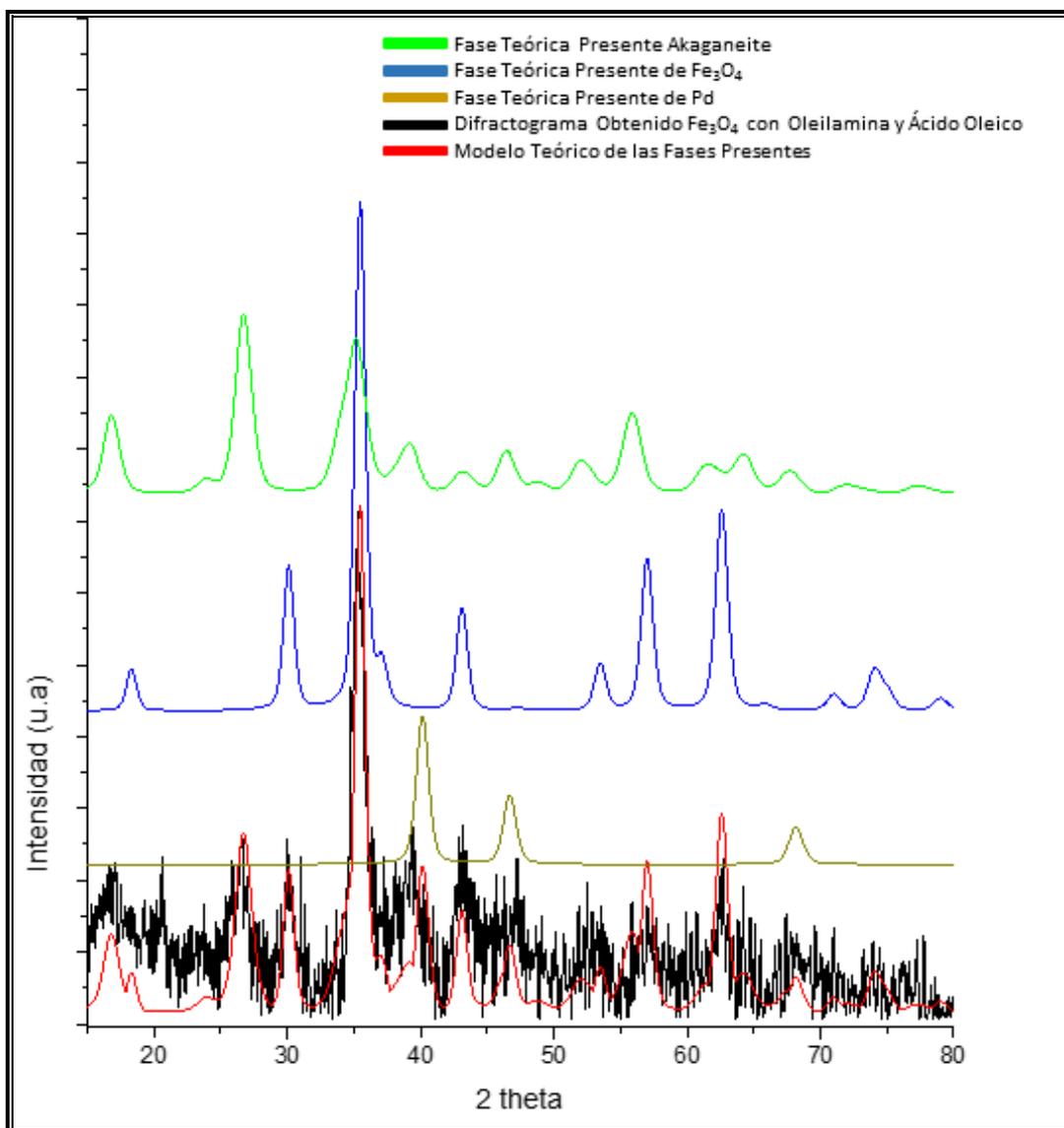


Figura 4.2.12. Análisis de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Pd$ con Oleilamina y ácido Oleico.

Análisis del Difractograma de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Pt$ con Oleilamina y ácido Oleico.

Al igual que en el difractograma anterior de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Pd$ -Oley, al analizar el difractograma experimental obtenido se observa que es muy parecido al modelo teórico, en el cual se consideró un tamaño de cristalita de 11 nm para el Fe_3O_4 , 9 nm para el Pt y 5 nm para Akaganeita. Se puede ver que el platino se pierde un poco en el ruido del difractograma pero esto se debe a que algunos picos casi coinciden con la Akaganeite, sin embargo



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

observando con más atención las intensidades del Platino son levemente superiores (Fig. 4.2.13).

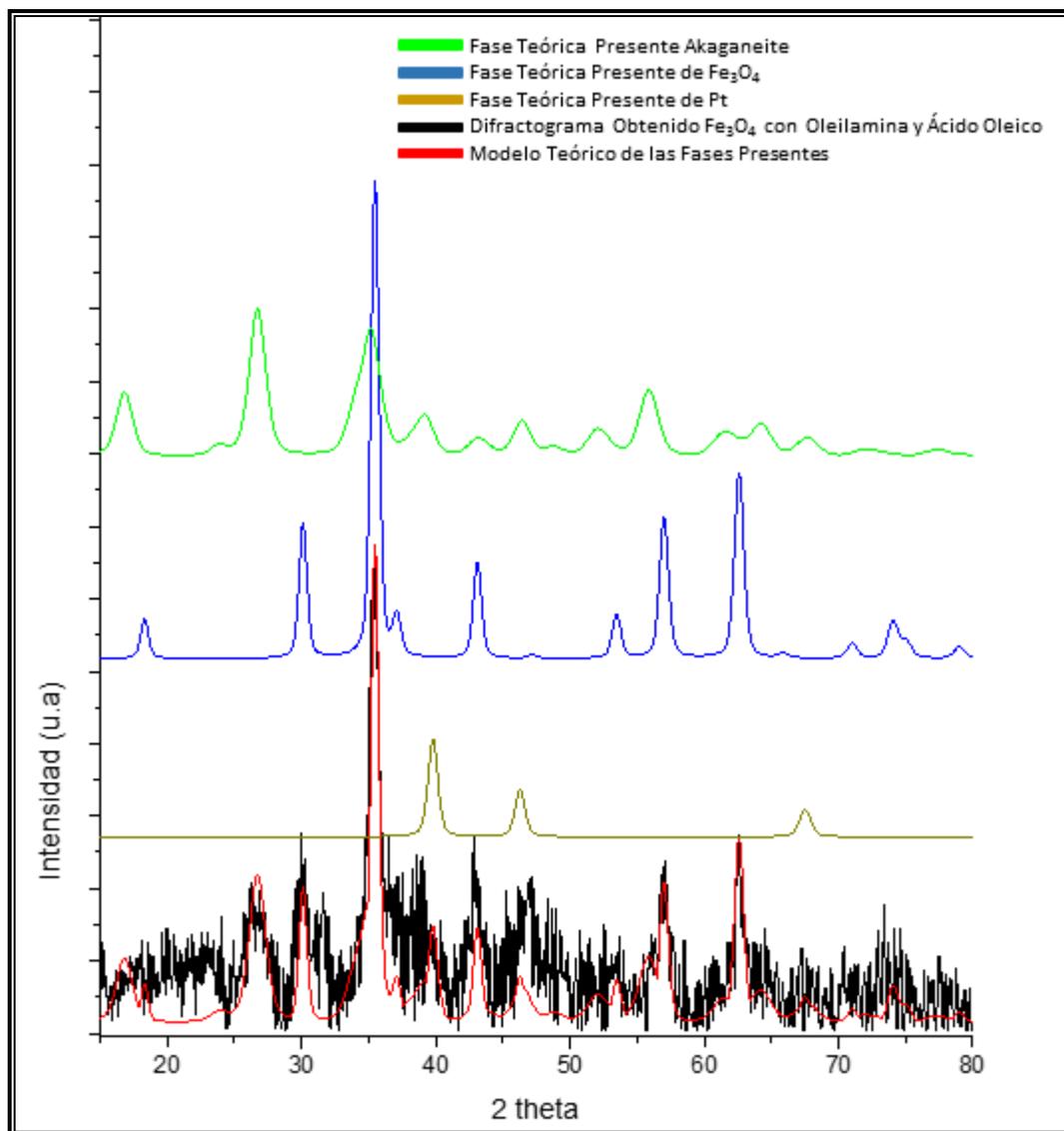


Figura 4.2.13. Análisis de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Pt$ con Oleilamina y ácido Oleico.



4.3 Análisis de imágenes obtenidas por TEM y HRTEM.

El procedimiento general para el análisis de las micrografías es el siguiente:

Una vez obtenidas las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), resulta imprescindible su interpretación para obtener información de aquellas propiedades que interesen; a continuación se muestran los pasos para realizar su análisis:

1.- Se seleccionó un área en la micrografía, que pudiera dar información sobre la partícula que se está analizando (que tenga estructura y lo más nítida posible).

2.- Se obtuvo la Transformada Rápida de Fourier (FFT) de la zona a analizar. Una propiedad importante de la FFT de una imagen de alta resolución, es que la distancia relativa entre planos cristalográficos, corresponde a la distancia entre puntos en el espacio recíproco. Este hecho permite indexar la FFT como si fuera un patrón de difracción y así obtener información acerca de la estructura cristalina de la muestra⁸¹.

El análisis e interpretación de la FFT permite obtener gran cantidad de información sobre el cristal estudiado, entre otras la determinación de constantes reticulares, la identificación de fases y estructuras cristalinas, la determinación de la simetría cristalina o relaciones de orientación (direcciones de crecimiento o coherencia de intercaras), o la identificación de defectos estructurales⁸².

3.- Se obtuvieron las distancias interplanares de la partícula, y se compararon con las reportadas de Fe_3O_4 , para este caso (JCPdf 19-0629) y el caso de las bimetálicas; también se consultó las reportadas de Au (JCPDF 04-0784), Pd (JCPDF 46-1043) y Pt (JCPDF 46-1043), e identificamos sus índices de Miller.



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

4.-Una vez identificadas las distancias y las fases presentes, se procede a calcular o identificar su eje de zona.

5.- Con esta información y la obtenida de la configuración del microscopio, se procedió a generar los modelos de la partícula.

La microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM) está limitada principalmente por las aberraciones de la lente en el microscopio y la dispersión múltiple, en la muestra⁸³.

Incluso para muestras muy delgadas, los electrones de la imagen interactúan con suficiente fuerza con la muestra, para ser dispersados más de una vez mientras viajan a través de la muestra. Esta dispersión múltiple (también llamada dispersión dinámica) puede influir en la imagen de maneras inesperadas, de tal modo que la imagen ya no está relacionada con la estructura de la muestra de una manera simple. El objetivo de la simulación es entender mejor la estructura de la imagen. En resumen, los principales objetivos de la simulación de imágenes son⁸³:

Comprender: la simulación puede ayudar a entender a detalle la estructura en la imagen para separar lo que es debido a la muestra, lo que es debido al instrumento y ayudar a desentrañar los efectos de la dispersión múltiple⁸³.

Mejorar: la simulación puede ayudar a entender cómo se forma la imagen y generar intuición sobre las maneras de mejorar la imagen y la instrumentación⁸³.

6.- Se filtran las imágenes en DigitalMicrograph.

La aplicación de filtros a las imágenes HRTEM previamente recogidas tiene como objeto aumentar la relación señal/ruido en las mismas; y en algunos casos particulares, son muy útiles para resaltar desviaciones de la periodicidad en imágenes periódicas (como es el caso de



defectos, intercaras o fronteras de grano en imágenes HRTEM de estructuras cristalinas).⁸²

Normalmente se aplican en el dominio de la frecuencia, es decir, sobre la transformada de Fourier (Fast Fourier Transform, FFT) de las imágenes originales. Los filtros utilizados fueron el de Wiener y el de Bragg⁸².

Filtro Wiener: Este filtro⁸⁴ de tipo lineal se aplica a una imagen de forma adaptativa, ajustándose por sí mismo a la varianza local de la imagen. Divide la FFT de la imagen en vecindades de tamaño $m \times n$, y para cada una de ellas estima la media y la desviación estándar. Así, estima el ruido en la FFT y, para cada frecuencia espacial, su amplitud, con lo que posteriormente consigue reducirlo⁸².

Filtro de Bragg: Este filtro aplica una máscara en el espacio recíproco a las posiciones de los picos de Bragg de las zonas periódicas de la imagen, de tal forma que elimina la información de toda la imagen a excepción del área que queda encerrada en el interior de dicha máscara⁸⁵. Viene seguido por la aplicación de una FFT inversa para obtener la imagen filtrada. Es muy importante elegir el tamaño adecuado de máscara, ya que un tamaño reducido en exceso de las mismas puede introducir posteriormente artefactos o pérdida de información en la imagen filtrada⁸⁶.

7.- Se comparan los resultados teóricos con los experimentales.

4.3.1 Análisis HRTEM partículas de Fe_3O_4 con PVP.

Una vez obtenidas las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), resulta imprescindible su interpretación para obtener la información cristalográfica. Al analizar las partículas de magnetita con PVP, por medio del microscopio electrónico de transmisión, se obtuvo la micrografía de la Fig. 4.3.1 donde se puede



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

observar una distribución homogénea de las partículas y con un tamaño aproximado de 20 nm.

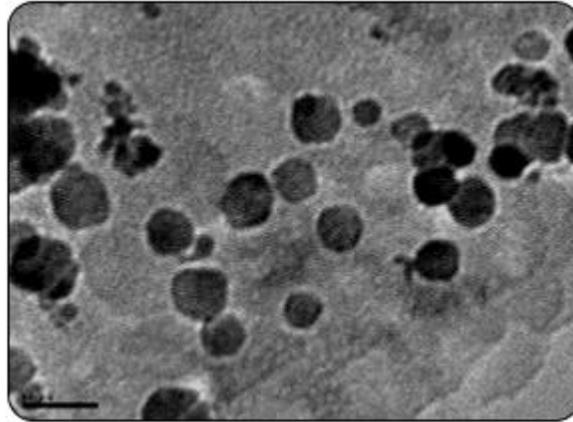


Figura 4.3.1 Micrografía partículas de Fe_3O_4 con PVP.

Al obtener la micrografía de alta resolución (Figura 4.3.2) con el mismo tipo de partículas se observa un traslape entre éstas, de las cuales se seleccionan 3 áreas a analizar. Se seleccionaron estas 3 áreas de la micrografía porque son las que dan mayor información sobre la estructura de las partículas.

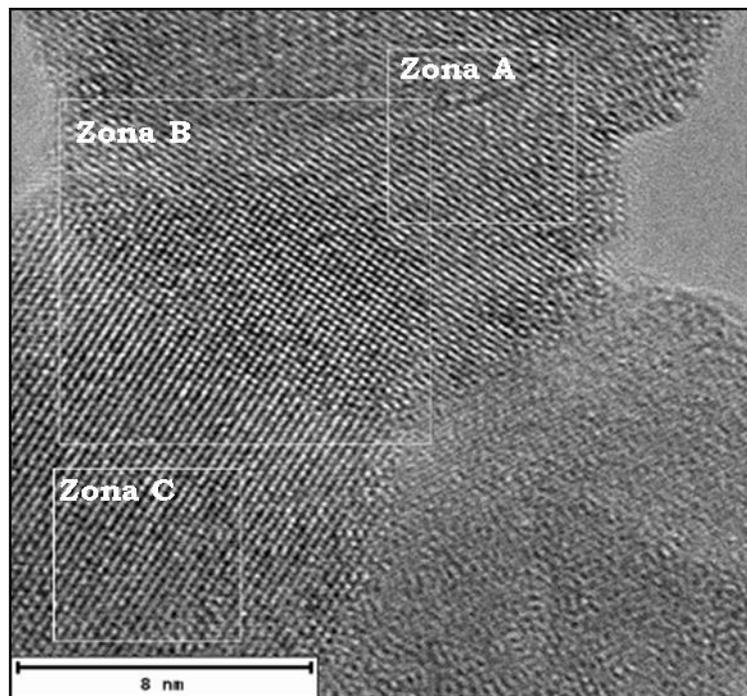
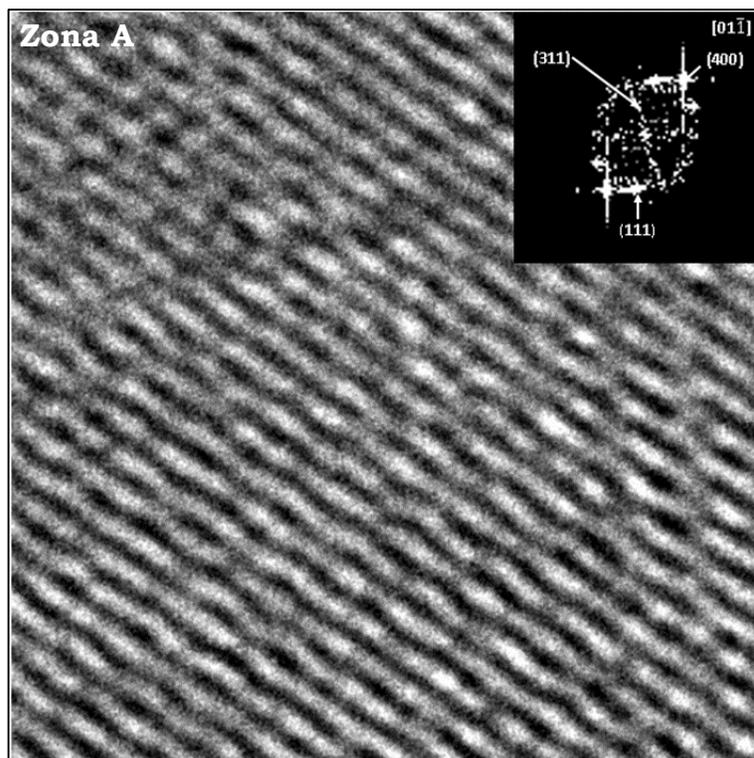


Figura 4.3.2 Micrografía zonas a analizar de partículas de Fe_3O_4 con PVP.



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

En la figura 4.3.3 se muestra cada zona a analizar independientemente. Se observa que las tres partículas presentan diferentes orientaciones; sin embargo, en la imagen de la zona B lo que se muestra es conocido como patrón de Moaré, que es un patrón de interferencia que se forma cuando se superponen dos franjas de líneas atómicas con un cierto ángulo (en este caso hablamos de planos cristalinos), o cuando tales franjas o planos tienen tamaños ligeramente diferentes. Esto genera una ilusión óptica y es una zona difícil de analizar; lo que se realizó para comprobar que efectivamente es un patrón de Moaré fue generar las imágenes filtradas de zonas A y C y las juntamos, lo cual va a dar un patrón muy similar al B.





“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

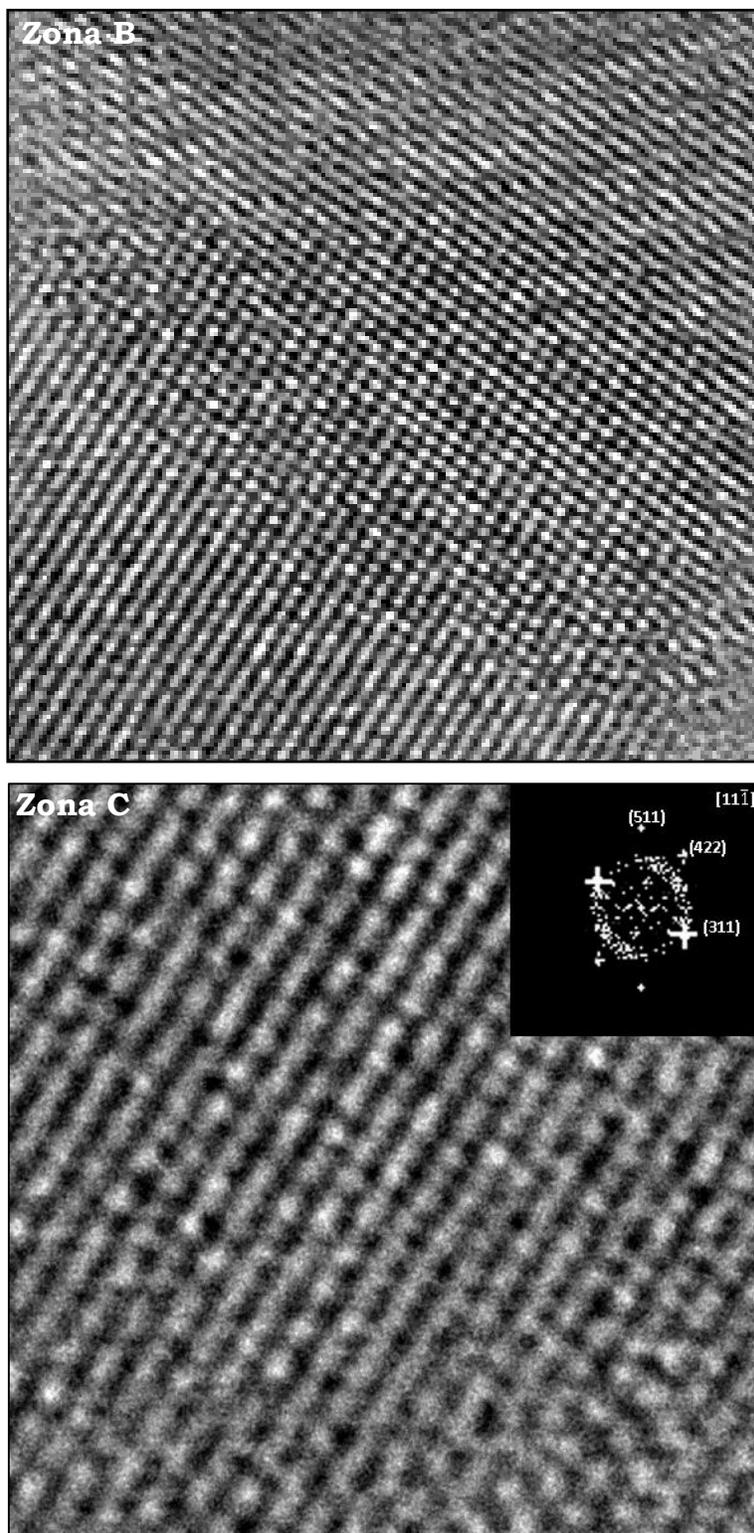


Figura 4.3.3 Zonas analizadas de la Micrografía de Fe_3O_4 con PVP.



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

Se obtuvo la transformada rápida de Fourier (FFT) de cada una de las zonas analizadas. Una propiedad importante de la FFT de una imagen de alta resolución es que la distancia relativa entre planos cristalográficos corresponde a la distancia entre puntos en el espacio recíproco. Este hecho permite indexar la FFT como si fuera un patrón de difracción y así obtener información acerca de la estructura cristalina de la muestra. Esta técnica es sumamente útil para identificar partículas complejas monomacladas y múltiplemente macladas, así como otros defectos planares de las mismas, por ejemplo, dislocaciones parciales o fallas de apilamiento⁸¹. Por lo tanto, se obtuvo la FFT y se identificó los planos cristalográficos y como se puede ver en la figura 4.3.4, éstos pertenecen a los planos característicos de la Magnetita (Fe₃O₄), con lo cual se confirma que este es el material del que están conformadas las partículas y concuerda con los resultados obtenidos por difracción de rayos X.

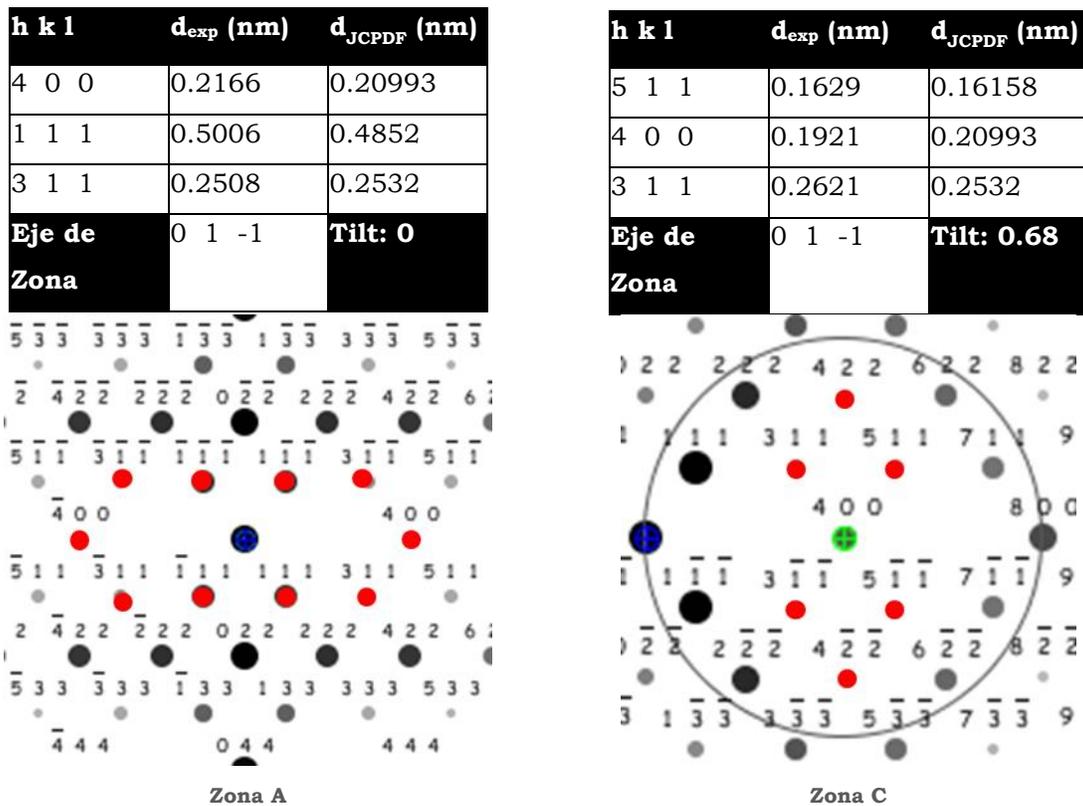


Figura 4.3.4 Tablas de comparación de Fe₃O₄ con PVP de los resultados obtenidos con los reportados y patrones de difracción teóricos.



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

En las tablas de la Fig. 4.3.4 muestran que ambas zonas analizadas tienen el mismo eje de zona, pero hay diferencias en su patrón de difracción simulado, esto se debe a que la partícula de la Zona C tiene una inclinación (Tilt) de 0.68° , esto sucede porque las partículas están orientadas al azar.

Se generó el modelo de Fe_3O_4 en el eje de zona [01-1] (Fig. 4.3.5) donde la magnetita contiene iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en una relación molar 1:2, la mitad de los iones Fe^{3+} están coordinados tetraédricamente y la otra mitad están coordinados octaédricamente, y todos los iones Fe^{2+} están coordinados octaédricamente. La magnetita tiene una estructura cristalina cúbica espinela inversa en la cual los iones O^{2-} se encuentran formando un empaquetamiento cúbico compacto centrado en las caras (FCC) a lo largo de la dirección [111]²¹.

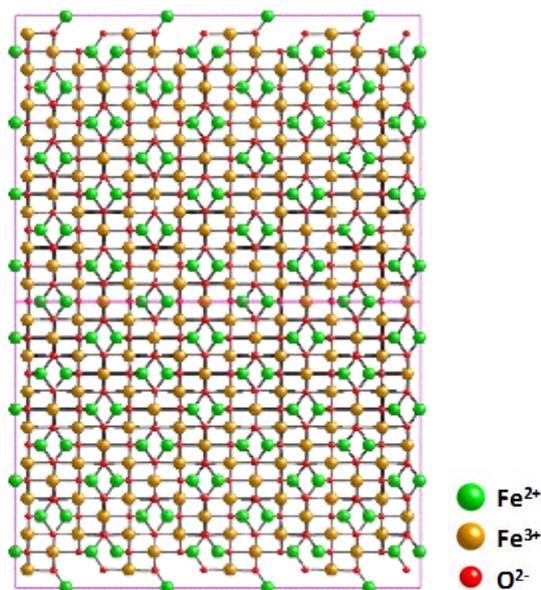


Figura 4.3.5 Modelo de la estructura de las partículas de Fe_3O_4 en el eje de zona [01-1].

Con los datos obtenidos del modelo de Fe_3O_4 (tipo de átomo y posición atómica) se generaron las imágenes simuladas de HRTEM mediante el programa SimulaTEM de las zonas A y C (Fig. 4.3.6). Se



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

observa que ambas simulaciones son muy similares, ya que solo cambió un poco la inclinación (Tilt). Es importante hacer notar que las imágenes obtenidas de las simulaciones se aproximan a las micrografías experimentales obtenidas.

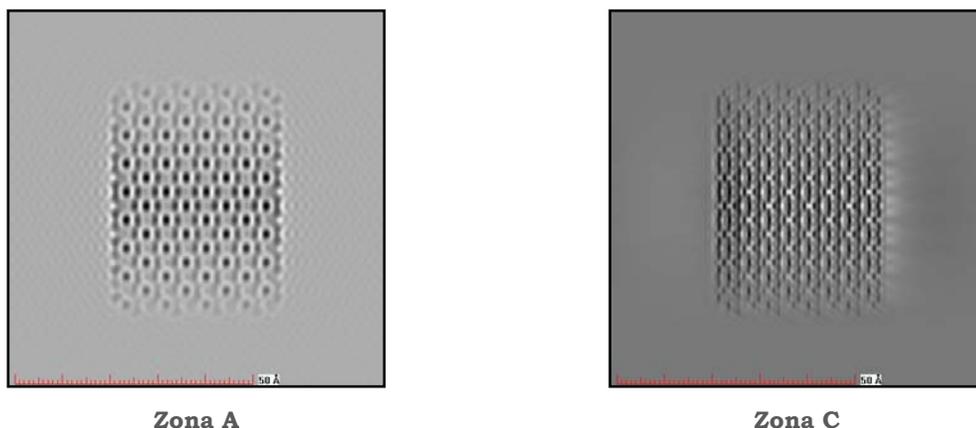
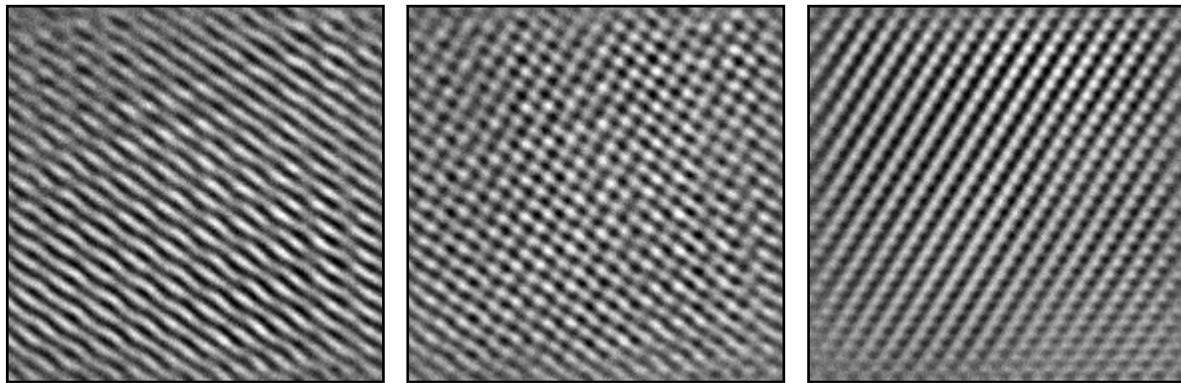


Figura 4.3.6 Imágenes simuladas de HRTEM de Fe_3O_4 en las dos zonas analizadas.

Para conocer más a detalle la información estructural de la imagen de HRTEM de la figura 4.3.3, las imágenes fueron filtradas. La aplicación de filtros a las imágenes HRTEM tiene como objeto aumentar la relación señal/ruido y en algunos casos particulares, son muy útiles para resaltar desviaciones de la periodicidad en imágenes periódicas (como es el caso de defectos, intercaras o fronteras de grano en imágenes HRTEM de estructuras cristalinas)⁸¹. Normalmente se aplican en el dominio de la frecuencia, es decir, sobre la transformada de Fourier de las imágenes originales. Los filtros utilizados fueron el de Wiener y el de Bragg⁸¹.

Las imágenes de HRTEM de las Zonas A y C fueron filtradas utilizando el programa DigitalMicrograph (Fig. 4.3.7) y después éstas fueron sumadas para formar la imagen de la Zona B, donde se observa que se forma un patrón muy similar a la imagen obtenida de la micrografía (Fig. 4.3.3 Zona B), con lo cual se confirma que se está observado un patrón de Moaré.



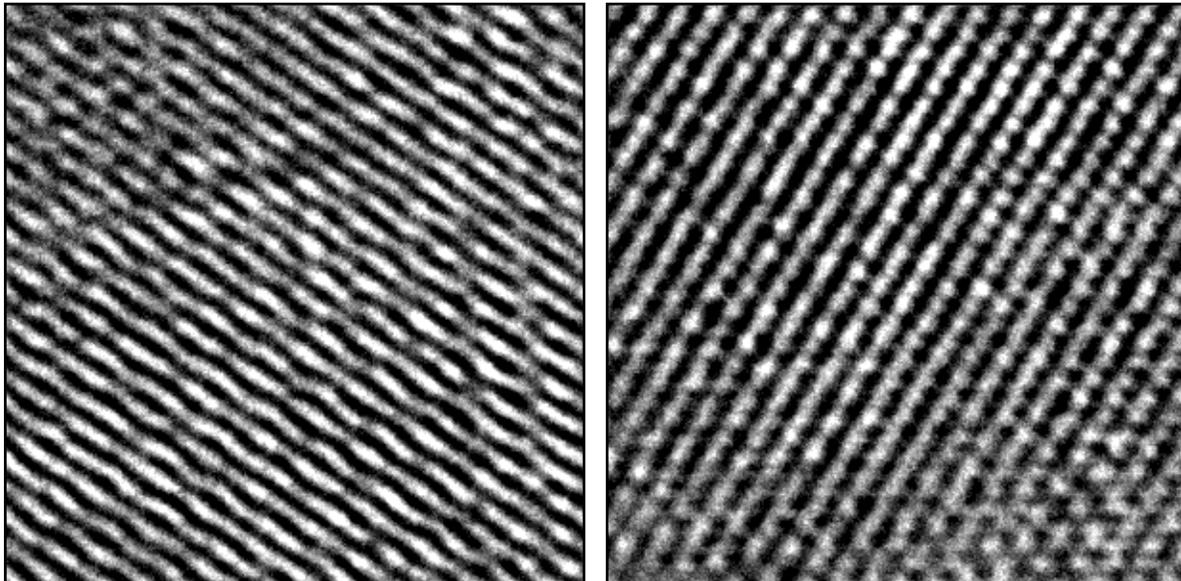
Zona A

Patrón de Moaré ~ Zona B

Zona B

Figura 4.3.7 Imágenes Filtradas en DigitalMicrograph Zona A y Zona B y patrón de Moaré de Fe_3O_4 con PVP.

Imágenes HRTEM en Digital Micrograph (Fig. 4.3.8).



Zona A

Zona C

Figura 4.3.8 Imágenes de Fe_3O_4 con PVP de alta resolución.

Por lo tanto, las partículas analizadas de Fe_3O_4 con PVP, son de Magnetita y se alinean principalmente en el eje de zona [01-1], las imágenes simuladas obtenidas por medio del programa SimulaTEM, se acoplan muy bien a las micrografías experimentales obtenidas, que una vez filtradas permiten ver con un mejor contraste y detalle de la estructura de las partículas.



4.3.2 Análisis HRTEM partículas de Fe_3O_4 con Oleilamina y Ácido Oleico.

Al analizar las partículas de Fe_3O_4 con oleilamina y ácido oleico por HRTEM se observan tamaños de partícula aproximados de entre 20 y 30 nm y mayor aglomeración con respecto a las partículas donde su utilizó PVP (Fig.4.3.9).

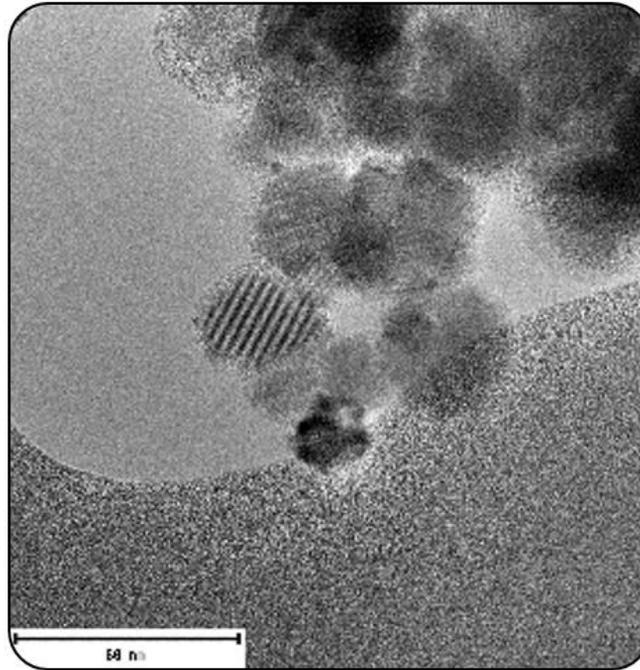


Figura 4.3.9 Micrografía partículas de Fe_3O_4 Oleilamina y Ácido Oleico.

En la Fig. 4.3.10 se muestran las imágenes de HRTEM de dos partículas analizadas (Figs. 4.3.10 a) y b)) así como un detalle para hacer un análisis de la estructura (Fig. 4.3.10c)).

