



**UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS Y MATEMATICAS
DEPARTAMENTO DE FISICA**

**SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NANOPARTICULAS DE OXIDO DE
TUNGSTENO MEDIANTE CONDENSACION EN GAS INERTE (IGC)**

**TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGISTER EN
FISICA**

DANIEL GUILLERMO GALVEZ ARANCIBIA

**PROFESOR GUIA:
VICTOR FUENZALIDA ESCOBAR**

**MIEMBROS DE LA COMISION:
JULIANO DENARDIN CASAGRANDE
GUILLERMO GONZALEZ MORAGA
ALEJANDRO ZUÑIGA PAEZ**

**SANTIAGO DE CHILE
ENERO 2011**

Agradecimientos

Quiero agradecer el apoyo de las instituciones y personas que hicieron posible el desarrollo de este trabajo de tesis.

FONDECYT (a través del proyecto 1070789)

Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Escuela de Postgrado.

Parte importante de los instrumentos del Laboratorio de Superficies de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile ha sido financiada por los proyectos C10810-2, C12776 y C12510 de Fundación Andes y el proyecto CI1-CT91-0875 de la Comunidad Europea.

También quiero agradecer al grupo completo del Laboratorio de Superficies, haciendo énfasis en Víctor Fuenzalida, Boris Chornik y Raúl Muñoz, además de agradecer a Donovan Díaz-Droguett, Alejandro Zúñiga, junto con Andrés Espinosa y Ricardo Silva por su apoyo continuo tanto en el desarrollo de mi trabajo como en mi desarrollo personal.

Por otra parte, quiero retribuir a Judit Lisoni y Rodrigo Espinoza y especialmente a Jonathan Ávila y Marcos Flores, por toda su ayuda, especialmente por su paciencia y guía en todos los ámbitos de la vida, y destacar a Pablo Leiva, Ricardo Henríquez, Simón Oyarzún y Claudio Arenas. Estaré en deuda con todos y cada uno de ellos por hacerme parte del grupo y volver más grata mi estadía en el laboratorio.

Para finalizar, agradezco a mis padres Jorge y Angélica, a mi hermano Jorge, a mi esposa Nadia y en general a mi familia por su apoyo incondicional. Sin ellos jamás hubiese terminado este trabajo.

Índice:

Resumen	4
Capítulo 1: Introducción y Motivación	5
1.1 Nanociencia, Nanotecnología y Nanomateriales	5
1.2 Historia de la Nanociencia y la Nanotecnología	6
1.2.1 Precedentes Históricos	6
1.3 Métodos de síntesis de nanoestructuras	9
1.4 Óxido de Tungsteno	10
1.4.1 Propiedades del Tungsteno y el Óxido de Tungsteno	10
1.4.2 Trióxido de Tungsteno	10
1.4.3 Nanoestructuras de WO ₃	11
Hipótesis y Objetivos	13
Hipótesis	13
Objetivos	14
Capítulo 2: Antecedentes Generales	15
2.1 Método de Condensación en Gas Inerte	15
2.2 Presión de Vapor del WO ₃	19
Capítulo 3: Montaje Experimental	22
3.1 Metodología General	22
3.2 Montaje	23
3.3 Descripción de los componentes del sistema	23
Capítulo 4: Resultados y Análisis	27
4.1 Resultados Preliminares	27
4.2 Resumen de resultados obtenidos mediante IGC	28
4.3 Análisis de los resultados IGC	29
4.3.1 Muestras Amorfas	29
4.3.2 Muestras Cristalinas	35
Capítulo 5: Experimentos Complementarios	41
5.1 Montaje	41
5.2 Descripción de los componentes del sistema	42
5.3 Resultados de las muestras generadas en RGC	43
Discusión	47
Capítulo 6: Discusión y Conclusiones	48
6.1 Cinética de crecimiento de nanopartículas	48
6.2 Discusión General IGC	49
Conclusiones	54
Referencias	55
Anexo	60

Resumen

Se prepararon nanopartículas de óxido de tungsteno mediante el método físico de condensación en gas inerte, usando helio como gas portador y polvo compactado de composición nominal WO_3 como precursor.

Las condiciones de operación fueron: presión de helio entre 100 y 9000 Pa; temperatura de evaporación 1250°C y 1500 °C. El líquido usado para refrigerar el colector fue o bien nitrógeno líquido a 77 K o bien agua a temperaturas de 283 K y 293 K.

La información sobre la composición química se obtuvo por medio de espectroscopia de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS), la morfología por medio de microscopia de transmisión de electrones (TEM) y microscopia de fuerza atómica (AFM), y la información estructural por medio de difracción de rayos X (XRD) y difracción de electrones de área seleccionada (SAED).

Las partículas obtenidas mediante condensación en gas inerte mostraron propiedades estructurales y morfológicas fuertemente dependientes de la presión parcial del gas portador, generando una variada familia de formas y tamaños entre los que se encuentran discos, esferoides, paralelepípedos, hilos enredados, además de otras figuras poco definidas. En todas las muestras, y por ende rangos de presión, se detectaron partículas amorfas. A presiones superiores a 1200 Pa se encontraron inclusiones de partículas cristalinas. La estequiometría típica de las muestras fue principalmente WO_3 , aunque pudo observarse reducción a $WO_{x<3}$ en algunas de ellas.

Estos resultados se compararon con las partículas obtenidas en experimentos complementarios realizados en gas reactivo, obtenidas al calentar tungsteno en una mezcla de oxígeno y nitrógeno. Estas partículas exhibieron formas bien definidas como pirámides, esferas, romboides, paralelepípedos, y cubos, todas cristalinas en la fase monoclinica, de estequiometría típica WO_3 .

Capítulo 1

Introducción y Motivación

1.1 Nanociencia, Nanotecnología y Nanomateriales

En la actualidad, la terminología 'nano' es de uso común; desde aparatos electrónicos de uso personal como reproductores de música, televisores y monitores, computadores, lavadoras, productos de servicios, pasando por software, herramientas eléctricas y dispositivos de seguridad, entre otros. Cuando se discute de ciencia o tecnología en cualquier foro especializado, es prácticamente imposible que se deje afuera esta palabra.

El término 'nano' es un prefijo matemático, que significa 10^{-9} (o 0,000000001 veces). Cuando se habla de nanotecnología, nanociencia y nanomateriales, se hace referencia a que una de las tres dimensiones del material u objeto de estudio en cuestión se encuentra en la escala de los nanómetros. La figura 1 muestra las dimensiones típicas de un conjunto de objetos, desde la escala humana a la nanoscópica.

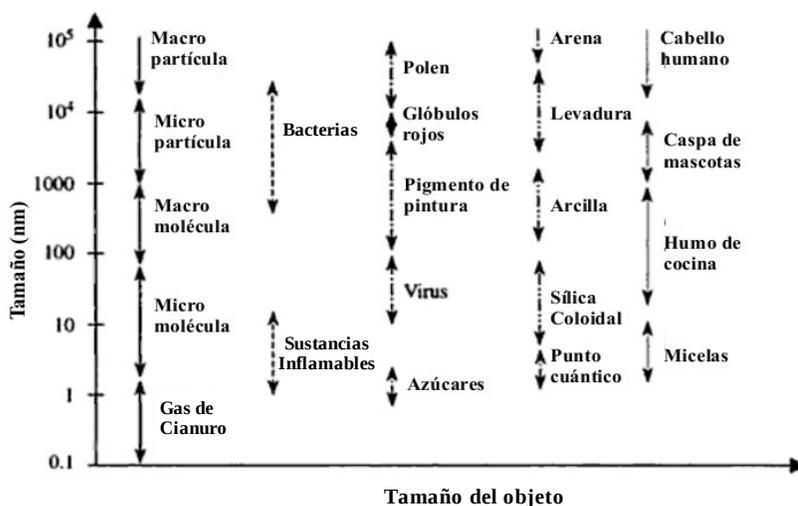


Figura 1.1: Ejemplos de estructuras o materiales cero-dimensionales con su rango típico de dimensión [1]

Este interés por la escala nanométrica tiene un fundamento muy fuerte y especial: Los materiales micrométricos poseen propiedades que no difieren de las que tiene su contrapartida volumétrica (“bulk” en la literatura anglosajona). En cambio, los materiales nanoestructurados presentan generalmente cualidades muy distintas a las del sistema macro, tanto en términos de magnitudes como de tipos de propiedades, como por ejemplo: los puntos de fusión y constantes de red de los sistemas nanoparticulados son menores que en la gran escala ya que el número de átomos o iones existentes en la superficie pasa a ser una cantidad considerable del total de átomos o iones, lo que conlleva a que la energía superficial juegue un papel importante en la estabilidad del sistema. [2,3].

En la actualidad, no puede hablarse de nanociencia sin hablar de nanotecnología. Por definición, la nanociencia es el estudio interdisciplinario de los materiales que poseen una de sus tres dimensiones espaciales entre 1 y 100 nm. Este estudio abarca todas las ciencias básicas y corresponde a la síntesis, caracterización e investigación de estas estructuras afín a cada rama de las ciencias involucradas. Por otra parte, la nanotecnología es el conjunto de conocimientos técnicos que permiten la aplicación de los resultados obtenidos al desarrollo de tecnología. Hoy en día, separar ambas ramas es muy difícil puesto que el fin último de la nanociencia y la nanotecnología es ahora el estudio de las propiedades de los materiales nanoestructurados *para* el desarrollo de tecnología.

1.2 Historia de la Nanociencia y Nanotecnología

1.2.1 Precedentes históricos

El desarrollo de la nanociencia aparece a mediados de siglo XX, aunque paradójicamente las aplicaciones 'nanotecnológicas' se remontan a tiempos muy anteriores a siquiera el concepto de nanociencia, entre los cuales se encuentra la presencia de fulerenos en la tinta india (o china) conocida por su gran durabilidad (siglo III a.C.) [5], nanotubos de carbono y cementita (Fe_3C) presentes en el acero de Damasco conocido por su legendarios filo y dureza (siglo XI d.C.) [6], o como el caso del vaso de Licurgo, del antiguo imperio romano, cuya coloración característica se debe a la presencia de nanopartículas de oro [7].



Figura 1.2: Sable Persa hecho con acero de Damasco. [8]

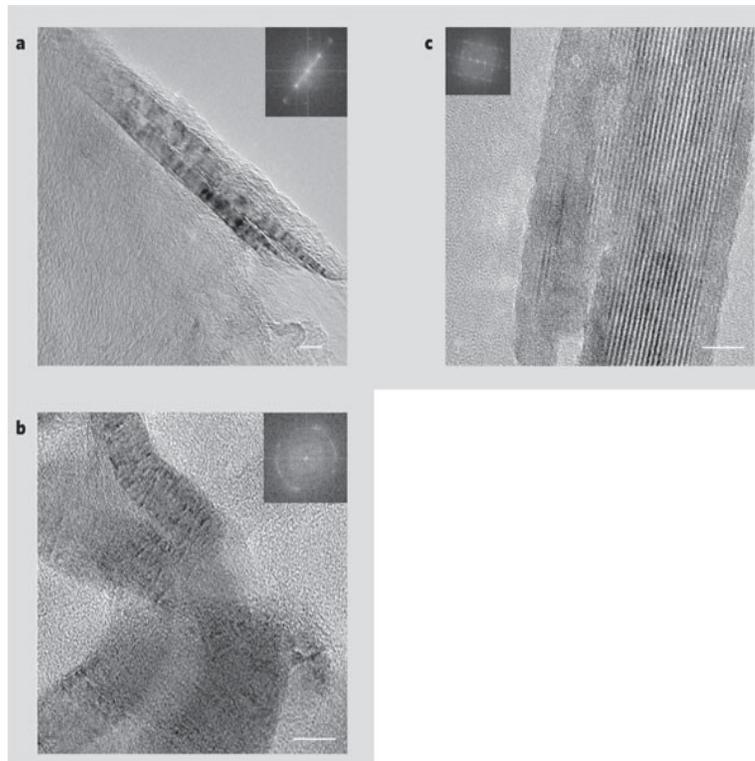


Figura 1.3: Imágenes TEM de: a) Nanotubo de Carbono encontrado en acero de Damasco; b) Nanotubo de pared múltiple encerrando un nanotubo de cementita; c) Nanotubos de carbono torcidos. [6]



Figura 1.4 : Vaso de Licurgo. Al aplicarse luz por dentro de la vasija, se obtiene el efecto de la imagen de la izquierda, debido a una suspensión coloidal con nanopartículas de oro[9]

Si bien el primer informe 'oficial' de los nanotubos de carbono fue realizado por Iijima en el año 1991, los primeros informes sobre nanoestructuras corresponden a 1952, cuando L. V. Radushkevich y V. M. Lukyanovich publicaron imágenes de 50 tubos de carbono de diámetro nanométrico en el diario oficial de química física en la Unión Soviética, poco después de la invención del microscopio electrónico de transmisión de alta resolución HRTEM (sigla correspondiente a High Resolution Transmission Electron Microscopy). Este descubrimiento pasó en gran medida inadvertido [10].

Los nanotubos de carbono se han producido y observado bajo una variedad de condiciones desde antes del trabajo de Iijima. Un trabajo de Oberlin, Endo, y Koyama publicado en 1976 usando microscopía TEM, mostró claramente fibras huecas de carbono a escala nanométrica, utilizando deposición química de vapor CVD (sigla correspondiente a Chemical Vapor Deposition). También informaron sobre un compuesto de nanotubos de una sola pared de grafito, conocido más adelante como nanotubo de pared simple (SWNT)[11].

