

Elaboración de nanopartículas metálicas y bimetálicas mediante desbastado iónico

Alejandro Torres Castro, Enrique López Cuéllar,
Antonio García Loera, Ubaldo Ortiz Méndez
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica - CIIDIT - UANL
atorres@mail.uanl.mx, enlopez_73@yahoo.com,
loera@caramail.com, ubaldo.ortiz@uanl.mx

Miguel José Yacamán

Department of Chemical Engineering. The University of Texas at Austin.
yacaman@che.utexas.edu

RESUMEN

La elaboración de nanopartículas de diferentes tipos ha capturado el interés de científicos, ya que éstas presentan distintas propiedades físicas, químicas y mecánicas que las de tamaño macroscópico. En este artículo se presenta una alternativa de elaboración de nanopartículas metálicas y bimetálicas empleando un método de síntesis física como lo es la abrasión por haz de iones. Esta técnica permite tener nanopartículas de aproximadamente 4nm de diámetro. Las partículas fueron caracterizadas en alta resolución mediante microscopía electrónica de transmisión y difracción de electrones.

PALABRAS CLAVES

Nanopartículas, aglomerados, estructuras cristalinas, ataque iónico.

ABSTRACT

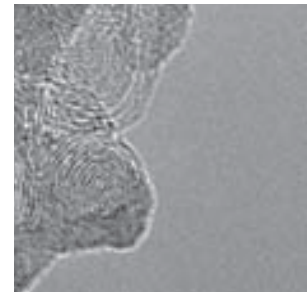
The elaboration of different types of nanoparticles has captured the attention of scientists, since they display different physical, chemical and mechanical properties than in the bulk. In this work, an alternative for synthesizing metallic and bimetallic nanoparticles, by a physical synthesis method using abrasion with an argon ion beam is presented. This technique allows to obtain nanoparticles of approximately 4nm diameter. The particles were characterized by high resolution transmission electron microscopy and electron diffraction.

KEYWORDS

Nanoparticles, clusters, crystal structures, ion etching.

INTRODUCCIÓN

Actualmente muchos científicos de diversas áreas se han dado a la tarea de encontrar nuevos métodos de síntesis químicos y físicos para la elaboración de nanopartículas. Métodos que permitan un mejor control del tamaño y forma; así como de sus propiedades químicas, ópticas, catalíticas y de su estructura para las diversas aplicaciones a las que serán enfocadas.¹⁻³



En la actualidad existen innumerables procedimientos para la síntesis de nanopartículas. En los métodos químicos se incluyen: la precipitación, la polimerización por emulsión, la reacción por microemulsión, las reacciones en superficies sólidas, la reacción en superficies de matriz, entre otros. Entre los métodos de síntesis físicos se pueden mencionar: la mecanosíntesis, la evaporación térmica, el *sputtering* (espreado atomizado), la abrasión láser y la abrasión iónica.⁴

Un ejemplo actual del uso de las nanopartículas se encuentra en los fluidos magnéticos compuestos de nanopartículas de magnetita, que experimentan un aumento en la temperatura al someterlos a la influencia de un campo magnético de corriente alterna, fluidos que pueden ser depositados en tumores y calentados desde el exterior mediante un campo magnético destruyendo las células enfermas.^{5,6} Otras de las áreas donde se aplica la nanotecnología son: electrónica, farmacéutica, plantas químicas para catálisis del petróleo, industria aeroespacial, industria del automóvil, industria herramental, instrumentos de medición y simulación, áreas de energía, agricultura y agua.⁷

El objetivo planteado en este trabajo fue encontrar una nueva alternativa para la producción de nanopartículas, por lo que se decidió incursionar en el área de procesos físicos con el fin de obtener nanopartículas bimetálicas de TiNi pero que conserven su misma composición y estructura cristalina. Entre las aplicaciones que se le podrían dar a estas nanopartículas está la elaboración de nanofluidos que tienen la habilidad de cambiar sus propiedades de conductividad eléctrica y térmica cuando exista un cambio en la temperatura, es decir, que no solamente puedan ser usadas para mejorar la conductividad térmica, sino que también puedan ser empleadas como sensores térmicos, lo que lo convertiría en un fluido inteligente.^{8,9}