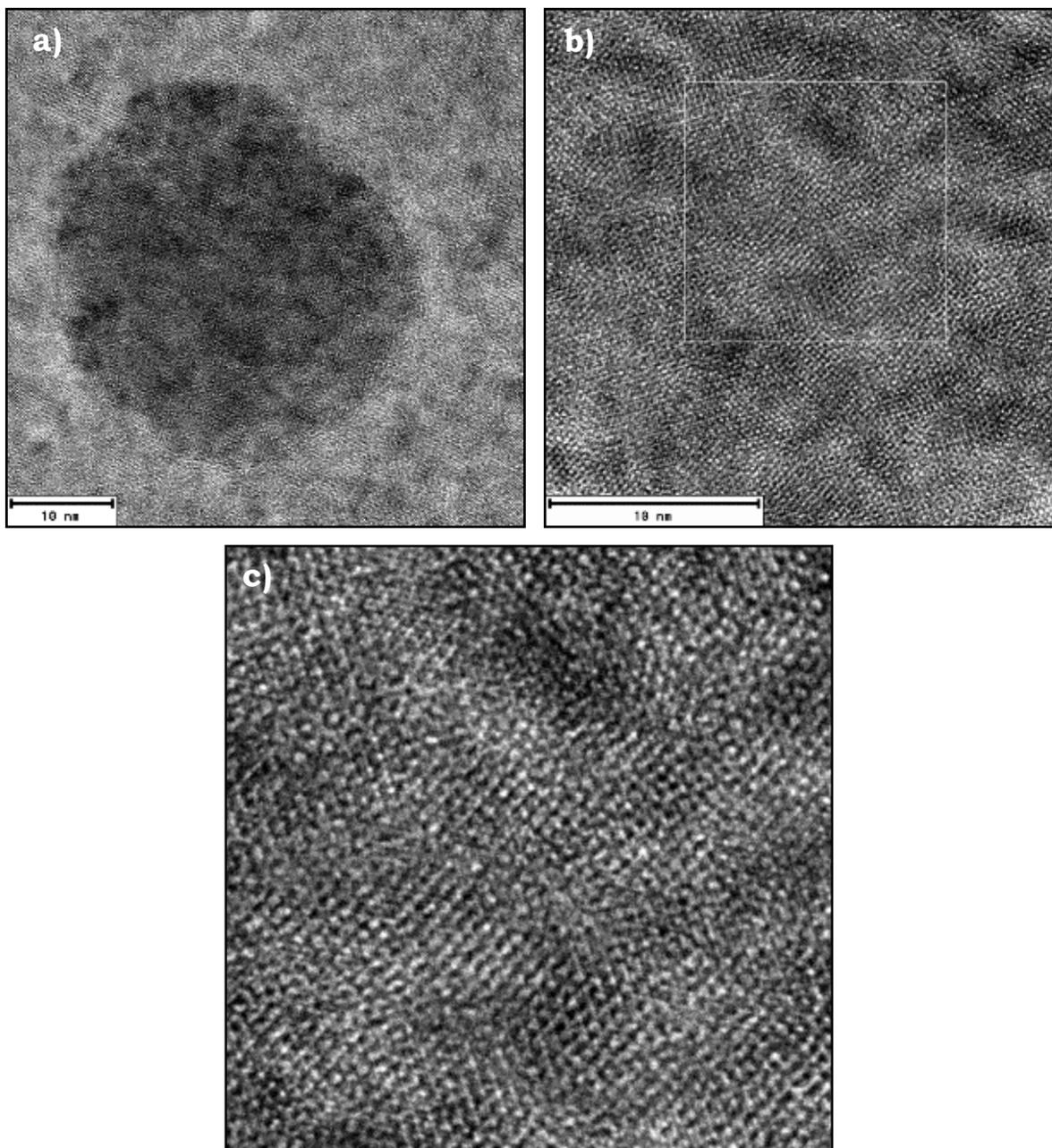


Figura 4.3.10. a) y b) Partículas de la síntesis de Fe_3O_4 con Oleilamina y Ácido Oleico, c) detalle de la imagen b).

Una vez seleccionada nuestra área a analizar se procede a obtener su FFT y sus distancias interplanares (Fig. 4.3.11) para identificar la estructura de la partícula. Al identificar los planos cristalográficos se determinó que éstos pertenecen a la estructura de la magnetita y que la partícula se encuentra orientada en el eje de zona [1-11], este eje de zona



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

es característico de la magnetita y se ve como si fuera un hexágono en su FFT formado por planos {440} donde las distancias reportadas en la tarjeta 19-0629 son $d_{440} = 0.14845$ nm. Las figuras 4.3.12 y 4.3.13 muestran las mediciones obtenidas de la FFT de los planos cristalográficos y la comparación con los reportados en la tarjeta, así como el patrón de difracción de electrones simulado en la dirección $[1\bar{1}1]$ respectivamente.

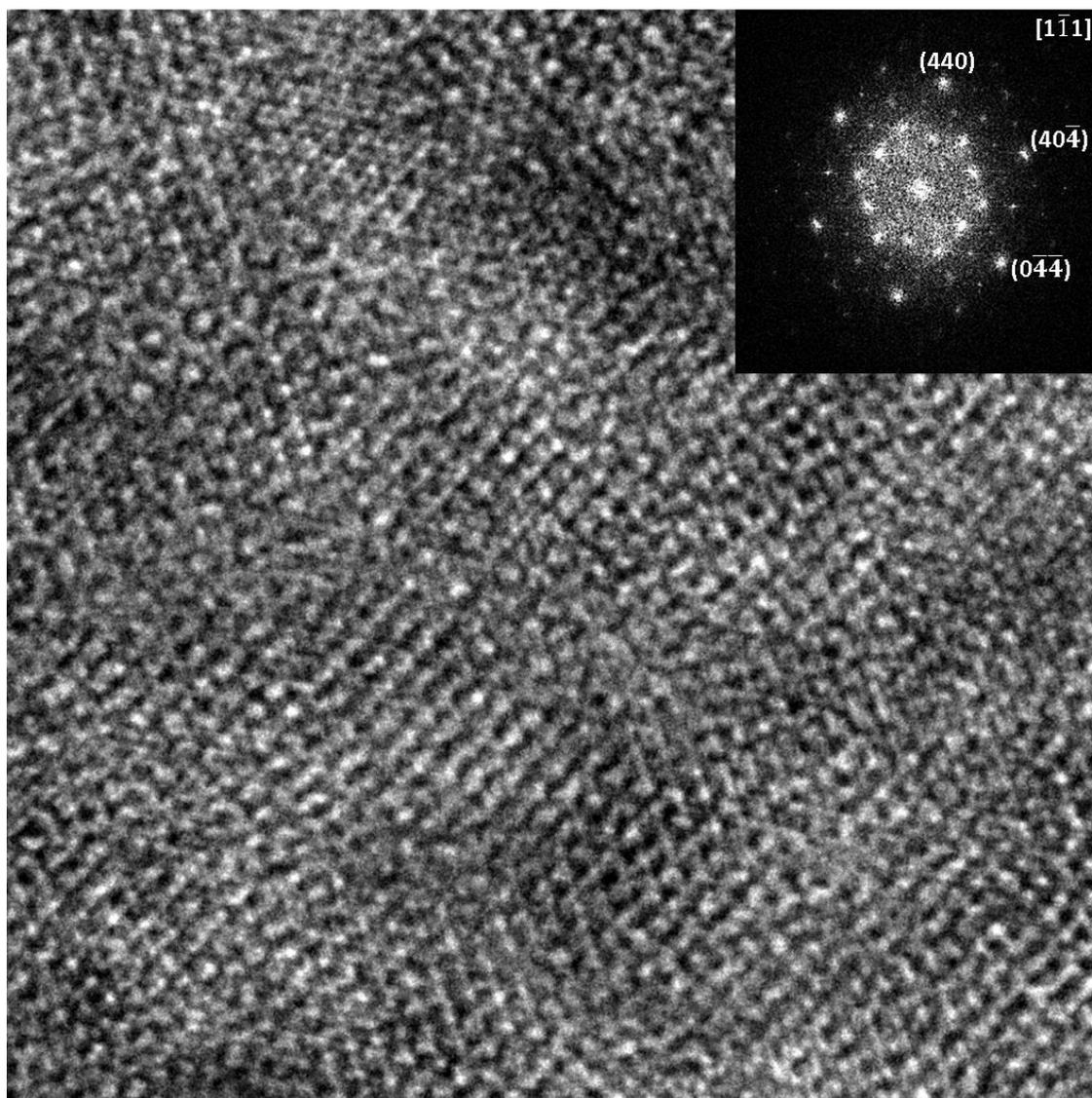


Figura 4.3.11 Zona analizada de Fe_3O_4 con Oleilamina y Ácido Oleico FFT.



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

h k l	d _{exp} (nm)	d _{JCPDF} (nm)
4 4 0	0.1478	0.14845
4 0 -4	0.1504	0.14845
0 -4 -4	0.1543	0.14845
-4 -4 0	0.1478	0.14845
-4 0 4	0.1504	0.14845
0 4 4	0.1543	0.14845
Eje de Zona	1 -1 1	

Figura 4.3.12 Tabla de identificación y comparación de planos cristalográficos.

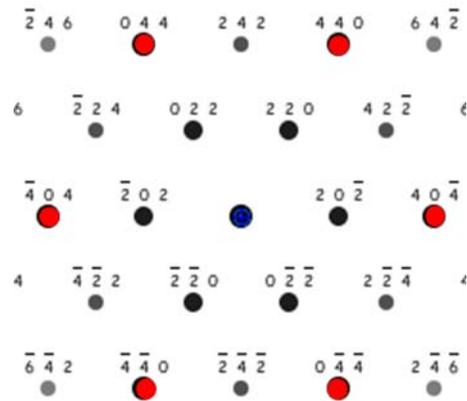


Figura 4.3.13 Patrón de difracción teórico.

Con la información obtenida de las imágenes de HRTEM se generó el modelo de Fe₃O₄ en el eje de zona [1-11] (Fig. 4.3.14). El modelo fue creado con los datos cristalográficos de la Fe₃O₄ y generando una supercelda, esto es, el modelo fue expandido o crecido en sus 3 ejes.

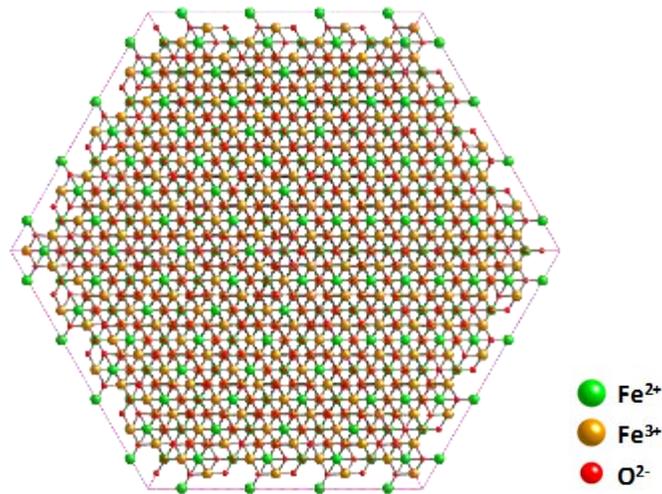


Figura 4.3.14 Modelo de la estructura de las partículas de Fe₃O₄ con Oleilamina y Ácido Oleico visualizado en el eje de zona [1-11].

La figura 4.3.15 muestra la imagen simulada de HRTEM y su respectiva FFT obtenidas mediante el programa SimulaTEM, donde se puede apreciar la similitud que existe entre la imagen simulada y ciertas



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

zonas de la imagen experimental, donde es posible observar el arreglo hexagonal de las columnas atómicas.

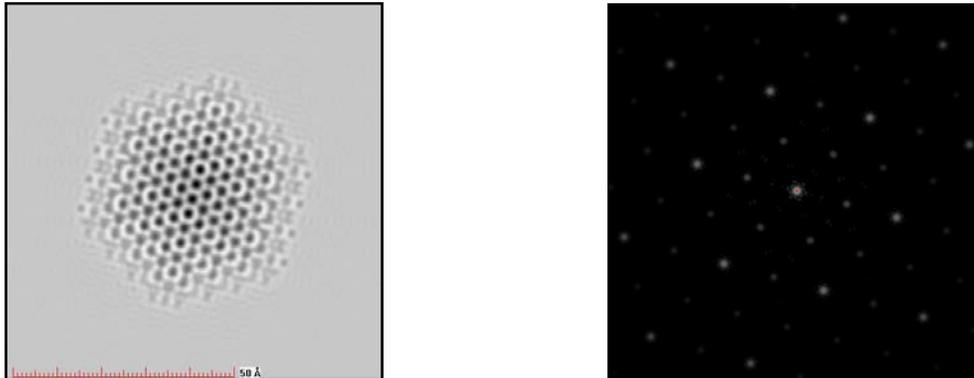


Figura 4.3.15 Imagen simulada de HRTEM y su respectiva FFT del modelo de Fe_3O_4 .

La imagen filtrada en el programa DigitalMicrograph (Fig. 4.3.16) se puede apreciar ciertas zonas con un arreglo hexagonal entre las columnas atómicas. Sin embargo vemos que existe una diferencia de contraste originado por el traslape de cristales, lo que ocasiona una cierta deformación en la estructura. Como en el caso anterior, las imágenes analizadas nos indican que las partículas corresponden a la fase Magnetita.

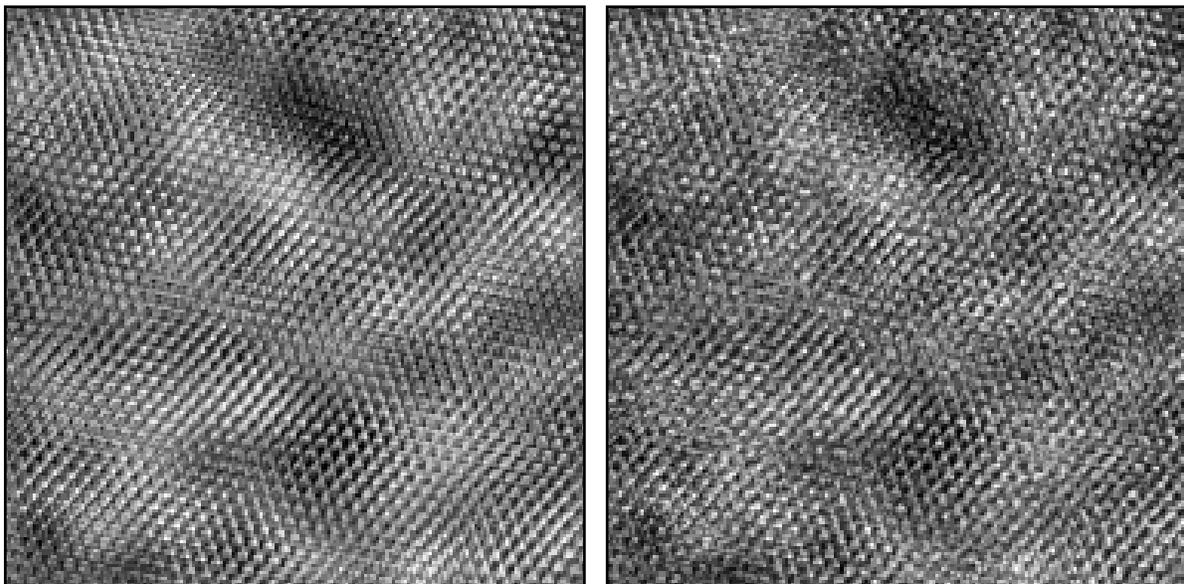


Figura. 4.3.16 Imagen filtrada y experimental de HRTEM de Fe_3O_4 con Oleilamina y Ácido Oleico.



4.3.3 Análisis HRTEM partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ con PVP.

Se analizaron las partículas de Fe_3O_4 a las cuales se les adicionó Au. En la Fig.4.3.17 se muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión, la cual revela un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 15 a 20 nm.

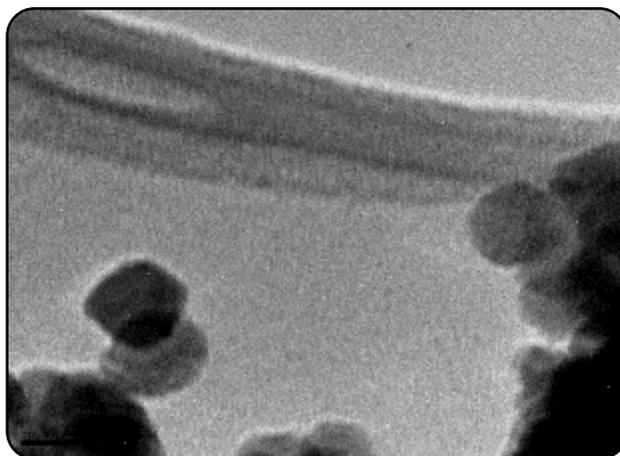


Figura 4.3.17 Micrografía partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ con PVP.

Posteriormente por medio de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) se analizaron las muestras. La Figura 4.3.18 muestra una serie de imágenes de una partícula de Fe_3O_4 con Au a varias magnificaciones. Las imágenes muestran claramente los planos cristalográficos de la muestra, cabe mencionar en este punto que la resolución de las imágenes de HRTEM es de 4000x4000 pixeles, por lo que se pueden analizar con mucho detalle pequeñas áreas. El recuadro de la imagen, que es una imagen sin filtrar, muestra claramente los planos cristalográficos, incluso para un estudio más profundo se podrían seleccionar varias zonas, sin embargo en este caso con el área seleccionada fue suficiente.



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

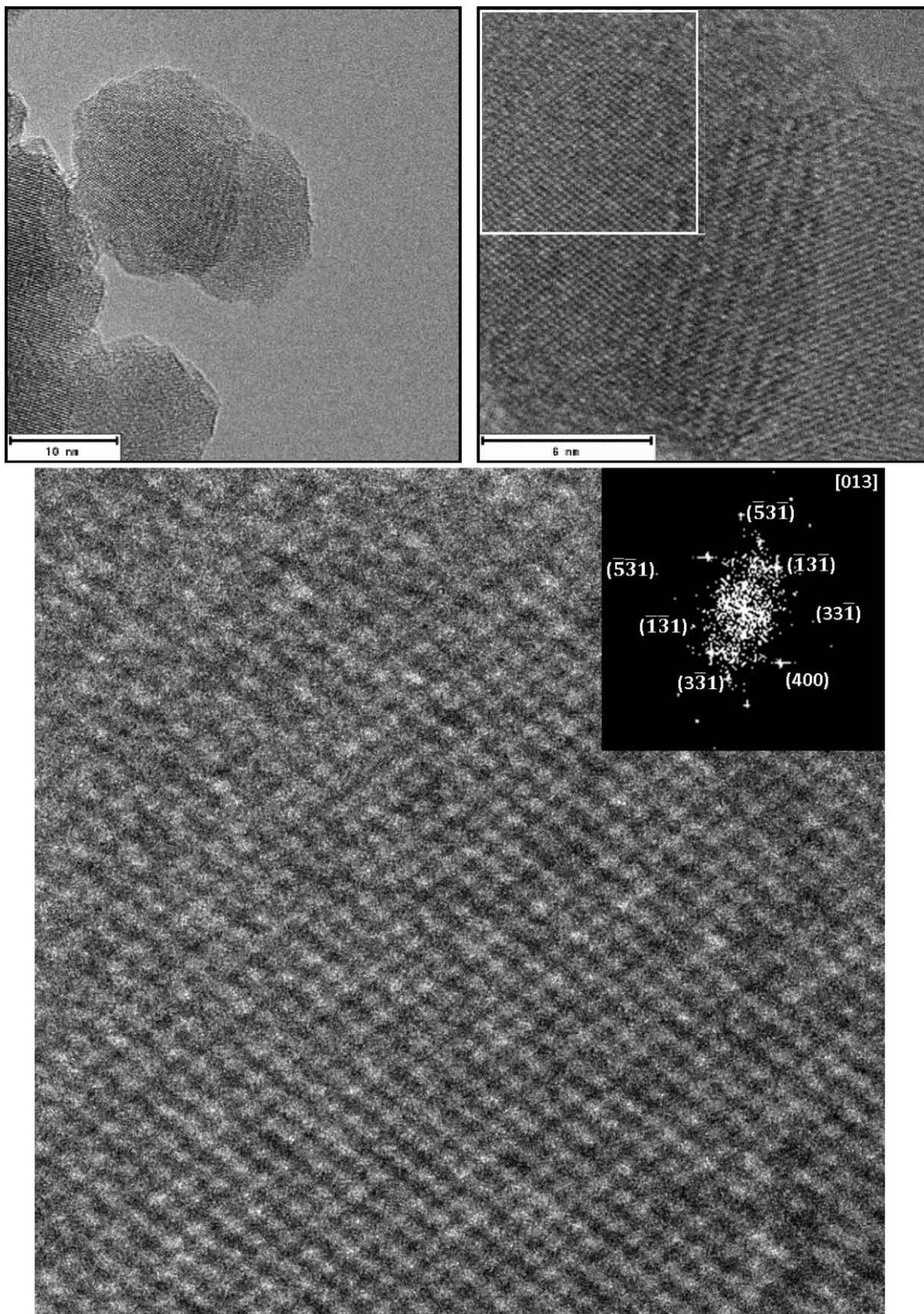


Figura 4.3.18 Partícula y zona a analizar de la síntesis de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ con PVP.



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

Al obtener la FFT y medir las distancias interplanares (Fig. 4.3.19 y 4.3.20), se observa que principalmente corresponden a los planos característicos de la magnetita; sin embargo, no se observa en la medición de las distancias interplanares la presencia del Au, esto se puede deber a que algunas de las distancias interplanares del Au son muy cercanas a las de la magnetita como son el caso del plano (200) del Au que es muy cercano al plano (400) y por consiguiente no se alcance a diferenciar, para esto es conveniente hacer el análisis por STEM con aberración corregida ya que la diferencia en contraste en las micrografías de esta técnica, que está dada por número atómico, permitiría distinguir donde están ubicados cada uno de los materiales en la partícula.

h k l	d_{exp} (nm)	d_{JCPDF} (nm)
5 3 1	0.1414	0.14192
4 0 0	0.2112	0.20993
3 3 1	0.1909	0.19264
1 3 1	0.2521	0.2532
1 3 1	0.2521	0.2532
-3 -3 1	0.1909	0.19264
-4 0 0	0.2112	0.20993
-5 -3 1	0.1414	0.14192
Eje de Zona	0 1 3	Tilt : 0

h k l	d_{exp} (nm)	d_{JCPDF} (nm)
1 1 1		0.2355
2 0 0	0.2112	0.2039
2 2 0	0.1414	0.1442
3 1 1		0.1230

Nótese: que hay 2 planos del Au muy similares a los del Fe₃O₄ lo cual impide saber si está presente el Au en la partícula.

Figura 4.3.19 Tabla de identificación y comparación los planos cristalográficos de la Magnetita (izquierdo) y del Oro (derecho).



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

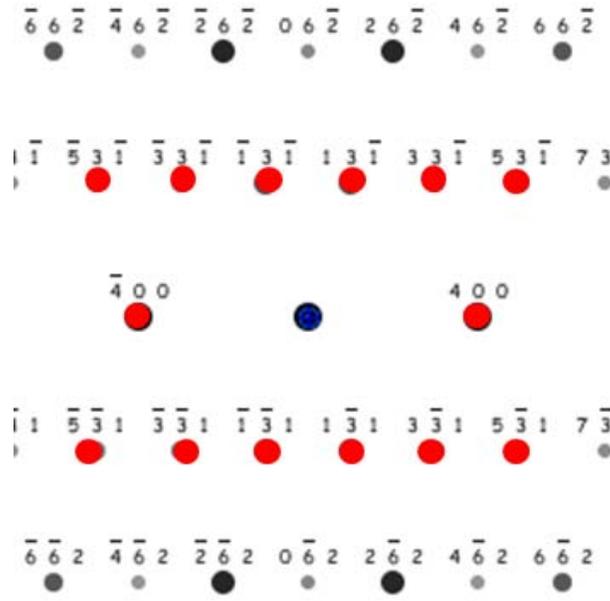


Figura 4.3.20 Patrón de difracción teórico de Fe_3O_4

Una vez que se conoce el eje de zona en que está orientada la partícula de magnetita que es $[013]$, se genera el modelo con los datos obtenidos (Fig. 4.3.21).

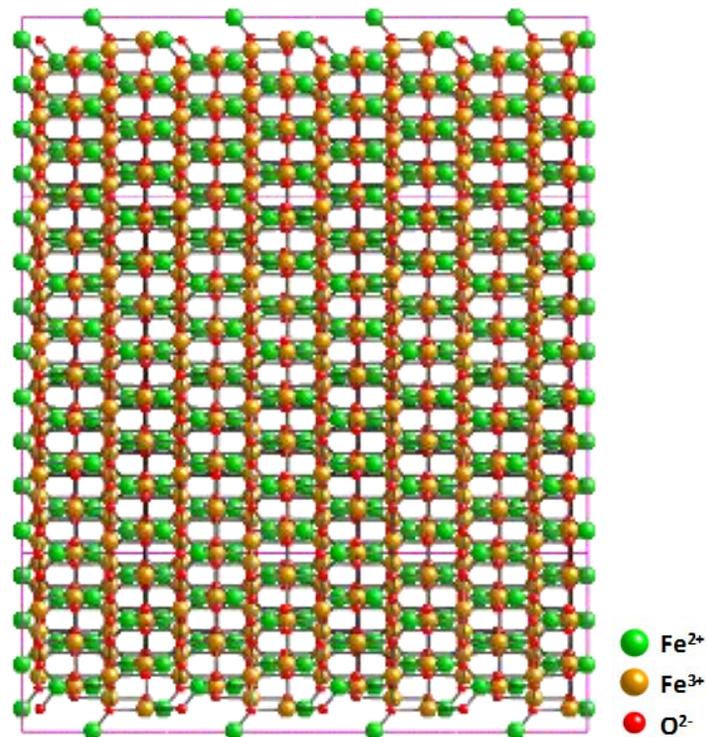


Figura 4.3.21 Modelos de las estructura de las partículas de Fe_3O_4 visualizada en el eje de zona $[013]$.



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

La figura 4.3.22 muestra una imagen simulada de HRTEM obtenida por el programa SimulaTEM, la cual se ajusta muy bien a la imagen experimental obtenida.

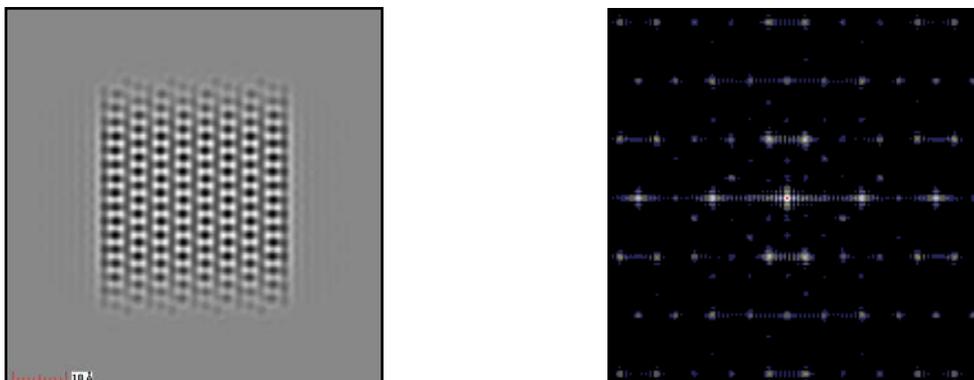


Figura 4.3.22 Imagen simulada con su respectiva FFT de Fe_3O_4 orientada en el eje de zona [013].

Al filtrar la imagen por medio del programa DigitalMicrograph y compararla ésta con la imagen experimental obtenida de HRTEM (Fig. 4.3.23), se puede observar cómo se distinguen mejor los planos cristalográficos y se tiene una mejor idea de la estructura de la partícula. Como se puede apreciar, la imagen filtrada se acerca más a la imagen simulada.

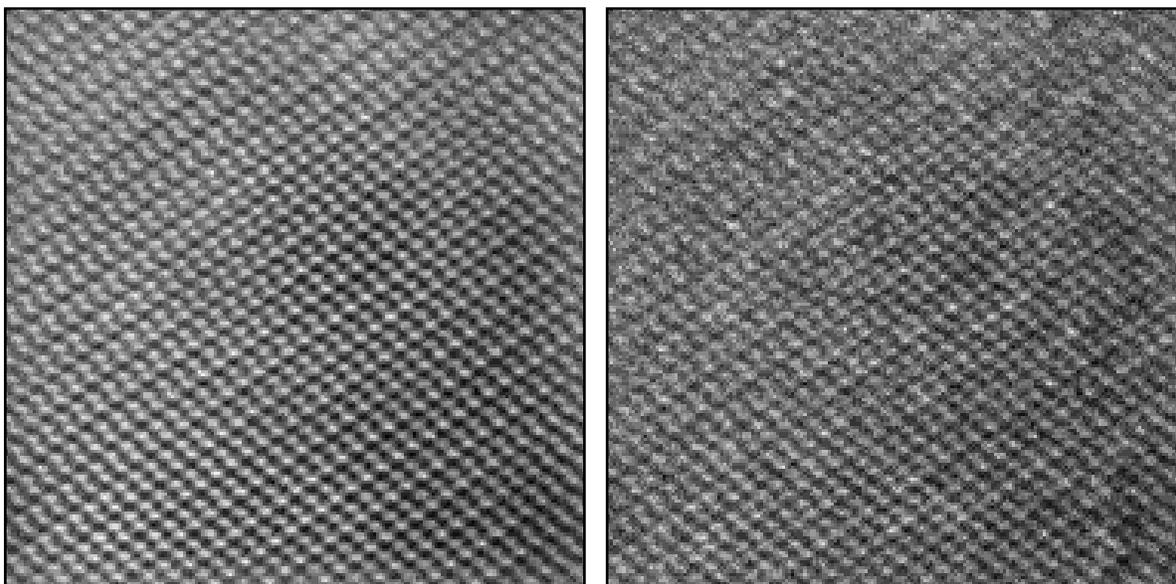


Figura. 4.3.23 Imagen filtrada y original de HRTEM de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$.



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

Se puede concluir que las partículas analizadas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ con PVP, efectivamente son de Magnetita y se alinean principalmente en el eje de zona [013], no se distingue la presencia del Au, debido a que sus distancias se traslapan con las de la magnetita, para conocer mejor la estructura las muestras se analizaron por HAADF-STEM, los resultados se muestran más adelante.

4.3.4 Análisis HRTEM partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ con Oleilamina y Ácido Oleico.

Al analizar las imágenes obtenidas por medio de microscopía electrónica de transmisión de las partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ con oleilamina y ácido oleico (Fig. 4.3.24), se observan tamaños de partícula aproximados de 25 nm y gran aglomeración.

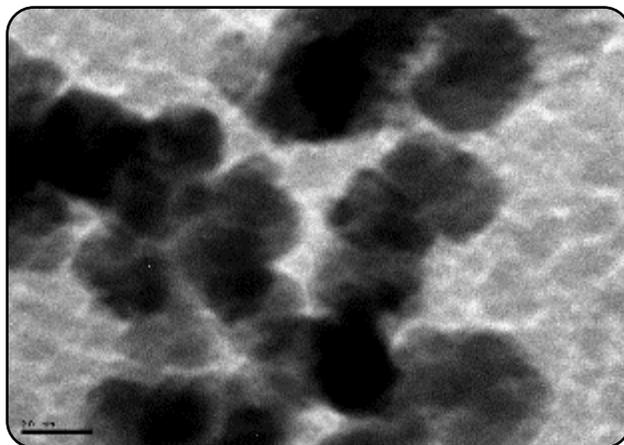


Figura 4.3.24 Micrografía partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ con oleilamina y ácido oleico.

En la Fig. 4.3.25 se muestra una imagen de HRTEM de una partícula analizada y se realizan acercamientos, para seleccionar un área de análisis; a simple vista se puede dar cuenta de que la estructura no se muestra muy bien, esto puede deberse a un exceso de oleilamina y ácido oleico que al ser orgánico se quema con el haz de electrones provocando una contaminación que dificulta el enfoque.



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

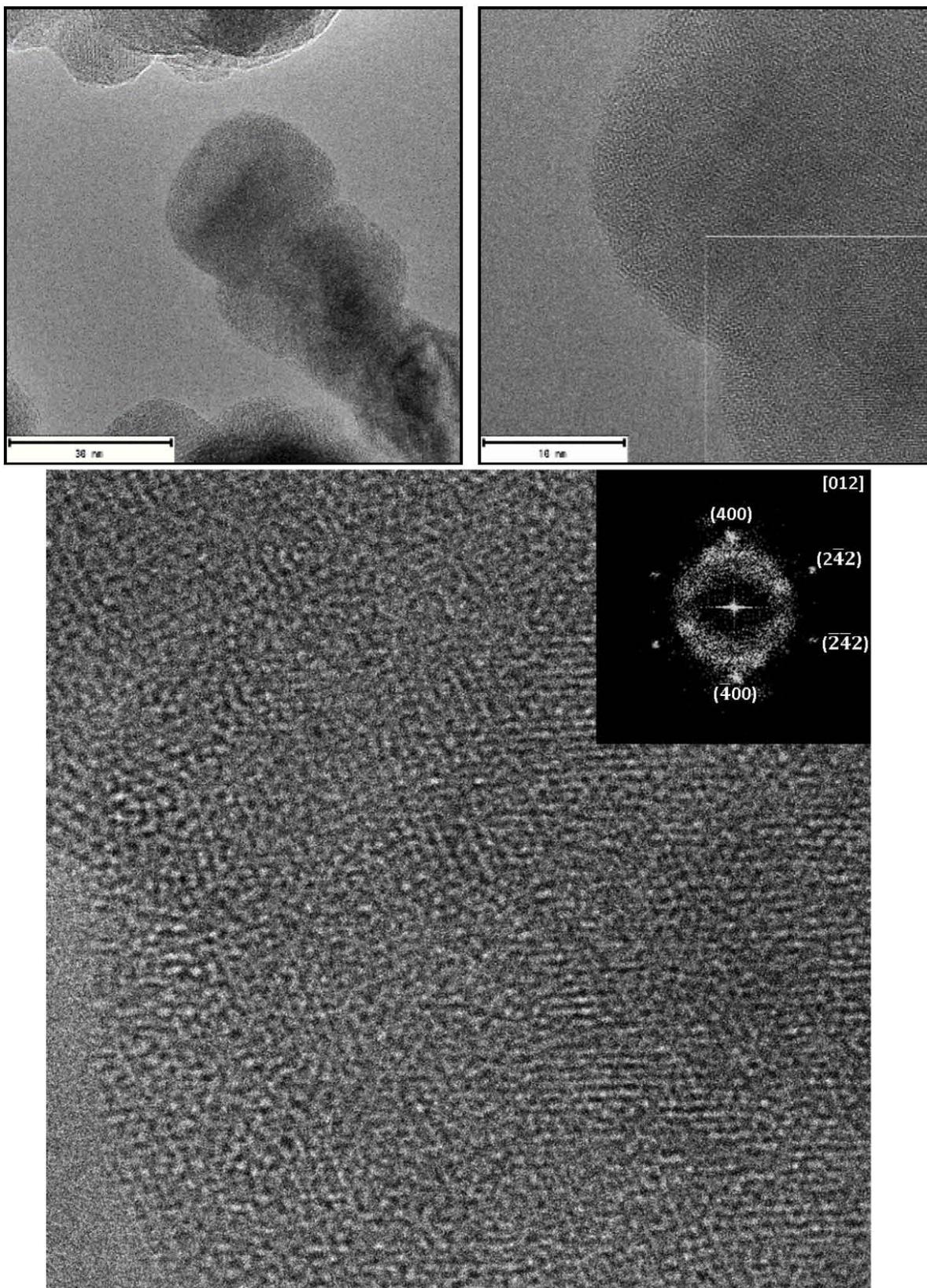


Figura 4.3.25 Partícula y zona analizada de la síntesis de Fe₃O₄@Au con oleilamina y ácido oleico.



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

Al obtener su FFT para calcular sus distancias interplanares (Fig. 4.3.26 y 4.3.27); se identificó los planos cristalográficos lo cual muestra como resultado, planos característicos de la magnetita, sin encontrar la presencia del Au, al igual que en las partículas elaboradas con PVP y como se mencionó en éstas, esto se puede deber al traslape de los planos cristalográficos del Au con la magnetita ya que son muy similares. Se podrá ampliar el estudio por medio de HAADF-STEM con aberración corregida.

h k l	d_{exp} (nm)	d_{JCPDF} (nm)
4 0 0	0.2158	0.20993
2 -4 2	0.1717	0.17138
-2 -4 2	0.1697	0.17138
Eje de Zona	0 1 2	Tilt: 0

Figura 4.3.26 Tabla de identificación de Fe₃O₄ y comparación de planos cristalográficos.

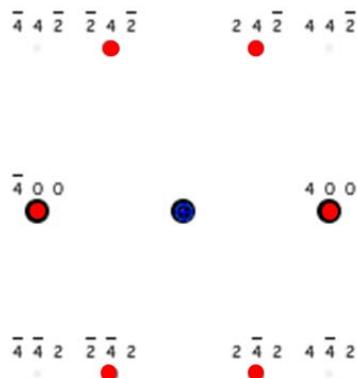


Figura 4.3.27 Direcciones (h k l) y Patrón de difracción teórico de Fe₃O₄.

El eje de zona encontrado en esta partícula fue [012] para la magnetita, esto junto con la demás información obtenida permite la generación del modelo de Fe₃O₄ con ácido oleico y oleilamina (Fig. 4.3.28).

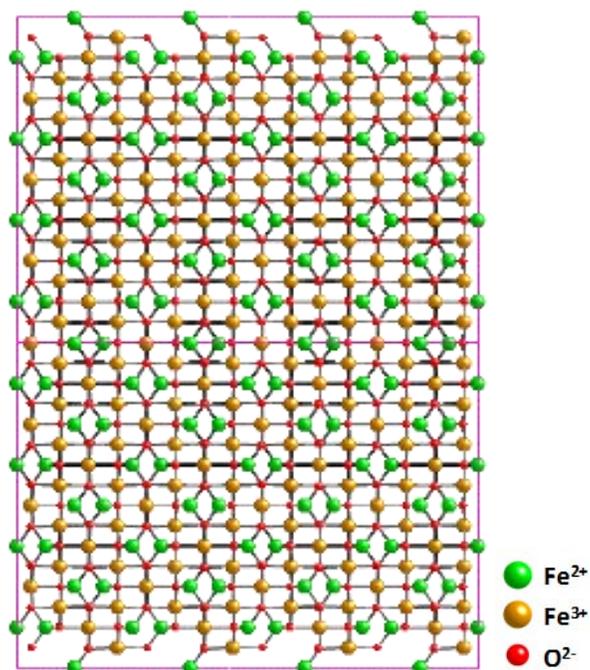


Figura 4.3.28 Modelo de la estructura de la partícula de Fe_3O_4 visualizada en el eje de zona [012].

La simulación de la imagen de HRTEM por el programa SimulaTEM (Fig. 4.3.29) permite observar cómo está organizada la estructura y por medio de la FFT comprobar que el modelo se acopla a la imagen experimental obtenida.

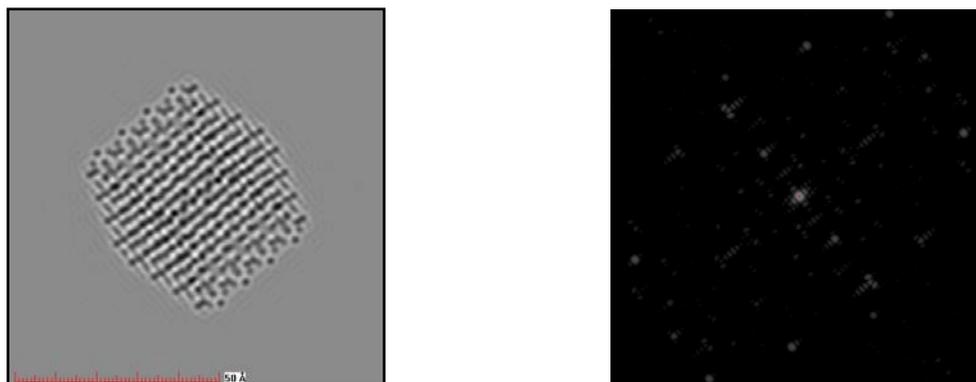


Figura 4.3.29 Imagen simulada de Fe_3O_4 con su respectiva FFT.