Más tarde, John Abrahamson presentó pruebas de nanotubos de carbono en 1979. El documento describe los nanotubos de carbono obtenidos como las fibras de carbono que se producen sobre ánodos del mismo material, durante una descarga de arco. En esta exposición, Abrahamson dejó propuesto caracterizar estas fibras, trabajo al que posteriormente se dedicó junto con la formulación de una hipótesis para su crecimiento en una atmósfera de nitrógeno a baja presión. [12]

En 1981 un grupo de científicos soviéticos publicó los resultados de la estructura química y caracterización de las nanopartículas de carbono, producidas por una desproporción termocatalítica de monóxido de carbono. Usando imágenes TEM y patrones de difracción de rayos x, los autores sugirieron que sus "cristales tubulares de carbono multicapa", fueron formados mediante el enrollamiento de grafeno (monocapas de grafito) en forma de cilindros y que en este tipo de formación son posibles muchos arreglos diferentes de grafito (en forma de redes hexagonales), planteando dos posibilidades de estas distribuciones: En forma circular (nanotubo sillón) y en forma espiral helicoidal (nanotubo quiral). [13]

A partir de estos trabajos se organizaron las bases para la nanociencia y la nanotecnología del carbono. Un hito importante, entre otros, fue el trabajo de M. P. Campbell et. al.[14], en que mediante modelamiento matemático de nanotubos de pared simple concluía que éstos tenían una resistencia a la tracción de aproximadamente 300 GPa, casi 80 veces mayor que la del acero, convirtiendo a los nanotubos de carbono en un material estructural inigualable.

A la vez que la carrera por el desarrollo de estas estructuras avanzaba, el estudio de la escala nano se trasladó también a otros elementos, partiendo por oro, plata, cobre y luego dando paso a una gran diversidad elementos y luego, de compuestos.

1.3 Métodos de síntesis de nanoestructuras y aplicaciones

Existen diversos métodos para la síntesis de nanopartículas y estructuras, pero es importante hacer una diferenciación entre aquellos métodos que son 'químicos' (en los que la producción de nanoestructuras se debe principalmente a reacciones químicas en condiciones especiales de presión, acidez, temperatura, etc.) y aquellos que son 'físicos' (es decir, la producción de nanopartículas se debe mayormente a fenómenos físicos).

Entre los métodos de producción químicos los más frecuentemente utilizados son:

- 1.i.- Método sol-gel [15, 16]
- 1.ii.- Deposición química en fase de vapor (CVD) [17]
- 1.iii.- Condensación por flujo de aerosol (AFC) [18]
- 1.iv.- Método hidrotermal [19]
- 1.v.- Método electroquímico [20]

Ahora, entre los llamados métodos 'físicos' se puede incluir:

- 2.i.- Sputtering [21]
- 2.ii.- Descarga de arco [22]
- 2.iii.- Condensación controlada por evaporación láser (LVCC) [23]
- 2.iv.- Ablación por haz de electrones [24]
- 2.v.- Método de condensación en gas inerte [25-27]

Otra forma de clasificar los distintos métodos de fabricación de nanomateriales y nanoestructuras es de acuerdo al medio de crecimiento [1]:

- 3.i.- Crecimiento en fase de vapor: por ejemplo, la pirólisis inducida por láser para la síntesis de nanopartículas y deposición de capas atómicas (ALD) para películas delgadas, y la condensación en gas reactivo (RGC).
- 3.ii.- Crecimiento en fase líquida: por ejemplo, el procesamiento coloidal para la formación de nanopartículas y monocapas autoensambladas.
- 3.iii.- Formación en fase sólida: por ejemplo, la segregación de fase para generar partículas metálicas en matriz vítrea y la polimerización inducida por fotones para la fabricación de cristales fotónicos tridimensionales.
- 3.iv.- Crecimiento híbrido: por ejemplo, el crecimiento vapor-líquido-sólido (VLS) para la síntesis de nanoalambres.

1.4 Óxido de tungsteno

1.4.1 Propiedades del tungsteno y el óxido de tungsteno

El tungsteno es un metal poco reactivo, aún a altas temperaturas, reaccionando solamente con agua regia y soluciones alcalinas y cáusticas, poseyendo una excelente resistencia a la corrosión. Se caracteriza por tener el más alto punto de fusión (3 422 °C), la mayor resistencia a la tracción a altas temperaturas y la más baja presión de vapor (133,32 Pa a 3 990 °C) entre todos los metales existentes. Posee también un muy bajo coeficiente de expansión térmica, $4,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Este elemento se puede encontrar de diversas formas en la naturaleza: en minerales como esquelita, CaWO_4 ; wolframita, $(\text{Fe,Mn})\text{WO}_4$; huebnerita, MnWO_4 ; ferberita, FeWO_4 ; tungstita, H_2WO_4 ; y cuprotungstita, CuWO_4 . Su abundancia en la superficie de la Tierra se estima en 1,25 mg/kg y la concentración promedio en el mar es cercana a 0,1 ng/m³. [28]

El tungsteno es ampliamente usado como material de aleación, para darle resistencia y dureza al acero. Los carburos de tungsteno son excepcionalmente duros y por tanto muy utilizados para herramientas de corte y perforación industrial. Las aleaciones con cobre y plata se usan como contactos e interruptores eléctricos, y combinado con molibdeno para componentes aeroespaciales. [28]

El tungsteno puro posee otros importantes usos, como los filamentos de las ampolletas y la fabricación de electrodos para soldadura de arco. Se utiliza como elemento de calefacción en hornos de alta temperatura, en tubos electrónicos y de rayos catódicos, en los sellos de uniones vidrio-metal y en dispositivos de energía solar, aún en desarrollo [28].

1.4.2 Trióxido de Tungsteno

El trióxido de tungsteno es un polvo de coloración amarilla intensa; se vuelve naranja oscuro al ser calentado; revierte su estado de coloración a amarillo al ser enfriado; su densidad es 7,2 g/cm³; su punto de fusión es 1 472°C; es insoluble en agua y levemente soluble en ácidos; es soluble en soluciones alcalinas cáusticas. Puede reaccionar ligeramente con N_2 para formar trazas de nitruro de tungsteno a temperaturas sobre los 1 500 °C. [29]

Se conocen cuatro fases cristalinas estables para este material, dependientes de la temperatura a la que se encuentra el óxido, más la fase cúbica que es metaestable.

Fase Cristalográfica	Temperatura [°C]	a	b	c	α (°)	β (°)	γ (°)
Triclínico	-40 a 17	7,309	7,522	7,678	88,81	90,92	90,93
Monoclínico	17 a 330	7,301	7,539	7,690	89,57	90,89	89,57
Cúbico*	200 a 310	3,714	3,714	3,714	90,00	90,00	90,00
Ortorrómico	310 a 740	21,431	17,766	3,783	90,00	90,00	90,00
Tetragonal	740 o más	7,390	7,390	3,810	90,00	90,00	90,00

Tabla 1.2: Información de los estados cristalinos del WO_3 . (*El caso de la estructura cúbica es especial, dado que es metaestable y sólo logra sintetizarse en redes con alto estrés energético)

El trióxido de tungsteno se usa en fibras a prueba de fuego para uso de bomberos y como pigmento amarillo en cerámicos. Es utilizado para fabricar tungstatos para pantallas de rayos x. Sirve además como material de partida para la síntesis de diversos compuestos de tungsteno y para obtener el metal puro. Otros usos para el óxido de tungsteno corresponden a la fabricación de dispositivos electrocrómicos [30,31], sensores químicos [32,33], pantallas de información electrónica [34] y catálisis [35].

Cabe mencionar que el óxido de tungsteno presenta fases de Magneli, de la forma W_nO_{2n+1} (con n número natural mayor o igual a 1), lo que entrega una gama ilimitada de sub-óxidos, siendo las composiciones extremas WO_2 (si $n \rightarrow \infty$) y WO_3 (si $n=1$). Se trata de fases cristalográficas bien definidas y no de estructuras con defectos aleatorios.

1.4.3 Nanoestructuras de WO_3

En la literatura se describen múltiples usos para las nanopartículas de WO_3 . El sólo hecho de cambiar el sistema de WO_3 de la escala micro a la escala nano potencia fuertemente las aplicaciones anteriormente mencionadas así como otras asociadas a otras particularidades de las estructuras obtenidas, tales como: redes tridimensionales de nanoalambres de WO_3 utilizadas para generar sensores de gas ultrasensibles [36] y películas de nanopartículas para celdas solares [37], ambas aplicaciones a escala de laboratorio; sensores en base a nanoalambres de WO_3 , utilizados para detectar gases, proteínas, virus y marcadores de cáncer individuales, esta última en proceso de patente comercial, entre otros.

Las nanopartículas de WO_3 amorfo ya son utilizadas como puntas emisoras de campo en detectores y medidores electrónicos de última generación para medidores industriales de radiación y campo magnético ultra finos [38]. Pronto se espera el uso de nanotubos de óxido de WO_{3-x} para crear pantallas electrocrómicas flexibles de manera industrial, a partir de los resultados de laboratorio [39].

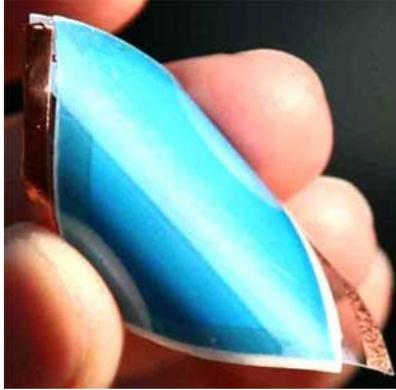


Figura 1.5 : Dispositivo electrocrómico flexible, hecho con nanotubos de óxido de tungsteno [39]

Debido a la electronegatividad del WO_3 , es un muy buen detector de compuestos ácidos, pero su reactividad respecto a compuestos de naturaleza neutra o básica se incrementa a medida que el óxido de tungsteno es reducido químicamente a WO_{3-x} [40,41]. También es importante para la reactividad la cantidad de posibles sitios de adsorción, lo que implica que el área superficial sea grande o que la relación entre el largo y el diámetro de la nanoestructura (razón de aspecto) sea lo más grande posible [36] y en consecuencia, nanopartículas finas enmarañadas, partículas nanoporosas, nanotubos, nanodiscos y nanohilos, por mencionar algunos, son los mejores candidatos para aplicaciones de esta naturaleza.

Hipótesis y Objetivos

Hipótesis

Existen pocos trabajos sobre la preparación no reactiva de estos óxidos, entre ellos uno informa acerca de la formación de nanopartículas de WO_3 mediante evaporación simple a relativamente bajas temperaturas (~ 550 °C) de películas de WO_3 usadas como precursoras, pero mediante oxidación parcial en presencia de aire, lo que compromete la pureza de las muestras [30]. Aún así cabe destacar que muy pocos trabajos, independientemente del método de preparación, reportan la generación de estructuras amorfas y/o nanoporosas de WO_3 , como las obtenidas en este trabajo.

Esta tesis propone la síntesis de nanoestructuras de WO_3 por medio del método de condensación en gas inerte (IGC). El gas inerte será helio, y el precursor será polvo de $\text{WO}_{2.9}$ según información nominal. La evaporación en gas inerte generalmente reduce parcialmente el óxido. Se busca contrastar los resultados obtenidos con un conjunto de experimentos de prueba usando un método similar y más convencional: condensación en gas reactivo (RGC), para estudiar las diferencias en los resultados obtenidos.

Objetivos

Objetivo general

Obtener y estudiar la formación de nanoestructuras de WO_3 crecidas por condensación en helio y comprender la influencia de los parámetros de crecimiento sobre la cristalinidad y morfología de las muestras, contrastando con resultados por condensación en gas reactivo.

Objetivos específicos

1. Correlacionar la morfología de nanoestructuras de óxido de tungsteno con las condiciones de preparación en gas inerte (He).
2. Estudio de las propiedades de las nanoestructuras, en particular su cristalinidad y razón de aspecto.

Capítulo 2 Antecedentes Generales

2.1 Método de condensación en gas inerte

La condensación en gas inerte (ICG) es una técnica de evaporación térmica para producir nanopartículas o nanoestructuras. Esta técnica fue propuesta en 1930 por Pfund [42], Burger y Van Cittert [43], y por Harris et al. [44]. Los primeros trabajos en preparación de nanopartículas desde la fase de vapor se realizaron evaporando elementos químicos simples, principalmente metales [42,43]. Los óxidos se produjeron, en una primera etapa, introduciendo algo de oxígeno en la fase gaseosa [45-47]. Trabajos más recientes han incluido la preparación de nanopartículas de aleaciones [48] y compuestos [47,49,50] y mezclas de partículas [51].

El método directo de síntesis de materiales a partir de vapor sobresaturado fue uno de los primeros métodos para producir nanopartículas. Este enfoque tiene la ventaja de ser versátil, fácil de diseñar y produce partículas de alta pureza, en contraste a los masificados métodos químicos de generación de nanomateriales. Además posibilita la producción de películas y recubrimientos. Sin embargo y a diferencia de sus contrapartidas químicas, tiene la desventaja del bajo rendimiento; es decir, el costo por gramo de material producido es alto y es sumamente difícil conseguir una gran variedad de materiales por esta vía.

Una primera descripción de este proceso fue dada por Granqvist y Buhrman [25]. Una descripción más reciente fue proporcionada por Ichinose et al [52]. En su forma más simple, el aparato que se utiliza para producir nanopartículas desde una solución sobre saturada consiste de una fuente de vapor localizada dentro de una cámara de vacío que contiene un gas inerte, usualmente argón o helio. La fuente de vapor puede ser un bote o crisol de vaporización, o un blanco de sputtering. La sobre-saturación, que mide esencialmente el exceso de material en la fase gaseosa, se alcanza en las inmediaciones de la fuente de vapor, que es la región donde ocurren la nucleación y crecimiento de las partículas. Sobre la fuente de vapor hay una superficie colectora que usualmente se enfría a 77 K, temperatura de nitrógeno líquido (LN_2). La diferencia de temperatura entre la fuente de vapor y la superficie fría produce un flujo convectivo entre ambas regiones. Las nanopartículas son transportadas por este flujo convectivo hacia la superficie fría donde son recolectadas.