PROCEDIMIENTO

Para este trabajo se decidió emplear un desbastador o adelgazador por haz iónico (figura 1), cuya función principal es adelgazar diferentes tipos de materiales para su análisis en el microscopio electrónico de transmisión (MET). Este equipo cuenta con una bomba de vacío molecular que se encarga de dragar y

mantener al sistema de vacío libre de contaminantes con un flujo de bombeado de 60 l/s en serie con 2 pasos, una bomba de diafragma la cual mantiene una presión de respuesta de menos de 10 Torr y una presión base de cámara de 10^{-6} Torr. Además cuenta con dos cañones de iones los cuales tienen movimiento giratorio de $\pm 10^\circ$ independiente el uno del otro para dar en el centro de la muestra y reducir así el tiempo de desbaste.

El gas empleado en este caso es argón, por ser un elemento noble que no reaccionará con la muestra y ésta se mantendrá limpia y sin contaminantes. La presión del gas es controlada por medio de un regulador manual en el tanque y el flujo con una perilla individual para cada cañón. La corriente eléctrica suministrada es de 110 watt, a 60 Hz¹⁰. Los materiales empleados para este estudio fueron: aluminio, níquel, titanio y una aleación TiNi.

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE SÍNTESIS

La muestra en forma de disco de cada uno de los materiales se pega sobre un soporte giratorio, para luego bombardearse con iones de argón los cuales son disparados desde los cañones por lo que una parte del material es removida de la superficie. Las partículas del material se dispersan en todas las direcciones dentro de la cámara de trabajo del adelgazador por lo que es posible recolectarlas en prácticamente cualquier lugar de la cámara.

En la figura 1(a) se muestra la vista frontal del equipo, en la 1(b) la vista superior de los cañones de iones en la cámara de bombardeo iónico, y en la 1(c) se aprecia el arreglo al interior de la cámara.

Los materiales empleados fueron expuestos a distintos tiempos de bombardeo con la finalidad de asegurar un buen depósito sobre los sustratos. Cabe mencionar que se utilizaron diferentes tipos de sustratos como: rejillas de cobre cubiertas con colodión y con grafito. En la tabla I, se aprecian los tiempos de exposición al bombardeo empleados para la depositación sobre los diferentes materiales utilizados.

Una vez terminado el proceso de recolección de partículas, todas las muestras fueron caracterizadas en microscopía electrónica de transmisión (MET) y en un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (METAR).



Fig. 1. Desbastador iónico. a) Vista frontal de equipo y b) arreglo del dispositivo en el interior de la cámara de trabajo. c).- Vista del dispositivo de bombardeo iónico al interior de la cámara.

Tabla I. Duración de bombardeo de los diferentes materiales.

Materia	Duración de deposición sobre sustrato de cobre (hrs)	Duración de deposición sobre sustrato de grafito (hrs)	Total de muestras
Níquel	3,6,9,18	16	10
Aluminio	6,9,18	9	13
Titanio	3,6,9	0	24
Aleación TiNi	3,6,9	0	24

RESULTADOS

Las imágenes que se muestran en la figura 2, obtenidas en un METAR en el modo de transmisión normal (Jeol 2010F), forman parte de una serie focal de varias nanopartículas que fueron obtenidas bombardeando durante 6 horas continuas la muestra de TiNi, las cuales fueron colectadas en una rejilla de cobre cubierta con grafito.

Se aprecia un tamaño de partícula de 3 nanómetros de diámetro aproximadamente, cada punto que se ve en las imágenes corresponde a una manifestación de un átomo de la aleación TiNi, a la vez se puede apreciar un ordenamiento atómico en los puntos alineados.