Una vez filtrada la imagen por medio del programa DigitalMicrograph se aprecia mejor su estructura en comparación con la imagen experimental de HRTEM (Fig. 4.3.30).

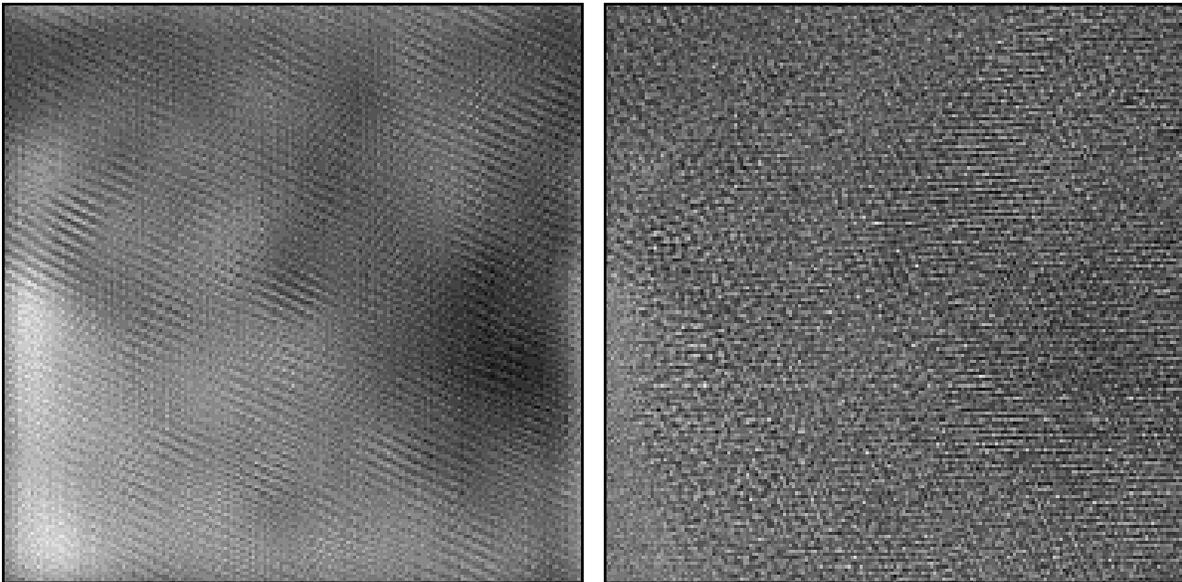


Figura. 4.3.30 Imágenes Filtrada y experimental de HRTEM de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ con oleilamina y ácido oleico.

Las partículas analizadas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ con oleilamina y ácido oleico, efectivamente son de Magnetita y se alinean en el eje de zona [012], y al igual que con las de PVP, no se distingue la presencia del Au, debido a que sus distancias se traslapan con las de la magnetita, para saberlo se analizaron las muestras por HAADF-STEM y los resultados se reportan más adelante.



4.3.5 Análisis HRTEM partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Pd$ con PVP.

Al realizar el análisis de las partículas de Fe_3O_4 con adiciones de Pd y con PVP por medio de microscopía electrónica de transmisión, se observaron tamaños de partícula muy variados desde 12 hasta 37 nm, hay una gran aglomeración lo cual dificultó establecer si se trataba de una sola partícula o la unión de varias pequeñas (Fig. 4.3.31).

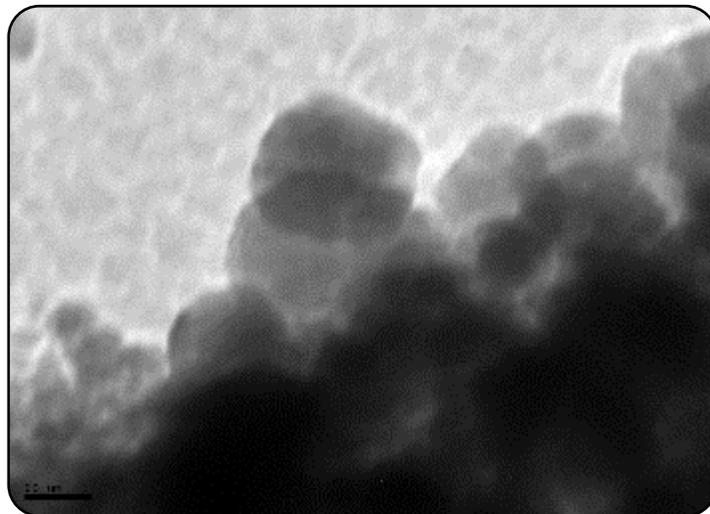


Figura 4.3.31 Micrografía de partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Pd$ con PVP.

Se eligió una partícula a analizar y se realizaron acercamientos, para seleccionar un área de análisis como se muestra en la Fig. 4.3.32.

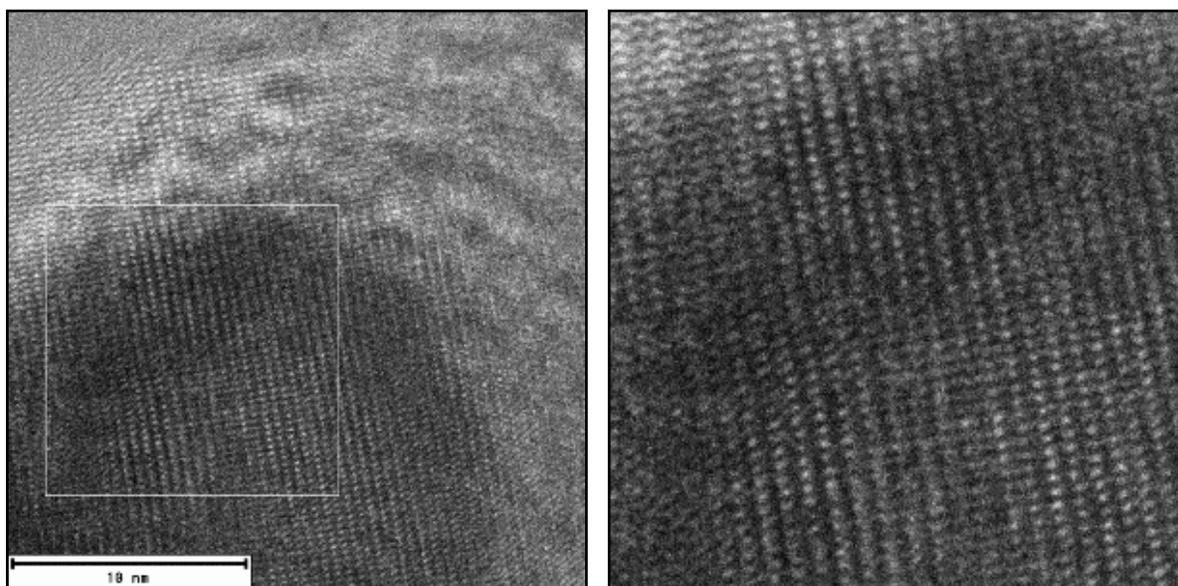


Figura 4.3.32 Partícula y zona a analizar de la síntesis de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Pd$ con PVP.



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

Se obtuvo la FFT y se midieron las distancias interplanares de la zona analizada, la cual lo podemos apreciar en la Fig. 4.3.33. Se puede observar que la FFT tiene los planos característicos de la magnetita, así como del paladio, en este caso la FFT indica la presencia de ambas fases, a diferencia de los casos anteriores que no era posible identificar los planos del Au. Se identificaron los planos cristalográficos donde la magnetita está orientada en el eje de zona $[-211]$ y el paladio en el eje de zona $[100]$. En las Figuras 4.3.34 y 4.3.35 se presentan los datos obtenidos de las mediciones.

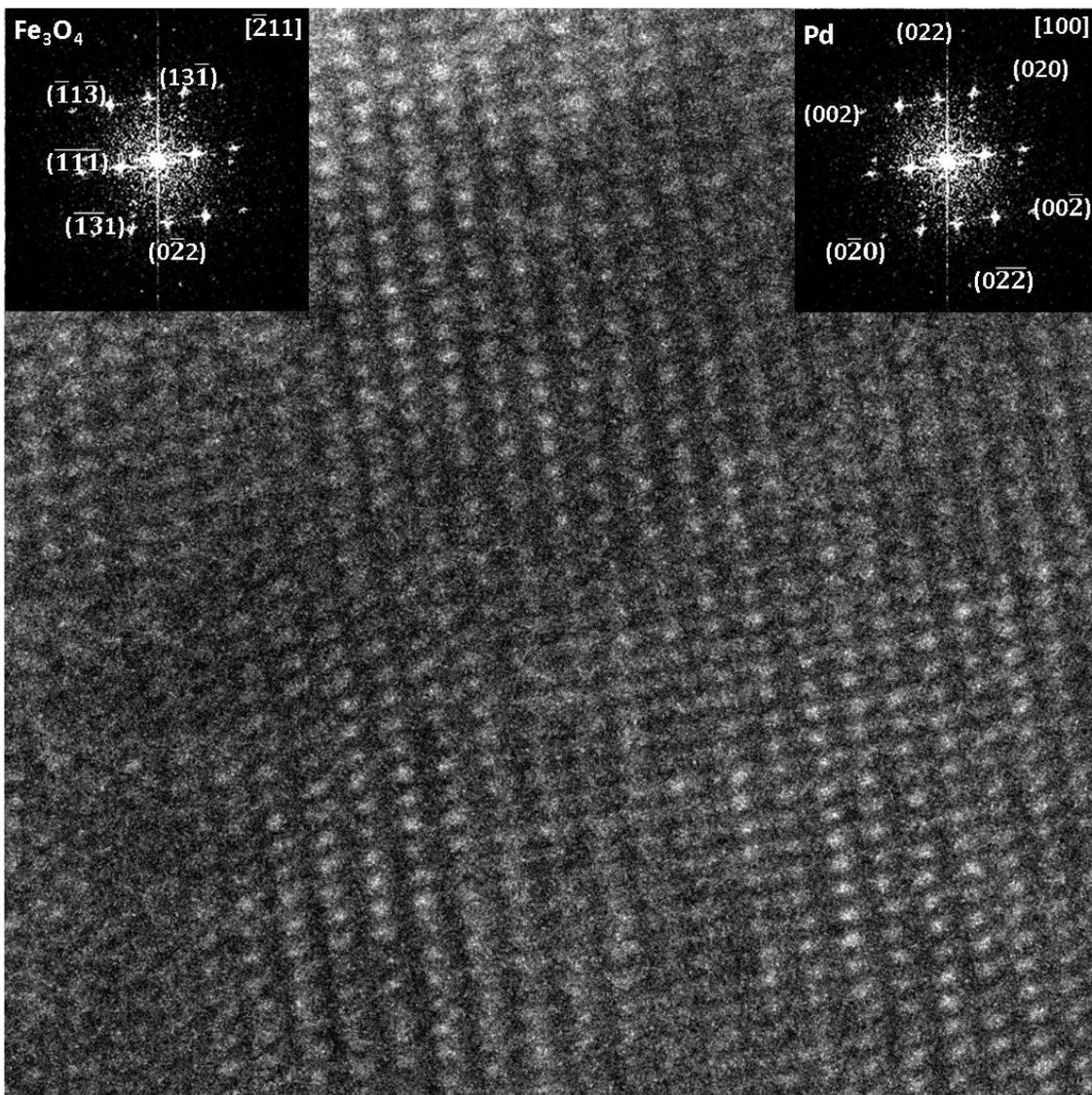


Figura 4.3.33 Imagen de HRTEM de una partícula de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Pd$. Se pueden indexar la FFT con las dos fases, del lado izquierdo Magnetita y del lado derecho Paladio.



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

Figura 4.3.34 Direcciones (h k l) y Patrón de difracción teórico.

Lado izquierdo Magnetita

Lado derecho Paladio

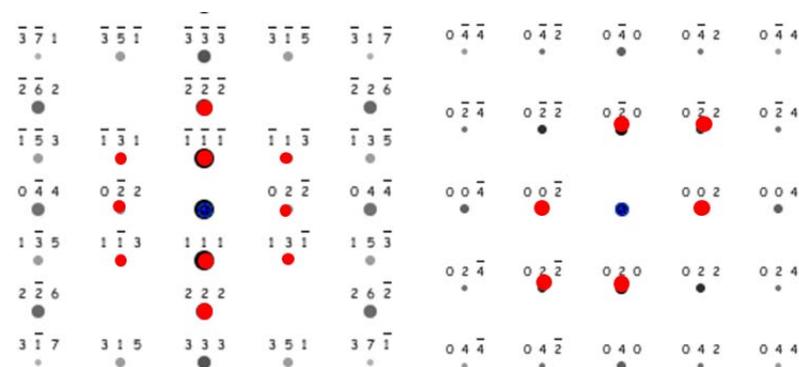


Figura 4.3.35 Tabla de identificación y comparación de planos cristalográficos.

Lado izquierdo Magnetita

Lado derecho Paladio

h k l	d _{exp} (nm)	d _{JCPDF} (nm)
1 3 -1	0.2491	0.2532
2 2 2	0.2439	0.2426
1 -1 3	0.2535	0.2532
0 -2 2	0.2966	0.2967
Eje de Z	-2 1 1	Tilt: 0

h k l	d _{exp} (nm)	d _{JCPDF} (nm)
0 2 2	0.1404	0.137537
0 2 0	0.1885	0.194511
0 0 2	0.1927	0.194511
Eje de Z	1 0 0	Tilt: 0

Con los datos teóricos de las celdas unitarias y las posiciones atómicas, se generó el modelo de Fe₃O₄ en el eje de zona [-211] (Fig. 4.3.36) y el modelo del Paladio en el eje de zona [100] (Fig. 4.3.37).

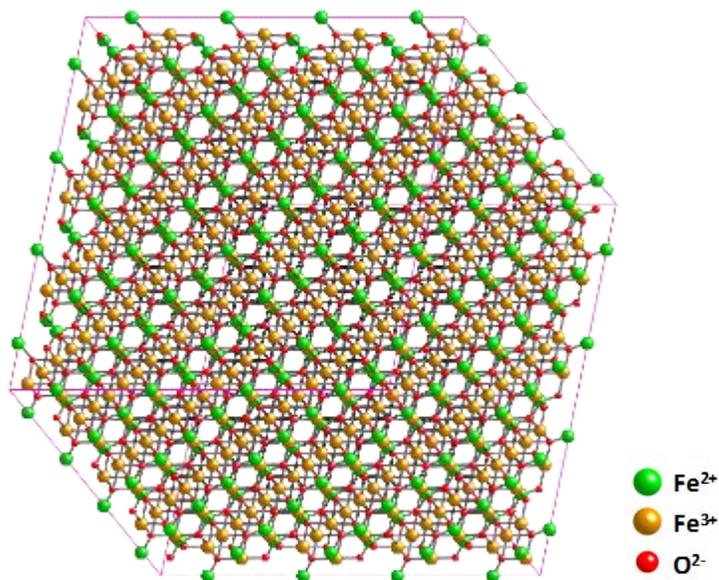


Figura 4.3.36 Modelo de la estructura de la partícula de Fe₃O₄ visualizada en el eje de zona [211].

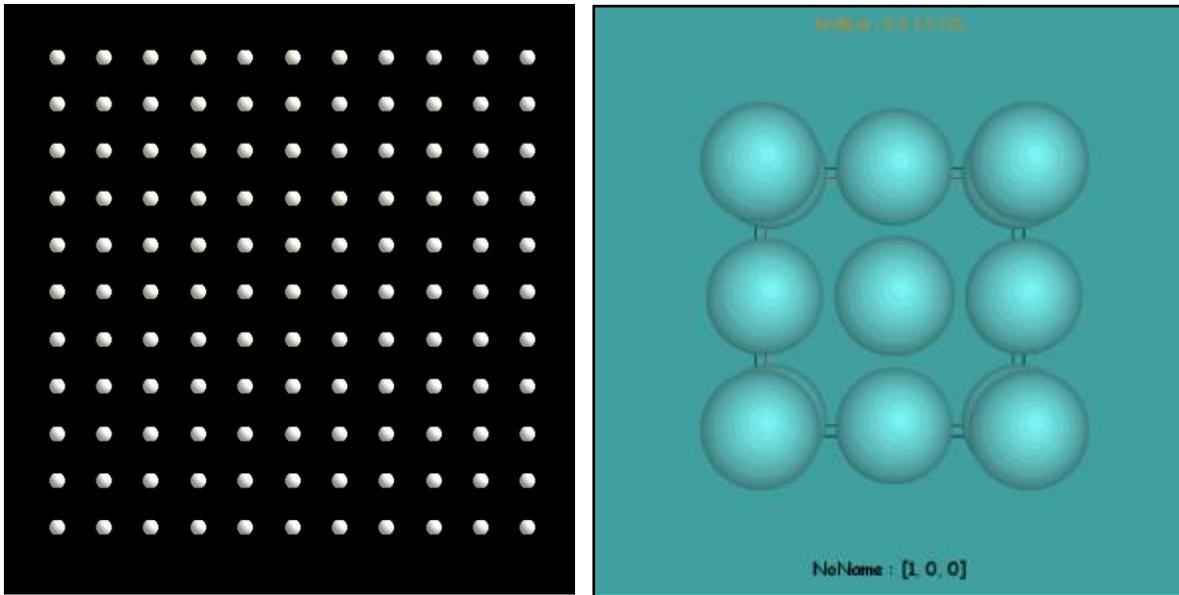


Figura 4.3.37 Modelos de la estructura de la partícula de Pd visualizada en el eje de zona [100].

Se unieron los modelos de la magnetita y del paladio como lo muestra la Fig. 4.3.38, esto con la intención de conocer la estructura obtenida en la imagen de HRTEM; sin embargo, hasta el momento lo único que se puede obtener es que el paladio está presente en la partícula pero lo interesante es saber de qué manera.

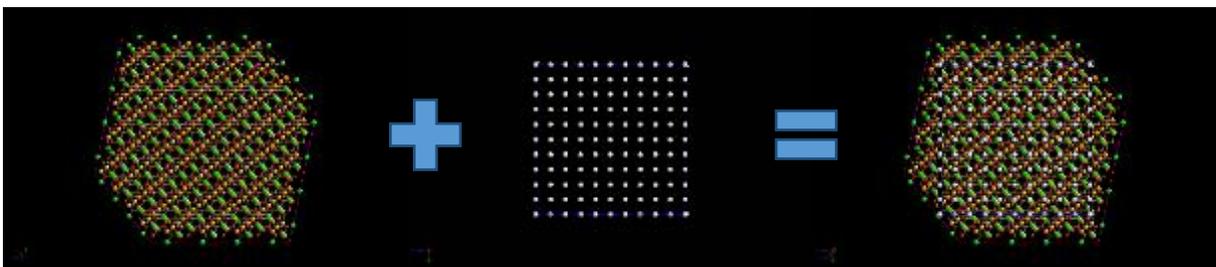


Figura 4.3.38 Suma de modelos de Fe_3O_4 y Pd.

Se realizó la simulación de la imagen de HRTEM por medio del programa SimulaTEM tanto para la magnetita (Fig. 4.3.39) como para el paladio (Fig. 4.3.40) incluyendo su respectiva FFT. Las imágenes simuladas dan una idea del contraste característico de cada fase y además, según las condiciones del microscopio se puede deducir que la fase que es más fácil de identificar en las imágenes de HRTEM



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

experimentales es la magnetita, dado que en la orientación en la cual se muestra la partícula, los planos cristalográficos son más grandes, por lo tanto la resolución del microscopio los identifica sin ningún problema.



Figura 4.3.39 Imagen simulada de HRTEM y su respectiva FFT de la fase magnetita orientada en el eje de zona [211].

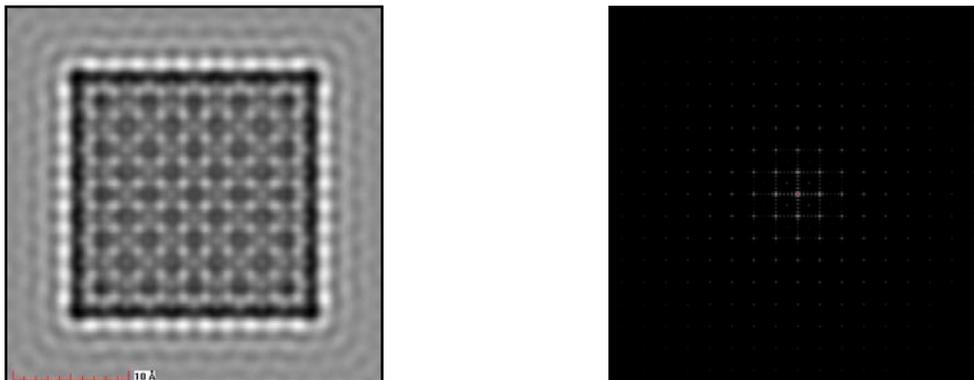


Figura 4.3.40 Imagen simulada de HRTEM y su respectiva FFT del paladio orientada en el eje de zona [100].

Una manera de identificar las zonas donde se encuentra tanto el paladio como la magnetita es por medio del filtrado de las imágenes de HRTEM. Para esto se tomaron únicamente los planos característicos del paladio y después se filtraron los planos característicos de la magnetita, identificados anteriormente en la Fig. 4.3.33, lo cual ayuda a distinguir donde está ubicada cada estructura. En la Figura 4.3.41 se puede observar que la estructura de la magnetita se aprecia en toda el área analizada, mientras que el paladio se puede observar con mayor claridad



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

solo en pequeñas zonas, esto puede deberse a que el paladio no se encuentra de manera uniforme sobre la partícula.

En las partículas analizadas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Pd$ con PVP se identifica claramente la magnetita en el eje de zona $[-211]$ y el paladio en el eje de zona $[100]$; sin embargo, es conveniente hacer el análisis con HAADF-STEM para complementar el análisis de la estructura.

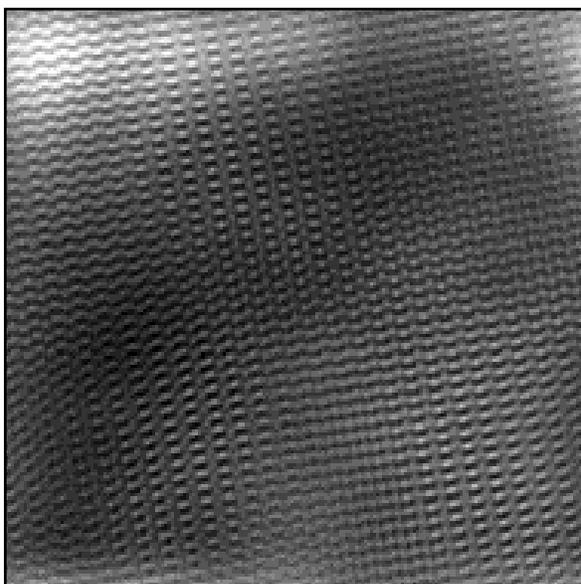


Imagen Filtrada Magnetita

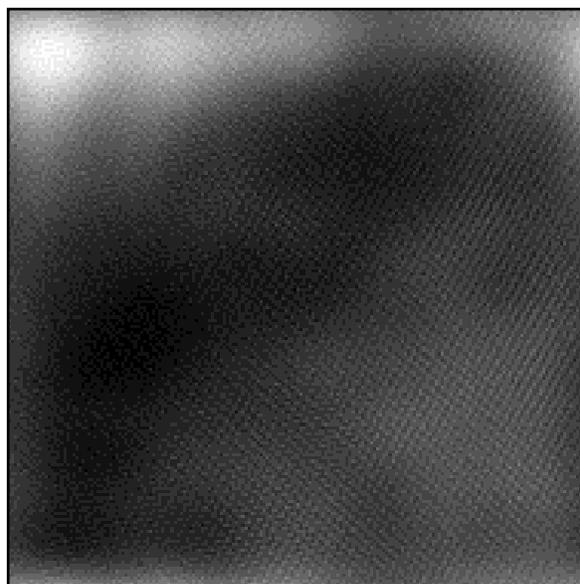


Imagen Filtrada Paladio

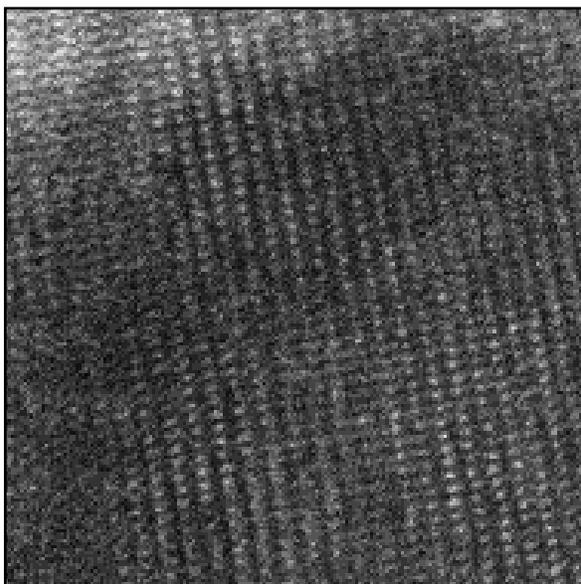


Imagen HRTEM $\text{Fe}_3\text{O}_4@Pd$

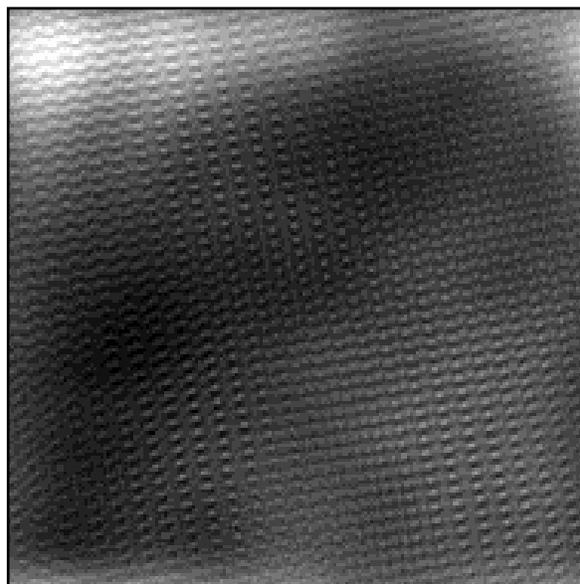


Imagen filtrada HRTEM $\text{Fe}_3\text{O}_4@Pd$

Figura. 4.3.41 Imágenes Filtradas y HRTEM de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Pd$ con PVP.



4.3.6 Análisis HRTEM partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Pd$ con Oleilamina y Ácido Oleico.

Al realizar el análisis de TEM para las partículas de Fe_3O_4 con Pd y usando oleilamina y ácido oleico (Fig. 4.3.42) se observaron tamaños de partícula aproximados desde 3 nm hasta 27 nm y de manera cualitativa se puede decir que el tamaño promedio de partícula es de 13 nm aproximadamente, aunque es difícil de asegurar ya que hay mucha aglomeración.

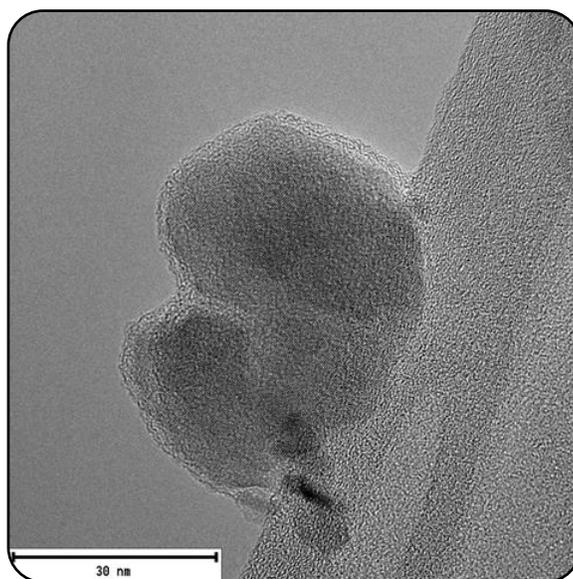


Figura 4.3.42 Micrografía partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Pd$ con Oleilamina y Ácido Oleico.

En la Fig. 4.3.43 se muestra una imagen de HRTEM de una partícula analizada, se realizaron acercamientos y finalmente se seleccionó un área de análisis. Como en los casos anteriores cuando se usaba oleilamina y ácido oleico, la parte orgánica afecta la calidad de la imagen, dado que al estar ésta en contacto con el haz de electrones produce contaminación, la cual no es muy buena para la calidad de la imagen y mucho menos para el microscopio. En este caso se recomienda utilizar alguna de las técnicas empleadas en la limpieza de las muestras para TEM como lo es la limpieza por plasma o la limpieza por medio de luz de ultravioleta.

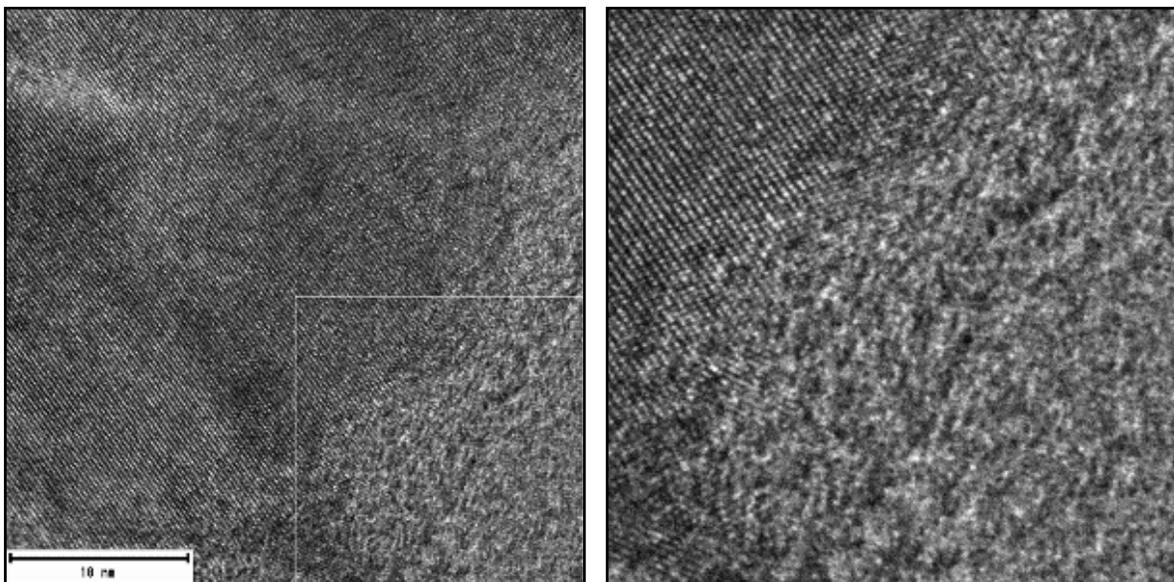


Figura 4.3.43 Partícula y zona a analizar de la síntesis de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pd}$ con Oleilamina y Ácido Oleico.

Posteriormente al área seleccionada se obtuvo su FFT y se midieron sus distancias interplanares (Fig. 4.3.44). Se identificaron los planos cristalográficos relacionados con la magnetita y con el paladio, lo cual permitió identificar el eje de zona en el que están orientados cada uno de ellos (Fig. 4.3.45 y 4.3.46), la magnetita está orientada en eje de zona [411] y el paladio en el eje de zona [110].



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

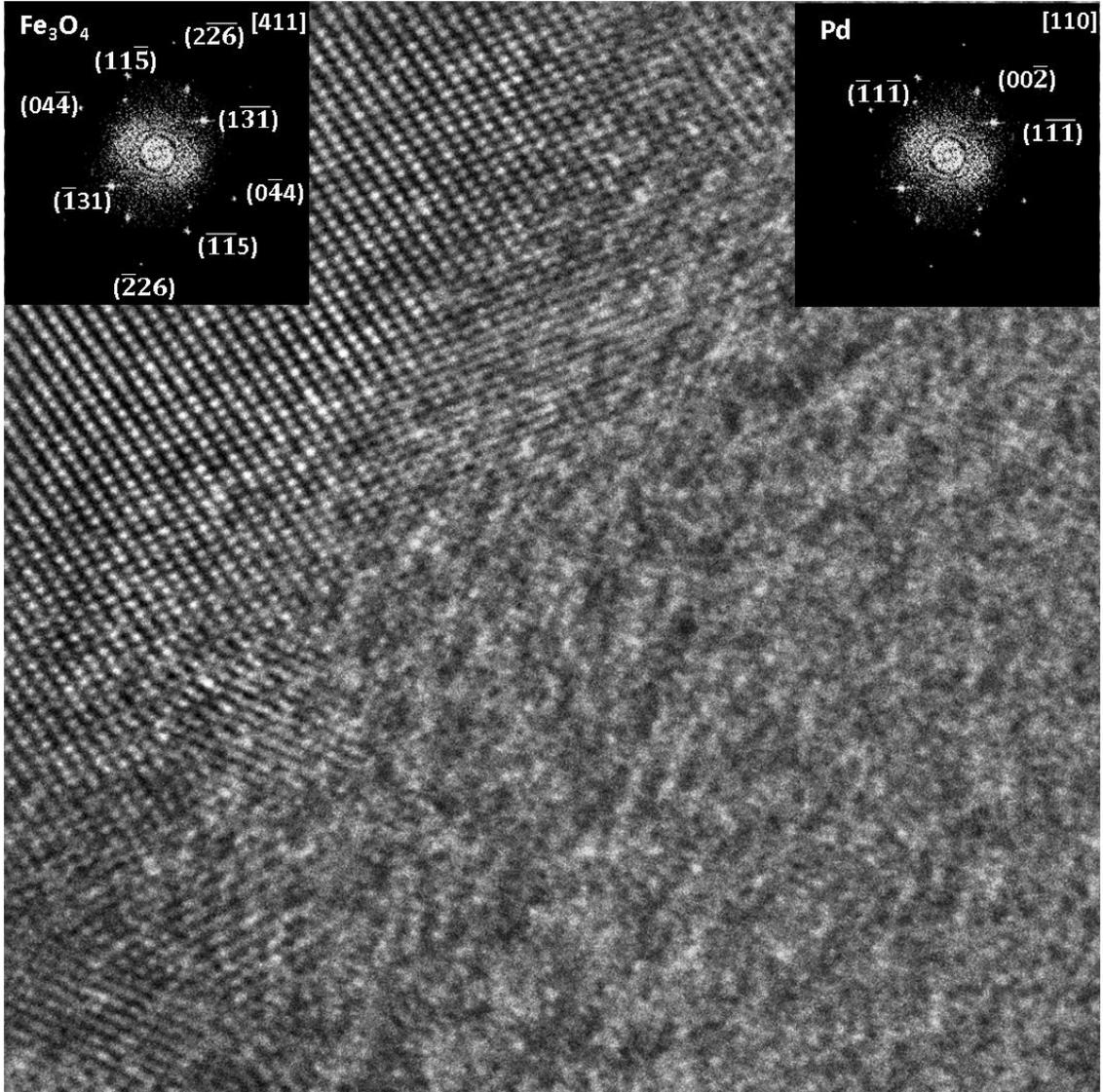


Figura 4.3.44 Imagen de HRTEM de una partícula de Fe₃O₄@Pd. Se pueden indexar la FFT con las dos fases, del lado izquierdo Magnetita y del lado derecho Paladio.



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

Figura 4.3.45 Direcciones (h k l) y Patrón de difracción teórico.

Lado izquierdo Magnetita

Lado derecho Paladio

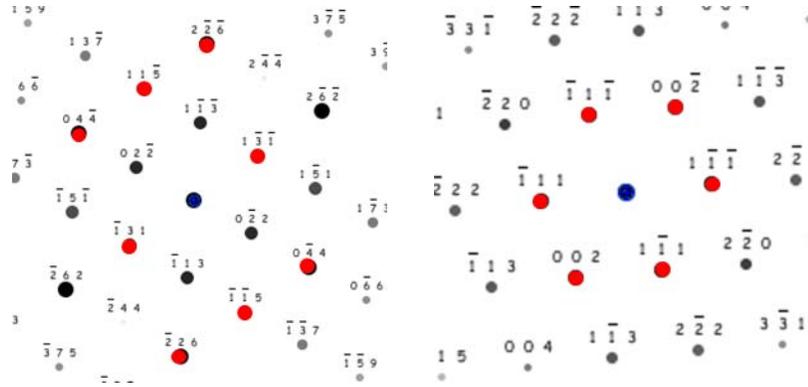


Figura 4.3.46 Tabla de identificación y comparación de planos cristalográficos.

Lado izquierdo Magnetita

Lado derecho Paladio

h k l	d _{exp} (nm)	d _{JCPDF} (nm)
6 2 2	0.1282	0.12659
3 1 1	0.2515	0.2532
4 4 0	0.1528	0.14845
5 1 1	0.1664	0.16158
Eje de Zona	4 1 1	Tilt: 0

h k l	d _{exp} (nm)	d _{JCPDF} (nm)
2 0 0	0.197	0.194511
1 1 1	0.2255	0.22458
Eje de Zona	1 1 0	Tilt: 0

Con los datos de la celda unitaria y las posiciones atómicas tanto de la magnetita como del paladio, se generaron los modelos para la magnetita orientado en el eje de zona [411] (Fig. 4.3.47) y para el modelo del Pd orientado en el eje de zona [110] (Fig. 4.3.48)

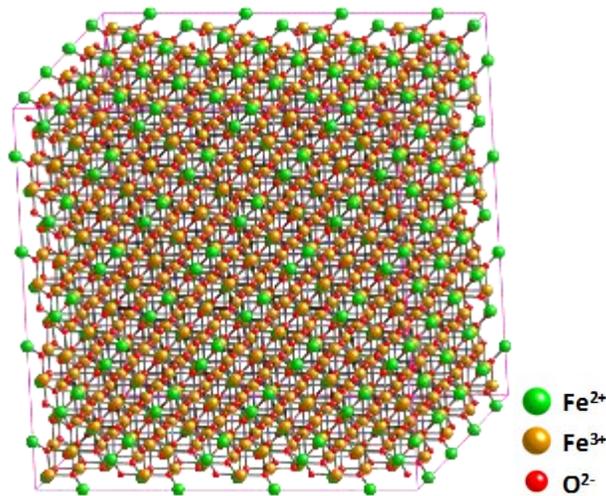


Figura 4.3.47 Modelo de la estructura de Fe₃O₄ visualizada en el eje de zona [411].