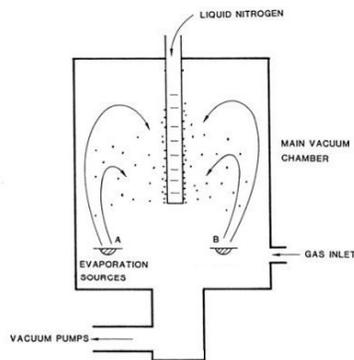


Figura 2.1: Aparato para producir nanopartículas desde un vapor sobresaturado

La formación de nanopartículas desde un vapor sobre saturado logrado por evaporación térmica consta de cinco etapas:

- i) Sobresaturación
- ii) Nucleación y crecimiento de partículas
- iii) Coalescencia y coagulación
- iv) Transporte de partículas
- v) Colección de partículas

Sobresaturación

La sobresaturación o supersaturación de un vapor se define como el cociente entre la presión de vapor real y la presión de vapor de equilibrio a la temperatura del vapor, menos uno. Este cociente se hace positivo cuando la tasa de condensación es mayor que la tasa de evaporación. La sobresaturación puede lograrse por evaporación térmica [25], sputtering [21], evaporación por haz de electrones y ablación láser [23, 24], etc.

La evaporación térmica tiene la desventaja que la temperatura de operación está limitada por la elección del material de la fuente de evaporación o material del crisol, además de las posibles reacciones con el material del crisol.

Ocasionalmente es posible mezclar de manera controlada el gas inerte con otro gas que reaccione con los átomos del material evaporado para producir nanopartículas a partir de ellos. Por ejemplo, Siegel y colaboradores [50] lograron crecer nanopartículas de TiO_2 adicionando oxígeno a un gas inerte. Este método es conocido como *condensación en gas reactivo (RGC)*.

La tasa de difusión se ve afectada por medio del gas inerte utilizado, la presión del gas, y el gradiente de temperatura entre la fuente de evaporación y la superficie fría colectora. Esta diferencia controla la convección. Los átomos de un gas más masivos son más eficientes para limitar el camino libre medio. Esto significa que los gases de mayor número atómico son más efectivos para confinar el vapor del metal, al funcionar mejor como una pared de confinamiento. La Fig. 2.2 muestra datos de Granqvist y Buhman [25] que ilustran este efecto. Se observa que los tamaños de partícula de aluminio y cobre aumentan cuando la masa atómica del gas inerte es mayor.

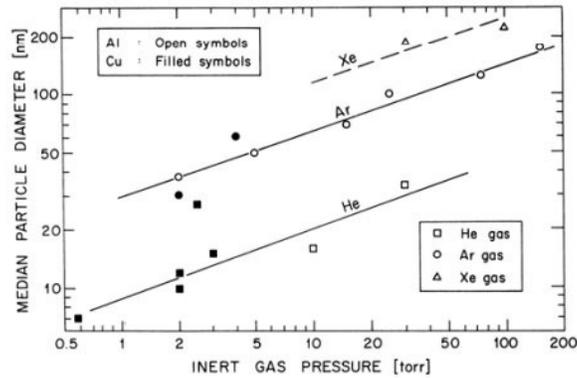


Figura 2.2: Efecto del incremento la masa atómica y la presión del gas portador sobre el tamaño de las nanopartículas

Nucleación y crecimiento de partícula

Es importante definir algunos conceptos.

- i.- **Entalpía molar de vaporización $L(T)$:** también conocida como calor latente de vaporización, es la energía requerida por mol de un cierto material para pasar a la fase de vapor.
- ii.- **Densidad normalizada adimensional ρ_s :** corresponde a la distribución volumétrica de partículas de la fase de vapor, corregida con respecto a L_0 y a P_0 según $\rho_s = \rho L_0 / P_0$, donde ρ es la densidad de partículas del gas, L_0 y P_0 son la presión de vapor y la entalpía de vaporización del material a una temperatura de referencia.
- iii.- **Radio crítico r^* :** es el tamaño mínimo que debe alcanzar un núcleo para ser estable, es decir, tener mayor probabilidad de continuar creciendo que de decaer.

Se supone usualmente que la formación de partículas directamente desde la fase de vapor ocurre vía nucleación homogénea. Para valores pequeños de la densidad normalizada, la sobresaturación se alcanza solamente a bajas temperaturas. La ecuación para el radio crítico r^* puede ser escrita como [25]:

$$\frac{L_0 r^* k_b}{2 \sigma v R} = \frac{1}{T_s \ln(\rho_s T_s) + 1}$$

donde T_s es la temperatura normalizada (adimensional) $T_s = RT/L_0$. El valor de $L_0 r^* k_b / 2 \sigma v R$ de la ecuación anterior está graficado en la Fig. 2.3 en función de T_s para varios valores de ρ_s . Para valores bajos de ρ_s , los valores predichos para r^* por esta ecuación aumentan rápidamente para valores altos de T_s . Sin embargo, en el límite $T_s \rightarrow 0$ r^* es independiente de ρ_s , es decir el radio crítico depende solamente de las constantes del sistema[55]

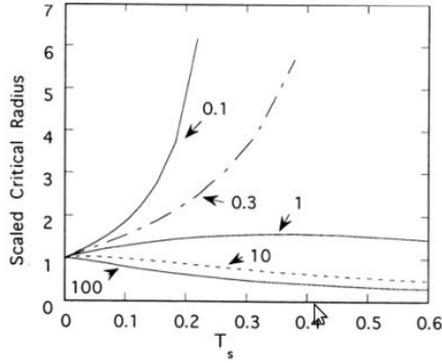


Figura 2.3: Radio crítico normalizado versus $T_s = RT/L_0$ para varios valores de densidad ρ_s del vapor.

Los valores típicos predichos por esta ecuación para el radio crítico son menores a 1 nm. Como éstos son menores que los tamaños de las partículas producidas en la fase de vapor, se entiende que las nanoestructuras continúan el crecimiento después de la nucleación, ya sea adquiriendo más átomos desde la fase de vapor o por coalescencia.

El tamaño promedio de partícula aumenta a medida que se incrementa la tasa de evaporación o también si se aumenta el confinamiento del material eyectado por medio del incremento de la presión del gas inerte [55].

Coalescencia, coagulación y distribución de tamaño

El crecimiento de partículas en tiempos cortos ha sido modelado por Kim y Brock [56]. Si la densidad de partículas es relativamente baja y el tiempo antes que las partículas sean colectadas en la superficie fría también lo es, los aglomerados de partículas son pequeños. Después que se forman las partículas, ellas chocan y coalescen unas con otras para formar una partícula más grande o coagulan entre sí. La ocurrencia de un proceso u otro dependerá de la temperatura y de la energía disponible. Granqvist y Buhrman discutieron cómo la coalescencia lleva a una distribución log-normal para el radio r de partícula [24]. Granqvist y Buhrman establecieron que la coalescencia es el mecanismo dominante de crecimiento. La función que describe esta distribución log-normal [57] es:

$$F(r) = \frac{C}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \frac{1}{r} \exp\left(-\frac{[\ln(r/r_M) - \sigma^2]^2}{2\sigma^2}\right)$$

Esta distribución tiene dos variables independientes, el tamaño promedio r_M y la dispersión σ . Los tamaños de partícula típicos son de 2 a 30 nm y las dispersiones típicas de 0,25 a 0,5 r_M . El principal supuesto usado para derivar la función de distribución log-normal es que el crecimiento de partícula ocurre solamente por coalescencia.

Kaito et al [45] presentaron un modelo simple para el aumento del radio promedio de partículas de humo debido a la coalescencia. Ellos describieron la coalescencia de tal forma que las partículas se unen con orientaciones definidas de tal modo de minimizar su energía interfacial. En su modelo, la frecuencia de coalescencia, f , número de eventos de coalescencia por unidad de

volumen y por unidad de tiempo, está dada por:

$$f = \frac{-dN}{dt} = kN^2\bar{r}$$

donde N es el número de partículas por unidad de volumen y k es un factor que incluye la probabilidad de coalescencia. Tomando k como una constante, el resultado en el caso de flujo convectivo uniforme con una sección transversal constante es:

$$\bar{r} = \frac{Mk}{4\pi\rho\bar{v}}h + \bar{r}_0$$

donde h es la distancia a la fuente de vapor, M la masa total de partículas por unidad de volumen, ρ la densidad de partículas, \bar{v} la velocidad media de las partículas, y r_0 el tamaño medio de partícula en $h = 0$. Esta ecuación predice que el tamaño medio aumentaría linealmente con h; los resultados de Kaito et al [45] están de acuerdo con esta predicción.

Las partículas magnéticas pueden formar intrincados filamentos largos cuando se aglomeran para minimizar la energía magnética. Para partículas no magnéticas, el arreglo de núcleos de partículas está parcialmente determinado por consideraciones de la energía superficial. Por ejemplo, ésta es una explicación probable para el alineamiento de los planos (100) en el caso de los cristales de MgO [44].

Transporte y recolección de partículas

Las partículas son transportadas hacia una superficie donde son colectadas, ya sea por una corriente de convección o por una combinación de un flujo forzado de gas [58] y una corriente convectiva. La corriente de convección está determinada por la diferencia de temperatura entre la fuente de evaporación (fuente de vapor) y la superficie fría. Si hay un flujo forzado de gas, el flujo permite a las partículas ser colectadas a una distancia horizontal considerable, lejos de donde fueron formadas. Las ecuaciones que gobiernan la convección son sumamente sofisticadas [59,60]. Si resolver estas ecuaciones es difícil incluso para problemas de alta simetría o de una geometría idealizada [61,62] es aún peor para las geometrías encontradas en la gran mayoría de las cámaras de evaporación.

Las partículas son usualmente recolectadas sobre una superficie fría localizada sobre la fuente de evaporación. Esta superficie fría o condensador generalmente se refrigera a temperatura de nitrógeno líquido para impedir fenómenos difusivos y crecimiento de partículas una vez depositadas sobre el colector frío.

2.2 Presión de vapor del WO_3

La presión ejercida por el vapor saturado o presión de vapor es una función creciente de la temperatura. Para este trabajo se utiliza como guía la relación de Clausius–Clapeyron, ya que permite estimar presión de vapor disponiendo sólo de dos puntos conocidos de presión y temperatura.

Ecuación de Clausius-Clapeyron

La relación de Clausius-Clapeyron es un modelo para caracterizar la transición de fase entre dos estados de la materia, condensado y gaseoso. En un diagrama P-T (presión-temperatura), la línea que separa ambos estados se conoce como curva de coexistencia y la relación de Clausius-Clapeyron expresa la presión del vapor en equilibrio en función de la temperatura. Ésta puede expresarse como [63]:

$$P(T) = P_0 \exp\left(\frac{-T_0}{T}\right) \quad (6)$$

donde P es la presión de vapor obtenida a la temperatura T, y P_0 y T_0 son constantes que dependen del material.

Sustancia	Temperaturas [°C] para alcanzar una presión de vapor [Pa] de:	
	1	10
Al	1140	1270
Co	1160	1290
Cu	1240	1400
Sb ₂ O ₃	460	520
Sn ₂ O ₃	570	680
MoO ₃	590	655
WO ₃	660	750

Tabla 2.1: Temperaturas de diversas sustancias para alcanzar una presión de vapor de 1 y 10 Pa

Usando los valores correspondientes al WO₃ se obtiene una curva de estimación para la presión de vapor del material dependiente de la temperatura a la que se encuentra sometido.

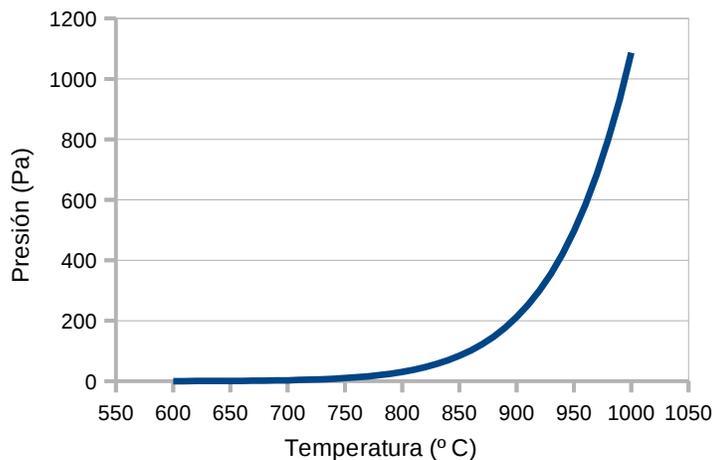


Figura 2.4: Presión de vapor estimada para el WO₃, como función de la Temperatura.

Como es una relación de ajuste exponencial, para valores altos de temperatura esta estimación diverge y pierde validez, empero define un rango de utilidad que sirve para ajustar y definir los parámetros de operación. Los primeros ensayos se realizaron con 100 y 600 Pa de presión de gas inerte, y las temperaturas estimadas para obtener valores de presión de vapor del material correspondían a valores cercanos a 850 y 950 °C respectivamente. Muy desafortunado fue descubrir que para estos valores la relación de Clausius-Clapeyron no hace buen ajuste con la experimentación, hecho que queda atestiguado en varios experimentos de prueba previos al comienzo de este trabajo que entregaron como resultado que, con temperaturas menores a 1200 °C no es posible obtener muestra, y para las presiones más altas utilizadas se requiere superar los 1300 °C.