En la figura 3 se presenta una imagen obtenida en un METAR en el modo de contraste en Z de las nanopartículas de a) titanio y b) níquel. Los puntos blancos son las partículas y la intensidad del brillo de la partícula está gobernada por la ecuación:

$$I \propto \eta Z^{3/2}$$

donde η es el número de átomos bajo el haz y Z es el número atómico.¹¹

Estas partículas tienen dimensiones de aproximadamente 2 nanómetros de diámetro y el tiempo de recolección de partículas fue de 6 y 9 horas continuas.

A continuación se presentan los resultados de difracción de las muestras de aluminio y níquel, las cuales fueron caracterizadas mediante un MET de baja resolución marca ZEISS modelo EM-9S2. Para el caso del aluminio (figura 4) los diámetros de la difracción de electrones van desde los 3.35 centímetros hasta los 8.65 cm, la distancia de trabajo fue de 80 cm y la longitud de onda empleada de 0.047 Å.

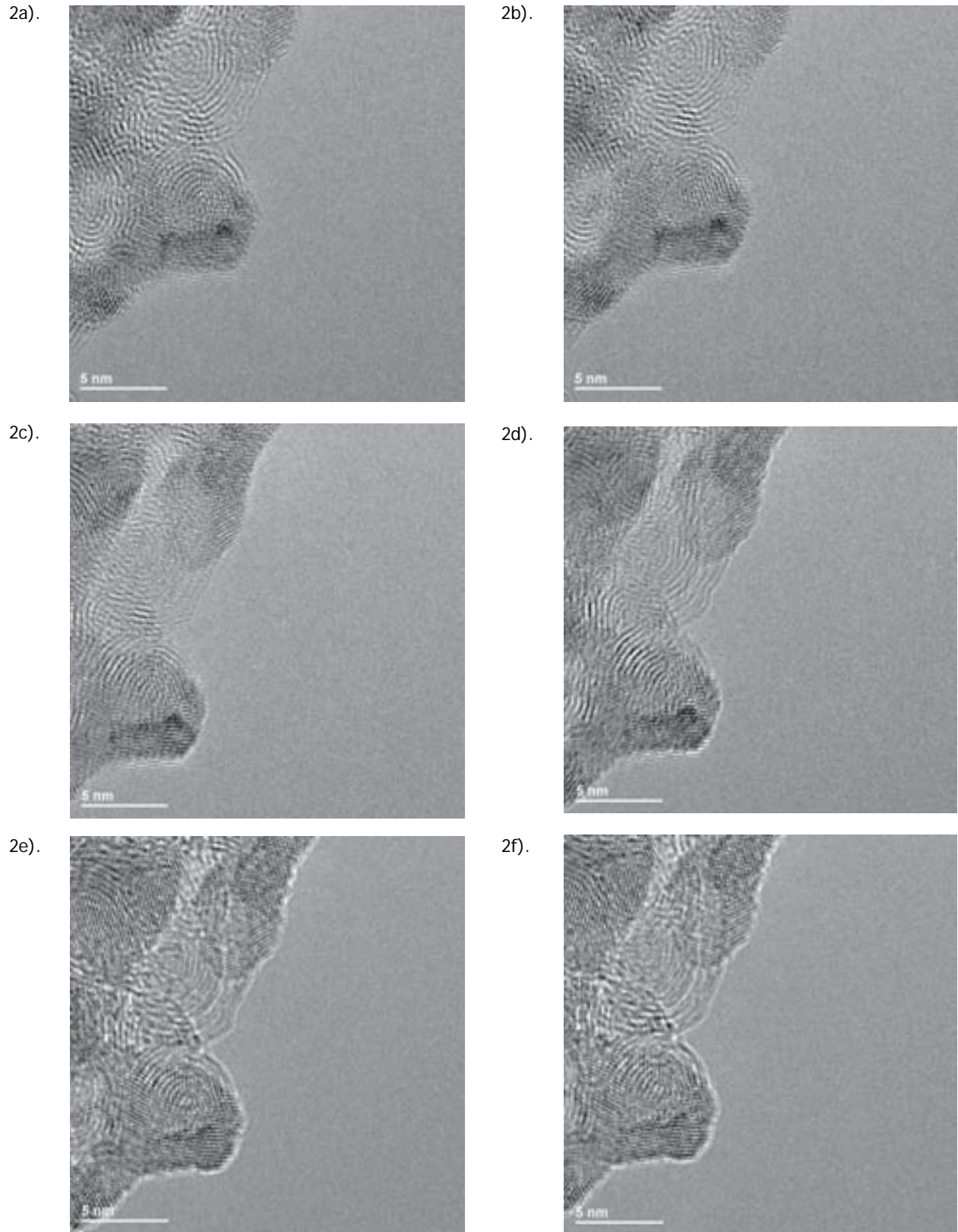


Fig. 2. Serie focal tomada a las nanopartículas de TiNi. La serie se obtiene variando el voltaje de la lente objetiva, dando desde el bajo foco (a) hasta el sobrefoco (f), lo que permite observar los diferentes planos de la muestra.

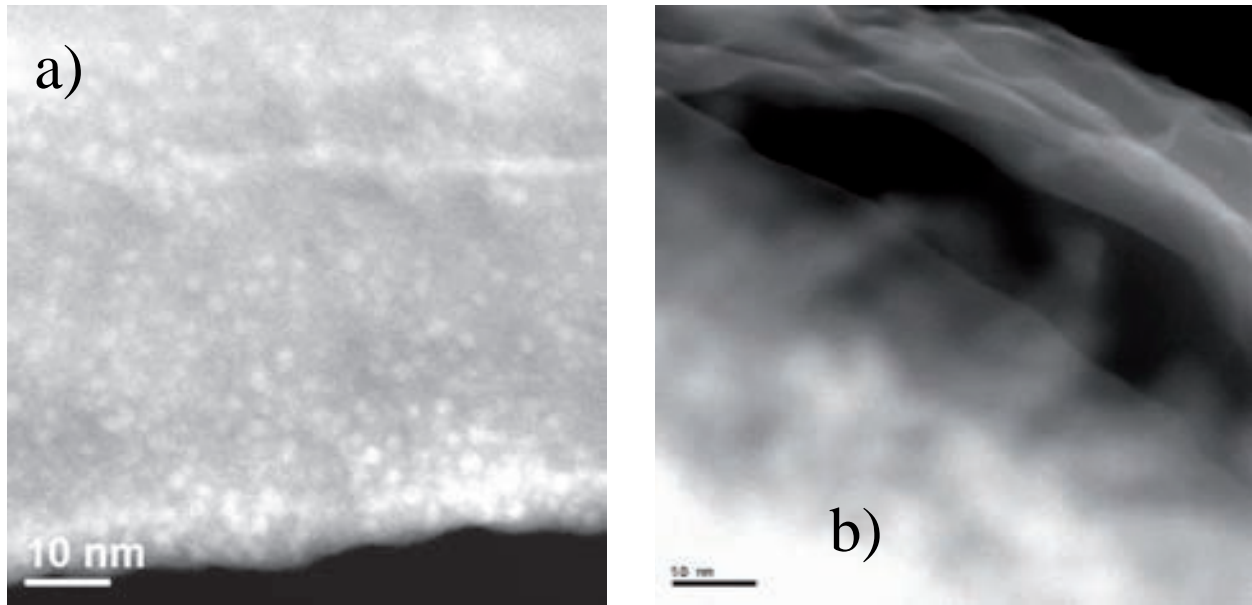


Fig. 3. a) imagen de nanopartículas de titanio y b) imagen de nanopartículas de níquel.