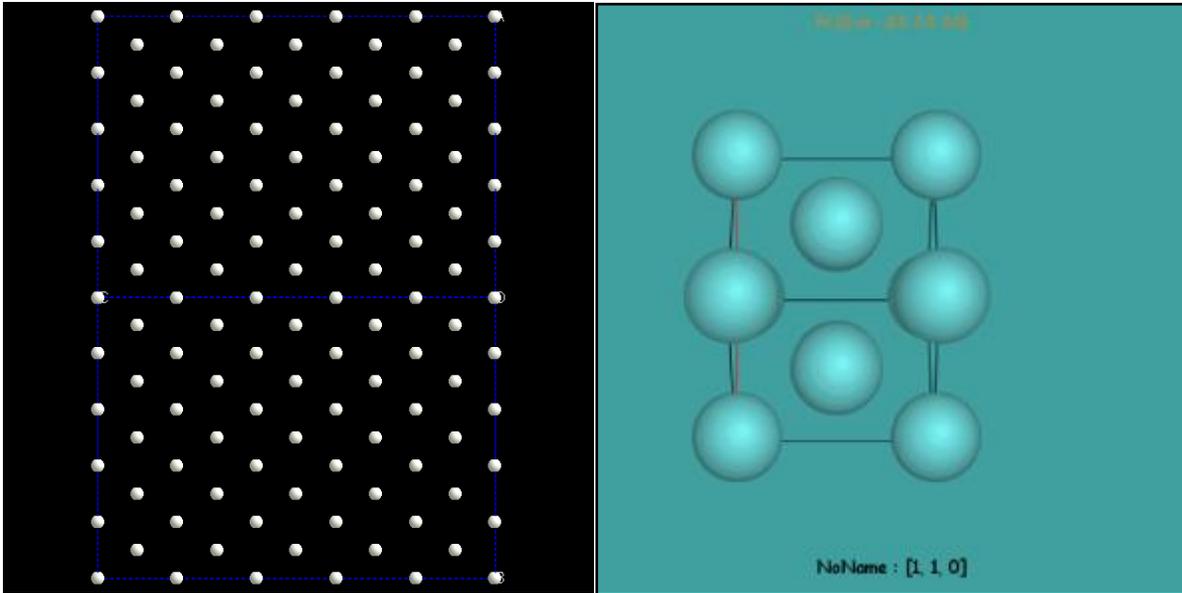


Figura 4.3.48 Modelos de la estructura del Pd visualizada en el eje de zona [110].

Al unir los modelos de la magnetita y del paladio, se obtuvo la Fig. 4.3.49, donde es una manera de indicar la forma como el paladio debería estar sobre la magnetita; sin embargo, hasta el momento lo único que se puede saber es que el paladio está presente en la partícula, pero no se sabe de qué manera.

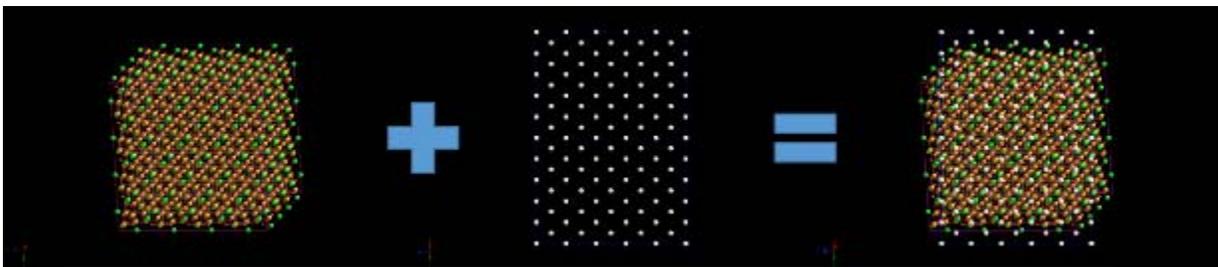


Figura 4.3.49 Suma de modelos de Fe_3O_4 y Pd.

Se realizó la simulación de las imágenes de HRTEM con el programa SimulaTEM tanto para la magnetita (Fig. 4.3.50) como para el paladio (Fig. 4.3.51) incluyendo su correspondiente FFT lo cual, da una idea de cómo se visualiza cada material a través del microscopio. Ambas estructuras en los correspondientes ejes de zona las imágenes son muy similares, lo cual al compararla con la imagen obtenida, no se puede distinguir a simple vista una de la otra.

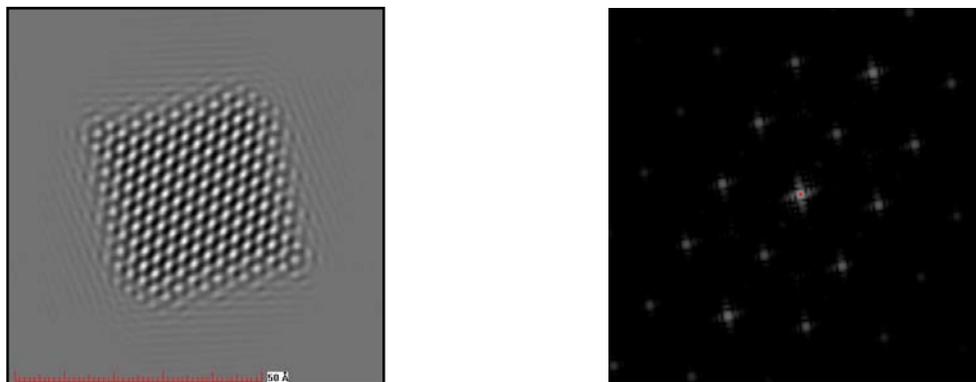


Figura 4.3.50 Imagen simulada de HRTEM y su respectiva FFT de la fase magnetita orientada en el eje de zona [411].

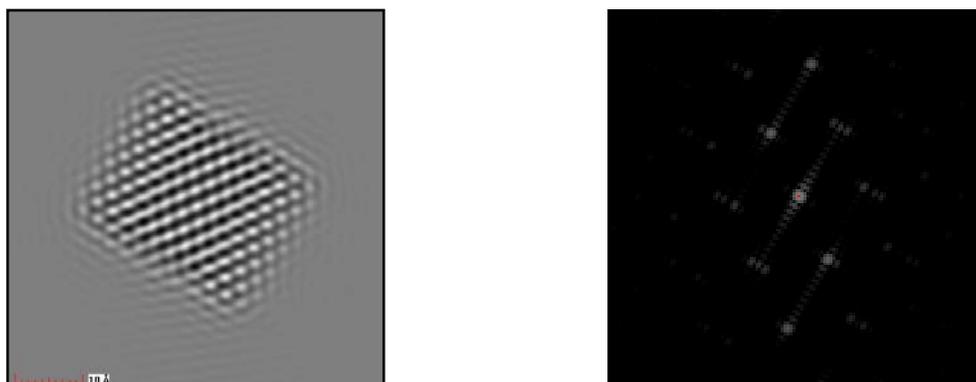


Figura 4.3.51 Imagen simulada de HRTEM y su respectiva FFT del paladio orientado en el eje de zona [110].

Del mismo modo que en las partículas anteriores para identificar la estructura en las imágenes de HRTEM, se filtraron los planos característicos del paladio y después se filtraron los de la magnetita, lo cual ayudó a distinguir la zona donde está ubicada cada estructura (Fig. 4.3.52), se pudo observar que para ambos materiales la estructura es más clara en algunas zonas de la imagen, lo cual se puede deber a defectos en la morfología de la partícula, que el paladio no está distribuido uniformemente sobre la partícula y al ácido oleico y oleilamina que al quemarse la parte orgánica dentro del microscopio, afecta la calidad de la imagen.

En las partículas analizadas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pd}$ con Oleilamina y Ácido Oleico, se identifica claramente la magnetita en el eje de zona [-411] y el Paladio en el Eje de Zona [110], se obtuvieron sus imágenes filtradas y sus



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

modelos; sin embargo, es conveniente hacer el análisis con HAADF-STEM, para complementar el análisis de la estructura.

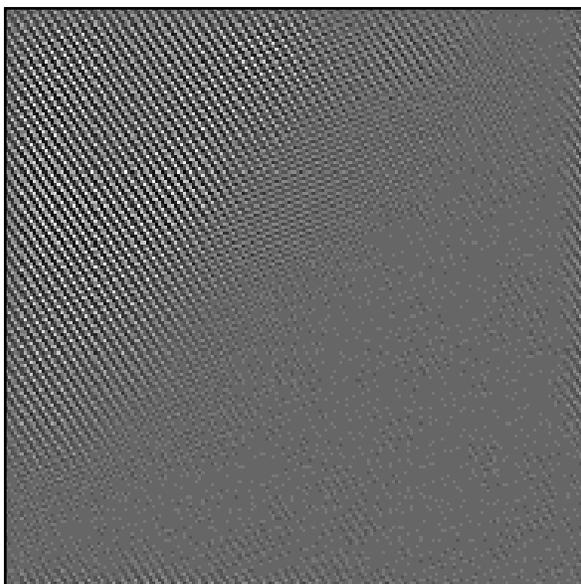


Imagen Filtrada Magnetita

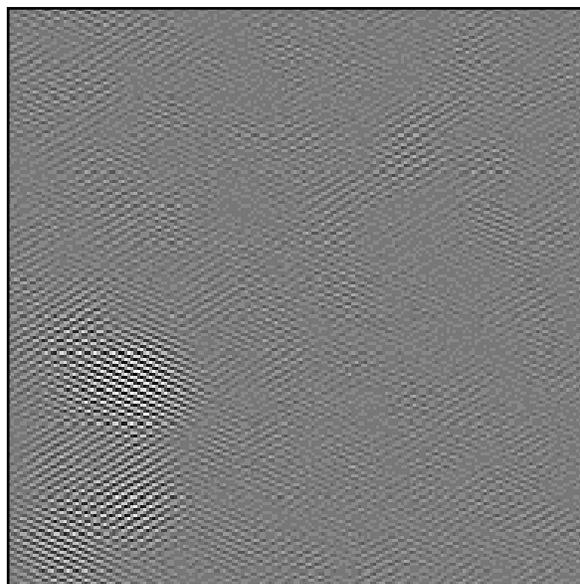


Imagen Filtrada Paladio

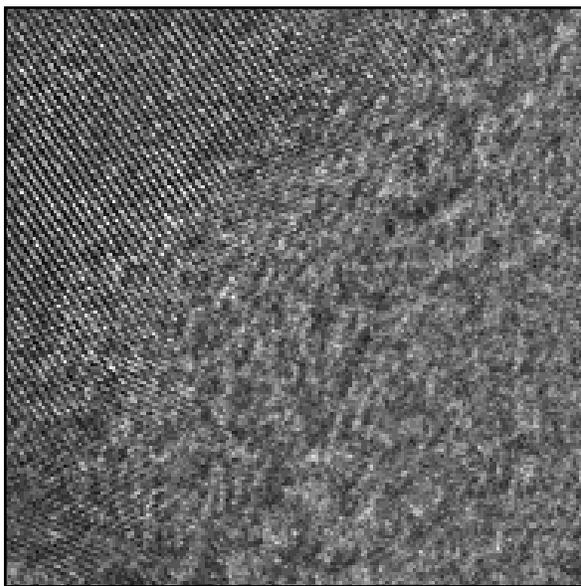


Imagen HRTEM Fe₃O₄@Pd

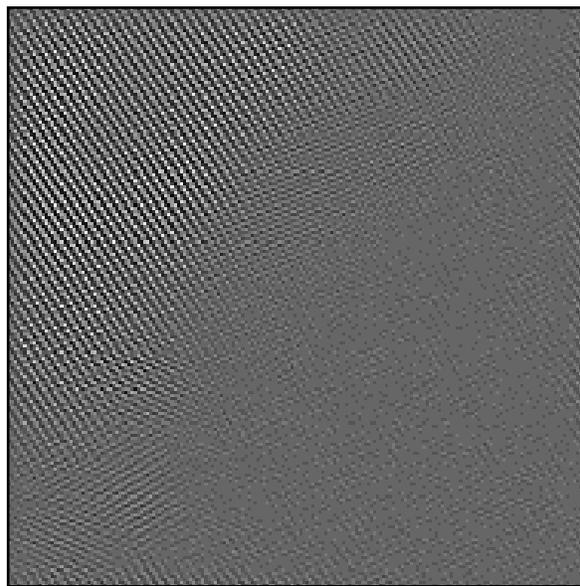


Imagen filtrada HRTEM Fe₃O₄@Pd

Figura. 4.3.52 Imágenes Filtradas y HRTEM de Fe₃O₄@Pd con Oleilamina y Ácido Oleico.



4.3.7 Análisis HRTEM partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Pt$ con PVP.

Al realizar el análisis de las partículas de Fe_3O_4 con adiciones de Pt y con PVP por medio de microscopía electrónica de transmisión, se observaron tamaños de partícula muy variados desde 2 o 3 nm hasta 40 nm, hay una gran aglomeración lo cual dificultó establecer si se trataba de una sola partícula o la unión de varias pequeñas (Fig. 4.3.53)

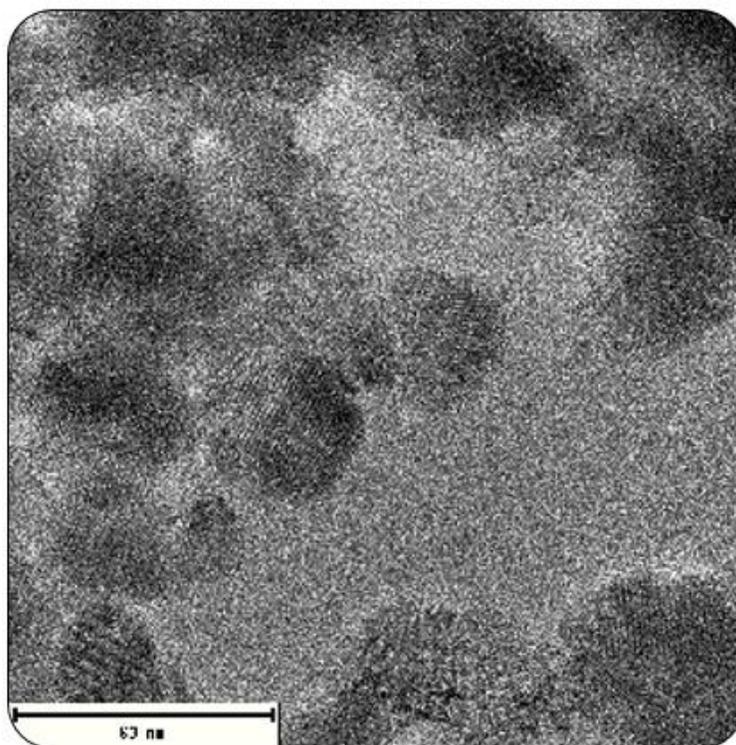


Figura 4.3.53 Micrografía partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Pt$ con PVP

Se eligió una partícula a analizar y se realizaron acercamientos, para seleccionar un área de análisis como se muestra en la Fig. 4.3.54 también se pudo observar pequeñas partículas de aproximadamente 3 nm adheridas a la partícula grande.



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

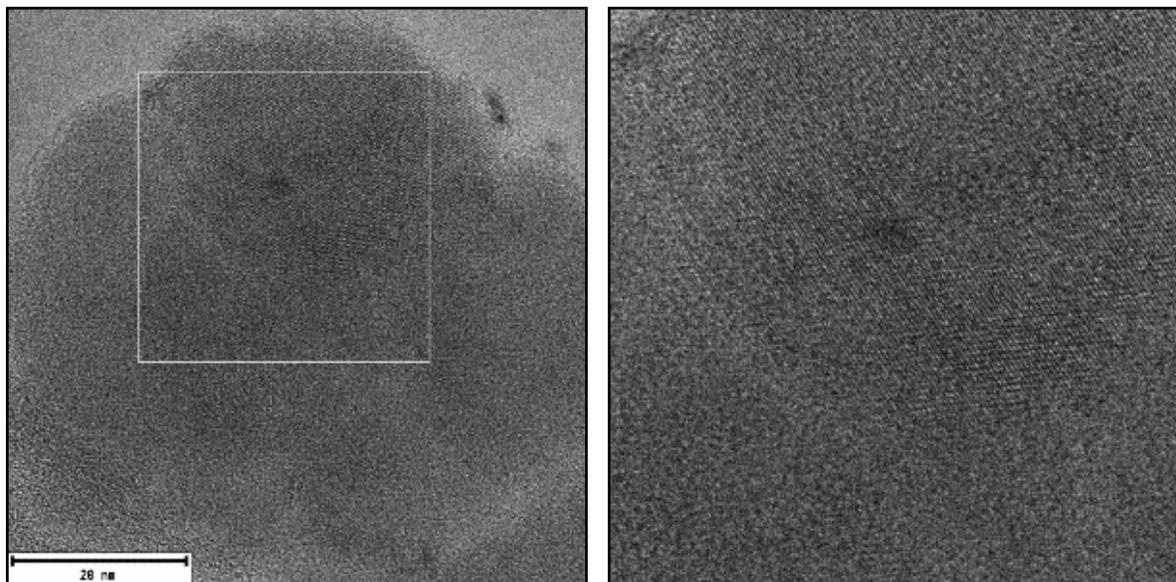


Figura 4.3.54 Partícula y zona a analizar de la síntesis de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ con PVP.

Se obtuvo la FFT y se midieron las distancias interplanares de la zona analizada, la cual lo podemos apreciar en la Fig. 4.3.55. Se puede observar que la FFT tiene los planos característicos de la magnetita, así como del platino, en este caso la FFT indica la presencia de ambos elementos. Se identificaron los planos cristalográficos donde la magnetita está orientada en el eje de zona [433] y el platino en el eje de zona [101]. En las Figuras 4.3.56 y 4.3.57 se presentan los datos obtenidos de las mediciones.



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

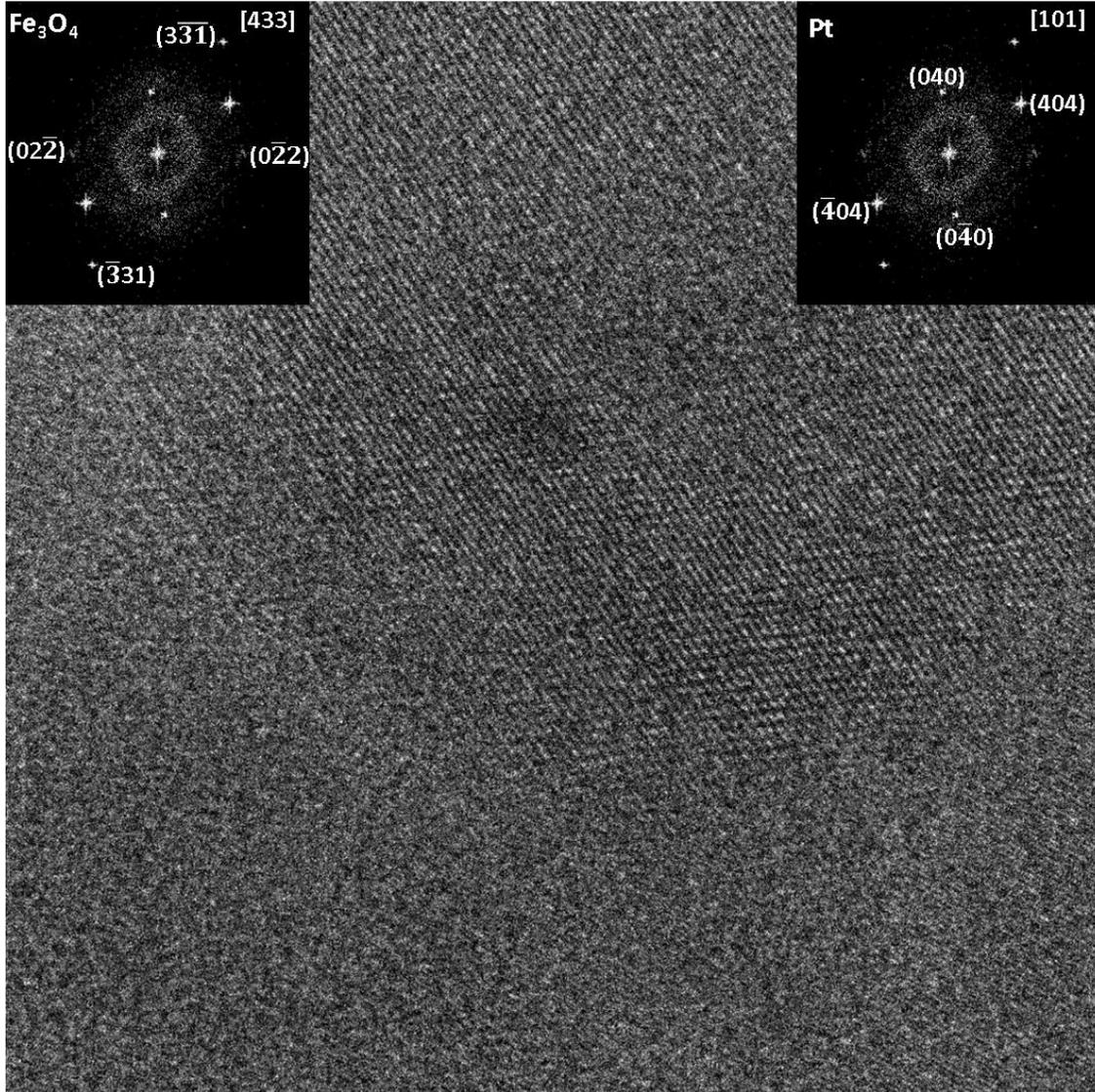
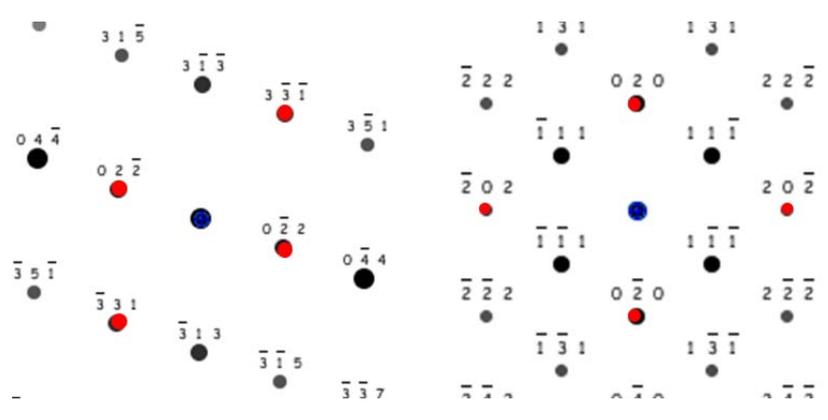


Figura 4.3.55 Imagen de HRTEM de una partícula de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$. Se pueden indexar la FFT con las dos fases, del lado izquierdo Magnetita y del lado derecho Platino..

Figura 4.3.56
Direcciones (h k l) y
Patrón de difracción
teórico.

Lado izquierdo
Magnetita

Lado derecho Platino





“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

Figura 4.3.57 Tabla de identificación y comparación de planos cristalográficos.

Lado izquierdo
Magnetita

h k l	d_{exp} (nm)	d_{JCPDF} (nm)
2 2 0	0.2819	0.2967
3 3 1	0.1827	0.19264
Eje de Zona	4 3 3	Tilt: 0

Lado derecho Platino

h k l	d_{exp} (nm)	d_{JCPDF} (nm)
4 0 0	0.385	0.39232
4 4 0	0.2766	0.27746
Eje de Zona	1 0 1	Tilt: 0

Con los datos teóricos de las celdas unitarias y las posiciones atómicas, se generó el modelo de Fe_3O_4 en el eje de zona [433] (Fig. 4.3.58) y el modelo del Platino en el eje de zona [101] (Fig. 4.3.59).

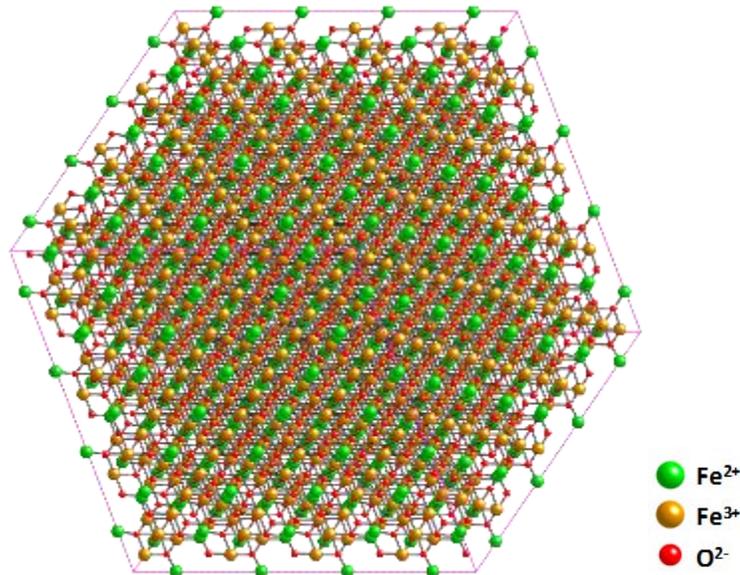


Figura 4.3.58 Modelo de la estructura de la partícula de Fe_3O_4 visualizada en el eje de zona [433].

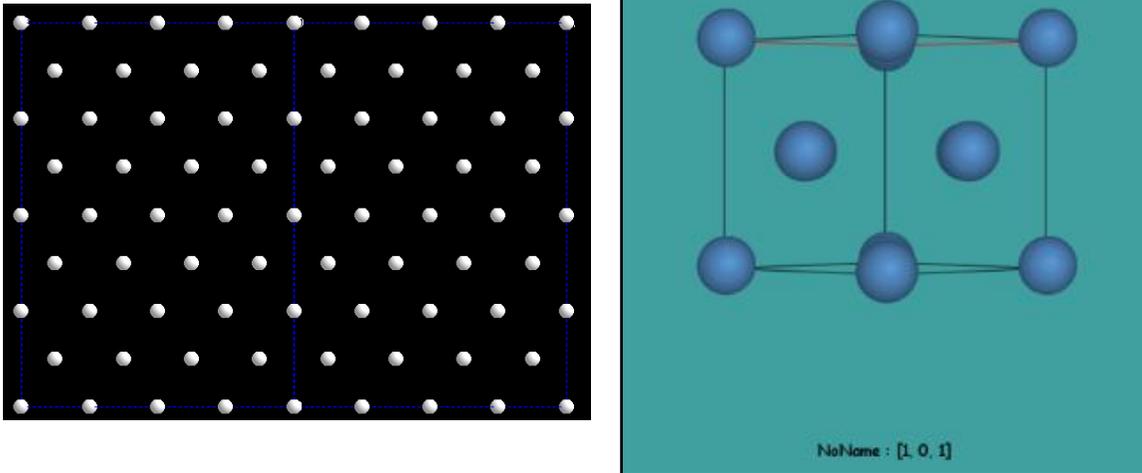


Figura 7.3.59 Modelos de la estructura de la partícula de Pt visualizada en el eje de zona [101].

Se unieron los modelos de la magnetita y del platino como lo muestra la Fig. 4.3.60, esto con la intención de conocer la estructura obtenida en la imagen de HRTEM; sin embargo, hasta el momento lo único que se puede obtener es que el paladio está presente en la partícula pero lo interesante es saber de qué manera.

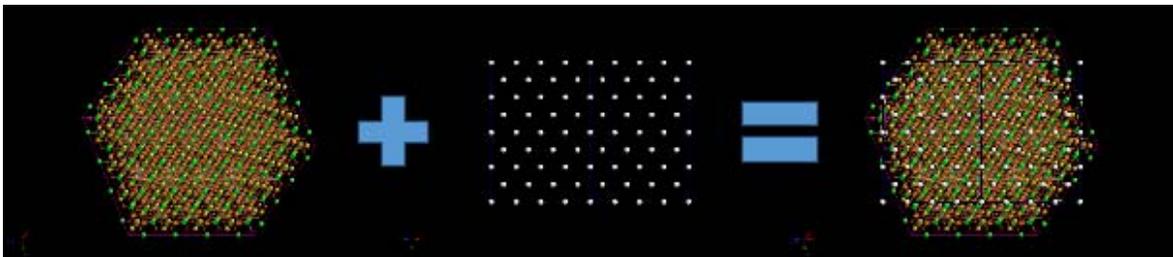


Figura 4.3.60 Suma de modelos de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$.

Se realizó la simulación de la imagen de HRTEM por medio del programa SimulaTEM tanto para la magnetita (Fig. 4.3.61) como para el platino (Fig. 4.3.62) incluyendo su respectiva FFT. Las imágenes simuladas dan una idea del contraste característico de cada fase donde se puede apreciar que debido a su orientación preferencial se distingue mejor la estructura del platino.



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

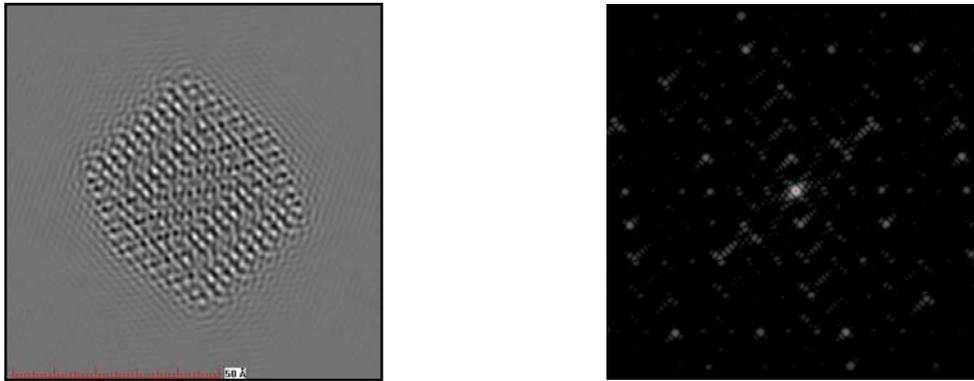


Figura 4.3.61 Imagen simulada de HRTEM y su respectiva FFT de la fase magnetita orientada en el eje de zona [433].

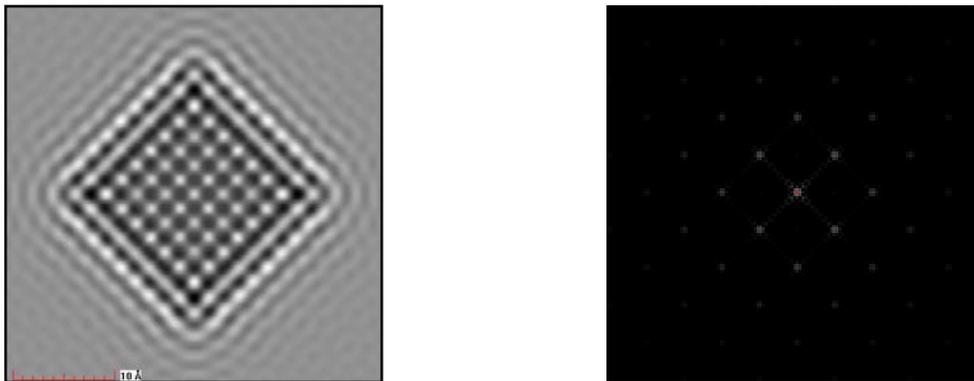


Figura 4.3.62 Imagen simulada de HRTEM y su respectiva FFT del platino orientada en el eje de zona [101].

Al igual que en el caso de paladio se tomaron únicamente los planos característicos del platino y después se filtraron los planos característicos de la magnetita, identificados anteriormente en la Fig. 4.3.55, lo cual ayuda a distinguir donde está ubicada cada estructura. En la Figura 4.3.63 se puede observar que la estructura de la magnetita y del platino se aprecia por toda el área analizada pero dispersada en pequeñas zonas, esto puede deberse a que el platino no se encuentra de manera uniforme sobre la partícula, y parecería indicar que son pequeñas partículas de cada material.



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

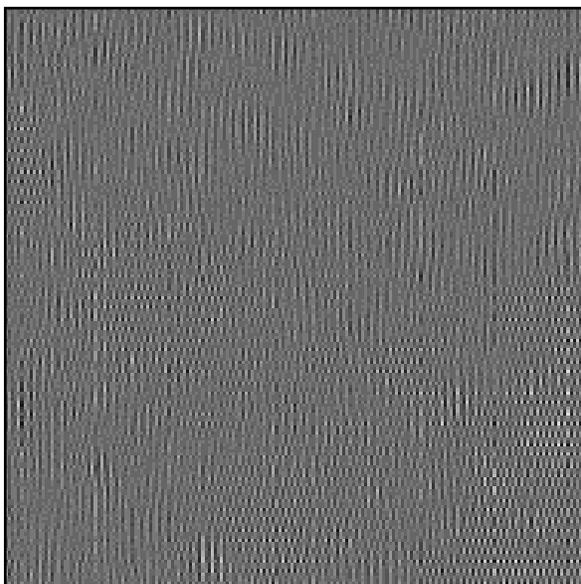


Imagen Filtrada Magnetita

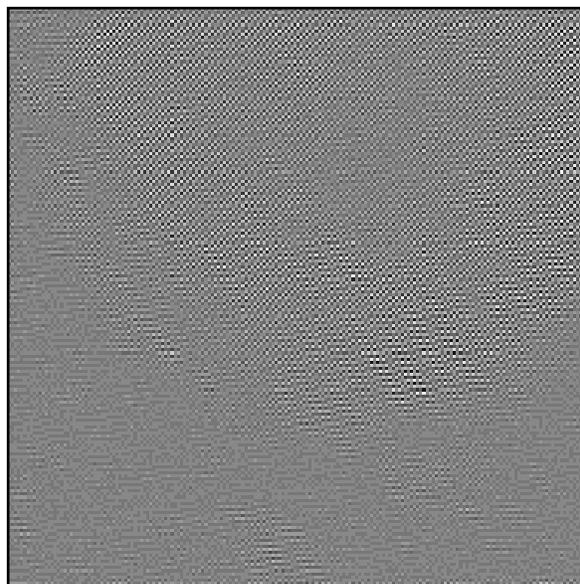


Imagen Filtrada Platino

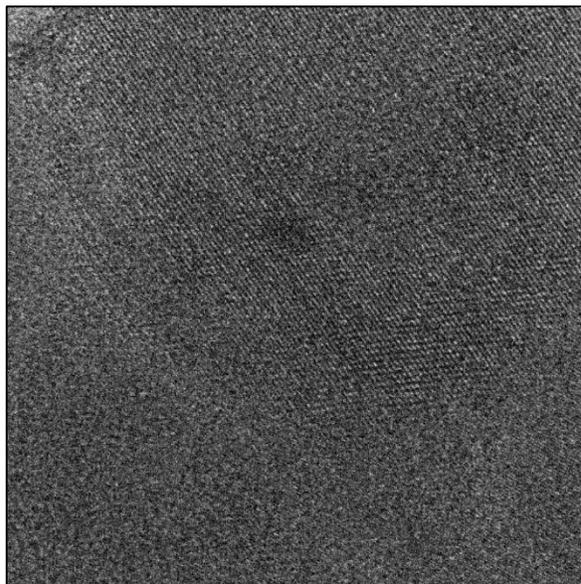


Imagen HRTEM $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$

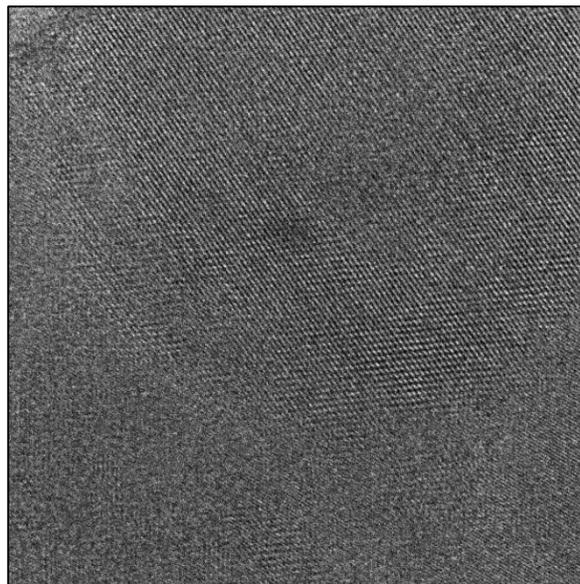


Imagen filtrada HRTEM $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$

Figura. 4.3.63 Imágenes Filtradas y HRTEM de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ con PVP.

Las partículas analizadas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ con PVP se identifican claramente la magnetita en el eje de zona [433] y el Platino en el Eje de Zona [101], sin embargo es conveniente analizar las muestras con HAADF-STEM para tener resultados más contundentes.



4.3.8 Análisis HRTEM partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Pt$ con Oleilamina y Ácido Oleico.

Al realizar el análisis de TEM para las partículas de Fe_3O_4 con Pt y usando oleilamina y ácido oleico (Fig. 4.3.64) se observaron tamaños de partícula aproximados 13 nm, aunque es difícil de asegurar ya que hay mucha aglomeración.

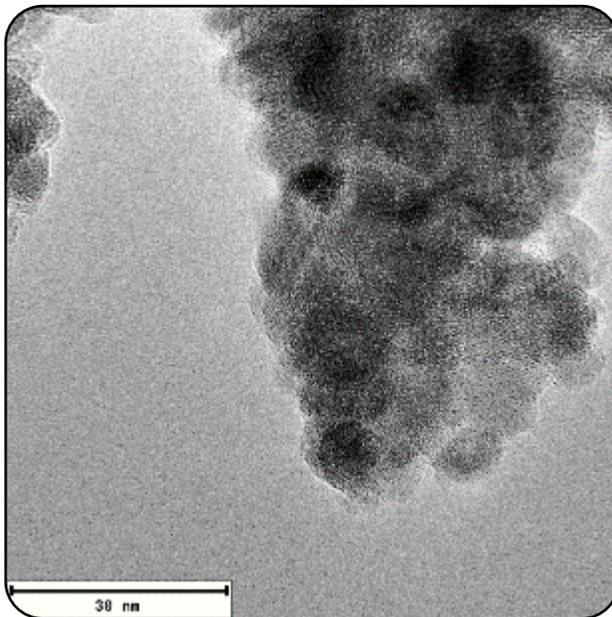


Figura 4.3.64 Micrografía partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Pt$ con Oleilamina y Ácido Oleico.

En la Fig. 4.3.65 se muestra una imagen de HRTEM de una partícula analizada, se realizaron acercamientos y finalmente se seleccionó un área de análisis. Como en los casos anteriores cuando se usaba oleilamina y ácido oleico, la parte orgánica afecta la calidad de la imagen, sin embargo se encontraron zonas donde se podría observar claramente la estructura de las partículas las cuales presentan mucha aglomeración.