Capítulo 3 Montaje Experimental

3.1 Metodología general

La síntesis en atmósfera inerte controlada se realizó en una cámara de alto vacío. Este se logró por medio de una bomba turbomolecular, respaldada mediante una bomba mecánica rotatoria. Para obtener condiciones experimentales lo suficientemente pulcras, fue necesario que entre el nivel de presión mínimo y la presión de operación del gas inerte existieran seis órdenes de magnitud y es por esto que se requirió alcanzar valores de alto vacío, del orden de 10^{-4} Pa para los experimentos realizados entre 100 y 1000 Pa y del orden de 10^{-3} Pa para aquellos entre 2000 y 9000 Pa. De esta forma se evitó en lo posible la presencia de oxígeno en el sistema, lo que asegura la pureza en la síntesis de las nanoestructuras.

El material base o precursor utilizado fue el óxido de composición nominal $WO_{2.9}$, de color azul (asociado a la fase estequiométrica del W_2O_5 , ya que el WO_3 presenta tonalidades amarillo-verdosas) en forma de pastillas prensadas en frío, de 0,5 g de masa promedio. Para cada experiencia la pastilla se dispuso en un bote de tungsteno (fuente de evaporación) antes de cerrar el sistema y proceder al bombeo.

Una vez obtenido el nivel deseado de vacío se midió la presión parcial de los gases remanentes dentro de la cámara de preparación, principalmente O_2 , N_2 , H_2O y Ar, utilizando un espectrómetro de masas para detectar presencia de fugas. Si la relación entre los gases nitrógeno y oxígeno se mantiene similar a la atmosférica, es decir $P(N_2):P(O_2)=4:1$, significa que hay fugas en el sistema, dado que cada gas es bombeado a una distinta tasa durante la evacuación, lo que modifica estos valores.

Luego se inyectó He como gas inerte hasta la presión de experimentación requerida, en el rango de 100 a 9000 Pa. Después se hizo circular corriente eléctrica por el bote de tungsteno, el cual se calentó resistivamente mediante efecto Joule hasta alcanzar la temperatura promedio para evaporar el WO_3 , entre 1250 y 1500 °C. Dicha temperatura se midió con un pirómetro óptico a través de una ventanilla de zafiro.

Finalmente la superficie fría del condensador, la que debe encontrarse a 77 ó 300 K, recolectó los nanopolvos.

3.2 Montaje

Para lograr el crecimiento de nanoestructuras de WO_3 por medio del método de condensación en gas inerte se adaptó una cámara de alto vacío, con líneas de inyección de gas, de refrigeración y medidores de presión para conseguir y controlar las condiciones requeridas por el proceso. Los componentes principales del sistema fueron:

- 1) Cámara de preparación
- 2) Bombas de vacío
- 3) Fuente de evaporación
- 4) Sustrato colector o condensador
- 5) Línea de inyección de gas
- 6) Línea general de refrigeración
- 7) Medidores de presión

A continuación se muestra un diagrama esquemático del sistema utilizado para la síntesis de nanoestructuras de WO_3 mediante IGC (ver Fig. 3.1)

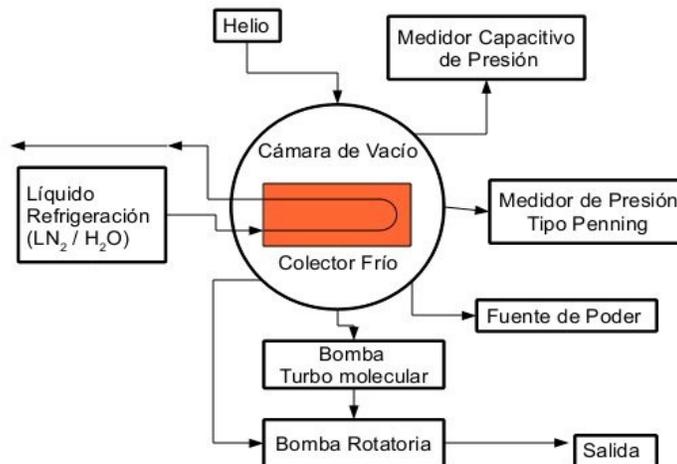


Figura 3.1: Diagrama esquemático y componentes principales del sistema utilizado para la preparación de nanoestructuras de WO_3 usando IGC.

3.3 Descripción de los componentes del sistema

1) Cámara de preparación: se adaptó una cámara de alto vacío marca Ultek para ser utilizada como cámara de síntesis para el proceso IGC. La cámara dispone de uniones tipo CF 2 3/4" de diámetro exterior que permitieron la conexión de los equipos de medición y dispositivos necesarios para una evaporación controlada. Los sellos que se utilizaron en las uniones a la cámara de vacío son de cobre OFHC (libres de oxígeno y de alta conductividad).

Un esquema más detallado del sistema utilizado se encuentra en otro documento [64]

2) Bombas de vacío: La cámara se evacuó mediante el uso de una bomba turbomolecular Varian TV301, que puede alcanzar una presión final de hasta 10^{-8} Pa con una velocidad de rotación nominal máxima de 56 krpm. Esta bomba turbo molecular funcionó en serie y mediante el respaldo de una bomba rotatoria Alcatel 2010 IS, que posee una velocidad de aspiración de 8,5 m³/h a 50 Hz.

3) Fuente de evaporación: como recipiente para evaporar el material base se utilizó un bote de tungsteno marca Balzers, modelo BD482003-T de dimensiones 10x65 mm y de 0,1 mm de espesor. El bote de tungsteno se instaló dentro de la cámara de preparación y se calentó por efecto Joule.

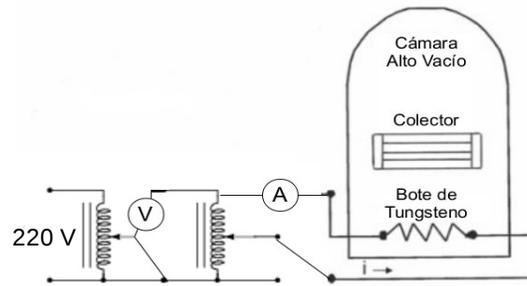


Figura 3.2: Esquema eléctrico del sistema de evaporación

La alimentación eléctrica hacia el bote, como muestra la Fig. 3.2, se logró por medio de una fuente de poder conectada a un transformador de corriente alterna que se alimentó desde la red de 220 V.

Las intensidades de corriente se regularon a través de un transformador variable, hasta 200 A. La medición de corriente se efectuó por medio un amperímetro de tenazas.

4) Colector o condensador: es la superficie fría donde se depositaron y recolectaron las nanopartículas. Cabe destacar que los experimentos se realizaron en dos series: la primera usó un semicilindro de cobre de 150 mm de diámetro externo, un largo de 300 mm y con un espesor de 3 mm. La segunda, luego de que el primer condensador presentara fallas mecánicas irreparables, usando un nuevo sistema de colector consistente en un paralelepípedo de cobre de 298 mm de largo, 34 mm de ancho y 10 mm de espesor, y una placa de cobre acoplada mecánicamente de 278 mm de largo, 130 mm de ancho y 0,5 mm de espesor.(ver Fig. 3.3).

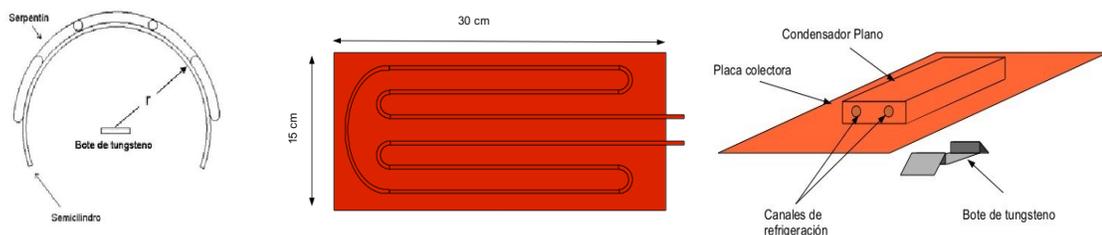


Figura 3.3: A la izquierda se enseña un corte frontal del condensador semicilíndrico usado en la serie 1 de trabajo. Al centro se muestra la vista superior del condensador semicilíndrico. A la derecha se muestra vista de perspectiva del colector compuesto utilizado en la serie 2 de la experimentación.

Para mantener la superficie del condensador fría, en la primera etapa, éste dispuso de un sistema de refrigeración que consiste en un serpentín de cobre solidario al semicilindro; así se consiguió una temperatura homogénea sobre toda la superficie interna de condensador. Tanto el condensador como el serpentín fueron hechos de cobre debido a su elevada conductividad térmica. En tanto, en la segunda etapa la refrigeración funcionó a través de canales internos del colector que cubrieron efectivamente el área del mismo y que debido al buen acople térmico entre uniones mecánicas cobre-cobre, también consiguió una baja temperatura en la placa colectora.

El bote de tungsteno se localizó a 90 mm de altura con respecto del eje del semicilindro de cobre o del eje guía del sistema de colector acoplado usado como condensador, distancia que permitió lograr una corriente convectiva entre la fuente de evaporación y el sustrato colector, y que permaneció fija para todas las actividades.

5) Línea de inyección de gas: para producir el crecimiento de nanoestructuras en presencia de un gas fue necesario contar con una línea de inyección del gas portador. Para ello se instaló una línea de transferencia desde el cilindro de gas hasta la cámara de alto vacío por medio de una manguera. A la salida del cilindro se instaló un regulador de presión, seguido por dos reguladores de flujo (válvulas aguja). Finalmente la cámara de vacío contó con una válvula de admisión que comunicó la línea de inyección de gas con el interior de la cámara de vacío.

El gas utilizado para las evaporaciones de WO_3 fue helio de alta pureza de la firma AGA, 99,995%, $\text{O}_2 < 5$ ppm y $\text{H}_2\text{O} < 2$ ppm

6) Línea general de refrigeración: para mantener fría la superficie del sustrato colector, en la primera serie de experimentos, fue necesario inyectar nitrógeno líquido (LN_2) en la línea de refrigeración del condensador (serpentín) para mantener temperaturas cercanas a -196 °C. Su funcionamiento se detalla en otro trabajo [64]. En la segunda serie, para mejorar la coalescencia y favorecer la obtención de inclusiones cristalinas se prefirió agua a temperatura ambiente, correspondiente a refrigeración cercana a 23 °C.

7) Medidores de presión: Para medir y controlar los niveles de presión dentro de la cámara de vacío, el sistema dispuso de medidores de presión directa (o absoluta), medidores de presión indirecta, y un espectrómetro de masas.

i) Medidor de presión absoluta: medidor de vacío capacitivo marca MKS Baratron type 722A con controlador marca Terranova modelo 9080. Este medidor está compuesto por dos cabezales, uno para medir el rango desde la presión atmosférica ($\sim 10^5$ Pa) hasta 10^3 Pa, mientras que el segundo cabezal cubre un rango más bajo de presiones, de 10^3 Pa hasta 5 Pa aproximadamente.

ii) Medidor de presión indirecta: como medidor de alto vacío se utilizó uno de tipo Penning (medidor de cátodo frío) marca Terranova modelo 921.

iii) Espectrómetro de masas: se utilizó un espectrómetro de masas marca Balzers para medir la presión parcial de los gases remanentes una vez conseguido el alto vacío ($\sim 10^{-4}$ Pa) dentro de la cámara. Los valores obtenidos para la presión de los gases remanentes para las etapas 1 y 2 de experimentación se adjuntan en la tabla 3.1.

Gas Remanente	Presión Base Serie 1 [Pa]	Presión Base Serie 2 [Pa]
O ₂	1.2×10^{-6}	1.4×10^{-5}
H ₂ O	4.7×10^{-4}	2.2×10^{-3}
N ₂ , CO	1.0×10^{-5}	1.2×10^{-4}
H ₂	4.6×10^{-6}	2.8×10^{-5}
He	2.0×10^{-7}	2.0×10^{-6}
Ar	4.5×10^{-7}	4.0×10^{-6}
CO ₂	1.8×10^{-5}	1.3×10^{-4}
Presión Total Espectrómetro	4.5×10^{-4}	3.9×10^{-3}
Presión Total Penning	2.7×10^{-4}	2.6×10^{-3}

Tabla 3.1: Valores de presión para los distintos gases remanentes en el sistema de vacío, medidos mediante espectrómetro de masas para las series 1 y 2 de experimentación. Se compara el valor total registrado por el espectrómetro con valor del medidor penning.

En la serie 2 la presión base requerida fue un orden de magnitud mayor con respecto a la etapa previa producto de que el rango de presión de trabajo utilizado en ella fue un orden de magnitud mayor, manteniéndose así la relación entre presión base y presión de trabajo usada en la serie 1.

Capítulo 4 Resultados y Análisis

4.1 Resultados preliminares

El material utilizado en la manufactura de las pastillas para los experimentos fue analizado mediante Espectroscopía de Fotoelectrones Inducidos por Rayos X (XPS) y Difracción de rayos X (XRD) para determinar su composición química.

Nota: en los difractogramas de rayos X se indican solo los picos de intensidad asociados a las reflexiones más representativas de los patrones de la base de datos. No se indican los otros picos porque parte importante de la intensidad de emisión de éstos es ruido.

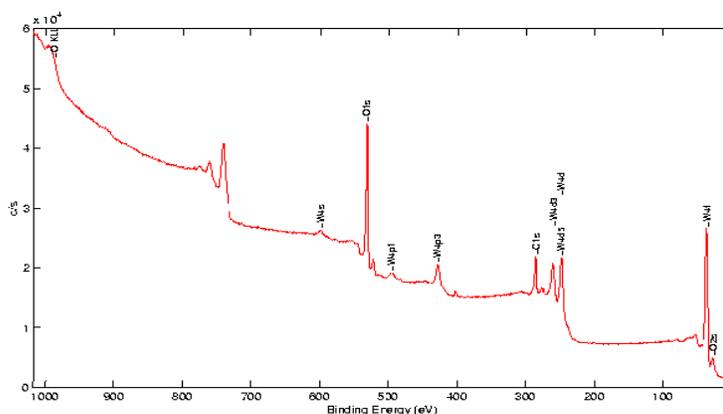


Figura 4.1: Espectro XPS de la muestra base.