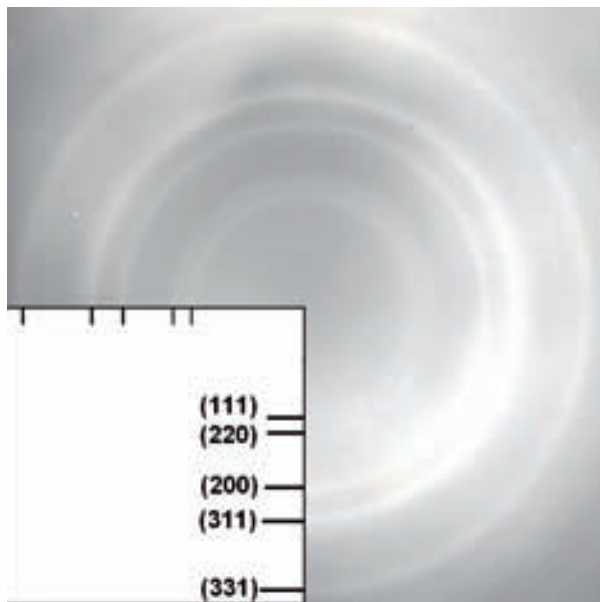


Fig. 4. Anillos de difracción de aluminio.

En el caso del níquel (figura 5), los diámetros en la difracción van desde los 2.9 cm el más pequeño hasta 7.6 cm el más grande, se empleó un MET Jeol modelo 2010 con una altura de trabajo de 60 centímetros y un voltaje de aceleración de 180 keV. En todos los casos la formación de anillos confirma la presencia de las nanopartículas de los materiales utilizados. En la figura 6 se presenta una nanodifracción de una nanopartícula de Ti de 4 nm de diámetro la cual fue tomada en un METAR Jeol 2010F.

Cabe hacer mención que cuando se realiza una difracción a un solo cristal éste difracta el haz de electrones en la dirección del plano cristalográfico al cual se encuentra orientado el cristal con respecto al haz de electrones, pero cuando se realiza difracción a varios cristales, ésta se manifiesta en forma de anillos ya que difracta en las distintas orientaciones a las cuales se encuentran los cristales con respecto al haz de electrones incidente.

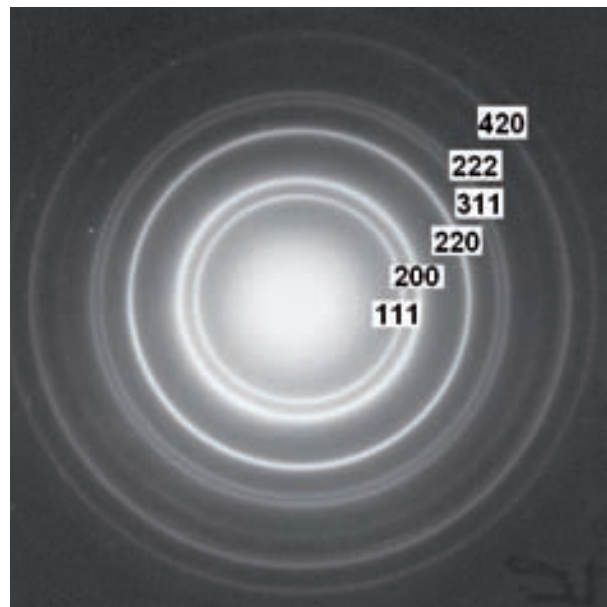


Fig. 5. Difracción de níquel.