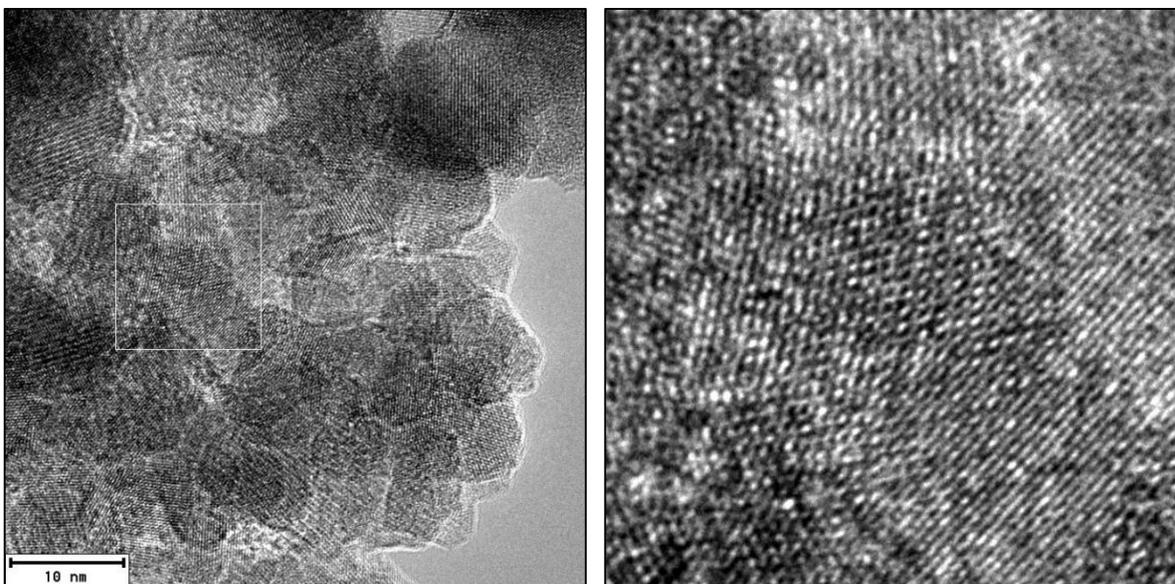


Figura 4.3.65 Partícula y zona a analizar de la síntesis de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ con Oleilamina y Ácido Oleico.

Posteriormente al área seleccionada se obtuvo su FFT y se midieron sus distancias interplanares (Fig. 4.3.66). Cabe mencionar que fue difícil seleccionar un área de análisis debido al tamaño tan pequeño de las partículas, y aunado a su aglomeración en la mayoría de las zonas de la imagen lo cual ocasiona se muestren varios planos orientados en diferentes direcciones. En el área seleccionada se pudo identificar los planos cristalográficos relacionados con la magnetita y con el platino lo cual permitió identificar el eje de zona en el que están orientados cada uno de ellos (Fig. 4.3.67 y 4.3.68), la magnetita está orientada en eje de zona [351] y el platino en el eje de zona [101].



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

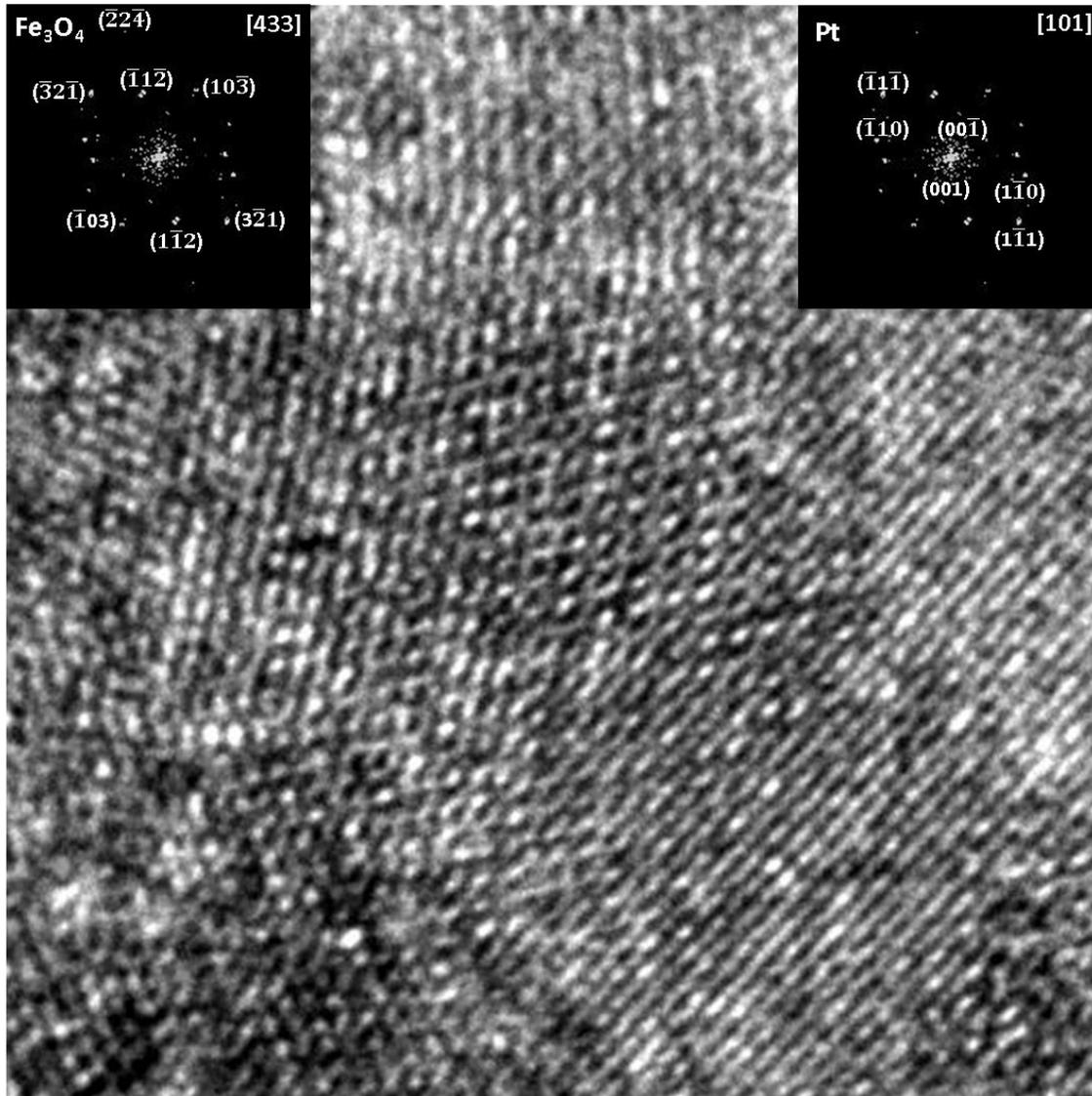
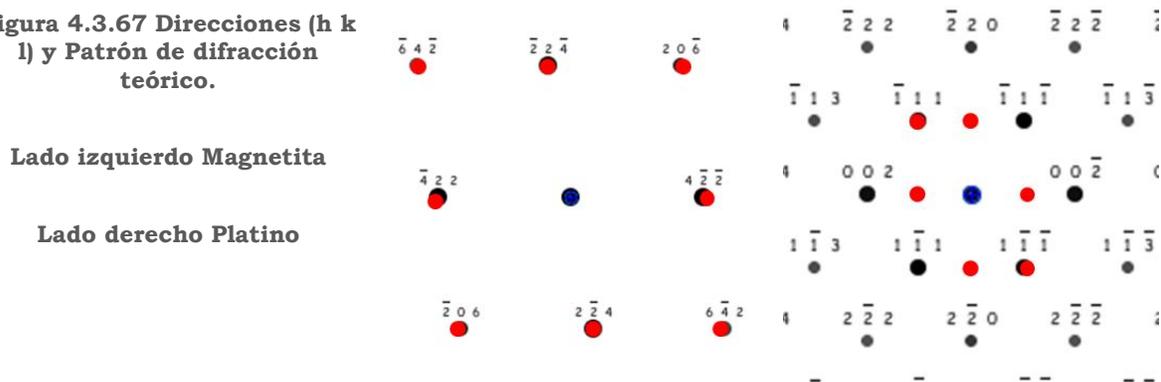


Figura 4.3.66 Imagen de HRTEM de una partícula de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$. Se pueden indexar la FFT con las dos fases, del lado izquierdo Magnetita y del lado derecho Platino.

Figura 4.3.67 Direcciones (h k l) y Patrón de difracción teórico.





“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

Figura 4.3.68 Tabla de identificación y comparación de planos cristalográficos.

Lado izquierdo Magnetita

Lado derecho Platino

h k l	d_{exp} (nm)	d_{JCPDF} (nm)
3 2 1	0.2223	0.2244
2 1 1	0.3188	0.3429
3 1 0	0.2652	0.2655
Eje de Zona	3 5 1	Tilt 0

h k l	d_{exp} (nm)	d_{JCPDF} (nm)
1 1 1	0.2223	0.2265
1 0 0	0.4122	0.3923
1 1 0	0.2684	0.2774
Eje de Zona	1 1 0	Tilt 0

Con los datos de la celda unitaria y las posiciones atómicas tanto de la magnetita como del platino, se generaron los modelos para la magnetita orientado en el eje de zona [351] (Fig. 4.3.69) y para el modelo del Pt orientado en el eje de zona [101] (Fig. 4.3.70).

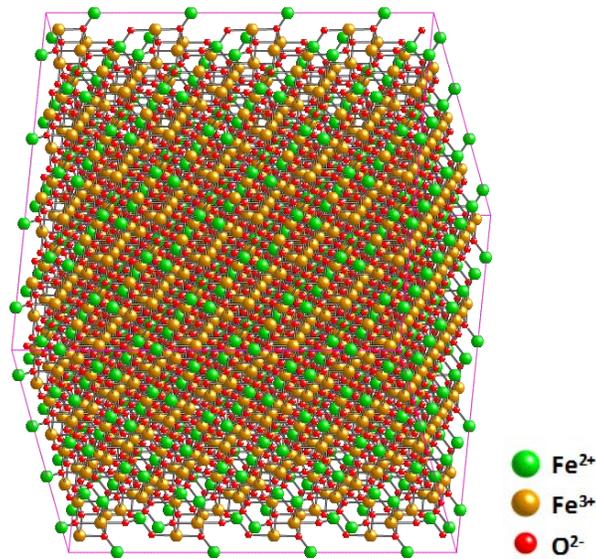


Figura 4.3.69 Modelo de la estructura de Fe_3O_4 visualizada en el eje de zona [351]



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

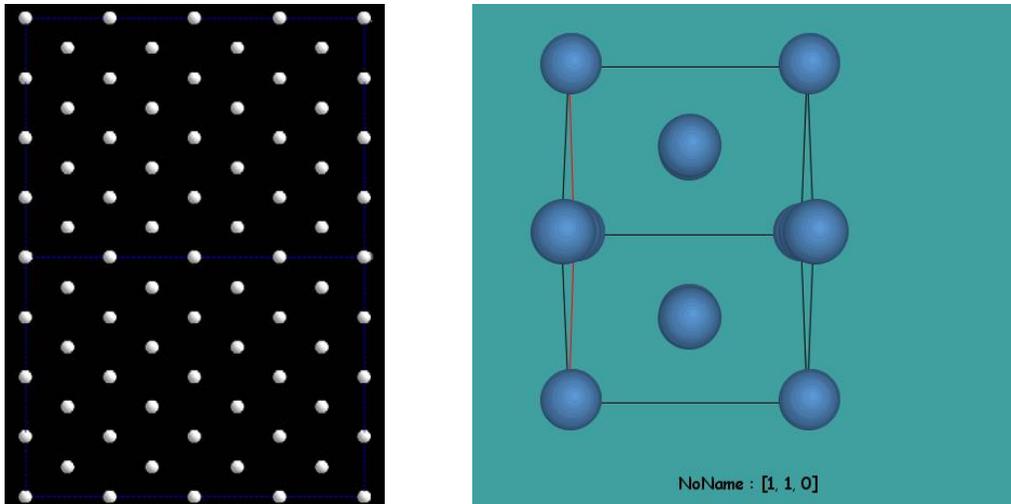


Figura 4.3.70 Modelos de la estructura del Pt visualizada en el eje de zona [101].

Al unir los modelos de la magnetita y del platino, se obtuvo la Fig. 4.3.71, donde es una manera de indicar la forma como el platino debería estar sobre la magnetita; sin embargo, hasta el momento lo único que se puede saber es que el platino está presente en la partícula, pero no se sabe de qué manera.

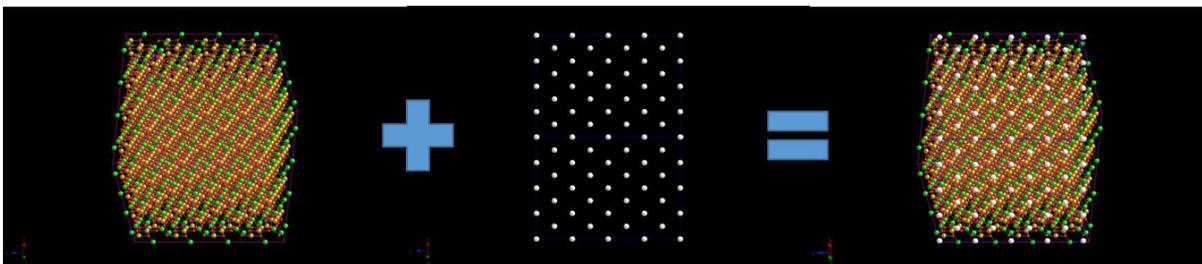


Figura 4.3.71 Suma de modelos de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Pt$.

Se realizó la simulación de las imágenes de HRTEM con el programa SimulaTEM tanto para la magnetita (Fig. 4.3.72) como para el platino (Fig. 4.3.73) incluyendo su correspondiente FFT lo cual, da una idea de cómo se visualiza cada material a través del microscopio en este caso se hicieron cambios en el foco para mejorar la resolución de la imagen e inclusive se giró un poco el modelo. Ambas estructuras se visualizan en sus correspondientes ejes de zona.



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

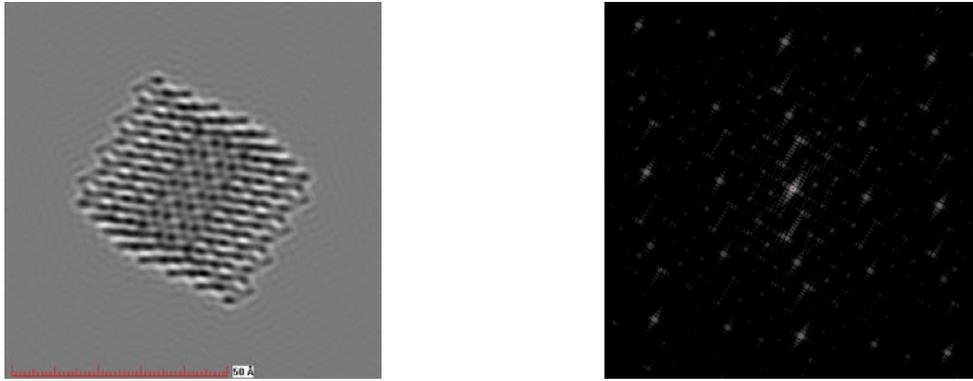


Figura 4.3.72 Imagen simulada de HRTEM y su respectiva FFT de la fase magnetita orientada en el eje de zona [351].

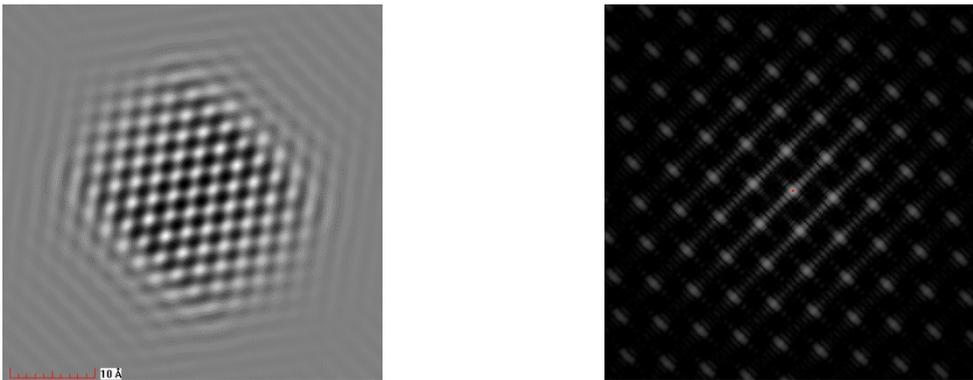


Figura 4.3.73 Imagen simulada de HRTEM y su respectiva FFT del Platino orientado en el eje de zona [101].

Del mismo modo que en las partículas anteriores para identificar la estructura en las imágenes de HRTEM, se filtraron los planos característicos del platino y después se filtraron los de la magnetita, lo cual ayudó a distinguir la zona donde está ubicada cada estructura (Fig. 4.3.74), se pudo observar que para ambos materiales la estructura está distribuida muy homogéneamente.



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

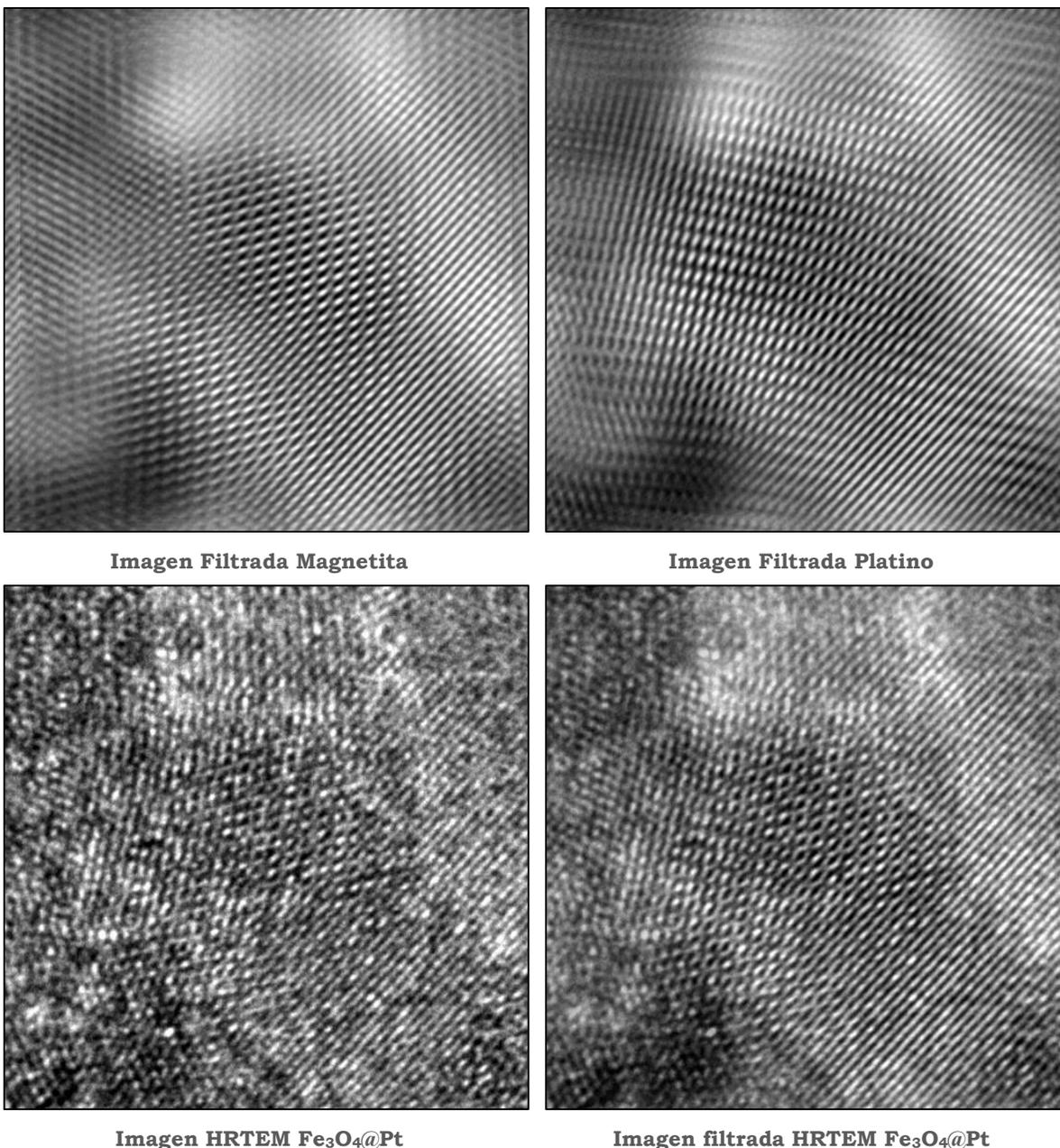


Figura. 4.3.74 Imágenes Filtradas y HRTEM de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ con Oleilamina y Ácido Oleico.

En las partículas analizadas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ con Oleilamina y Ácido Oleico, se identifica claramente la magnetita en el eje de zona [351] y el Platino en el Eje de Zona [101], se obtuvieron sus imágenes filtradas y sus modelos; sin embargo, es conveniente hacer el análisis con HAADF-STEM, para complementar el análisis de la estructura.



4.4 STEM con Aberración Corregida.

4.4.1 Análisis de HAADF-STEM de Fe_3O_4 con PVP.

La figura 4.4.1 muestra dos imágenes de microscopía electrónica de transmisión y barrido (STEM, por sus siglas en inglés) en la técnica de campo claro anular de alto ángulo (HAADF, por sus siglas en inglés). La figura 4.4.1 a) es una imagen de baja magnificación donde se puede apreciar la distribución y el tamaño de las nanopartículas, donde el tamaño promedio fue de 19.5 nm. Como se puede apreciar en esta figura, existe cierta aglomeración de las nanopartículas, la cual se debe principalmente al carácter magnético de las mismas. También se puede observar que la mayoría de las nanopartículas tienen una morfología tipo hexagonal, esta morfología es relacionada con la dirección cristalográfica [111] (figura 4.4.1 b), además, el ángulo entre las caras o facetas es aproximadamente de 120° y la medición de los planos fue de 0.296 nm, la cual corresponde al plano (022) de la estructura cúbica centrada en las caras (FCC) de la magnetita Fe_3O_4 (tarjeta JCPDS 19-0629).

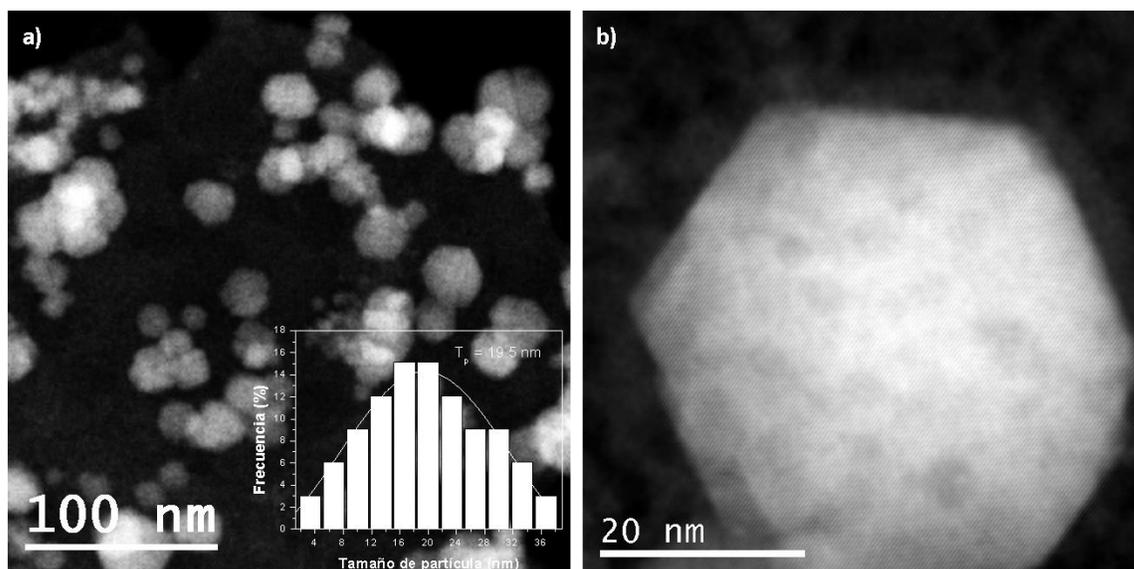


Figura.4.4.1 Imágenes de HAADF-STEM de nanopartículas de Fe_3O_4 con PVP.

La implementación de los correctores de aberración y en especial el de aberración esférica (Cs) en los microscopios de transmisión, dio una



nueva era en la caracterización de los materiales, dado que en el caso de STEM la resolución actualmente en microscopios comerciales es menor a 1 Å, inclusive algunos microscopios STEM avanzados de la marca NION la resolución es de 0.5 Å, por lo que STEM es reconocido como la herramienta más poderosa que permite identificar un átomo, inclusive realizar un análisis espectroscópico de una sola columna atómica. La figura 4.4.2 muestra una imagen de HAADF-STEM de alta resolución de una nanopartícula de magnetita Fe_3O_4 . Las mediciones del espaciamiento entre las franjas fue de 0.4828, 0.2536 y 0.2964 nm, las cuales corresponden a los planos cristalográficos (1-1-1), (11-3) y (02-2) respectivamente, y la partícula se encuentra orientada en el eje de zona [211]. La Transformada Rápida de Fourier (FFT) muestra las principales reflexiones. Las mediciones obtenidas de los planos cristalográficos corresponden a los mostrados en la tarjeta JCPDS 19-0629, por lo que hasta el momento se puede asegurar la fase magnetita del Fe_3O_4 . Punto interesante a notar es que la imagen muestra una red bien definida, es decir, las franjas atraviesan por completo la partícula sin defectos o maclado, por lo que se puede asumir que se trata de un solo cristal.

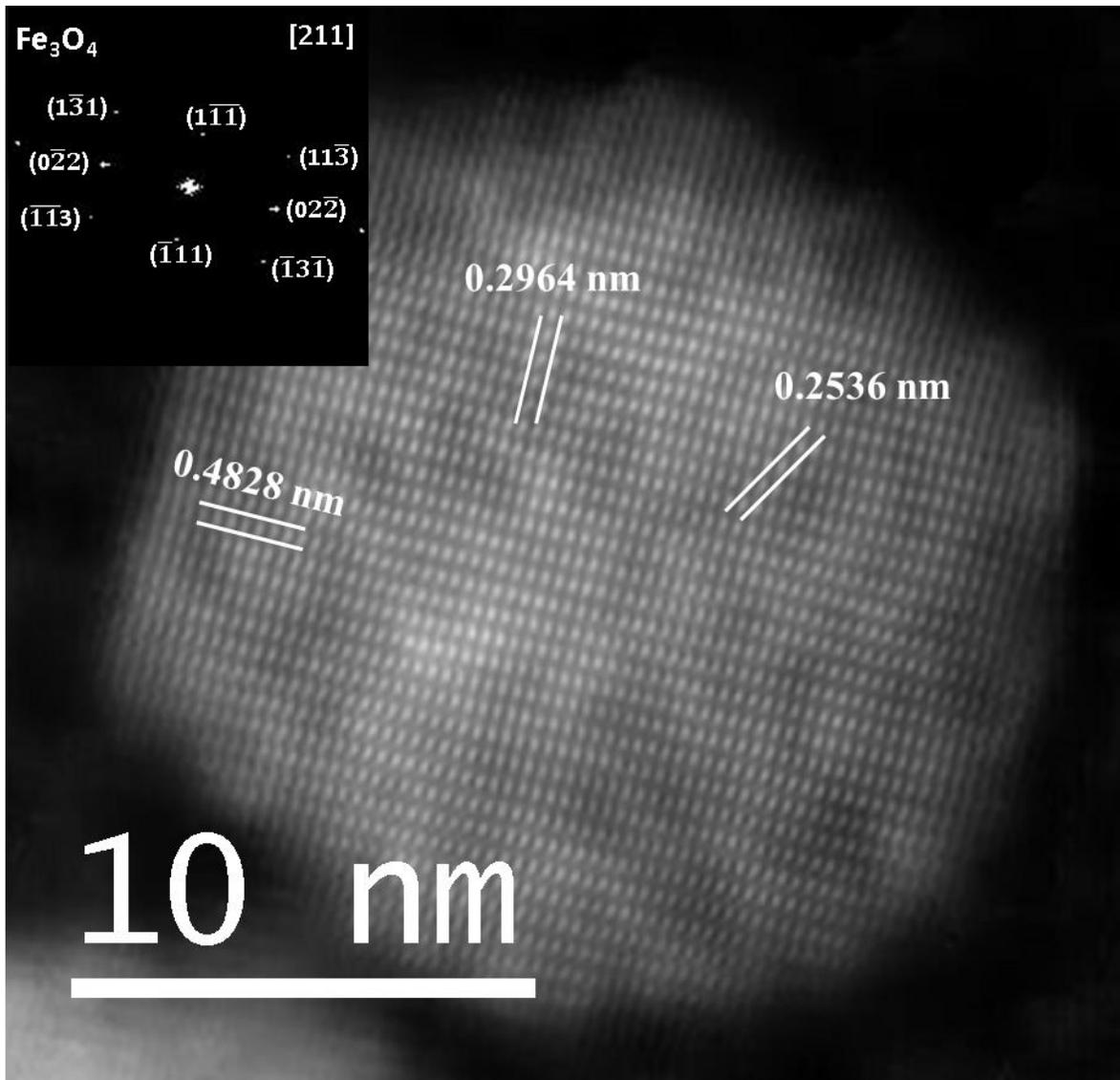


Figura 4.4.2. Imagen de HAADF-STEM de una nanopartícula de Fe_3O_4 con su respectiva FFT.

El contraste de las imágenes de HAADF-STEM depende principalmente del número atómico (contraste de número atómico o contraste Z) del material, por este método, pequeños conglomerados de átomos pesados (o aún átomos aislados) pueden ser observados en una matriz de átomos livianos ya que el contraste es proporcional a Z^2 , por lo que las simulaciones de las imágenes de HAADF-STEM son de gran importancia para conocer la naturaleza del material y cómo éstas fueron obtenidas. El programa QSTEM es usado para la simulación de las imágenes incoherentes de HAADF-STEM, el cual se basa en el método de



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

multicapas, similar al usado en la simulación de las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM). En este caso, el método evalúa la interacción de la onda con el cristal inducida por el haz de electrones, así, se tiene una completa integración de las intensidades dispersadas por cada posición del haz sobre un detector de HAADF.

La figura 4.4.3 muestra una imagen simulada de HAADF-STEM de alta resolución de una nanopartícula de Fe_3O_4 orientada en el eje de zona [211], donde el contrataste obtenido es similar al obtenido en la partícula de la figura 4.4.2. Como se puede apreciar, la resolución es claramente bien definida, también se aprecian puntos brillantes de mayor tamaño y una zona intermedia entre ellos, por lo que es muy interesante el conocer las posiciones tanto del hierro (Fe) como del oxígeno (O) para saber la contribución de éstos elementos en el contraste de la imagen. En el recuadro de la imagen se muestra el modelo donde los átomos en color verde corresponden al *Fe* y los átomos en color rojo corresponden al *O*.

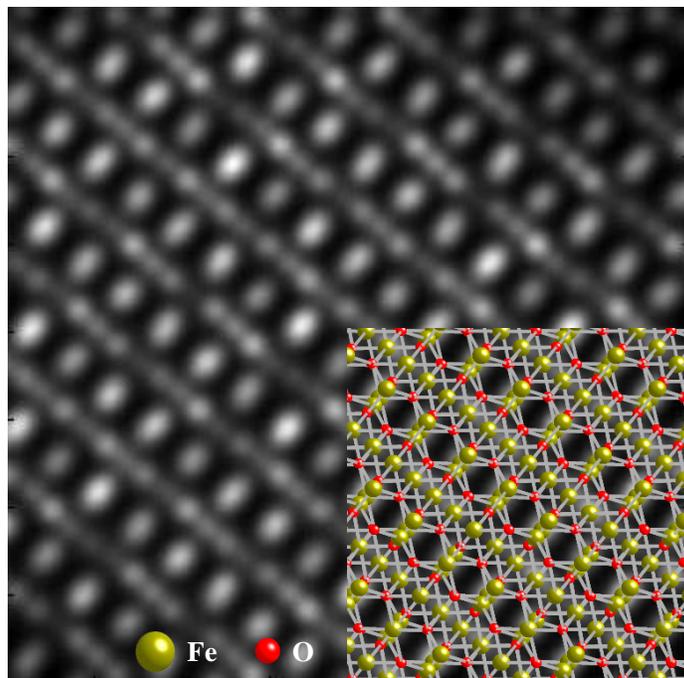


Figura 4.4.3. Imagen simulada de HAADF-STEM de una supercelda de Fe_3O_4 .

De la imagen se puede concluir que el contraste observado es principalmente la contribución de la dispersión de los átomos de *Fe*, dado



que, el número atómico del *Fe* es mayor al del *O*, 26 y 8 respectivamente, por lo que la dispersión del *O* es muy débil. Con respecto a la zona intermedia, similarmente, el contraste observado es el resultado de la dispersión de los átomos de *Fe*. Para verificar esto, se realizaron perfiles de intensidad en dos regiones de la imagen simulada. Para obtener los perfiles de intensidad y tener una buena medida, primero al modelo de la nanopartícula de Fe_3O_4 se le quitaron los átomos de *O*, esto para tener solamente la contribución de los átomos de *Fe*. Similarmente, al mismo modelo Fe_3O_4 los átomos de *Fe* fueron removidos para obtener la contribución de los átomos de *O*. Se obtuvieron las imágenes simuladas de HAADF-SEM de ambos modelos y se realizaron los perfiles de intensidad. Finalmente los perfiles de intensidad de cada una de las imágenes simuladas (*Fe* y *O*) fueron sobrepuestos en la imagen simulada del Fe_3O_4 tal y como se observa en la figura 4.4.4. La curva azul representa la intensidad correspondiente a los átomos de *Fe* y la curva roja a los átomos de *O*. Como se puede apreciar, la intensidad del *O* es tan débil que prácticamente queda en el fondo de la intensidad del *Fe*, por lo tanto, se puede concluir que en las imágenes de alta resolución de HAADF-STEM de nanopartículas de Fe_3O_4 el contraste observado es principalmente debido a la contribución de los átomos de *Fe*. La detección de los elementos ligeros por STEM ha sido reportada mediante la técnica de campo claro anular (ABF-STEM). La configuración de ABF-STEM se realiza obstruyendo la región central del detector de campo claro (BF-STEM), esto con la finalidad de hacerlo anular. Debido a las limitantes instrumentales, esta técnica no fue realizada en éste proyecto; sin embargo, se recomienda para un trabajo futuro.

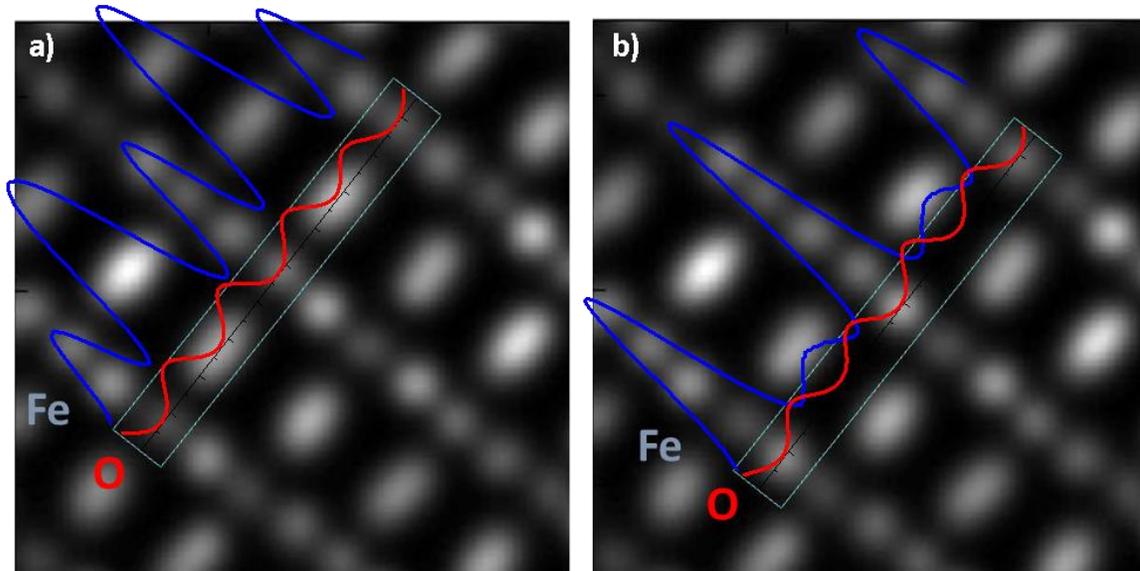


Figura 4.4.4. a) y b) Perfiles de intensidad de las dos regiones marcadas en la imagen simulada de HAADF-STEM.

Las imágenes tanto experimentales como simuladas de HAADF-STEM de las nanopartículas de Fe_3O_4 orientadas en la dirección [211] muestran puntos brillantes alargados de mayor tamaño y puntos esféricos uniformes de menor tamaño los cuales se encuentran en la zona intermedia. Esto también se puede apreciar en el ancho de los picos de los perfiles de intensidad correspondientes a los átomos de Fe. Esto se debe a que en esta posición, la contribución proviene de más de una columna atómica donde el espaciamiento entre éstas es menor a la resolución del microscopio. La figura 4.4.5 muestra un segmento del modelo donde en la parte superior se encuentra el plano cristalino orientado en el eje de zona [211] y en la parte inferior se muestra la sección transversal que atraviesa el haz de electrones. Las líneas punteadas muestran la posición de tres columnas atómicas donde el espaciamiento es de aproximadamente 0.6 Å, menor a la resolución del microscopio (teóricamente 0.8 Å).

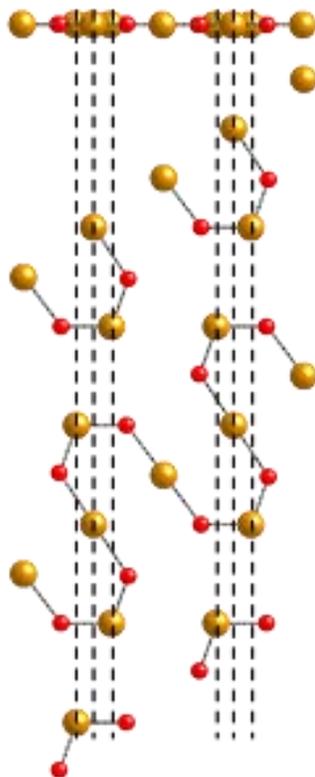


Figura 4.4.5. Segmento del modelo de Fe_3O_4 .

4.4.2 Análisis de HAADF-STEM de Fe_3O_4 con Oleilamina y Ácido Oleico.

Las nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 utilizando ácido oleico y oleilamina tuvieron una morfología similar a las sintetizadas utilizando PVP como agentes estabilizador. En este caso las nanopartículas se encuentran más aglomeradas (Figura 4.4.6), posiblemente esta aglomeración se deba al exceso en los agentes estabilizadores ácido oleico (50 mM) y oleilamina (50 mM) en comparación con lo usado en el PVP (50 mM); sin embargo, pese a que el análisis de las nanopartículas con ácido oleico y oleilamina ha presentado más inconvenientes a la hora de caracterizar se observa que ayuda al crecimiento de las partículas, algo que se puede comprobar tanto en los DRX como en las imágenes de TEM y posiblemente con Hexano se pueda hacer un mejor lavado de las



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

partículas eliminando la parte orgánica, lo cual contribuiría a mejorar la calidad de las micrografías.