Como se puede apreciar de la figura 4.1, en el compuesto base se detectan los siguientes elementos: W y O (correspondientes al óxido de tungsteno) y C, propia de la contaminación con CO_2 del aire. Si bien se realizó un espectro de alta resolución para determinar la fase de oxidación, el resultado no fue fructífero. En la figura 4.2 se adjunta el patrón de difracción del material base.

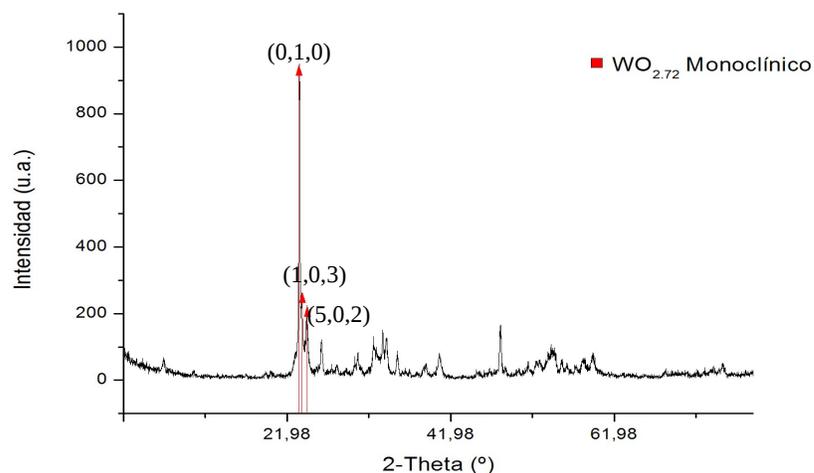


Figura 4.2: Difractograma del material base.

El patrón de difracción de la muestra base indica la presencia de la fase monoclinica del $WO_{2.72}$ ya que es el único patrón de la base de datos del laboratorio de cristalografía que presenta suficientes coincidencias con el difractograma.

4.2 Resumen de resultados obtenidos mediante IGC

Se realizó un total de trece experiencias por el método de condensación en gas inerte. El detalle de éstas se muestra a continuación:

Muestra	Presión gas Inerte (He) [Pa]	Temperatura máxima [°C]	Tipo de refrigeración	Coloración	Masa Muestra [mg]	Rendimiento (Masa muestra/Masa evaporada)
GO-1	100	1490	LN ₂	Celeste	214	42,46%
GO-2	600	1520	LN ₂	Celeste verdoso	89	60,89%
GO-3	1200	1256	LN ₂	Celeste	21	50,45%
GO-4	200	1513	LN ₂	Azul y celeste	233	53,68%
GO-5	400	1506	LN ₂	Azul	183	52,10%
GO-6	800	1520	LN ₂	Azul oscuro	117	43,33%
DG-1	1200	1496	H ₂ O	Azul oscuro	75	61,91%
DG-2	6000	1258	H ₂ O	Azul	24	32,87%
DG-3	6000	1400	H ₂ O	Azul	27	32,53%
DG-4	9000	1420	H ₂ O	Azul	117	42,14%
DG-5	4000	1430	H ₂ O	Azul	85	46,20%
DG-6	2000	1475	H ₂ O	Azul oscuro	51	25,62%
DG-7	4000	1468	H ₂ O	Azul oscuro	-	-

Tabla 4.1: Resumen de evaporaciones. La masa promedio de las pastillas precursoras es de 480 mg, fluctuando éstas entre los 350 y 700 mg.

4.3 Análisis de los resultados IGC

Los resultados obtenidos en muestras generadas mediante condensación en gas inerte son muy variados. Se muestran los análisis más representativos de la naturaleza de las muestras, separados por condición de cristalinidad y en orden ascendente de presión de gas portador, ya que la cristalinidad de las muestras tiene una fuerte dependencia de la presión de helio, como se muestra a continuación.

4.3.1 Muestras Amorfas

En esta subsección se agruparon todas las muestras cuyos análisis cristalográficos indicaron la presencia primordial de material amorfo en la muestra, que corresponden también a la primera serie de experimentos.

Análisis Químicos:

XPS

Las muestras se analizaron mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) para determinar su composición química. Los resultados se muestran en a continuación en la figura 4.3.

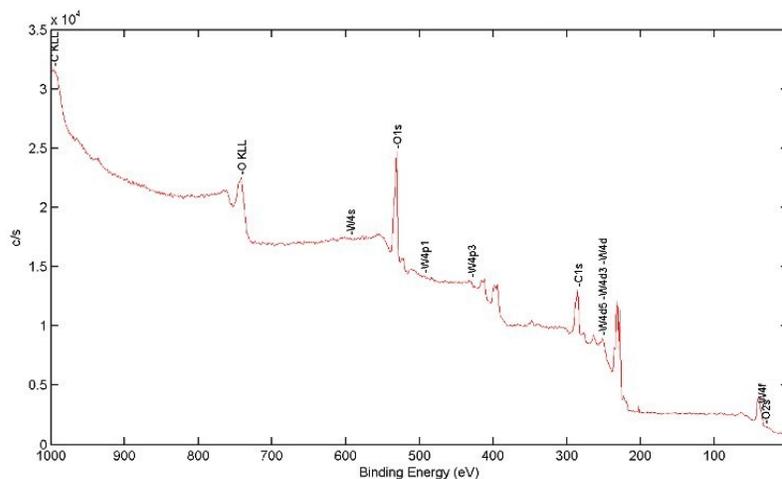


Figura 4.3: Espectro XPS de la muestra GO1.

El espectro de la figura 4.3 reveló tanto W como O, además de C, propio de la contaminación de la muestra con CO_2 del aire. Este análisis es representativo de todas las muestras de la serie, ya que se obtuvieron resultados muy similares en los otros espectros. Una estimación del estado de oxidación de este espécimen se pudo obtener del espectro de alta resolución del doblete del orbital 4f del W.

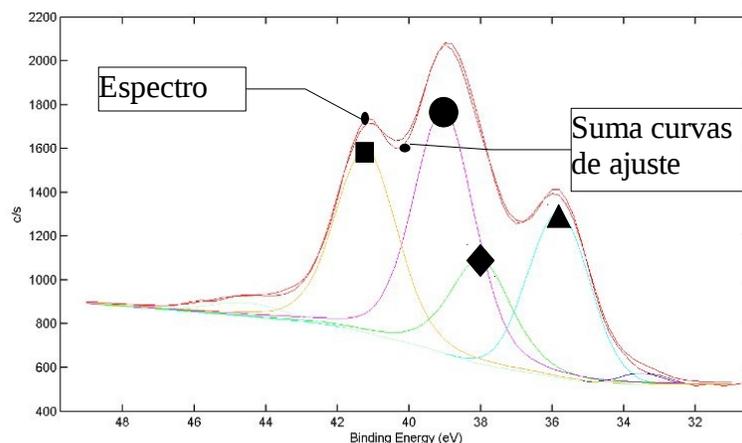


Figura 4.4: Espectro de alta resolución del orbital 4f del W, muestra GO1.

El ajuste de curvas (figura 4.4) se interpretó como la coexistencia de dos fases estequiométricas en la muestra: la 1 que corresponde a las curvas de identificadores rombo y triángulo, en tanto la 2 es representada por los identificadores cuadrado y círculo. Cada fase de oxidación del material tiene su propio doblete asociado. Se presenta la tabla de valores de picos de intensidad tanto como para el orbital $4f_{5/2}$ como para el orbital $4f_{7/2}$ de ambas fases. Se tabularon los valores obtenidos tanto como los valores corregidos para la energía de ligadura.

Transición	Valor Medido (eV)	Valor Corregido (eV)	Compuesto
1: W 4f 7/2	39	35,7	WO ₃
2: W 4f 7/2	35,8	32,5	WO ₂
1: W 4f 5/2	38	34,7	WO ₂
2: W 4f 5/2	41,2	37,9	WO ₃

Tabla 4.2: Valores de picos intensidad en espectro HR-XPS para la muestra GO1.

Se obtuvo finalmente que la muestra GO1 corresponde a óxido de tungsteno, presentando una fase predominante de WO₃ combinada con otra de WO₂.

XRD

Luego las muestras fueron analizadas para obtener información cristalográfica usando Difracción de Rayos X (XRD). Para facilitar la comparación, en la figura 4.5 se presenta un resumen de los patrones obtenidos.

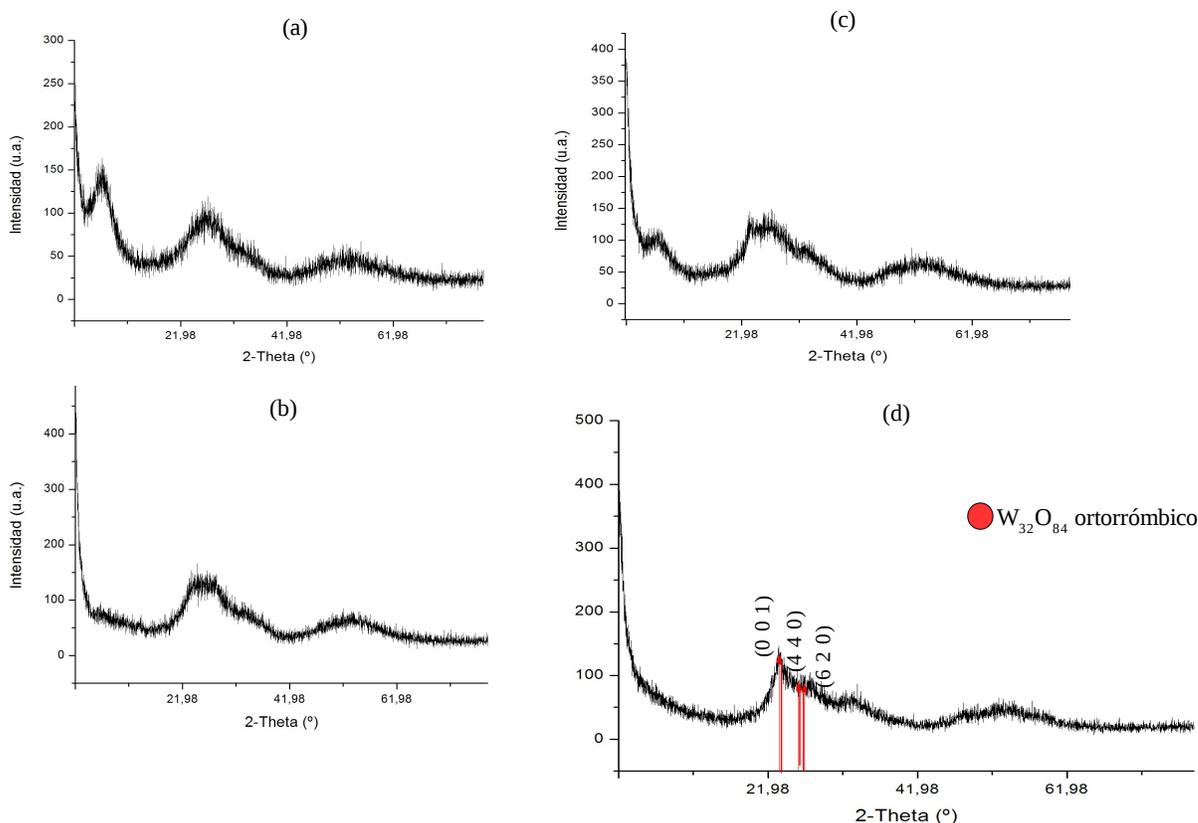


Figura 4.5: Resumen de los patrones de difracción de la primera serie. Muestras obtenidas con las siguientes condiciones de presión de gas inerte: (a) 100 Pa, (b) 200 Pa, (c) 400 Pa, (d) 800 Pa.

Los difractogramas indicaron que el material en las condiciones (a), (b) y (c) es amorfo, mostrando patrones difusos típicos para sustancias de esta naturaleza. No es posible obtener mayor información del mismo, aunque la definición progresiva de la cresta justo sobre los 20° sugiere que hay formación de alguna fase de óxido de tungsteno. *Nota: La información bajo los 20° no es relevante para los óxidos de tungsteno.* Las reflexiones características de la cuarta muestra son lo suficientemente definidas para compararlas con la base de datos. Según indica el patrón (d) de la figura 4.5, se detecta una pequeña contribución de una inclusión cristalina de una fase no estequiométrica del óxido de tungsteno, siendo la que mejor ajusta el compuesto $W_{32}O_{84}$ ($WO_{2.63}$), una forma reducida del WO_3 .

Análisis de Imágenes

TEM

Algunas de las muestras de esta primera serie fueron analizadas mediante microscopía electrónica de transmisión TEM. El equipo provee de información cristalográfica complementaria a través de patrones de difracción de electrones de área selecta (SAED). Los resultados se adjuntan en las figuras a continuación.