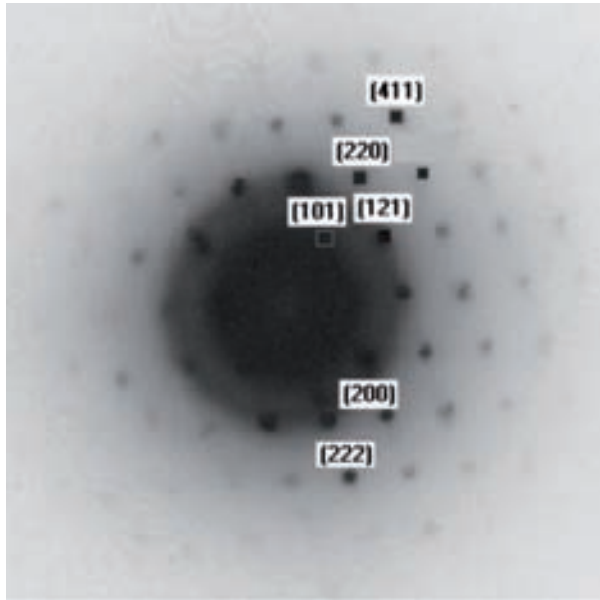


Fig. 6. Nanodifracción de una nanopartícula de Ti de 4 nm de diámetro.

A continuación se presentan los cálculos de los anillos de difracción para cada una de las diferentes estructuras cristalográficas de los materiales estudiados, el factor de estructura, la ley de Bragg y la ecuación de cristalografía de una celda.

De acuerdo a la ley de Bragg se tiene:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \text{ y}$$

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \therefore$$

$$n\lambda = 2 \left(\frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \right) \text{sen}\theta$$

donde: a es el parámetro de red, λ es la longitud de onda empleada (0.047\AA), h, k, l familia de planos al que pertenece el anillo, n es cualquier número entero, para este caso es 1 y θ es el ángulo en el cual difracta el anillo.¹²

Las muestras de aluminio y níquel también fueron caracterizadas mediante MET,^{13,14} En la tabla II se presentan los resultados de las mediciones del tamaño de las nanopartículas realizadas a cada uno de los materiales estudiados, estas nanopartículas oscilan entre los 3 y 4 nm de diámetro aproximadamente.

La tabla III muestra los parámetros de red obtenidos para cada uno de los materiales después de diferentes tiempos de bombardeo y se comparan con los reportados en la literatura.¹⁵

Tabla II. Dimensiones del tamaño de las nanopartículas y tipo de estructura cristalográfica.

Nanopartícula	Tamaño aprox. de partícula	Estructura
Al	4 nm	FCC
Ni	3 nm	FCC
Ti	3 nm	HCP
TiNi	3 nm	BCC

FCC (cúbica centrada en las caras), BCC (cúbica centrada en el cuerpo), HCP (hexagonal compacta).

Tabla III. Parámetros de red "a" de cada material.

Muestra	Experimental	Literatura ¹⁵	Tiempo en hrs
Aluminio	3.86 Å	4.04 Å	9
Níquel	3.33 Å	3.51 Å	9
Titanio	2.97 Å	2.95 Å	6
Titanio-níquel	2.83 Å	2.97 Å	6

DISCUSIÓN

Como se demostró, es posible la elaboración y recolección de nanopartículas mediante desbaste por haz iónico, en este caso de Ar. Las nanopartículas obtenidas mediante este método guardan la misma estructura cristalográfica que el metal bombardeado pero con cambio en su parámetro de red. Para el caso de la FCC el parámetro de red sufre una disminución con variación máxima de 0.18\AA , los parámetros de red tienen valores muy cercanos a los reportados en la literatura. En el caso de la HCP el parámetro de red es muy similar, la variación máxima que se tiene en este caso es de 0.02\AA . En el caso de la BCC si se compara con el parámetro de red reportado en la literatura se verá la variación máxima de un 0.15\AA .

Los resultados de los parámetros de red obtenidos mediante MET, deben ser tomados con cautela debido a la incertidumbre en la medición. Para tener una mejor exactitud, se deberán corroborar las mediciones con mediciones en rayos-X. Sin embargo, estos valores de parámetros de red en general dan un acercamiento al parámetro de red encontrado en el aglomerado, con una tendencia a disminuir en las nanopartículas. Esta reducción en a_0 ya ha sido reportada por Mays C.W, y colaboradores,¹⁶ lo cual se explica debido a un cambio en la energía superficial y en la energía elástica para minimizar la

energía libre. Esta minimización tiene origen por la presión "P" de Laplace.

$$P=2(\sigma/r)$$

Donde σ es la tensión superficial y r es el radio de la partícula.