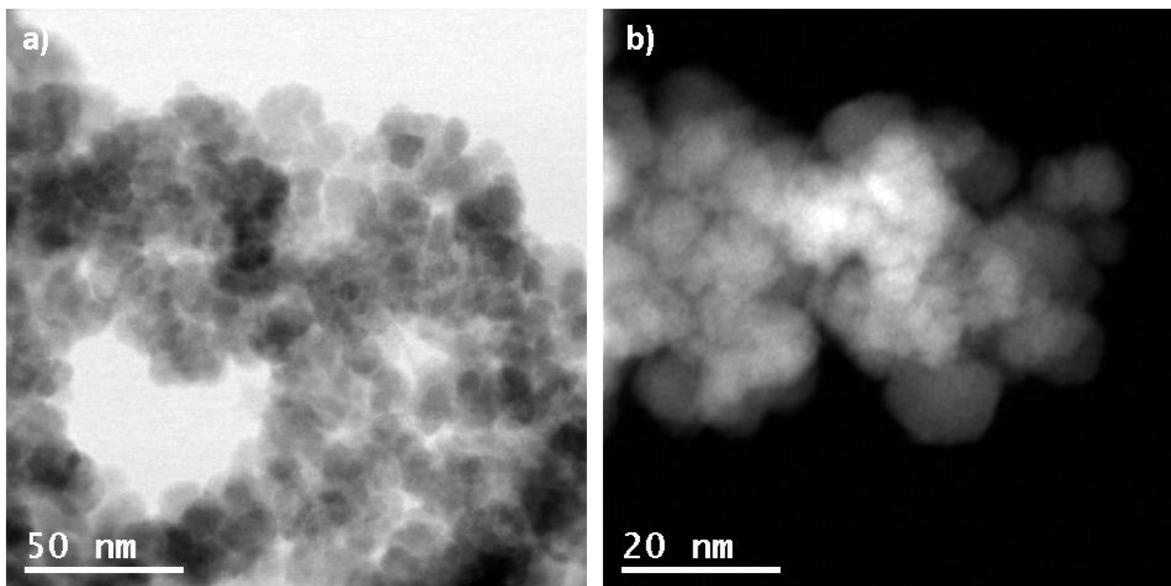


Figura 4.4.6. Partículas de Fe_3O_4 con ácido oleico y oleilamina.

La figura 4.4.7a muestra una imagen de HAADF-STEM con su respectiva FFT. La imagen corresponde a una nanopartícula orientada en la dirección [112]. Cabe mencionar que a pesar del carácter magnético de las nanopartículas, éstas mostraron buena estabilidad al momento del análisis por microscopía electrónica, esto debido a que en STEM el haz de electrones es muy fino en comparación con TEM, donde incluso es necesario apagar las lentes objetivo para poder analizar los materiales magnéticos. La figura 4.4.7b muestra una imagen de alta resolución de una zona de la nanopartícula de Fe_3O_4 . Como se puede apreciar, la resolución atómica es muy clara incluso, comparando esta imagen con la mostrada en la Figura 4.4.2, ésta presenta mayor resolución dado que se puede distinguir claramente la zona intermedia entre las columnas atómicas.

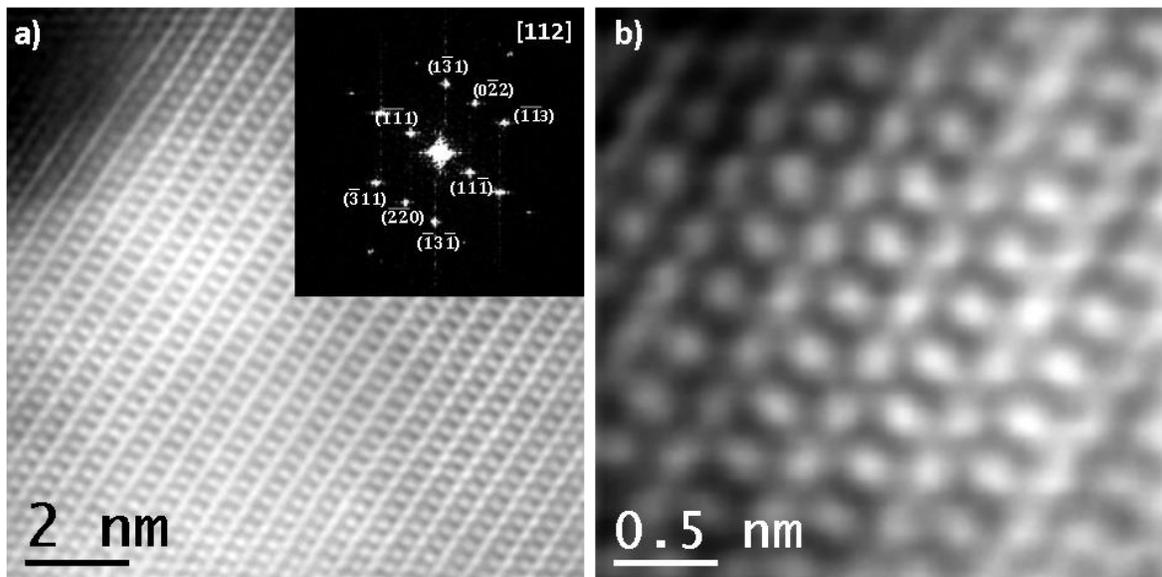


Figura 4.4.7. Nanopartícula de Fe_3O_4 .

4.4.3 Análisis de HAADF-STEM de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ con PVP.

Uno de los objetivos planteados en este trabajo era el de depositar metales de transición (Au, Pd y Pt) sobre las nanopartículas magnéticas Fe_3O_4 para tener una estructura del tipo núcleo-coraza. La figura 4.4.8 muestra una imagen de HAADF-STEM con su correspondiente imagen de BF-STEM de las nanopartículas de Fe_3O_4 cubiertas con Au, donde se puede apreciar claramente una diferencia en contraste entre el centro de las partículas y su superficie, donde la superficie es más brillante que el centro. El contraste más brillante es relacionado con el elemento de mayor número atómico, en este caso el Au, y la zona con menor contraste es relacionada con el elemento o fase de menor número atómico, en este caso el Fe_3O_4 , por lo que se puede concluir que el Au se depositó sobre la superficie de las nanopartículas magnéticas.

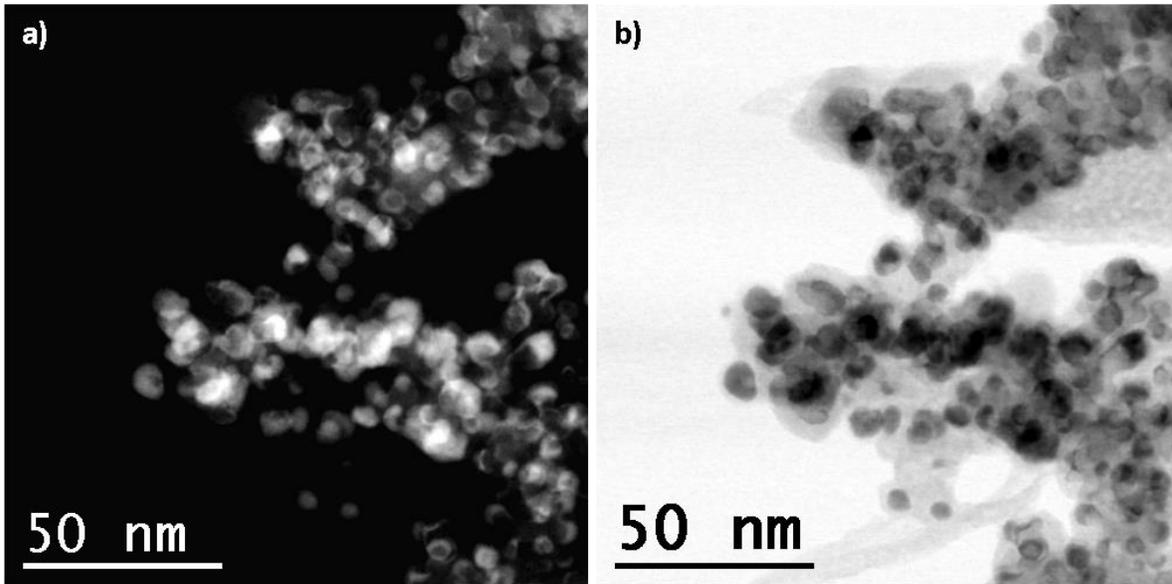


Figura 4.4.8. a) Imagen de HAADF-STEM de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$.
b) Imagen de BF-STEM de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$.

Para verificar lo anterior, imágenes de alta resolución de HAADF-STEM fueron adquiridas. La figura 4.4.9 a) y b) muestra dos imágenes donde la diferencia de contraste entre el centro de las nanopartículas y la superficie es muy clara. Por lo que las partículas magnéticas de Fe_3O_4 fueron cubiertas con éxito por el Au teniendo una estructura del tipo núcleo-coraza. Punto importante a mencionar es que éstas partículas presentaron mayor estabilidad que las partículas que no fueron cubiertas con Au, dado que después de varios meses estas permanecían sin cambios físicos observables, a diferencia de las partículas de Fe_3O_4 sin el recubrimiento, donde después de un corto tiempo, las soluciones cambiaron de un color negro característico de la magnetita a un color ocre rojo característico del Fe_2O_3 principalmente en la fase hematita. La figura 4.4.9 c) y d) se analiza la frontera entre las 2 fases identificando distancias interplanares características del Au (200) y Fe_3O_4 (311) y una imagen simulada generada en QSTEM indicando sus ejes de zona respectivamente.

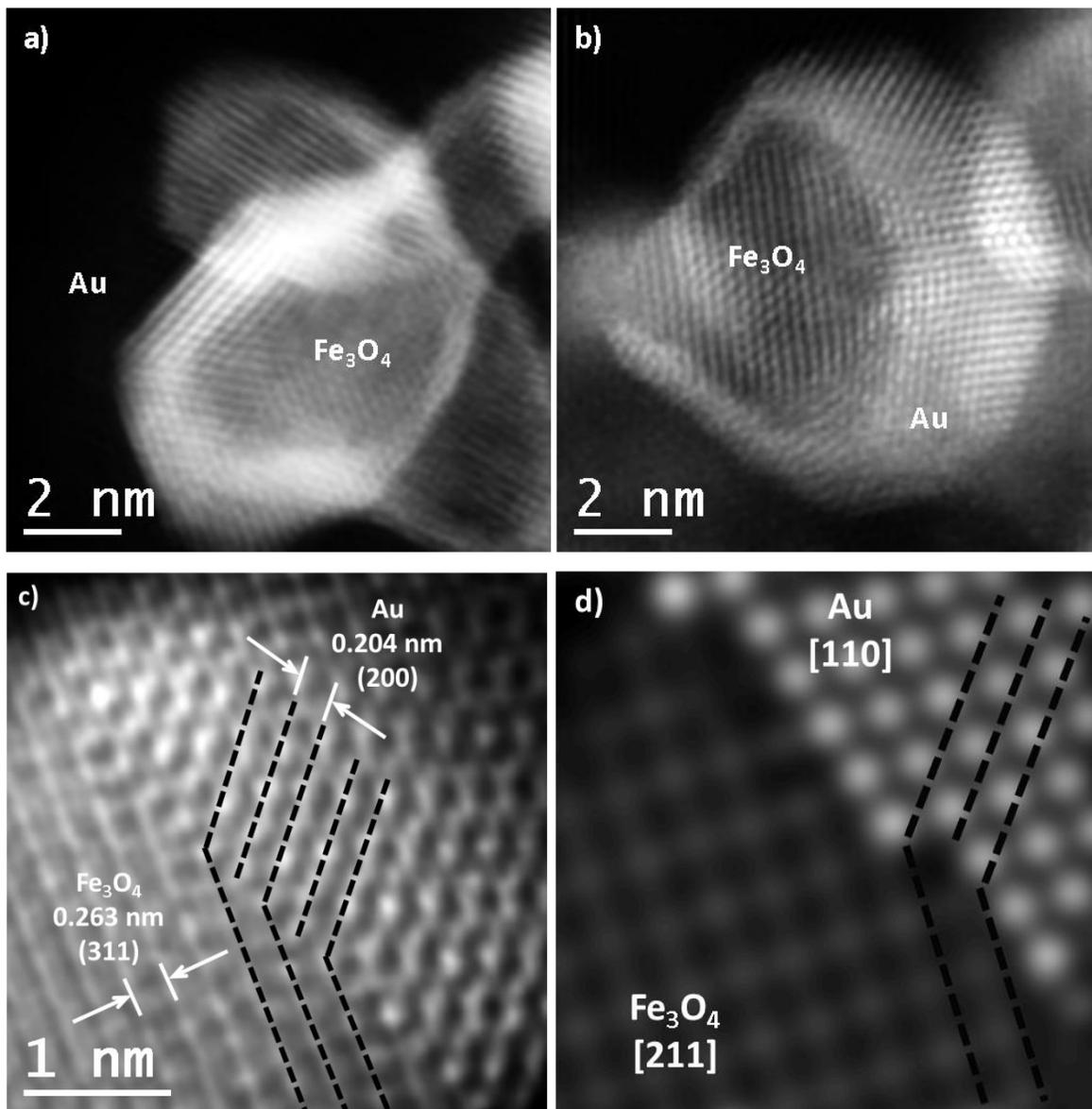


Figura 4.4.9. a) y b) Nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ analizadas por HAADF-STEM.

c) Interfase de una nanopartícula de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$.

d) Imagen simulada de HAADF-STEM de la interfase $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$.

4.4.4 Análisis de HAADF-STEM de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ con Oleilamina y Ácido Oleico.

En este caso donde las nanopartículas magnéticas Fe_3O_4 fueron sintetizadas utilizando como surfactante al ácido oleico y la oleilamina y recubiertas con Au, las nanopartículas mostraron una fuerte aglomeración, a diferencia del uso de PVP como surfactante, la estructura



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

de éstas no es del tipo núcleo-coraza. La Figura 4.4.10 muestra dos imágenes de STEM donde se puede apreciar la morfología de dichas nanopartículas. A diferencia con la muestra utilizando PVP como surfactante (Figura 4.4.6) en este caso no se aprecia la diferencia de contraste entre el centro y la superficie. Esto se debe principalmente a que las partículas de Oro quedaron sobre la estructura de las partículas de Magnetita, como incrustadas; sin embargo, estas partículas mostraron gran estabilidad similar al comportamiento observado en las nanopartículas magnéticas recubiertas con Au y PVP como surfactante.

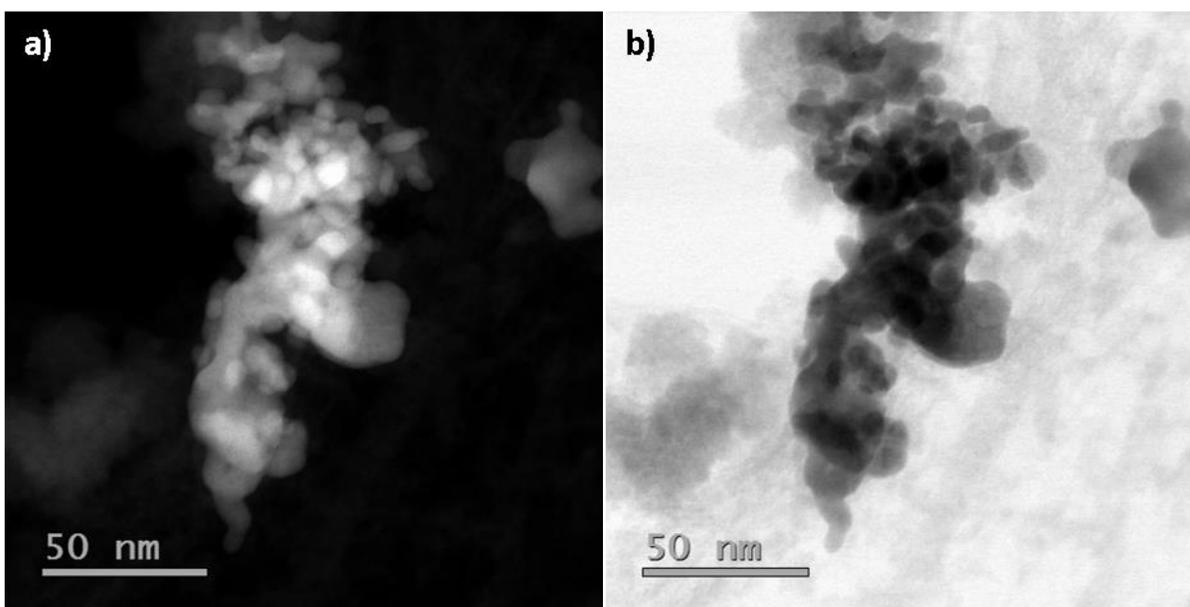


Figura 4.4.10. Imágenes de HAADF-STEM y BF-STEM de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ con oleilamina y ácido oleico.

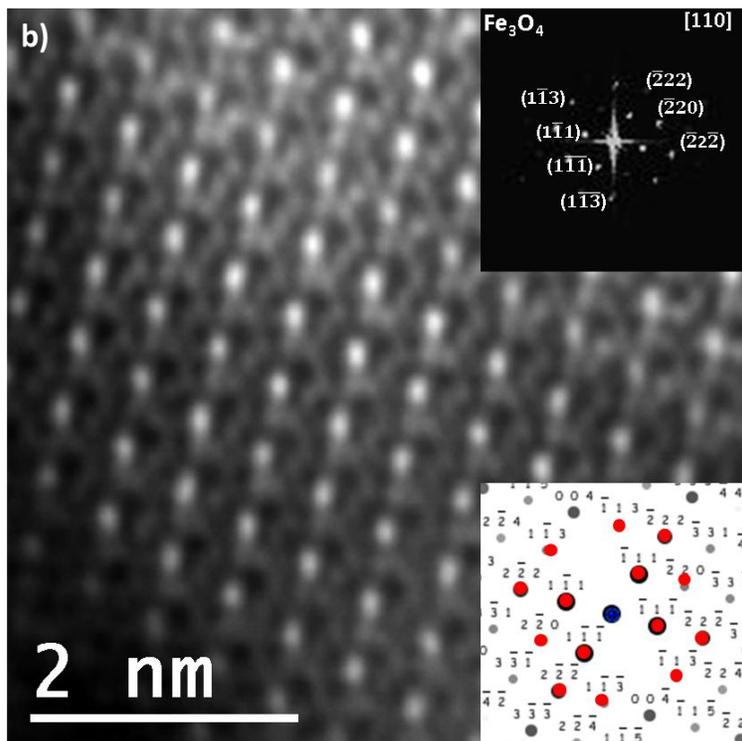
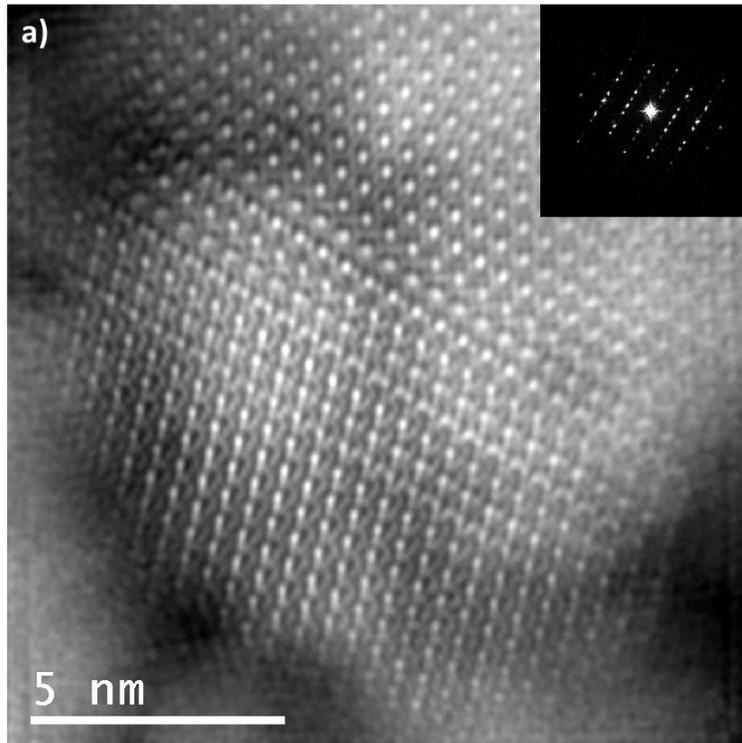
Una de las principales características de realizar los análisis de los materiales por HAADF-STEM con corrector de aberración corregida, es la resolución alcanzada. La figura 4.4.11 a) muestra una imagen de alta resolución de HAADF-STEM de una nanopartícula del sistema Fe_3O_4-Au ; sin embargo, en esta partícula no se pudo detectar la presencia del Au, solamente del Fe_3O_4 . Uno de los detalles que se puede observar en la figura 4.4.11a) es la presencia de una macla, la cual origina una desviación en la dirección de los planos, esto se puede confirmar además



con su FFT donde muestra las reflexiones correspondientes a una doble difracción proveniente de los dos cristales. Haciendo un recuadro a la imagen en la zona del cristal inferior, obtenemos la imagen 4.4.11b), donde claramente se observa la resolución atómica puntual y como en casos anteriores existen puntos más brillantes que otros. Este cristal se encuentra orientado en la dirección [110] (ver su FFT), y el contraste de los puntos brillantes corresponde en primera instancia al espesor, la estructura cúbica del Fe_3O_4 en esta dirección muestra columnas atómicas centrales (planos {111}) rodeadas por 10 columnas atómicas, la densidad atómica de las columnas atómicas más brillantes es casi el doble que la densidad atómica de las columnas atómicas menos brillantes. Como en el caso de la figura 4.4.4, el contraste es originado principalmente por la contribución del Fe. La figura 4.4.11c) muestra una imagen simulada de HAADF-STEM de una nanopartícula de Fe_3O_4 . Como se puede apreciar el contraste obtenido es similar al mostrado en la imagen experimental (figura 4.4.11b), lo que confirma que el modelo y las condiciones de la simulación son las correctas. Así mismo sobre la imagen simulada se colocó el modelo del Fe_3O_4 en la dirección [110], donde vemos de nuevo que el O (átomos en rojo) no produce contraste. Por lo tanto hasta el momento se puede asegurar que tenemos la fase de la magnetita Fe_3O_4 en nuestro sistema y que el Au permite su estabilización.



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”



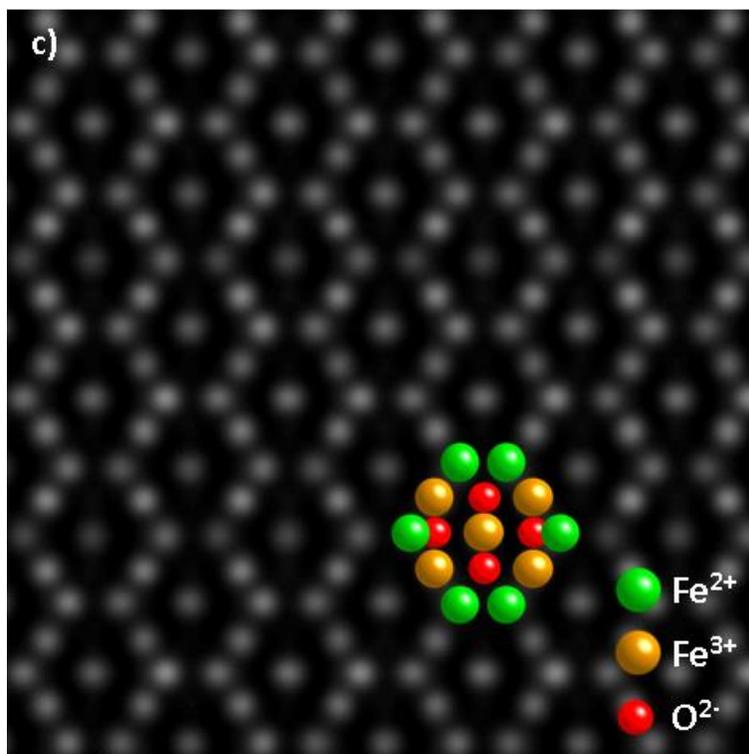


Figura 4.4.11. Imagen de alta resolución de HAADF-STEM de una nanopartícula del sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$.

4.4.5 Análisis de HAADF-STEM de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@Pd}$ con PVP y con Oleilamina y Ácido Oleico.

Otro elemento que se propuso fue el Pd, el cual similar al Au, estabilizó a la fase magnetita Fe_3O_4 ; sin embargo, en este sistema al Pd no formó estructuras del tipo núcleo coraza, si no que se colocó como pequeñas partículas sobre la superficie del Fe_3O_4 . La figura 4.4.12 muestra las imágenes de HAADF-STEM del Fe_3O_4 con Pd utilizando los dos sistemas de surfactantes: el PVP y la oleilamina con el ácido oleico. Las figuras 4.4.12 a) y 4.4.12 b) muestran una imagen de baja resolución y una de alta resolución de HAADF-STEM de las nanopartículas de Fe_3O_4 con Pd utilizando PVP respectivamente. Claramente se aprecia en la figura 4.4.12 b) que una nanopartícula está sobre el Fe_3O_4 , la indexación de su FFT corresponde a la estructura cúbica del Pd (JCPDF 46-1043). Similarmente, las figuras 4.4.12 c) y 4.4.12 d) muestran una imagen de baja resolución y una de alta resolución de HAADF-STEM de las nanopartículas de Fe_3O_4



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

con Pd utilizando oleilamina y ácido oleico respectivamente. Como en el caso anterior, el Pd se coloca en la superficie de las nanopartículas de Fe_3O_4 .

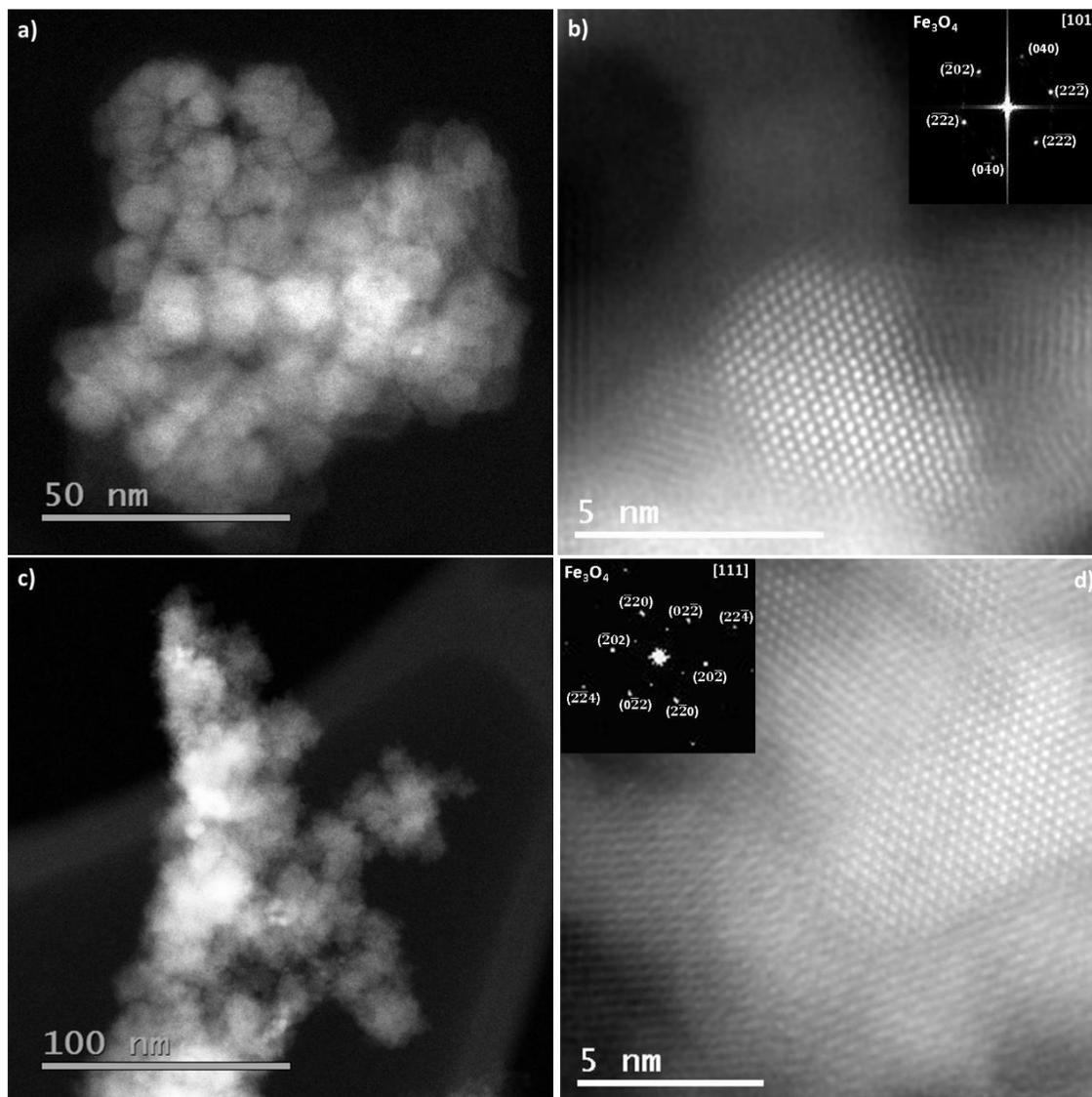


Figura 4.4.12. Imagen de alta resolución de HAADF-STEM de Fe_3O_4 -Pd con PVP o ácido oleico y oleilamina.

4.4.5 Análisis de HAADF-STEM de Fe_3O_4 @Pt con PVP y con Oleilamina y Ácido Oleico.

Para el caso cuando fue adicionado Pt al Fe_3O_4 para su estabilización, el comportamiento fue similar al observado en el Pd, el Pt se colocó en la superficie del Fe_3O_4 en forma de pequeñas partículas. La figura 4.4.13



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

muestra una serie de imágenes de Fe_3O_4 con Pt en los dos surfactantes estudiados PVP y oleilamina con ácido oleico. Las figuras 4.4.13 a) y 4.4.13 b) muestran las imágenes correspondientes a la muestra de Fe_3O_4 con Pt en PVP. Se puede apreciar claramente las nanopartículas de Pt sobre el Fe_3O_4 .

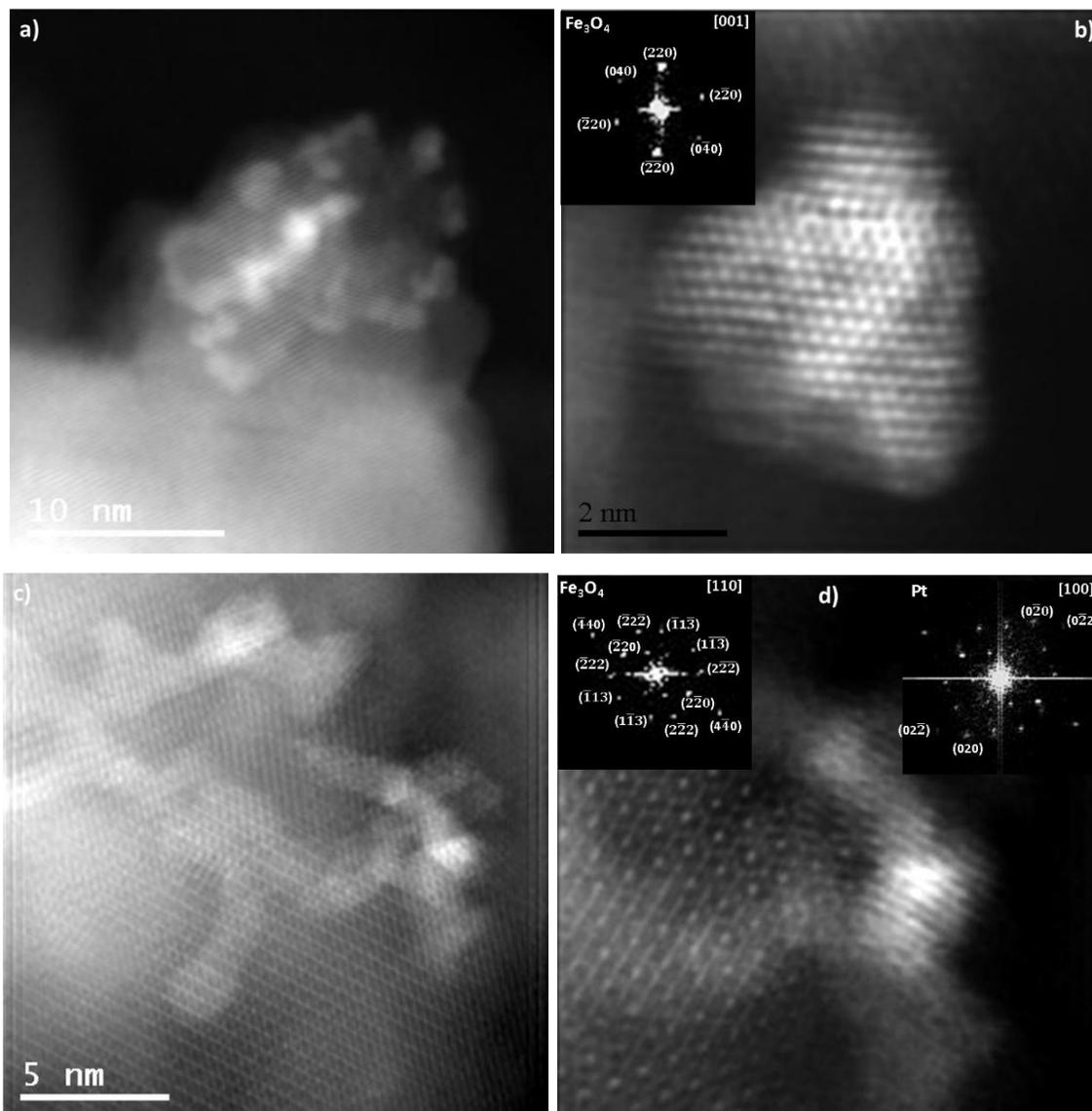


Figura 4.4.13. Imagen de alta resolución de HAADF-STEM de Fe_3O_4 -Pt con PVP o ácido oleico y oleilamina.



5. Conclusiones.

En el presente trabajo se sintetizaron y caracterizaron nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@M_t$ ($M_t = \text{Au}, \text{Pd}, \text{Pt}$) para estudiar el efecto del proceso de síntesis propuesto, sobre sus morfologías, estructuras, distribución química y comportamiento.

Durante el desarrollo de la presente investigación se pudo observar que los métodos de síntesis propuestos permiten crear partículas entre 5 y 40 nm, con baja oxidación y que conservan la fase magnetita a través del tiempo.

Se observó de manera cualitativa que las nanopartículas se magnetizan solamente cuando se exponen a un campo magnético externo, pero no presentan magnetización remanente cuando se elimina el campo magnético. Esto indica la propiedad de superparamagnetismo de los materiales, en este caso particular de nanopartículas del tipo USPIOs (UltraSuperParamagnetic Iron Oxide Nanoparticles) que tiene un tamaño menor a 50 nm. Este efecto principalmente se observó en las nanopartículas de Fe_3O_4 cuando se le adicionó Au, Pd o Pt, independientemente del tipo de estructura.

Mediante la técnica de difracción de Rayos X se pudo observar que las nanopartículas estabilizadas con PVP generaban más ruido en el difractograma que las nanopartículas estabilizadas con oleilamina y ácido oleico, además que el tamaño de cristalita de la síntesis de Fe_3O_4 sin recubrir oscilaba entre los 20 nm mientras que las recubiertas utilizando PVP como surfactante oscila entre 10 a 18 nm y en las que se utilizó oleilamina y ácido oleico de 5 a 12 nm. Se puede apreciar una relación directa entre el tamaño del cristal y el ruido en los difractogramas, esto debido a que la parte orgánica cubre más las partículas.

Se observó en algunos difractogramas la presencia de la fase Akageneite que pudo haberse formado debido a la transformación de la



fase magnetita por oxidación y al medio acuoso donde estaban depositadas las nanopartículas.

Se desarrollaron difractogramas teóricos de las diferentes fases encontradas los cuales se ajustan bastante bien a los reales. Esto permitió tener una mejor caracterización estructural de las nanopartículas.

Mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) se obtuvieron imágenes que fueron filtradas y analizadas, donde por medio de su FTT se pudieron identificar las fases presentes en las diferentes tipos de partícula analizadas. En las partículas sintetizadas con PVP como estabilizador (Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@Pd$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4@Pt$), se identificaron claramente las fases presentes salvo en las partículas recubiertas con Au, esto debido a que las distancias interplanares en el eje de zona analizado son muy similares las de Au y las de Fe_3O_4 , por consiguiente fueron difíciles de identificar; del mismo modo sucedió con las partículas que fueron sintetizadas usando ácido oleico y oleilamina como estabilizador.

Imágenes simuladas de HRTEM fueron obtenidas mediante el programa SimulaTEM de los modelos de las fases presentes en las partículas, éstas fueron comparadas con las imágenes experimentales de HRTEM filtradas por el Filtro Weiner y de Bragg; se observaron similitudes entre las imágenes por consiguiente las fases identificadas son correctas.

Mediante microscopía electrónica de transmisión/barrido (STEM) con aberración corregida (Cs) por su resolución a un nivel por debajo de los Angstroms (0.8 Å), se pudo conocer con mayor precisión la estructura de las nanopartículas y la forma en que las diferentes fases estaban presentes, esto debido a que el contraste de las imágenes de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF)-STEM dependen principalmente del número atómico (contraste de número atómico o contraste Z) del material y éste es proporcional a Z^2 . Así mismo para corroborar la información



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

obtenida por HAADF-STEM se simularon imágenes mediante el programa QSTEM para conocer más a detalle la estructura y el arreglo atómico de las nanopartículas.

De las imágenes de HAADF-STEM pudimos observar la presencia de Au, Pt y Pd en las nanopartículas de Fe_3O_4 , debido a la diferencia en número atómico de los elementos. Tanto el Au, Pt y Pd mostraron un mayor contraste en comparación con el Fe_3O_4 . De estos resultados las únicas partículas que formaron una estructura núcleo-coraza (core-shell) mediante el proceso de síntesis propuesto fueron las de Fe_3O_4 con Au estabilizadas con PVP.

Todas las nanopartículas de Fe_3O_4 con adiciones de Au, Pt y Pd fueron muy estables y disminuyó su velocidad de oxidación, dado que nanopartículas de Fe_3O_4 sin adiciones después de un corto tiempo de haber sido sintetizadas, éstas se transformaban posiblemente a la fase Fe_2O_3 . Así mismo las nanopartículas de Fe_3O_4 con adiciones de Au, Pt y Pd mantuvieron un comportamiento superparamagnético similar.