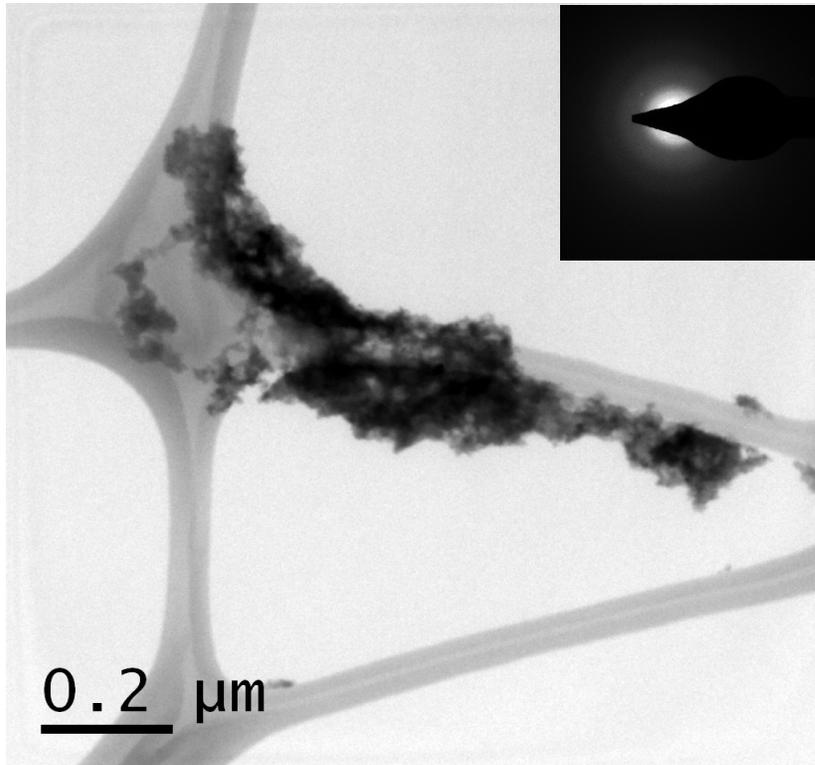


Figura 4.6: Imagen TEM de la muestra GO2, sintetizada a 600 Pa. Incluye patrón SAED en esquina superior derecha.

En la figura 4.6 se observa una especie de estructura enmarañada, de grano irregular y fino, de apariencia musgosa. Se puede notar que es una estructura nanoporosa. El patrón SAED asociado a la muestra es similar al de la figura siguiente (figura 4.7) y sugiere que este musgo es amorfo.

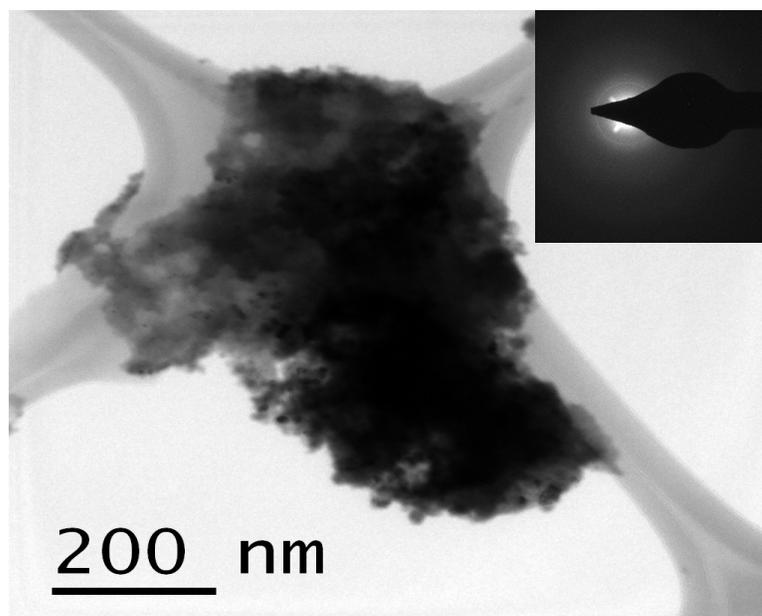


Figura 4.7: Segunda imagen TEM de la muestra GO2. Incluye patrón SAED en la esquina superior derecha.

El mismo resultado se presenta en la imagen 4.7. Esta nanopelusa de grano fino e irregular, aparentemente presenta poros a través de toda su estructura esponjosa. También su patrón SAED indica que esta estructura es amorfa.

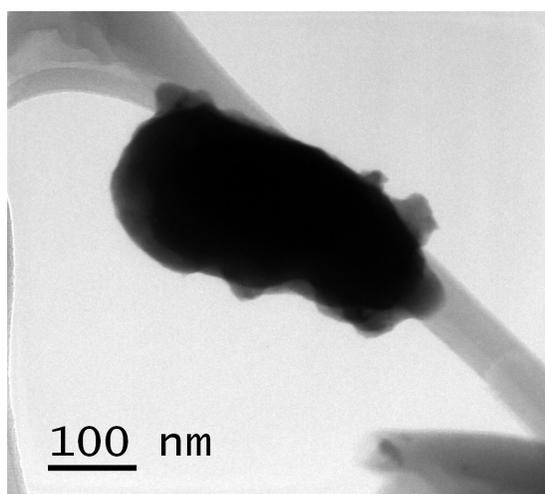


Figura 4.8: Tercera imagen TEM de la muestra GO2.

La imagen 4.8 muestra una mesopartícula ovalada poco definida. No se obtuvo patrón SAED para esta muestra. A continuación, se presenta la muestra obtenida a presión de helio de 1200 Pa, que se caracterizó mediante microscopía TEM y difracción SAED.

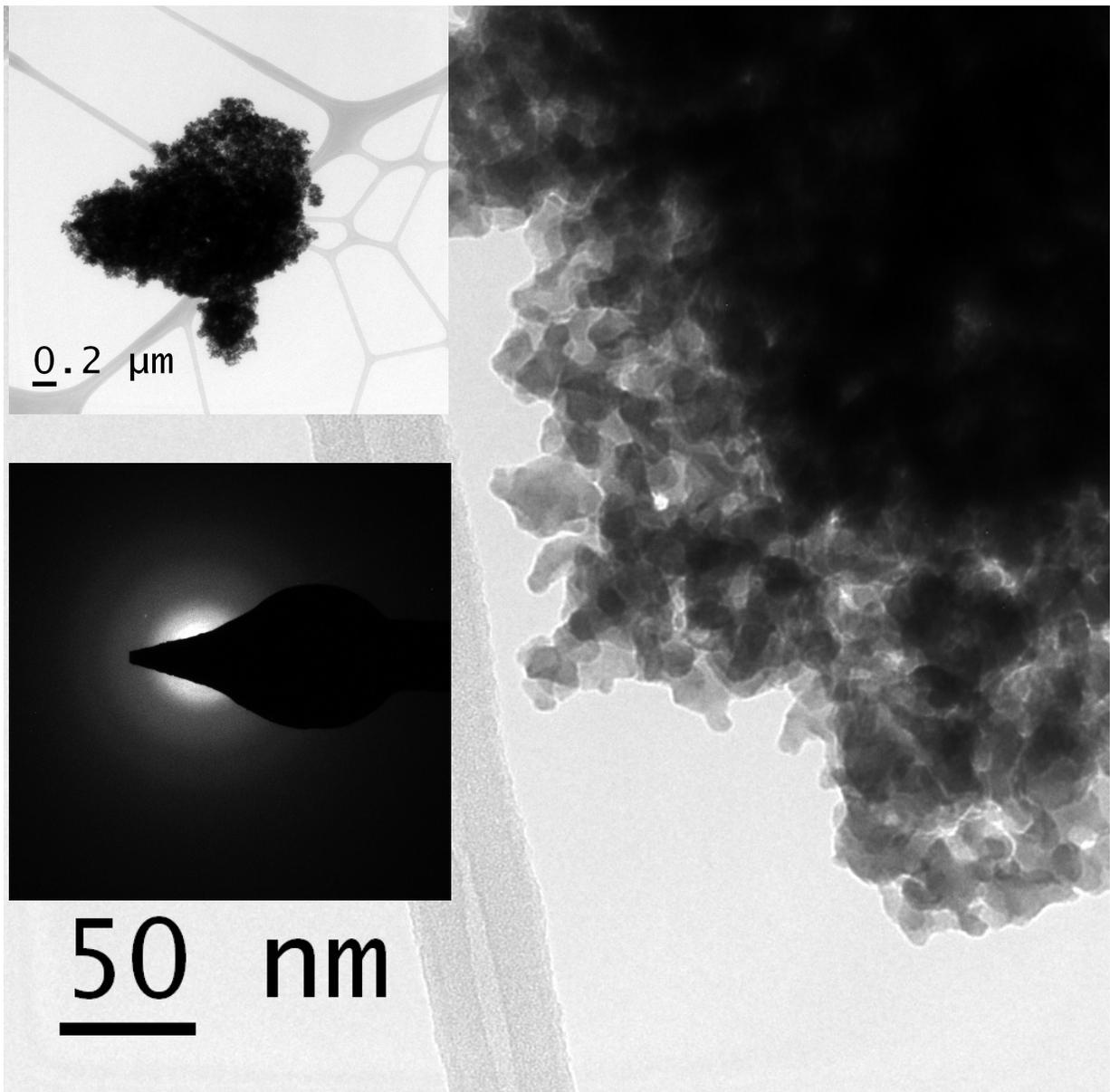


Figura 4.9: Imágen TEM de la muestra GO3 (1200 Pa). Incluye imagen de menor magnificación en la esquina superior izquierda y patrón SAED en la posición centro izquierda.

Solo una zona se analizó usando TEM y SAED en esta muestra. Se observa de la figura 4.9 que la partícula tiene una morfología esponjosa. Se presenta el patrón SAED de la muestra, que sugiere que la zona examinada del material es amorfa. En la imagen magnificada de la esponja se ve lo que parecen ser pequeños eslabones de granos más definidos formando esta estructura irregular, difusa y de apariencia nanoporosa.

4.3.2 Muestras Cristalinas

En esta subsección se agruparon todas las muestras cuyos análisis cristalográficos indicaron la presencia de material cristalino en la muestra, que corresponden también a la segunda serie de la experimentación, refrigerada con agua. Cabe destacar que los resultados de difracción de rayos X sugirieron también la presencia de material amorfo en todos los difractogramas.

Análisis Químico

XRD

Debido a las variadas inclusiones cristalinas que presentan estas muestras, se presentan de manera secuencial y no en forma de resumen como en la primera serie. Las muestras se caracterizaron mediante XRD para obtener información química.

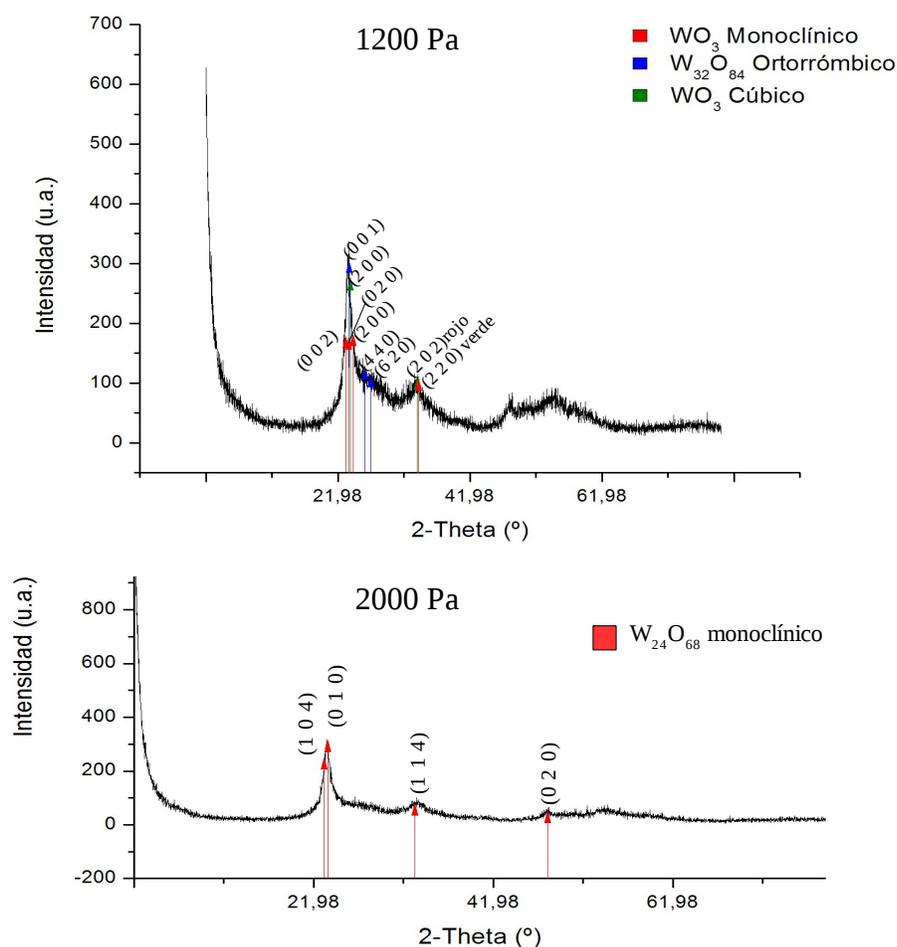


Figura 4.10: Arriba: difractograma de la muestra DG1, sintetizada usando atmósfera de helio de 1200 Pa. Abajo: difractograma de la muestra DG6, obtenida usando presión de helio de 2000 Pa. Se indican las reflexiones más representativas de las inclusiones cristalinas y sus orientaciones cristalográficas.