CONCLUSIONES

- Es posible obtener partículas de tamaño nanométrico mediante esta vía física.
- Es posible coleccionar nanopartículas del material bombardeado de cualquier lugar en el interior de la cámara de trabajo.
- El tamaño promedio de estas nanopartículas se encuentran en el rango de 2 a 4 nm.
- Las nanopartículas recolectadas de todos los materiales (Al, Ni, Ti y TiNi), guardan la misma forma estructural cristalográfica que el material base, pero con pequeños cambios en el parámetro de red.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Autónoma de Nuevo León por su apoyo económico mediante el proyecto Paicyt CA1070-05, a la Universidad de Texas por permitirnos hacer análisis de las muestras y al CONACYT por el soporte económico del proyecto clave J39554-Y.

REFERENCIAS

1. A. S. Edelstein & R. C. Cammarata., Nanomaterials Synthesis, properties and applications. Inst. of Physics Bristol and Philadelphia (2002), pp. 3.
2. Jortner J, Z. Für, Cluster Size Effects, Physik. D. (1992) vol. 24, pp. 247-275.
3. M. José Yacamán, J.A. Ascencio, H.B. Liu, J. Gradea Torresdey. Structure shape and Stability of nanometric sized particles. J. Vac Sic. Technol. B. (2001). vol. 19(4), pp. 1091-1103.
4. Tadao Sugimoto. Monodispersed Particles. Institute for advanced Materials Processing. Tokio, Elsevier 2001, pp. 209.

5. Ryobo Kubo. Electronic Properties of Metallic Fine Particles. I. J. of the Phys Soc of Japan, (1962), vol. 17, No. 6, pp. 975.
6. R. Muller, Preparation of magnetic nanoparticles with large specific loss power of heating. Appl. J. Magnetism and Magnetic Materials (2004) vol.11.005.
7. Mihail C. Roco & William Sims Bainbridge, National Science Foundation, Societal Implication of Nanoscience and Nanotechnology, March (2001) pp. 9.
8. Woltersdorf J, Nepijko A. S, & Pippel E. Dependence of lattice parameters of small particles on the size of the nuclei. Surf. Sci.(1981) vol.106, pp. 64.
9. Goldstein A N, Echer C M & Alivisatos A P, Melting in Semiconductor Nanocrystals Science (1992), vol. 256, pp. 1425.
10. Instruction Manual Gatan. Model 691 PIPSTM V4.11 Precision Ion Polishing System. (1995).
11. S.J. Pennycook. Z contrast STEM for materials science. Ultramicroscopy (1989) vol. 30 pp. 58-69.
12. David B. Williams & C. Barry Carter, Transmission Electron Microscopy. Plenum Press New York, (1996) vol. 4 pp. 95.
13. A. Torres Castro, E. López Cuellar y U. Ortiz Méndez. Advances in Development TiNi nanoparticles. Mat. Sci. and Eng. A (2006) vol. 438-440, pp. 411-423.
14. A. Torres Castro, E. López Cuellar, U. Ortiz Méndez & J. Aguilar-Garib. Ni nanoparticles elaborated with an Ar ion polishing technique. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. (2004), vol 818.
15. Fadila Khelfaoui. These. Effet des traitements thermomécaniques sur les transformations displacives de l'alliage TiNi. L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. 05 Dec. (2000).
16. Mays C. W, Vermaak J.S, and Kuhlmann-Wilsdorf D. On surface stress and surface tension I. Theoretical considerations. Surf. Scie. volv 12 (1968) pp. 134.