Estrategia a seguir posterior a esta investigación.

Realizar pruebas de histéresis sobre las NPs sintetizadas en este proyecto.

Hacer pruebas de biocompatibilidad.

Investigar sobre el proceso de formación de core-shell en las partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ elaboradas con PVP, e investigar si podremos lograr formar core-shell con Pd y Pt.



Apéndice I Microscopía Electrónica de Transmisión.

I.1 Formación de las imágenes.

Como principio, ilustraremos el proceso de formación de imágenes en un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM). Para su fácil ilustración, un TEM es simplificado en un microscopio de simples lentes, como se muestra en la figura I.1, en la cual, solamente se considera una simple lente objetiva para la formación de la imagen y las lentes intermedias y proyectoras son omitidas. Esto es porque la resolución del TEM es principalmente determinada por la lente objetiva⁷⁸.

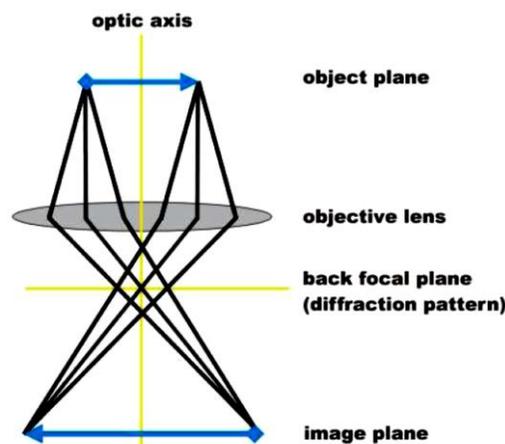


Figura I.1. Teoría de Abbe para la formación de la imagen en TEM

La figura I.2 muestra simple bosquejo de un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) y Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) en comparación con un Microscopio Óptico y una pantalla de televisión de Tubo de Rayos Catódicos (CRT) - ambos sistemas tienen muchas cosas en común con el microscopio electrónico. El microscopio óptico utiliza lentes para controlar la ruta de los haces a través del sistema y es en muchos sentidos construido como un TEM - sólo que el TEM usa lentes electromagnéticas para dirigir el haz de electrones. El CRT utiliza lentes electromagnéticas como el TEM y SEM para controlar el haz de electrones, y genera una imagen para el espectador mediante el escaneo del haz sobre una pantalla fluorescente - en la misma forma en que el un SEM genera



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

una imagen mediante el escaneo del haz de electrones sobre una pequeña muestra⁸⁷.

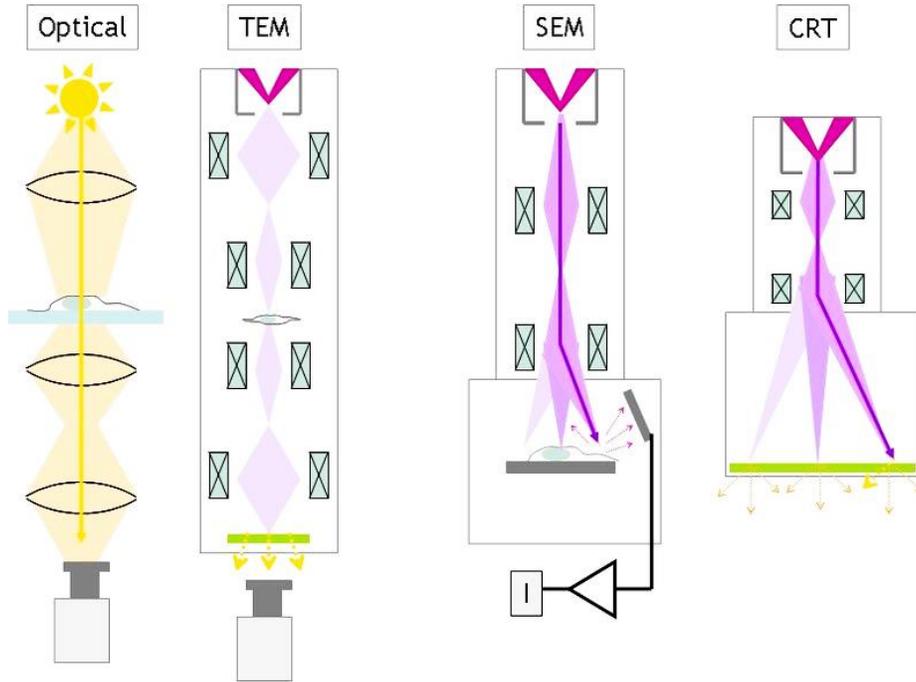


Figura I.2 Comparación entre microscopio óptico, TEM, SEM y pantalla CRT⁸⁷.

En el TEM la superficie de una lámina delgada es iluminada por un haz de electrones paralelos o casi paralelos. El haz de electrones es difractado por la red del cristal, formando los “haces de Bragg”, los cuales son propagados a lo largo de diferentes direcciones. La interacción electrón-espécimen resulta en cambios de fase y amplitud en la onda del electrón que es determinada por la teoría de difracción de la mecánica cuántica. Para un espécimen delgado y electrones altamente energéticos, la función de onda transmitida $\Psi(x,y)$ a la salida del espécimen puede ser asumida como una onda dispersada. La onda de salida $\Psi(x,y)$ contiene la información total estructural del espécimen. Desafortunadamente, esta onda será transmitida no-linealmente por el sistema óptico⁷⁸.

En muestras cristalinas los electrones son dispersados en direcciones muy diferentes las cuales son función de la estructura del cristal y una imagen



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

de contraste por difracción (ED-electron diffraction) puede ser obtenida. En la figura I.3 se muestra un diagrama esquemático de la formación de la imagen y del patrón de difracción de una muestra cristalina. Una primera imagen, real e invertida, se forma en un determinado plano imagen I. Simultáneamente, un patrón de difracción se forma en el plano focal posterior de la lente objetivo. Este patrón no sufre inversión y por lo tanto estará rotado 180° respecto de la imagen. Cuando se desea obtener una imagen del patrón de difracción, se selecciona el modo difracción en el microscopio y la lente intermedia focaliza sobre su plano focal y envía la imagen del patrón de difracción a la pantalla fluorescente vía la lente proyectora. El patrón de puntos sobre la pantalla del microscopio da información de la red del cristal (simetría, orientación y espaciado de los planos de la red)^{88,89}.

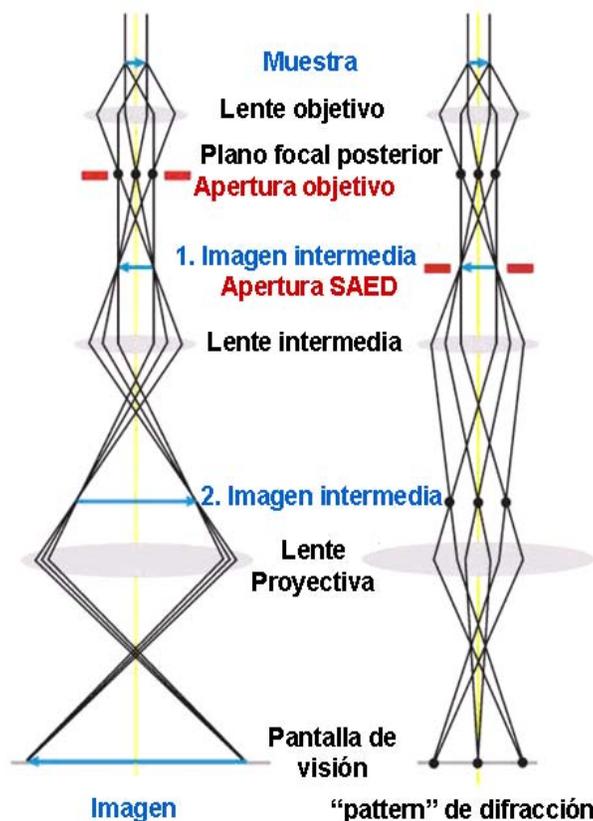


Figura I.3 Formación de imagen (izquierda) y diagrama de difracción (derecha) en un TEM⁸⁹



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

La naturaleza del patrón de difracción y el tamaño de la muestra desde el cual proviene, son controlados por la lente objetivo superior colocada encima de la muestra ver Figura I.4.

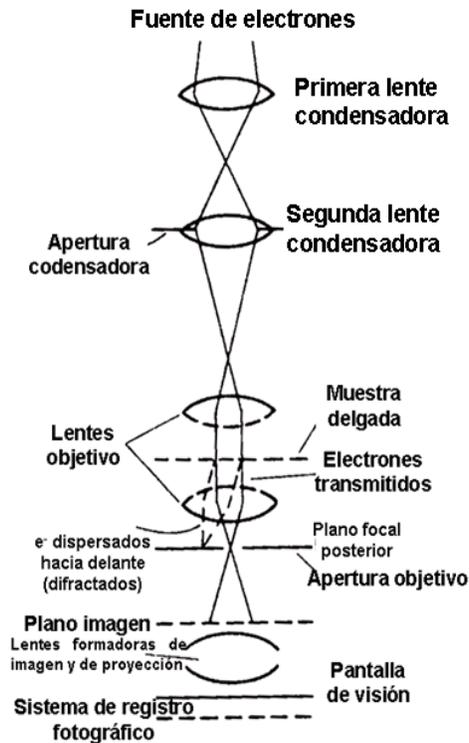


Figura I.4 Columna óptica electrónica en un microscopio electrónico de transmisión convencional o microscopio electrónico analítico operado en el modo TEM⁸⁹

Los electrones dispersados a un ángulo θ experimentan un cambio de fase introducido por la aberración esférica y el desenfoque (defocus) de las lentes, y este cambio de fase es una función del ángulo dispersado. El cambio de fase debido a la aberración esférica es causado por un cambio en la longitud focal como una función del ángulo dispersado, y el cambio de fase debido al desenfoque es causado por las características esféricas de las ondas emitidas en el espacio libre (el principio de Huygens)⁷⁸.

Teóricamente la resolución máxima **d** alcanzable con un microscopio óptico se encuentra en principio limitada por la longitud de onda de la luz que se utiliza para examinar la muestra, y por la apertura numérica **NA** del sistema.



$$d = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha} \approx \frac{\lambda}{NA}$$

Los físicos de principios del siglo XX teorizaron sobre posibles maneras de superar las limitaciones impuestas por la relativamente grande longitud de onda de la luz visible (de 400 a 700 nm) mediante el uso de electrones. Como toda la materia, los electrones exhiben propiedades tanto de onda como de partícula (como ya propuso Louis-Victor de Broglie). Como consecuencia se puede hacer que un haz de electrones se comporte como un haz de radiación electromagnética. La longitud de onda del electrón se obtiene igualando la ecuación de “de Broglie” a la energía cinética de un electrón. Debe introducirse además una corrección relativista adicional, ya que los electrones en un equipo TEM alcanzan velocidades próximas a la de la luz.

Debido a ello, la resolución óptima lograda para imágenes de un microscopio electrónico de transmisión (TEM) operado a 100 kV es de muchos órdenes de magnitud mejor que la proveniente de un microscopio de luz y es de ~ 10 ó 20 \AA .⁸⁸ La longitud de onda de De Broglie de un electrón con cantidad de movimiento p es:

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Donde:

h = Constante de Planck.

P = Cantidad de movimiento.

λ = Longitud de onda.

$$\text{Si } p = \sqrt{2meV}$$

m = Masa del electrón



e = Carga del electrón

V = Voltaje de aceleración

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}}$$

Para un electrón acelerado por un potencial de 100kV $\lambda = 0.038 \text{ \AA} = 0.0038 \text{ nm}$

$$\lambda = \frac{6.626 * 10^{-34} \text{ kgm}^2 \text{ s}^{-1}}{\sqrt{2 * (9.10 * 10^{-31} \text{ Kg}) * (1.602 * 10^{-19} \text{ kgm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-2}) * (100000 \text{ V})}}$$

En un microscopio electrónico los electrones se producen generalmente en un filamento, normalmente de tungsteno, parecido al de una bombilla, mediante un proceso conocido como emisión termoiónica o bien mediante emisión de campo. Los electrones emitidos se aceleran entonces con ayuda de un potencial eléctrico (medido en V, o voltios) y se focalizan mediante lentes electrostáticas o electromagnéticas.

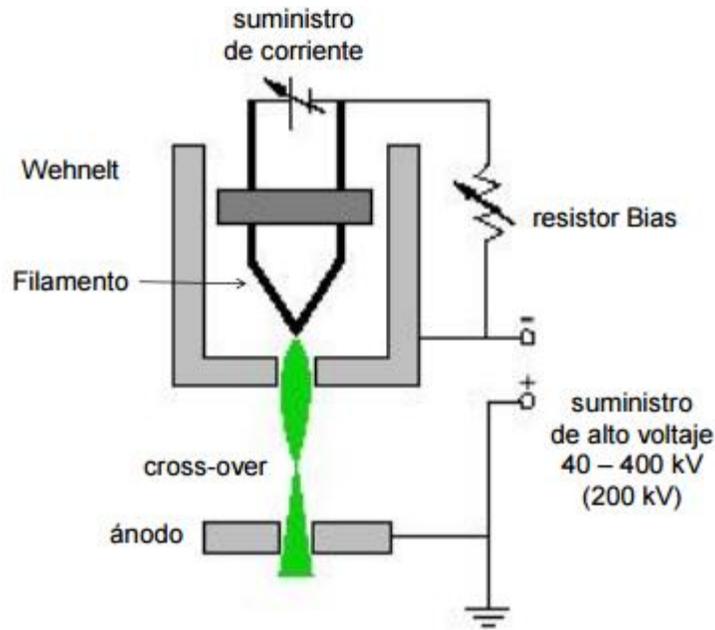
Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la luz visible, pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas.

Las partes principales de un microscopio electrónico de transmisión son:

Cañón de electrones: emite los electrones que chocan o atraviesan el espécimen (dependiendo que tipo de microscopio electrónico), creando una imagen aumentada (Figura I.5)⁹⁰.



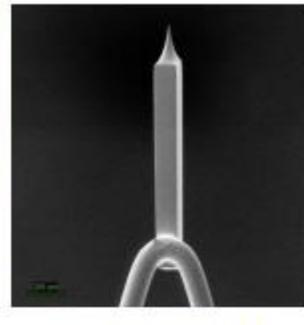
“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”



TE - W



TE - LaB₆



FE - ZrO/W

Figura I.5 Esquema del cañón de electrones y sus tipos de filamento⁹⁰.

Termoiónico de W:

Baratos, robustos y fácilmente reemplazables.

Termoiónico de LaB₆:

Densidad de corriente, brillo, tiempo de vida, precio y requisitos de vacío mayores que W.

Emisión de campo:

Densidad de corriente y brillo muy elevados.

Muy baja dispersión de energía, haz muy coherente.

Ultra-alto vacío y muy caro.



Lentes magnéticas: generan los campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones (Figura I.6)⁹⁰.



Figura I.6 Lentes electromagnéticas⁹⁰.

Aperturas: Son diafragmas de entre 10 y 300 micras. Selecciona diferentes haces de electrones para formar la imagen, modificando así el contraste, o para formar el patrón de difracción (Figura I.7)⁹⁰.



Figura I.7. Aperturas⁹⁰

Sistema de vacío: es una parte muy importante del microscopio electrónico. Debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, se debe hacer un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características⁹⁰.

Placa fotográfica o pantalla fluorescente: que se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada⁹⁰.

Sistema de registro: muestra la imagen que producen los electrones, que suele ser un ordenador⁹⁰.



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

El microscopio electrónico de transmisión (Figura I8) emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra⁹⁰.

(<http://ssyf.ua.es/es/formacion/documentos/cursos-programados/2012/especifica/tecnicas-instrumentales-en-el-analisis-de-superficie/tem-sesion-12-noviembre.pdf>)

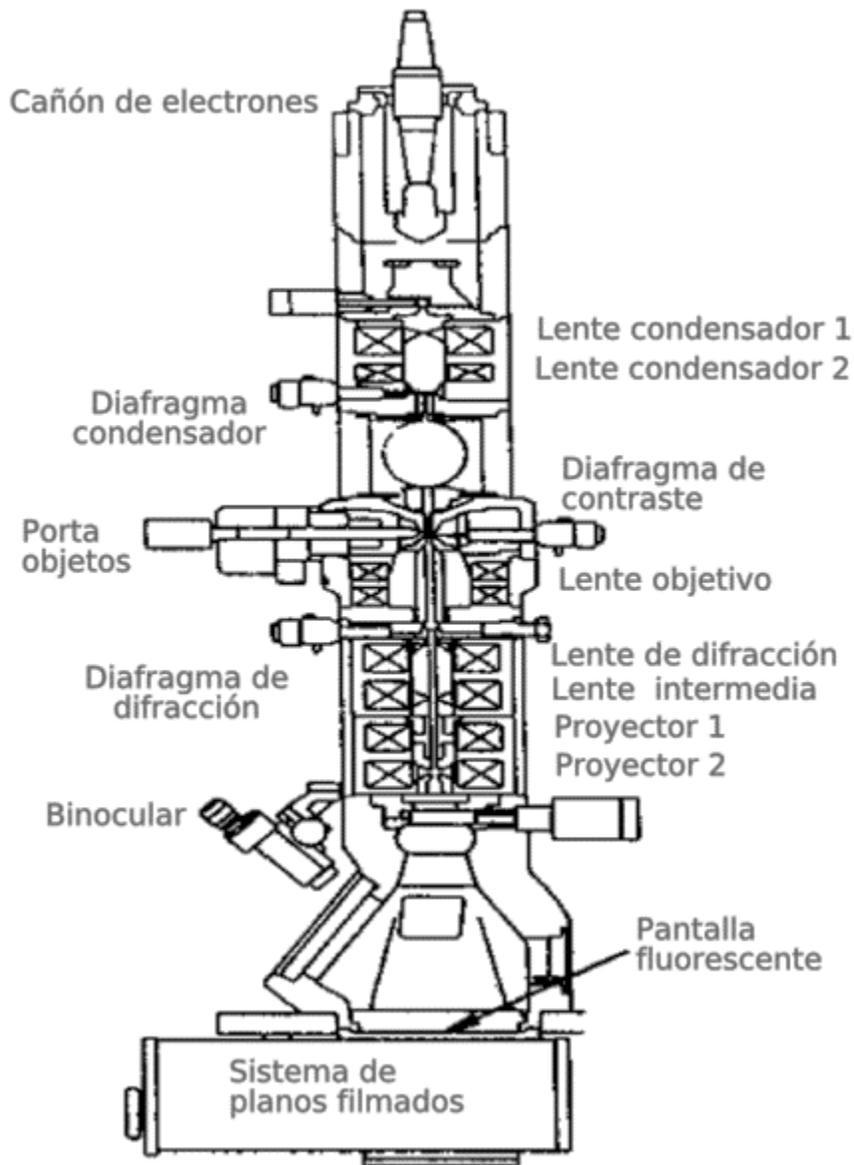


Figura I8. Esquema de los componentes de un Microscopio Electrónico de transmisión⁹¹.



I.2 Mecanismos de contraste.

Las imágenes en TEM son usualmente dominadas por tres tipos de contraste.

El primero es el **contraste por difracción**, el cual es producido debido a la perturbación de la deformación local, defectos y dislocaciones sobre las intensidades de los haces reflejados de Bragg. Este contraste enfatiza el efecto de los defectos sobre la amplitud de la onda transmitida y es también llamado “contraste de amplitud”. Si la imagen es formada seleccionando solamente el haz central transmitido, el contraste de la imagen es más susceptible a defectos estructurales y la resolución de la imagen es limitada a 2 nm aproximadamente⁷⁸.

Para nanocristales, la mayoría de los granos están libres de defectos en volumen, aun cuando una alta densidad de defectos está localizada en la superficie o fronteras de grano, el contraste por difracción puede ser usado para capturar la distribución de la deformación en nanocristales con un tamaño mayor a 15 nm⁷⁸.

Segundo, el **contraste de fase**, que es producido por la modulación de la fase de la onda del electrón incidente cuando es transmitido a través del potencial del cristal. Este tipo de contraste es sensitivo a la distribución atómica en el espécimen. Para ilustrar el contraste de fase, consideraremos la modulación del potencial de un cristal a la longitud de onda del electrón⁷⁸. De la relación de De Broglie, la longitud de onda λ de un electrón es relacionada a su momento p , por:

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Cuando el electrón viaja a través del potencial de campo del cristal, su energía cinética es alterada por la variación del potencial de campo, resultando en un cambio de fase con respecto a la onda del electrón que



viaja en el espacio libre del potencial de campo. Para un espécimen de espesor d , el cambio de fase es:

$$\Psi \approx \sigma V_p(x, y) = \sigma \int_0^d dz V(x, y, z)$$

donde $\sigma = \pi/\lambda U_0$, U_0 es el voltaje de aceleración, y $V_p(x, y)$ el potencial proyectado del espesor del cristal. La ecuación I.5 muestra claramente que el contraste de la imagen es el resultado del espesor proyectado a lo largo de la dirección del haz (eje z) de un objeto en 3-D. La forma 3-D del cristal puede ser revelada usando las imágenes grabadas en por lo menos dos orientaciones independientes⁷⁸.

La transmisión de electrones a través de un cristal delgado puede ser caracterizada por la función de modulación de la fase, la cual es conocida como "la aproximación de la fase objeto" (POA). Esta aproximación asume que la onda del electrón es modulada solamente en fase pero no en amplitud (contraste de fase)⁷⁸. Sin embargo, la onda del electrón a la salida de un cristal delgado es aproximadamente:

$$\Psi(x, y) = \exp[i\sigma V_p(x, y)]$$

Si el haz incidente viaja a lo largo de ejes de zona de bajo índice, la variación de $V_p(x, y)$ a través de la fila de átomos es una notable función variable porque un átomo puede ser aproximado por un potencial reducido y su ancho es del orden de 0.2 a 0.3 Å. Esta función variable es la base del contraste de fase, el fundamento de las imágenes de alta resolución en TEM⁷⁸.

El último, es el **contraste por espesor másico o número atómico**. Los átomos con diferente número atómico exhiben diferentes factores de dispersión. Si la imagen es formada por la colección de electrones dispersados a altos ángulos, el contraste de la imagen será sensitivo al



promedio del número atómico a lo largo de la dirección del haz. Este tipo de imágenes es más frecuente en STEM⁷⁸.

I.3 Los puntos blancos y negros en la imagen, ¿cuáles representan a los átomos?

En una imagen de HRTEM, usualmente uno desea saber si los átomos son oscuros o claros. Para responder a esta pregunta, uno debe examinar las condiciones de la imagen. Para llevar a cabo una clara discusión, la aproximación de objeto de fase débil (WPOA) es realizada⁷⁸. Si el espécimen es tan pequeño que satisface el potencial proyectado $|\sigma V_p| \ll 1$, la función de la ecuación 1.6 es aproximadamente:

$$\Psi(x, y) \approx 1 + i\sigma V_p(x, y)$$

De la teoría de la formación de imágenes presentada en la ecuación I.3, e ignorando el término σ^2 , la intensidad de la imagen es calculada por:

$$I(x, y) \approx 1 - 2\sigma V_p(x, y) \otimes t_s(x, y, \Delta f)$$

donde $t_s(x, y, \Delta f) = \text{Im}[t_{obj}(x, y, \Delta f)]$ ⁷⁸. El segundo término en la ecuación 1.8 es el resultado de la interferencia del haz central transmitido con los haces reflejados de Bragg. La aproximación de objeto de fase débil falla en la mayoría de los casos prácticos, pero es el más fácil y claro camino para ilustrar la física envuelta en las imágenes de HRTEM. La ecuación 1.8 muestra claramente que una imagen de TEM es una proyección 2-D de un objeto de 3-D. La línea de átomos puede ser resuelta claramente si sus orientaciones son paralelas al haz incidente. Uno debe mantener esto en mente en la interpretación de las imágenes de TEM⁷⁸.



La forma óptima de la función de transferencia de la lente t_{obj} es una función del tipo Gausiana con una pequeña cola. El coeficiente de aberración esférica C_s de un TEM es fijo, solamente es variable el desenfoque de la lente objetivo Δf ⁷⁸.

Bajo el desenfoque de Scherzer $\Delta f = (\frac{4}{3}C_s\lambda)^{\frac{1}{2}}$, $t_s(x, y, \Delta f)$ es aproximadamente una función negativa del tipo Gausiana con una pequeña oscilación; así, bajo la WPOA, la imagen es directamente relacionada al potencial proyectado del espesor del cristal en 2-D y los átomos muestran un contraste oscuro. Esta es la base del análisis de estructuras usando HRTEM. Por otro lado, la forma de la función $t(x, y, f)$ depende del desenfoque de la lente objetiva; el cambio de contraste es posible simplemente cambiando el desenfoque de la lente objetiva. Por lo tanto, la ocurrencia de átomos oscuros o claros en la imagen es determinada principalmente por el valor del desenfoque⁷⁸.

Generalmente, la simulación de imágenes se requiere para cuantificar la información proporcionada por HRTEM. El proceso de difracción dinámica es resolver la ecuación de Schrödinger bajo condiciones de frontera dadas. Hay algunas aproximaciones para realizar los cálculos dinámicos. Para un cristal finito conteniendo defectos y superficies, la teoría de multicapas es la más adecuada para cálculos numéricos. Esta teoría tiene la ventaja de contar completamente con los defectos, superficies, forma de la partícula e interfaces en la imagen calculada. La figura I.8 muestra imágenes simuladas de una partícula decaedra de Au en diferentes orientaciones, bajo dos condiciones de desenfoque. A un desenfoque de 40 nm (figura I.8b), los átomos son oscuros, mientras que el contraste es inverso para un desenfoque $\Delta f = 70$ nm (figura I.8c). El cambio de contraste es establecido principalmente debido a las fases introducidas por el desenfoque de los haces que contribuyen a la formación de la imagen. Por otro lado, la forma de la partícula es evidente solo si el decaedro es



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

orientado a lo largo de su eje de simetría 5 (figura I.8a). Esto puede dar algunas dificultades experimentales de estimación de la población de decaedros en el espécimen⁷⁸.

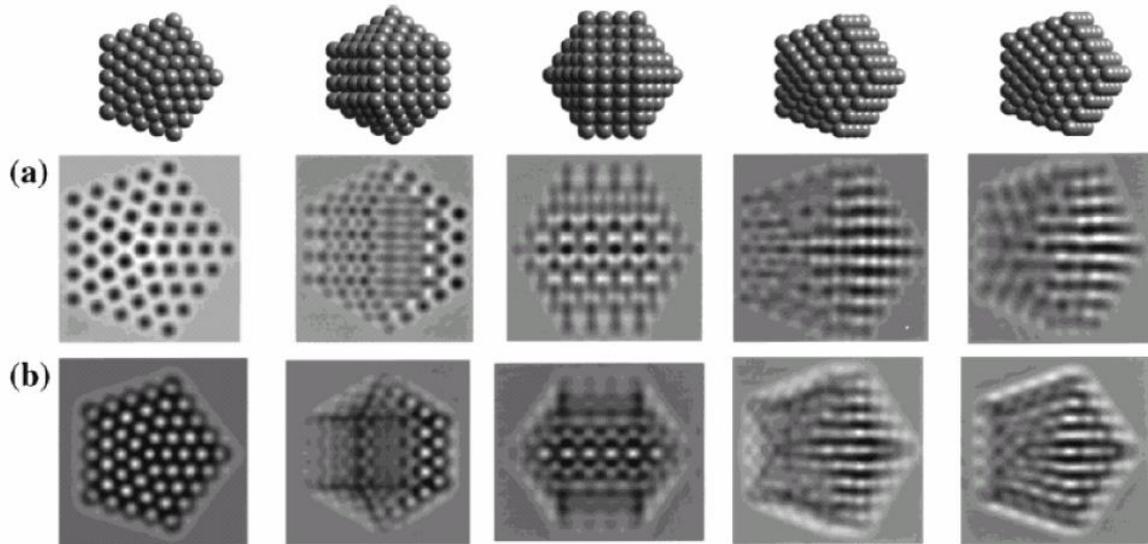


Figura I.8. Imágenes simuladas teóricamente para partículas decaedrales de Au⁷⁸.
 $\Delta f = 42$ nm y b) $\Delta f = 70$ nm.

I.4 Campo claro, campo oscuro e imágenes de alta resolución.

Hay dos modos básicos de operación del TEM, llamados, el modo de campo claro, donde el haz transmitido (000) contribuye a la imagen (figura I.8a) y el campo oscuro donde tal haz (000) es excluido (figura I.8b). El tamaño de la apertura objetiva en el modo de campo claro directamente determina la información para enfatizar la imagen final. Cuando el tamaño elegido es tan pequeño que excluye a todos los haces difractados, uno tiene la configuración normalmente usada para imágenes de baja magnificación, llamada contraste por difracción. En este caso, un espécimen cristalino es orientado para dar un haz particular difractado, o una fila sistemática de reflexiones y la imagen es sensitiva a las diferencias de espesor del espécimen, por ejemplo, distorsión de la red del cristal debida a los defectos, deformación y doblamiento. Las imágenes de alta resolución son usualmente realizadas en modo de campo claro incluyendo algunos haces difractados dentro de la apertura objetiva (figura I.8c). Cuando un cristal



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

es orientado a lo largo de un eje de simetría de bajo índice (p.j. [110] o [100]), haces reflejados de Bragg aparecen más remarcados. Las imágenes de la red son el resultado de la interferencia de una cantidad de haces reflejados de Bragg y el haz central transmitido, formando la imagen por contraste de fase⁷⁸.

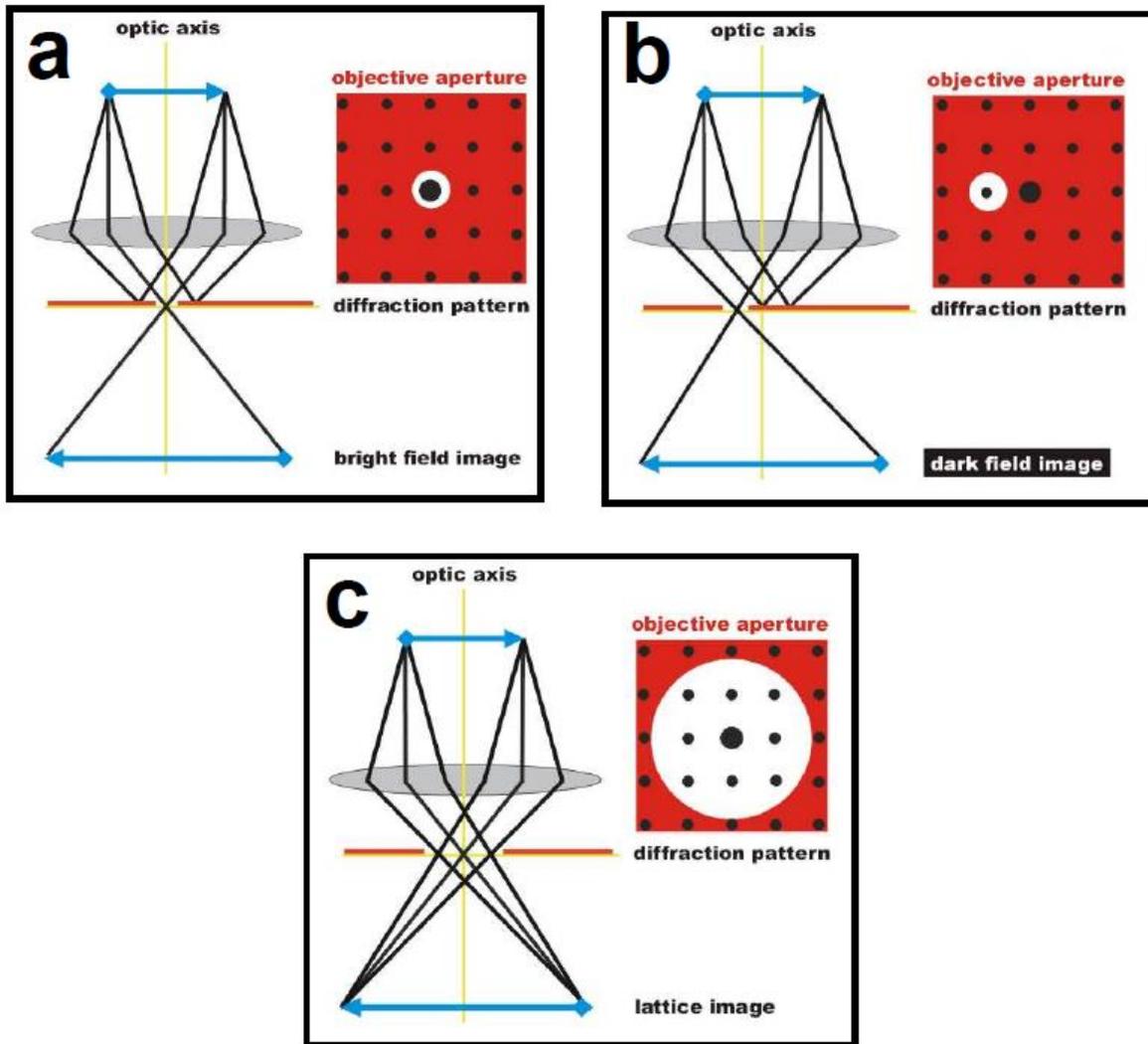


Figura 1.8. Diagramas ópticos para formar en un TEM a) campo claro, b) campo oscuro y, c) imágenes de alta resolución.

I.5 Microscopía electrónica de transmisión con barrido. (STEM: scanning transmission electron microscopy)



El microscopio electrónico de transmisión de barrido (STEM) combina las potencialidades de ambos: el TEM y el SEM a fin de obtener imágenes de transmisión con una sonda de barrido. La primera imagen de microscopio de barrido fue una imagen de STEM en 1938. El interés en los STEM analíticos comenzó en la década del 60 con el desarrollo de las fuentes de emisión de campo estables que requieren de un ultra alto vacío. El primer STEM agregado a un TEM fue desarrollado en la década del 70 y los primeros STEM con capacidad analítica están comercialmente disponibles desde 1974.

El modo STEM es diferente al modo convencional TEM ya que utiliza un haz de electrones convergente, con un diámetro de unos pocos angstroms o nanómetros. El haz escanea la muestra usando unas bobinas deflectoras (lentes deflectoras), el haz altamente convergente permite el escaneo con alto grado de precisión.

Un STEM se construye partiendo de un microscopio de transmisión al que se acopla un sistema de bobinas deflectoras que permiten barrer el haz sobre la superficie de la muestra. Así se obtiene un haz de electrones muy focalizado que atraviesa la muestra, generando distintas señales que se pueden detectar y monitorizar en función de la posición del haz.

Cuando el haz de electrones incide sobre un material, hay interacciones entre los electrones incidentes y los átomos que componen la muestra. Es importante, por lo tanto, conocer y entender la naturaleza de dichas interacciones para interpretar correctamente la imagen observada. En este texto, se adoptará el término “scattering” para expresar la dispersión de electrones producida por las interacciones electrón – átomos de la muestra⁹².



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

En microscopía electrónica de transmisión, las muestras deben ser delgadas (espesor $< 800 \text{ \AA}$) para poder observarlas, el camino libre medio para dispersión es similar al espesor de la muestra y los electrones sufrirán como máximo un sólo dispersión⁹².

Existen dos tipos de dispersión:

a) Dispersión elástica: Es un proceso en el cuál un electrón incidente, puede cambiar su dirección, sin pérdida apreciable de energía⁹² (Figura I.9(b)).

b) Dispersión inelástica: En este tipo de proceso, un electrón incidente sobre un átomo, pierde parte de su energía pero no sufre cambios significativos en su dirección⁹² (Figura I.9(c)).

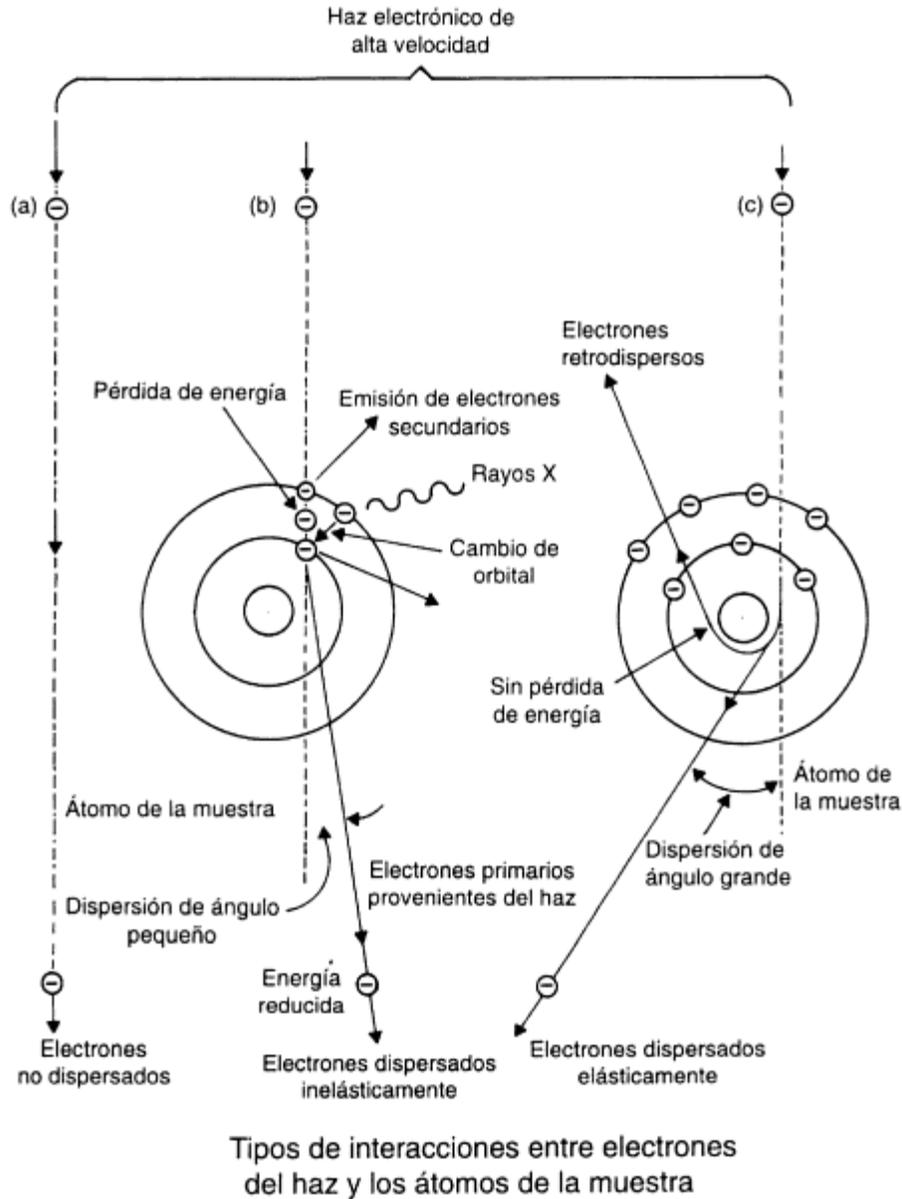


Figura I.9. Tipos de interacciones entre el haz de electrones y los átomos de la muestra
Electrones no dispersados.
Electrones dispersados inelásticamente.
Electrones dispersados elásticamente.⁹³

Este tipo de proceso es causado, principalmente, por las interacciones de tipo Coulómbicas entre un electrón incidente, el núcleo y los electrones del átomo.