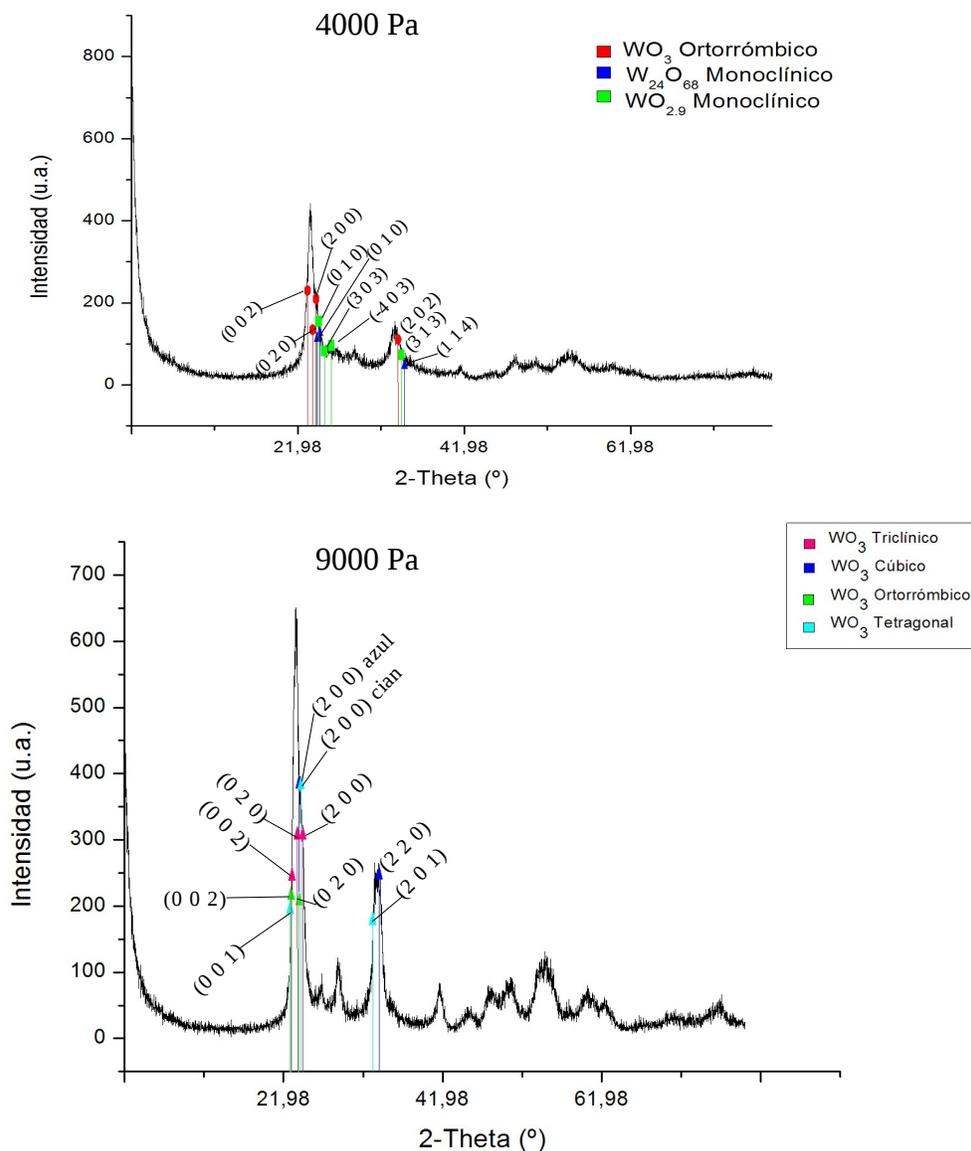


Figura 4.11: Arriba: difractograma de la muestra DG7, sintetizada usando presión de helio de 4000 Pa. Abajo: difractograma de la muestra DG4, producida bajo presión de helio de 9000 Pa. Se indican las reflexiones más representativas de las fases cristalinas y sus orientaciones cristalográficas.

De la figura 4.10 parte superior (1200 Pa), se observa la inclusión de una fase cristalina no estequiométrica en conjunto con dos fases de WO_3 (monoclínica y cúbica, siendo esta última metaestable), en una muestra predominantemente amorfa. Cabe destacar que el sub óxido que mejor ajusta es $W_{32}O_{84}$ ($WO_{2.63}$) ortorrómbico, manteniendo el grado de reducción de la fase no estequiométrica. En la parte inferior (muestra 2000 Pa), el patrón sugiere la aparición de una fase no estequiométrica distinta, siendo la mayor parte muestra material amorfo. El sub óxido que hace el mejor ajuste es $W_{24}O_{68}$ ($WO_{2.83}$) monoclínico. El factor de reducción del sub óxido de ajuste disminuyó considerablemente.

En la figura 4.11, parte superior (4000 Pa), se observa que la inclusión cristalina es más importante que en las muestras anteriores, entregando una fase de WO_3 ortorrómbica, otra no estequiométrica cuyo mejor ajuste es $\text{W}_{24}\text{O}_{68}$ ($\text{WO}_{2.83}$) monoclinico y por último otra no estequiométrica con su ajuste correspondiente a $\text{WO}_{2.9}$ monoclinico. Si bien siguen apareciendo fases de sub óxidos, los ajustes son cada vez más cercanos en grado de oxidación al WO_3 .

Finalmente en la parte inferior de la figura 4.11(9000 Pa), el difractograma indica una mayor presencia de fases cristalinas, siendo todas de WO_3 : triclinica, ortorrómbica, tetragonal y la fase metaestable cúbica. Aún existe una inclusión de material amorfo en el espécimen estudiado. Las fases no estequiométricas han desaparecido por completo.

Análisis de Imágenes

AFM

Se realizó microscopía de fuerza atómica (AFM) a dos muestras de la segunda serie, para estudiar su morfología. Los resultados se presentan a continuación.

DG3, la primera de las dos experiencias se realizó usando presión de gas inerte de 6000 Pa. A diferencia de la muestra DG4, no se obtuvo difractograma debido a la baja cantidad de muestra obtenida. La figura 4.12 corresponde a la imagen AFM de una zona aglomerada de material en el sustrato.

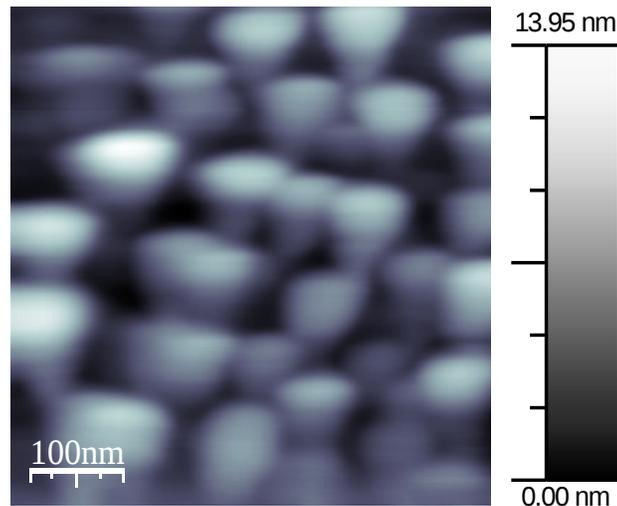


Figura 4.12: Imagen AFM de la muestra DG3.

En la imagen se notan figuras de forma elíptica definida, regular, de variados tamaños. Se ven deformadas por la dirección de barrido de la punta del AFM. A primera vista, las partículas de mayor tamaño poseen un radio promedio no superior a los 100 nm, pero a la vez tienen un grosor no mayor a los 14 nm, lo que podría indicar que son bidimensionales. El aparente un ordenamiento de las partículas es sólo un efecto visual, lo que se explica más adelante. Un segundo análisis AFM se presenta en la figura siguiente, que incluye una magnificación de la zona barrida de la figura 4.13 e incluyendo una imagen de la zona aglomerada con incremento de contraste.

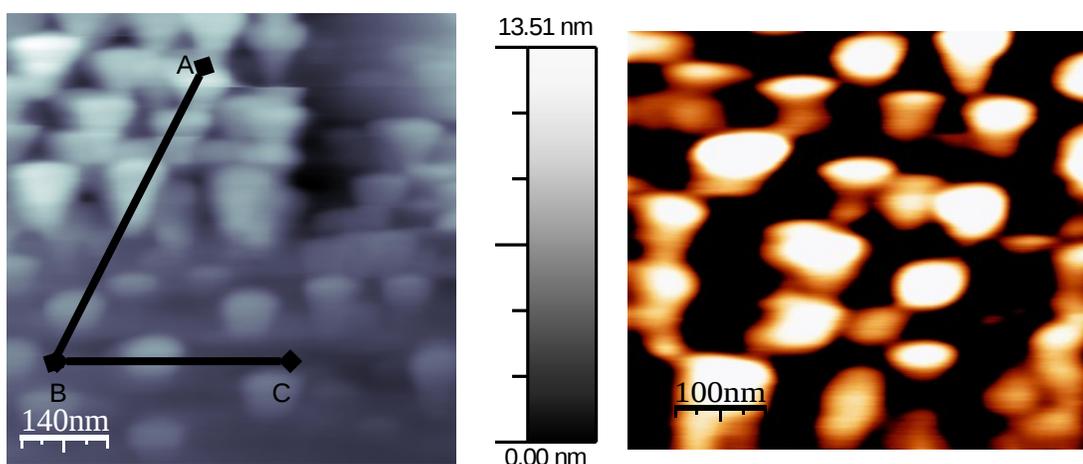


Figura 4.13: Izquierda: Imagen AFM para DG3 para una región más amplia de la muestra. Derecha: Imagen AFM para DG3 en la región aglomerada con incremento de contraste generado al filtrar las alturas más bajas de la imagen

En un segundo análisis mostrado en la imagen de la izquierda de la figura 4.13, se realizaron dos perfiles de altura de la imagen AFM ampliada de la muestra, que corresponden a un sector donde existen partículas aisladas, el que se encuentra definido por los puntos A y B de la imagen, y la misma zona de aglomeración de la imagen anterior en el tramo definido por los puntos B y C (ver figura 4.14).

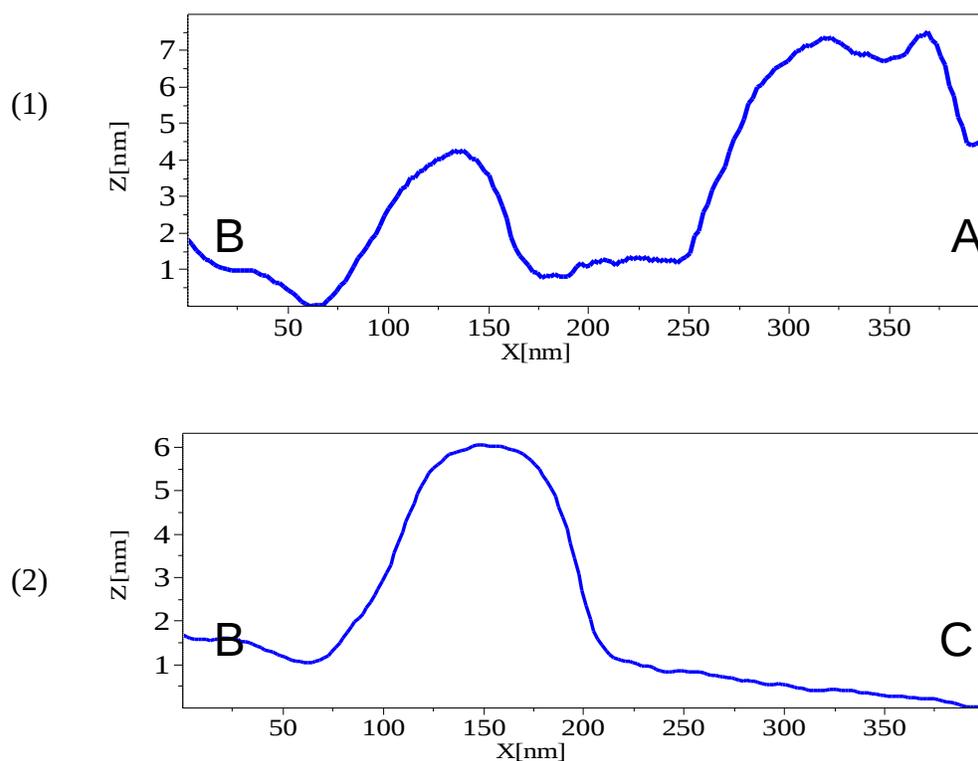


Figura 4.14: Perfiles de altura de los tramos AB y BC de la imagen izquierda de la figura 4.13

El tramo BC es importante ya que sirve de calibración. La partícula se encuentra aislada y por tanto su perfil de altura es con respecto al sustrato. Se aprecia que la partícula tiene un diámetro cercano a los 100 nm, pero su altura vale aproximadamente 5 nm, obteniéndose un valor de relación de aspecto de 20, lo que significa que corresponde a un nanodisco. Si ahora se revisa el tramo BA, se observan tanto una partícula como un amontonamiento de éstas, que tienen diámetros similares, pero además perfiles de altura similares. Esta información muestra que las partículas corresponden a nanodiscos de muy alta relación de aspecto.

En la imagen de la derecha de la figura 4.13 y mediante un aumento del contraste de la imagen, se observa que no parece existir un ordenamiento privilegiado de las partículas, sino que aglomeraciones aleatorias. En la figura 4.15 se adjunta una transformada de Fourier de la imagen obtenida, contrastada con la transformada de Fourier de una imagen ordenada (Grafito pirolítico altamente ordenado HOPG) de referencia.