Si la energía del electrón incidente es E_0 , la probabilidad $p(\theta)$ que sufra dispersión elástica en un ángulo θ está dada por⁹²:



$$p(\theta) \propto \frac{1}{E_0 \text{sen}^4(\theta)}$$

Si la interacción inelástica tiene lugar entre el núcleo y un electrón incidente de alta energía, éste perderá parte de su energía cinética debido al efecto de frenado que ejerce el campo coulombiano del núcleo atómico⁹².

Si el electrón incidente, interactúa con un electrón del átomo, las energías de ambos se distribuyen. El electrón incidente sufre una pérdida de energía que provoca una disminución de su velocidad desviando su trayectoria en un pequeño ángulo⁹² (Figura I.10).

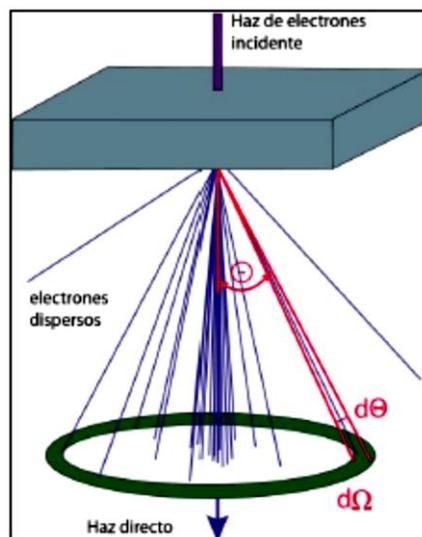


Figura I.10. Interacciones entre el haz de electrones y los átomos de la muestra.

Hay muchos tipos de interacciones con pérdida de energía, la cual se transfiere a los electrones o átomos de la muestra. Este tipo de dispersión es la responsable del frenado de electrones observado en un sólido. Parte de la energía cinética del electrón incidente se transferirá como calor a la muestra. Una pequeña porción de la energía escapará como rayos X o como electrones secundario⁹²s.

Debido a la interacción entre el haz de electrones y la muestra se producen rayos X, luz visible, electrones Auger, electrones retrodispersados,



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

electrones secundarios y si la muestra es delgada, electrones difractados, electrones transmitidos y electrones no dispersados. Cada uno de estos fenómenos se conoce como señal y es portador de una información característica de la muestra y es captado por detectores específicos⁹².

De acuerdo al tipo de información que deseamos obtener, seleccionaremos los detectores y equipos adecuados para ello⁹².

En la figura I.11, se presentan las principales señales que tienen lugar en un sólido cuando es bombardeado por un haz de electrones⁹².

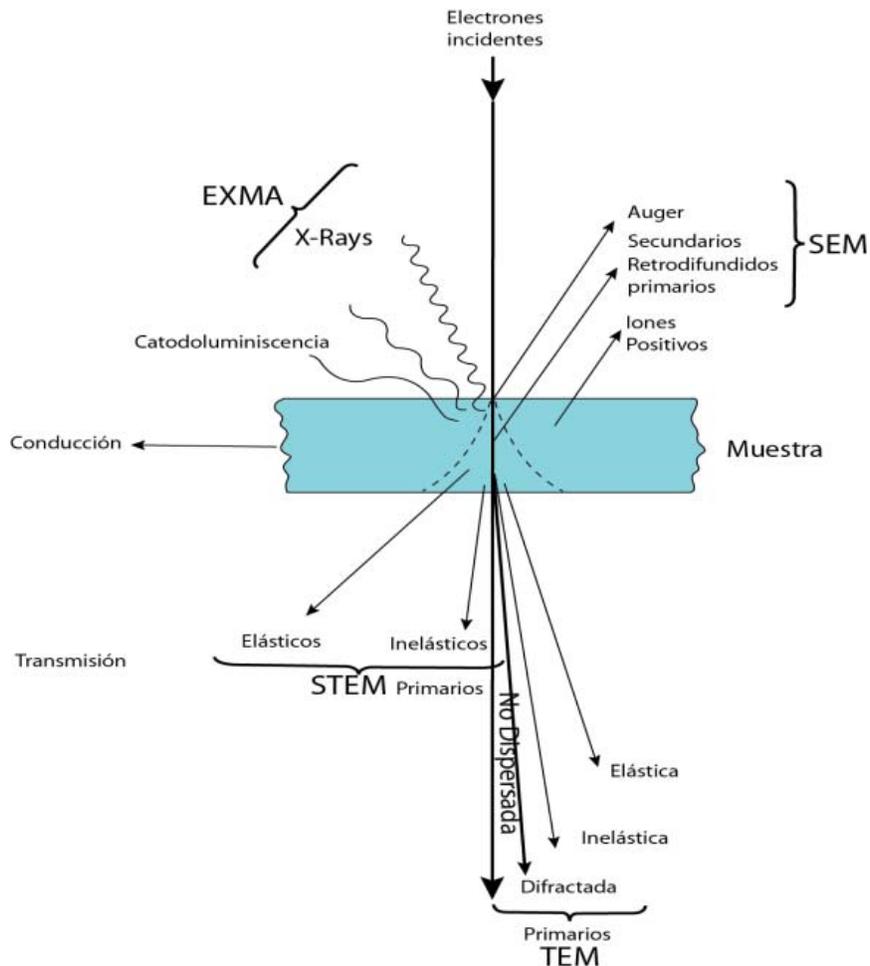


Figura I.11. Principales señales que tienen lugar en un sólido cuando es bombardeado por un haz de electrones.

Un problema de antaño para STEM es las limitaciones de rendimiento sobre el tamaño del haz convergente y la densidad de corriente del haz de electrones debido a los efectos de la aberración esférica (C_s) en el campo



magnético de la lente electromagnética., Sin embargo, recientemente la tecnología de corrección de C_s se ha desarrollado y se ha hecho posible montarlo en equipos STEM comerciales. Esta combinación está permitiendo imágenes y análisis a resolución atómica⁹⁴.

I.6 Corrección de la C_s del campo magnético en la lente electromagnética.

La aberración esférica (C_s) de una lente objetivo tiene el siguiente efecto (en este caso, hablamos de la óptica básica, pero lo mismo se cumple para los haces de electrones y lentes electromagnéticas), cuando los rayos de luz paralelos al eje óptico de una lente objetivo pasan a través de la lente, la posición focal de los rayos desde el borde de la lente se desplaza hacia la lente en comparación con la posición focal de los rayos cerca del eje. Por lo tanto, los puntos focales no todos coinciden. La reducción de la resolución espacial causada por la aberración esférica y el efecto de corrección de C_s se ilustran en la Figura I.12⁹⁴.

Como se muestra en la Figura I.12 (a), una imagen de puntos afectada por la aberración esférica tiene peor resolución porque el haz de electrones convergente se extiende en el plano focal y destellos son observados alrededor de la imagen como resultado de la luz paraxial. La aberración esférica puede ser reducida o anulada por la combinación de una lente convexa y una lente cóncava. En el caso de un campo magnético con una lente electromagnética, sin embargo, la aberración esférica en una lente de campo magnético cilíndricamente simétrica es siempre positiva de acuerdo con el teorema de Sherzer, por lo que la corrección de C_s está limitada únicamente a una lente de campo magnético cilíndricamente simétrica^{94,95}.

La teoría y tecnología orientada a la corrección de la C_s del campo magnético en la lente electromagnética se ha investigado desde la década de 1940, y en los últimos años, la utilidad de hardware para este propósito ha sido demostrado a través de la generación de aberración esférica



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

negativa utilizando un corrector hexapolar que compensa la aberración esférica de la lente objetivo el cual ha sido desarrollado por Haider et al. de CEOS^{94,96}. Este equipo de corrección Cs produce el mismo efecto que la lente cóncava la cual se muestra en la Figura I.12 (b). Específicamente, hace que los haces de electrones situados fuera del eje óptico divergen hacia el exterior de modo que también se centran en el plano focal después de pasar a través del sistema de lentes objetivo⁹⁴.

Y. Kotaka et al.: Atomic-Resolution Imaging and Analysis with C_s -Corrected Scanning Transmission Electron Microscopy

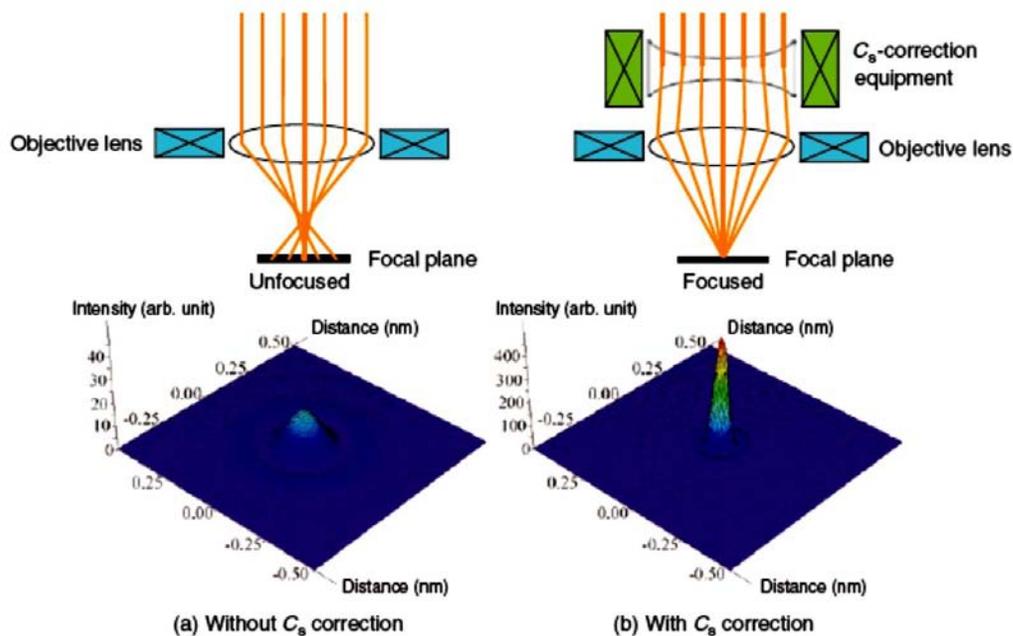


Figura I.12. Reducción en la resolución espacial causada por la aberración esférica de las lentes objetivo y el efecto de la corrección C_s sobre las lentes que convergen el haz.

De esta manera, la aberración esférica en el campo magnético de la lente electromagnética se puede corregir y se consigue el máximo rendimiento para un microscopio electrónico de transmisión. Como resultado, el rendimiento para el análisis de la estructura, composición y propiedades físicas en la escala atómica se puede mejorar y el tiempo de evaluación también se puede acortar⁹⁴.



I.7 Contraste en el modo STEM

En el STEM, un diminuto haz de electrones convergente (menor de 0.2 nm) barre un área definida de una muestra y simultáneamente la señal generada en cada punto es registrada por el detector seleccionado construyendo una imagen⁸⁸.

Los electrones transmitidos a través del espécimen pueden ser detectados principalmente por tres tipos de detectores (fig. 7b):

i) Un detector colocado sobre el eje óptico del microscopio (detector de campo claro (BF))⁸⁸

ii) Un detector anular de campo oscuro que tiene un agujero en el medio y recoge los electrones dispersados en forma similar al modo DF en TEM (Anular Dark Field-ADF). Cuyo contraste en materiales cristalinos es la superposición de electrones difractados y electrones que han sufrido una dispersión incoherente Rutherford con el potencial del núcleo de los átomos de la muestra⁸⁸.

iii) Un detector anular con un agujero y diámetro mucho más grandes que el del ADF y por lo tanto recoge los electrones dispersados a ángulos mayores y casi únicamente por scattering Rutherford (detector de campo oscuro anular de alto ángulo (high-angle-anular-dark-field -HAADF))⁸⁸.

I.8 Campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF) en Microscopía electrónica de transmisión con barrido.

En la actualidad, la microscopía electrónica de transmisión con barrido (STEM), está atrayendo la atención como un método para lograr alta resolución espacial de imágenes y análisis⁹⁴.



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

En particular, el Campo Oscuro Anular de Alto Ángulo en STEM (High-Angle Annular Dark Field, HAADF-STEM), hace uso de un detector anular que puede proporcionar una de imagen cuya intensidad depende de número atómico (Z) mediante la utilización de la dispersión térmica difusa (TDS) de electrones en la muestra. Por lo tanto, esta técnica se denomina comúnmente técnica de contraste $Z^{94,97}$. Figura I.13 Esquema de la formación del contraste de fase en un TEM y el contrasteste Z en un STEM.

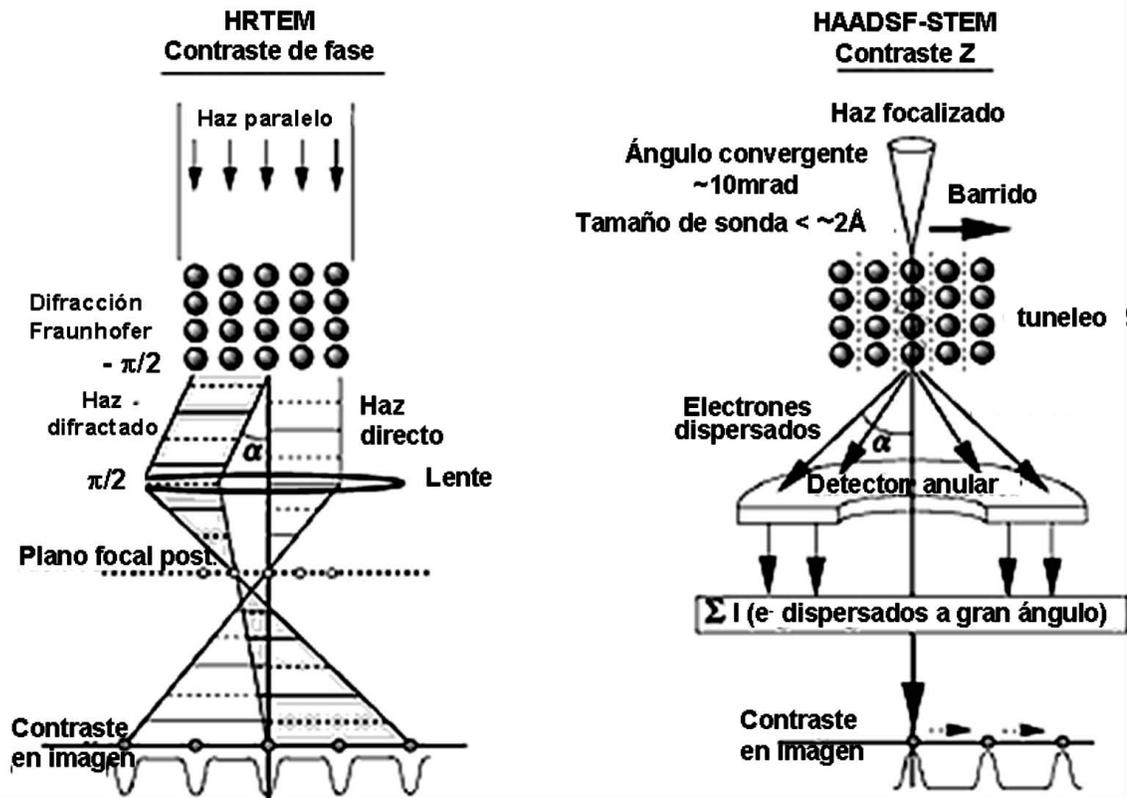
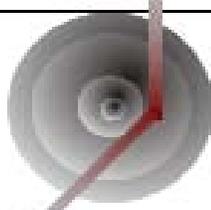


Fig. I.13: Diagrama esquemático de la formación de contraste de fase (izquierda) y contraste Z (derecha)⁸⁸

La dispersión de Rutherford, es decir, la dispersión predominante en el potencial electrónico del núcleo, se convierte en el dominante en altos ángulos de dispersión. Debido a esto, la señal de HAADF-STEM es fuertemente sensible al número atómico (Z) de los elementos de la muestra. Un esquema de la formación de la geometría de formación de imágenes Z -contraste se muestra en la Figura I.14.





Rutherford cross section:

$$\sigma_{nucleus} = .62 \times 10^{-4} \left(\frac{Z}{E_0} \right)^2 \cot^2 \frac{\theta}{2}$$

Z : atomic number
E₀ : electron beam energy
θ : scattering angle

Figura I.14. Dispersion de Rutherford

En HAADF-STEM el haz de electrones dispersados por los planos atómicos de la muestra pueden ser detectados por un detector anular con el fin de obtener la imagen de la muestra.

Los electrones pueden ser detectados en función del ángulo de dispersión, para cada posición del barrido, ya sea por un campo claro (BF), un campo oscuro anular (ADF) o un detector HAADF Figura I.15.

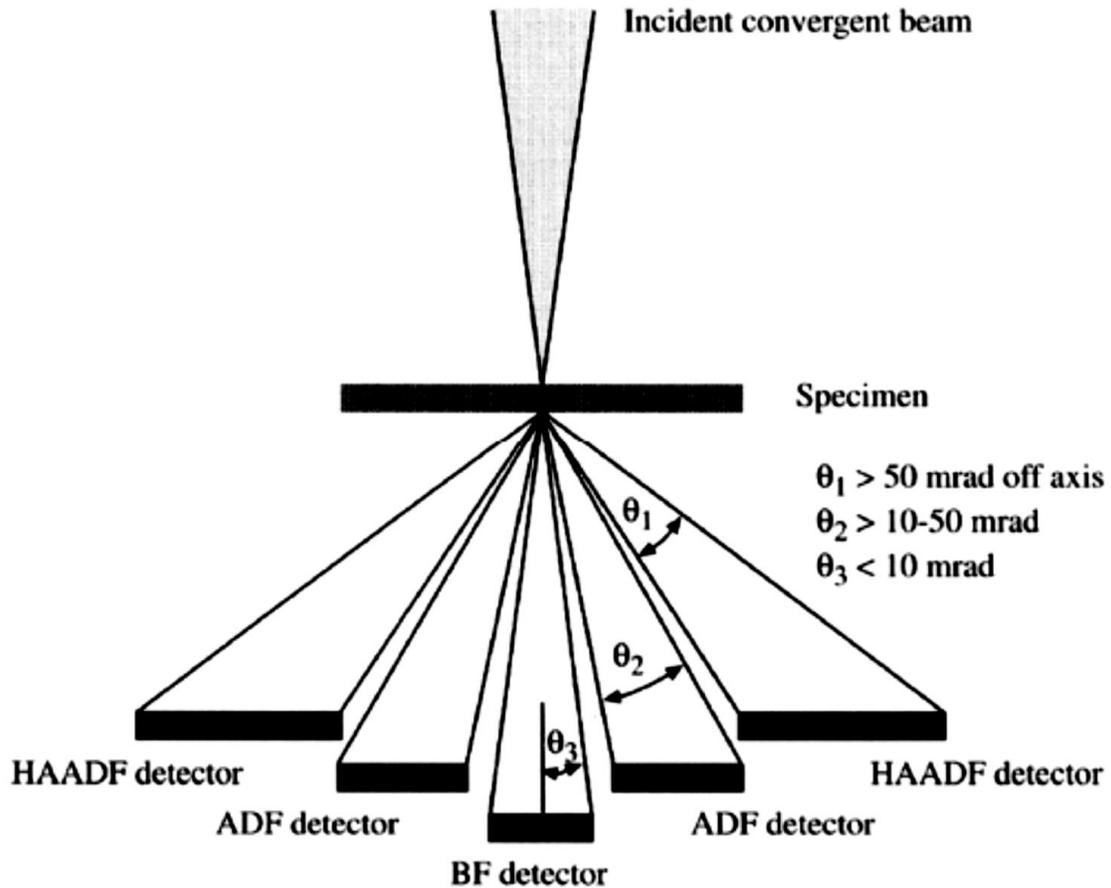


Figura I.15. Esquema de ángulos de dispersión para la detección de BF, ADF, y HAADF⁹⁸.

El STEM es, por tanto, un aparato muy versátil que combina la alta resolución de un microscopio convencional con las posibilidades, tanto de formación de imagen como de análisis (microanálisis, espectroscopía, etc.) de un microscopio de barrido. Además, gracias al éxito de la corrección de aberración esférica (Cs) en la última década, se ha batido la barrera del Angstrom en resolución espacial^{99,100,101}.



Bibliografía.

1. Mornet S., Vasseur S., Grasset F., D. E. Magnetic nanoparticle design for medical diagnosis and therapy. *J. Mater. Chem.* **14(14)**, 2161–2175 (2004).
2. Jeong, J.-R., Shin, S.-C., Lee, S.-J. & Kim, J.-D. Magnetic properties of superparamagnetic γ -Fe₂O₃ nanoparticles prepared by coprecipitation technique. *J. Magn. Magn. Mater.* **286**, 5–9 (2005).
3. Acar, H. Y. ci, Garaas, R. S., Syud, F., Bonitatebus, P. & Kulkarni, A. M. Superparamagnetic nanoparticles stabilized by polymerized PEGylated coatings. *J. Magn. Magn. Mater.* **293**, 1–7 (2005).
4. Mikhaylova, M. *et al.* Superparamagnetism of Magnetite Nanoparticles: Dependence on Surface Modification. *Langmuir* **20**, 2472–2477 (2004).
5. Trusta Alderete, Silvia and Meier, Johann and Castrillón García, M. Síntesis de nanopartículas magnéticas y su aplicación en nanocompuestos de matriz polimérica con propiedades magnéticas. (Zaragoza, Universidad de Zaragoza).
6. Jimeno, S. G. Nanopartículas magnéticas para aplicaciones biomédicas.
7. A. Gómez Roca. Preparación de nanopartículas magnéticas uniformes y de alta cristalinidad para biomedicina. (2009).
8. Callister, W. D. C. N.-T. . C. 2007. *Materials science and engineering: an introduction*. (John Wiley & Sons, 2007).
9. Dutz, S. *et al.* Magnetic Nanoparticles for Biomedical Heating Applications. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **220**, 145–151 (2006).
10. Kockar H & Meydan Turgut. Specific power loss comparisons of magnetic strips using standard Epstein frame. *J. Korean Phys. Soc.* **40**, 918–920 (2002).
11. Hiergeist, R. *et al.* Application of magnetite ferrofluids for hyperthermia. *J. Magn. Magn. Mater.* **201**, 420–422 (1999).
12. Itoh, M., Liu, J. R., Horikawa, T. & Machida, K.-I. Electromagnetic wave absorption properties of nanocomposite powders derived from



- intermetallic compounds and amorphous carbon. *J. Alloys Compd.* **408-412**, 1400–1403 (2006).
13. W. S. Seo *et al.* No Title. *Nat Mater* 971–976 (2006).
 14. Charinpanitkul, T., Faungnawakij, K. & Tanthapanichakoon, W. Review of Recent Research on Nanoparticle Production in Thailand. *Adv. Powder Technol.* **19**, 443–457 (2008).
 15. Toshima, N. & Yonezawa, T. Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications. *New J. Chem.* **22**, 1179–1201 (1998).
 16. Rosensweig, R. E. *Ferrohydrodynamics. Cambridge monographs on mechanics and applied mathematics CN - QC766.M36 R67 1985* (Cambridge University Press, 1985).
 17. Lee, C. J., Lyu, S. C., Kim, H.-W., Park, C.-Y. & Yang, C.-W. Large-scale production of aligned carbon nanotubes by the vapor phase growth method. *Chem. Phys. Lett.* **359**, 109–114 (2002).
 18. Sano, N., Akazawa, H., Kikuchi, T. & Kanki, T. Separated synthesis of iron-included carbon nanocapsules and nanotubes by pyrolysis of ferrocene in pure hydrogen. *Carbon N. Y.* **41**, 2159–2162 (2003).
 19. Leslie-Pelecky DL & Rieke RD. Magnetic properties of nanostructured materials. 1770–1783 (1996).
 20. Akbarzadeh, A., Samiei, M. & Davaran, S. Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine. *Nanoscale Res. Lett.* **7**, (2012).
 21. Azaroff L.V. *Elements of X-ray Crystallography.* (McGraw-Hill, 1968).
 22. Batlle, X. & Labarta, A. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **35**, R15–R42 (2002).
 23. Cornell, R. M. & Schwertmann, U. *The Iron Oxides.* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003). at <<http://doi.wiley.com/10.1002/3527602097>>
 24. Vázquez, M. *et al.* Magnetic nanoparticles: synthesis, ordering and properties. *Phys. B Condens. Matter* **354**, 71–79 (2004).



25. Şimşek, T., Akansel, S. & Özcan, Ş. Effect of hexane on magnetic blocking behavior of FePt nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 3924–3928 (2012).
26. Xuan, Y., Li, Q. & Yang, G. Synthesis and magnetic properties of Mn–Zn ferrite nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **312**, 464–469 (2007).
27. Hejase, H., Hayek, S. S., Qadri, S. & Haik, Y. MnZnFe nanoparticles for self-controlled magnetic hyperthermia. *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 3620–3628 (2012).
28. An, B. H. *et al.* CoPt nanoparticles by a modified polyol process. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **313-314**, 250–253 (2008).
29. Ichiyanagi, Y. *et al.* Magnetic properties of Mg-ferrite nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 2378–2380 (2007).
30. Maaz, K. *et al.* Synthesis and magnetic characterization of nickel ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation route. *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 1838–1842 (2009).
31. Maaz, K., Mumtaz, A., Hasanain, S. K. & Ceylan, A. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles prepared by wet chemical route. *J. Magn. Magn. Mater.* **308**, 289–295 (2007).
32. Naik, R. *et al.* Magnetic properties of iron-oxide and (iron, cobalt)-oxide nanoparticles synthesized in polystyrene resin matrix. *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276**, E1239–E1241 (2004).
33. Pollert, E. *et al.* New -tuned magnetic nanoparticles for self-controlled hyperthermia. *J. Magn. Magn. Mater.* **316**, 122–125 (2007).
34. Brunsen, A., Utech, S., Maskos, M., Knoll, W. & Jonas, U. Magnetic Composite Thin Films of FexOy Nanoparticles and Photocrosslinked Dextran Hydrogels. *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 1488–1497 (2012).
35. Fernández Barquín, L., García Calderón, R., Pankhurst, Q. A. & Mathon, M. H. SANS evidence of magnetic correlations among nanoparticles in granular. *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 2518–2520 (2007).
36. Jiang, C., Liu, R., Shen, X., Zhu, L. & Song, F. Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ nanoparticles and their magnetic properties and adsorption of bovine serum albumin. *Powder Technol.* **211**, 90–94 (2011).



37. Hsiao, J.-K. *et al.* Labelling of cultured macrophages with novel magnetic nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **304**, e4–e6 (2006).
38. Sudfeld, D. *et al.* Microstructural investigation of ternary alloyed magnetic nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **293**, 151–161 (2005).
39. Cao, J. *et al.* Preparation and radiolabeling of surface-modified magnetic nanoparticles with rhenium-188 for magnetic targeted radiotherapy. *J. Magn. Magn. Mater.* **277**, 165–174 (2004).
40. Kline, T. L., Xu, Y.-H., Jing, Y. & Wang, J.-P. Biocompatible high-moment FeCo-Au magnetic nanoparticles for magnetic hyperthermia treatment optimization. *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 1525–1528 (2009).
41. Bragança, L. F. F. P. G., Ojeda, M., Fierro, J. L. G. & da Silva, M. I. P. Bimetallic Co-Fe nanocrystals deposited on SBA-15 and HMS mesoporous silicas as catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Appl. Catal. A Gen.* **423-424**, 146–153 (2012).
42. Duvenhage, D. J. & Coville, N. J. Fe:CoTiO₂ bimetallic catalysts for the Fischer-Tropsch reaction I. Characterization and reactor studies. *Appl. Catal. A Gen.* **153**, 43–67 (1997).
43. Moustafa, S. F. & Daoush, W. M. Synthesis of nano-sized Fe–Ni powder by chemical process for magnetic applications. *J. Mater. Process. Technol.* **181**, 59–63 (2007).
44. Maryško, M., Fajgar, R., Šubrt, J., Murafa, N. & Knížek, K. Magnetic properties of FeCo nanoparticles encapsulated in carbon. *J. Phys. Conf. Ser.* **200**, (2010).
45. Qi, W., Wei, W., Jianguo, G. & Qingjie, Z. XRD and HRTEM analyses of the ball milled nanocrystalline FeCo alloy. *J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed.* **21**, 68–71 (2006).
46. Hyeon, T., Lee, S. S., Park, J., Chung, Y. & Na, H. Bin. Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Maghemite Nanocrystallites without a Size-Selection Process. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 12798–12801 (2001).
47. Massart, R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE Trans. Magn.* **17**, 1247–1248 (1981).



48. Zhang, J. & Lan, C. Q. Nickel and cobalt nanoparticles produced by laser ablation of solids in organic solution. *Mater. Lett.* **62**, 1521–1524 (2008).
49. Sugimoto, T. & Matijević, E. Formation of uniform spherical magnetite particles by crystallization from ferrous hydroxide gels. *J. Colloid Interface Sci.* **74**, 227–243 (1980).
50. Cannon, W. R., Danforth, S. C., Flint, J. H., Haggerty, J. S. & Marra, R. A. Sinterable Ceramic Powders from Laser-Driven Reactions: I, Process Description and Modeling. *J. Am. Ceram. Soc.* **65**, 324–330 (1982).
51. Jayakumar, O. D., Salunke, H. G. & Tyagi, A. K. Synthesis and characterization of stoichiometric NiCo nano particles dispersible in both aqueous and non aqueous media. *Solid State Commun.* **149**, 1769–1771 (2009).
52. Panday, S., Daniel, B. S. S. & Jeevanandam, P. Synthesis of nanocrystalline Co–Ni alloys by precursor approach and studies on their magnetic properties. *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 2271–2280 (2011).
53. Liu, X. G. *et al.* Influence of a graphite shell on the thermal and electromagnetic characteristics of FeNi nanoparticles. *Carbon N. Y.* **48**, 891–897 (2010).
54. Djekoun, A. *et al.* Characterization of Fe and Fe₅₀Ni₅₀ ultrafine nanoparticles synthesized by inert gas-condensation method. *Phys. B Condens. Matter* **404**, 3824–3829 (2009).
55. Duhamel, C., Champion, Y., Tencé, M. & Walls, M. Synthesis of controlled-chemistry ultrafine Fe_xNi_{1-x} ferromagnetic powders. *J. Alloys Compd.* **393**, 204–210 (2005).
56. Strobel, R., Baiker, A. & Pratsinis, S. E. Aerosol flame synthesis of catalysts. *Adv. Powder Technol.* **17**, 457–480 (2006).
57. Ahmed, J., Sharma, S., Ramanujachary, K. V, Lofland, S. E. & Ganguli, A. K. Microemulsion-mediated synthesis of cobalt (pure fcc and hexagonal phases) and cobalt–nickel alloy nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **336**, 814–819 (2009).
58. Ram, S. Allotropic phase transformations in HCP, FCC and BCC metastable structures in Co-nanoparticles. *Mater. Sci. Eng. A* **304-306**, 923–927 (2001).



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

59. Xu, M. H. *et al.* Highly stable Fe–Ni alloy nanoparticles encapsulated in carbon nanotubes: Synthesis, structure and magnetic properties. *J. Alloys Compd.* **495**, 200–204 (2010).
60. Huber, D. Synthesis, Properties, and Applications of Iron Nanoparticles. *Small* **1**, 482–501 (2005).
61. Shubayev, V. I., Pisanic, T. R. & Jin, S. Magnetic nanoparticles for theragnostics. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **61**, 467–477 (2009).
62. Weissleder R. *et al.* Superparamagnetic iron oxide: pharmacokinetics and toxicity. *AJR Am J Roentgenol* 167–173 (1989).
63. Jeng H.A. & Swanson, J. Toxicity of metal oxide nanoparticles in mammalian cells. *J Env. Sci Heal. A* 2699–2711 (2006).
64. Naqvi *et al.* Concentration-dependent toxicity of iron oxide nanoparticles mediated by increased oxidative stress. *Int. J. Nanomedicine* (2010). doi:10.2147/IJN.S13244
65. Hecht, I. *et al.* A Novel Peptide Agonist of Formyl-Peptide Receptor-Like 1 (ALX) Displays Anti-Inflammatory and Cardioprotective Effects. *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **328**, 426–434 (2009).
66. Gavard, J. *et al.* Evaluation of iron oxide nanoparticle biocompatibility. *Int. J. Nanomedicine* (2011). doi:10.2147/IJN.S17574
67. Gupta, A. K. & Wells, S. Surface-modified superparamagnetic nanoparticles for drug delivery: preparation, characterization, and cytotoxicity studies. *IEEE Trans. Nanobioscience* **3**, 66–73 (2004).
68. Schipper, M. L. *et al.* Particle Size, Surface Coating, and PEGylation Influence the Biodistribution of Quantum Dots in Living Mice. *Small* **5**, 126–134 (2009).
69. Yue-Jian, C. *et al.* Synthesis, self-assembly, and characterization of PEG-coated iron oxide nanoparticles as potential MRI contrast agent. *Drug Dev. Ind. Pharm.* **36**, 1235–1244 (2010).
70. Choi H.S. *et al.* Renal clearance of quantum dots. *Nat Biotechnol* 1165–1170 (2007).
71. Stadelmann, P., Leifer, K. & Verdon, C. EDS and EELS using a TEM-FEG microscope. *Ultramicroscopy* **58**, 35–41 (1995).



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

72. J. Lyon, D. Fleming, M. Stone, P. Schiffer & M.E. Williams. No Title. *NanoLetters* 719 (2004).
73. Zhang, S., L., L. & Kumar, A. Materials characterisation techniques. *CRC Press* (2008).
74. Dorset, D. L. X-ray Diffraction: A Practical Approach. *Microsc. Microanal.* **4**, 513–515 (1998).
75. Mayoral, A. & Anderson, P. A. Production of bimetallic nanowires through electron beam irradiation of copper- and silver-containing zeolite A. *Nanotechnology* **18**, (2007).
76. Spence, J. C. H. *Experimental high-resolution electron microscopy. Monographs on the physics and chemistry of materials CN - QH212.T7 S68 1988* (Oxford University Press, 1988).
77. Brandon, D. G. & Kaplan, W. D. *Microstructural characterization of materials*. (John Wiley, 2008).
78. Esparza Muñoz, R. A. Estudio de Materiales Nanoestructurados para su Aplicación en una Celda de Combustible del tipo PEM. (UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO, 2007).
79. D. B. Williams & C. B. Carter. D. B. Williams and C. B. Carter. *ed. nononymous*, Springer US 3–22 (2009).
80. Gómez-Rodríguez, A., Beltrán-del-Río, L. M. & Herrera-Becerra, R. SimulaTEM: Multislice simulations for general objects. *Ultramicroscopy* **110**, 95–104 (2010).
81. Sutton, M. A., Zhao, W., McNeill, S. R., Schreier, H. W. & Chao, Y. J. Development and assessment of a single-image fringe projection method for dynamic applications. *Exp. Mech.* **41**, 205–217 (2001).
82. Evaluación mediante técnicas de haces de electrones de heteroestructuras basadas en In(Ga)N para aplicaciones en dispositivos opto/microelectrónicos. (Universidad de Cádiz, 2008). at <www2.uca.es/dept/cmat_qinor/>
83. Kirkland, E. J. Image Simulation in Transmission Electron Microscopy. *Simulation* 1–14 (2006).



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

84. Wiener, N. *Extrapolation, interpolation, and smoothing of stationary time series with engineering applications*. (Technology Press of the Massachusetts Institute of Technology).
85. De Jong, A. F., Coene, W. & Van Dyck, D. Image processing of {HRTEM} images with non-periodic features. **27**, 53–65
86. Tanji, T., Hashimoto, H. & Tomioka, H. Periodic images produced by random noise and a filter. **10**, 281–283
87. Nanotechnology - Wikibooks, open books for an open world. at <<https://en.wikibooks.org/wiki/Nanotechnology>>
88. Caracterización de Materiales Facultad de Ingeniería UNLP. at <<http://www.ing.unlp.edu.ar/catedras/M0652/>>
89. *Materials characterization*. (ASM International, 1998).
90. Microscopía electrónica de transmisión (TEM). at <<http://ssyf.ua.es/es/formacion/documentos/cursos-programados/2012/especifica/tecnicas-instrumentales-en-el-analisis-de-superficie/tem-sesion-12-noviembre.pdf>>
91. Fr:Polytech'Lille, département de fr:science des matériaux de. Schéma d'un microscope électronique en transmission. (2010). at <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Scheme_TEM.es.png>
92. Sorrivias de Lozano, V., Morales, A. & Yañez, M. J. *Principios y práctica de la Microscopía Electrónica*. (2014).
93. Nin, G. V. *Introducción a la Microscopía Electrónica Aplicada a Las Ciencias Biológicas*. (UNAM, 2000). at <<https://books.google.com/books?id=JNoMEWVRBmkC&pgis=1>>
94. Kotaka, Y., Yamazaki, T. & Kataoka, Y. Atomic-resolution imaging and analysis with cs-corrected scanning transmission electron microscopy. *Fujitsu Sci. Tech. J.* **46**, 249–256 (2010).
95. Hawkes, P. W. & Kasper, E. *Principles of electron optics. Vol. 3: Wave optics*. (Acad. Press, 1996).
96. Hosokawa, F. *et al.* A spherical aberration-corrected 200 kV TEM. *J. Electron Microsc.* (Tokyo). **52**, 3–10 (2003).
97. A. V. Crew *et al.* Visibility of Single Atoms. *Science* (80-.). **168**, 1338–1340 (1970).



“Síntesis de nanopartículas base hierro recubiertas con Au, Pd y Pt”

98. Ww. microscopy.ethz.ch. Electron Microscopy II. at
<http://www.baiker.ethz.ch/people/Associates/grunwaldt/electron_microscopy_2.pdf>
99. Batson, P. E., Dellby, N. & Krivanek, O. L. Sub-angstrom resolution using aberration corrected electron optics. *Nature* **418**, 617–620 (2002).
100. Nellist, P. D. Direct Sub-Angstrom Imaging of a Crystal Lattice. *Science* (80-.). **305**, 1741 (2004).
101. Cabero Piris, M. Caracterización estructural y de transporte de películas ultradelgadas de conductores iónicos (Structural and transport characterization of ultrathin films of ionic conductors). (2012). at
<http://eprints.ucm.es/15807/1/Trabajo_fin_de_Master_Mariona_Cabero_Piris.pdf>