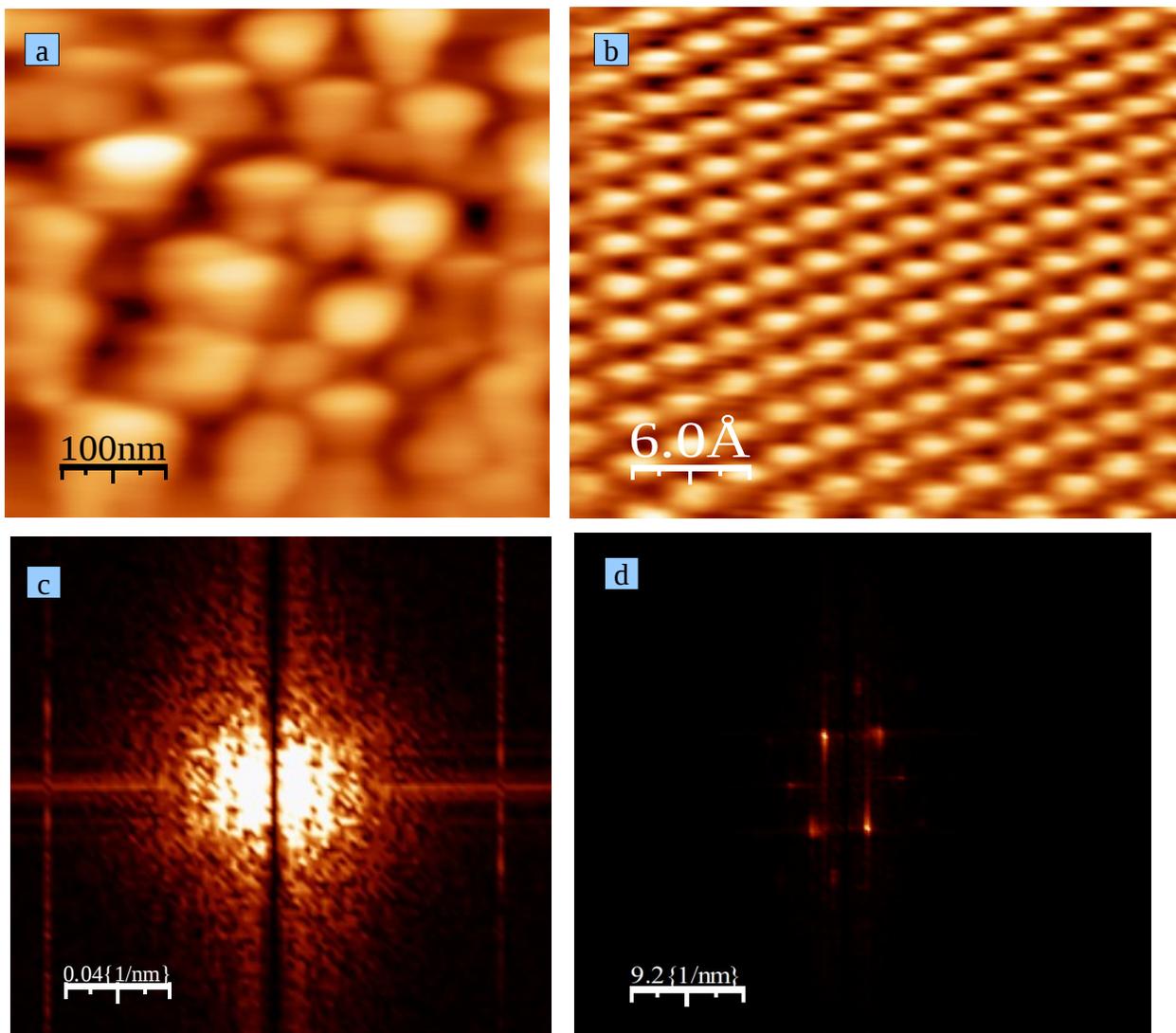


Figura 4.15: a) Imagen AFM de la muestra; b) Imagen STM de una red cristalina de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG); c) transformada de Fourier de la imagen a); d) transformada de Fourier de la imagen b).

La transformada del grafito muestra un claro ordenamiento en torno a dos puntos que generan toda la red, siendo los otros puntos reflexiones de la red, en cambio la transformada de la muestra indica una completa dispersión de las partículas constituyentes, mostrando así que no existe un ordenamiento privilegiado en ella.

Luego se caracterizó la muestra DG4, sintetizada a 9000 Pa de presión parcial de helio.. A continuación se presenta la imagen de microscopía, junto con su perfil de alturas.

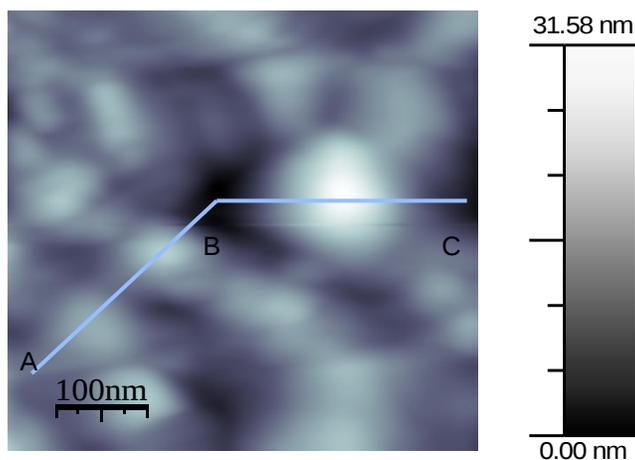


Figura 4.16: Imagen AFM para la muestra DG3

Analizando la figura 4.16, se nota que las partículas parecen conectadas, como si se hubiese producido coalescencia. Los tamaños apreciables son más variados, y se asemeja en forma a las marañas de los primeros experimentos. Se realizó perfil de alturas de los trazos AB y BC mostrados en la figura con una línea quebrada (ver figura 4.17).

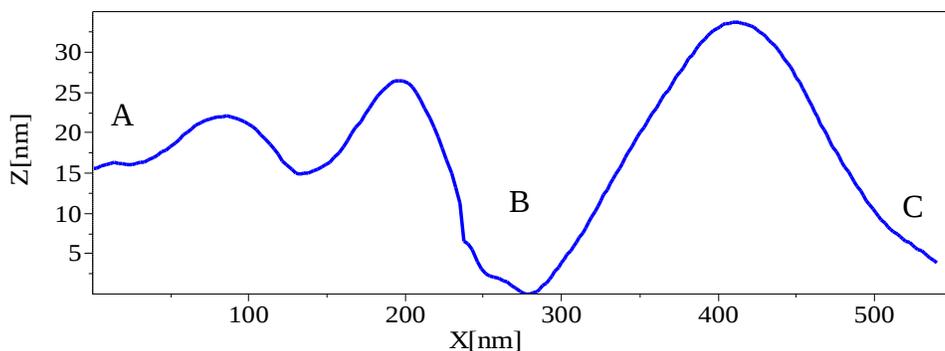


Figura 4.17: Perfil de alturas de la muestra DG4.

En el perfil de alturas mostrado en la figura 4.17 se puede ver coexistencia entre partículas de radio medio de cerca de 50 nm y apiladas, con partículas de radio medio superior a los 200 nm. Las relaciones de aspecto para las partículas de esta muestra no se pueden determinar, puesto que no se encontraron partículas aisladas de referencia.

Capítulo 5

Experimentos Complementarios

En paralelo a las actividades detalladas en el acápite anterior, se desarrolló un conjunto de experiencias de prueba utilizando el método de condensación en gas reactivo (RGC). Contrariamente a lo expuesto en el capítulo 4, sí existe abundante literatura relativa a este método, aunque bajo condiciones experimentales diferentes a las ensayadas aquí.

5.1 Montaje

El objetivo fue producir una oxidación paulatina del filamento de tungsteno mediante la inyección de un flujo controlado de aire al esquema de condensación en gas inerte, para la generación de nanopartículas cristalinas de WO_3 . El rango de presión de gas portador (N_2) fluctuó entre los 100 y los 45000 Pa. La temperatura usada para la reacción fue de aproximadamente 1350 °C y la presión de aire inyectada se encontró entre 1 y 100 Pa.

Para lograr el crecimiento de nanoestructuras de WO_3 se adaptó una cámara de alto vacío, con líneas de inyección de gas y medidores de presión para conseguir y controlar las condiciones requeridas por el proceso. Los componentes principales del sistema fueron:

- 1) Cámara de preparación
- 2) Bombas de vacío
- 3) Fuente de evaporación
- 4) Sustrato colector o condensador
- 5) Línea de inyección de gas
- 6) Medidores de presión

A continuación se muestra un diagrama esquemático del sistema a utilizar para la síntesis de nanoestructuras de WO_3 mediante RGC (ver Fig. 5.1)

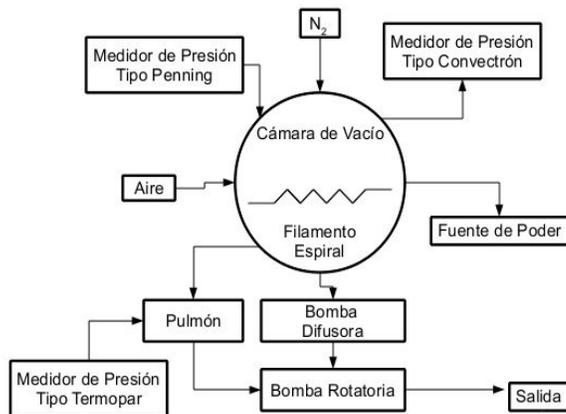


Figura 5.1: Diagrama esquemático y componentes principales del sistema utilizado para la preparación de nanoestructuras de WO_3 usando RGC. El equipo posee dos entradas reguladas para gas, una utilizada para inyectar nitrógeno gaseoso de alta pureza y la otra para filtrar aire al sistema, lo que gatilla la oxidación controlada

5.2 Descripción de los componentes del sistema

1) Cámara de preparación: se adaptó una cámara de alto vacío marca Edwards para ser utilizada como cámara de síntesis para el proceso IGC. La cámara dispuso de equipos de medición de presión. Los dispositivos necesarios para la evaporación controlada venían pre-incluidos. Los sellos que se utilizan en las uniones a la cámara de vacío fueron aro sellos de vitón.

2) Bombas de vacío: la bomba utilizada fue una difusora de aceite (aceite de silicona dc704) SpeedyVac F403, que puede alcanzar una presión final de hasta 10^{-5} Pa. Funcionó con el respaldo de una bomba rotatoria de paletas de dos etapas Pfeiffer Duo 2.5, que posee una velocidad de aspiración de 2,9 m³/h.

3) Fuente de evaporación: como precursor directo se utilizó un filamento de tungsteno marca *The Tungsten Manufacturers Co.* con una pureza sobre el 99,9%. Este filamento es un alambre de 0,5 mm de diámetro. Con él se confeccionó un enrollado espiral de 4 vueltas con 10 mm de diámetro cada una e inclinación aproximada de 30 °, y con un largo final de 120 mm. La espiral de tungsteno se instaló dentro de la cámara de preparación y se calentó por efecto Joule. La línea requirió de refrigeración por agua para sus contactos eléctricos, dado que éstos son tipo pasa-muros que sellan por medio de aro sellos de elastómero, que podían ceder si se sobre calientan.

La alimentación eléctrica hacia el bote, al igual que en el montaje anterior, se logró por medio de una fuente de poder conectada a un transformador de corriente alterna que se alimentó desde la red de 220V, idéntico al montaje anterior (Véase fig. 3.2).

Las intensidades de corriente se regularon a través de un transformador variable, y proporcionar hasta 20 A, dependiendo del filamento que se use para la espiral. La medición de éstas se efectuó por medio un amperímetro de tenazas.

4) Colector o condensador: es la superficie fría en donde se depositaron y recolectaron las nanopartículas. En este caso correspondió a la campana de vidrio de la cámara de vacío.

Como este experimento paralelo buscó emular una ampolleta en proceso de oxidación controlada, no se utilizó sistema de refrigeración, aunque parte importante del material evaporado se consideró refrigerado a temperatura ambiente por el aire de la sala del laboratorio [65].

5) Líneas de inyección de gas: para producir el crecimiento de nanoestructuras en presencia de un gas se utilizó una línea de inyección del gas portador. Para ello se instaló una línea de transferencia desde el cilindro de gas hasta la cámara de alto vacío por medio de una manguera de baja permeabilidad. A la salida del cilindro se instaló un regulador de presión, seguido por dos reguladores de flujo (válvulas aguja). Finalmente la cámara de vacío contó con una válvula de admisión que comunicó la línea de inyección de gas con el interior de la cámara de vacío.

El gas utilizado para las evaporaciones de WO₃ fue nitrógeno de alta pureza de marca AGA, 99,995%, O₂ < 5 ppm y H₂O < 2 ppm

Se dispuso de otra línea de inyección de gas, controlada mediante una válvula de precisión de perilla. Ésta correspondió al sistema de ventilación, por el cual se suministró aire reguladamente.

6) Medidores de Presión: Para medir y controlar los niveles de presión dentro del sistema, se dispuso de tres medidores de presión, dos colocados en la cámara de evaporación y el tercero encargado de controlar el nivel de vacío de respaldo.

i) Medidores de presión (cámara): como medidor de alto vacío se utilizó uno de tipo Penning (medidor de cátodo frío) marca Edwards/Pirani modelo 4. Como medidor de bajo vacío se utilizó un conveción marca Granville-Phillips modelo GP307.

ii) Medidor de presión (pulmón): como medidor de vacío de respaldo se utilizó uno tipo Termopar marca MDC modelo CT

5.3 Resultados de las muestras generadas en RGC

Resumen de experimentos de tipo RGC

Para los experimentos de RGC, sólo logró medirse la temperatura del experimento 1 a corriente máxima, correspondiendo a 1350 °C. La variación de la corriente para el resto de los experimentos fue menor al 8%.

Muestra	Masa filamento [g]	Nivel Vacío [Pa]	Presion Gas portador [Pa]	Corriente Máxima [A]
DGW1	-	7	9000	16,7
DGW2	1,12	6	9100	16,2
DGW3	0,91	6	4200	17,2
DGW4	0,89	6,5	54000	17,9

Tabla 5.1: resumen de experimentos en sistema RGC. La tasa de ingreso de aire corresponde al 1% del total del gas inerte.

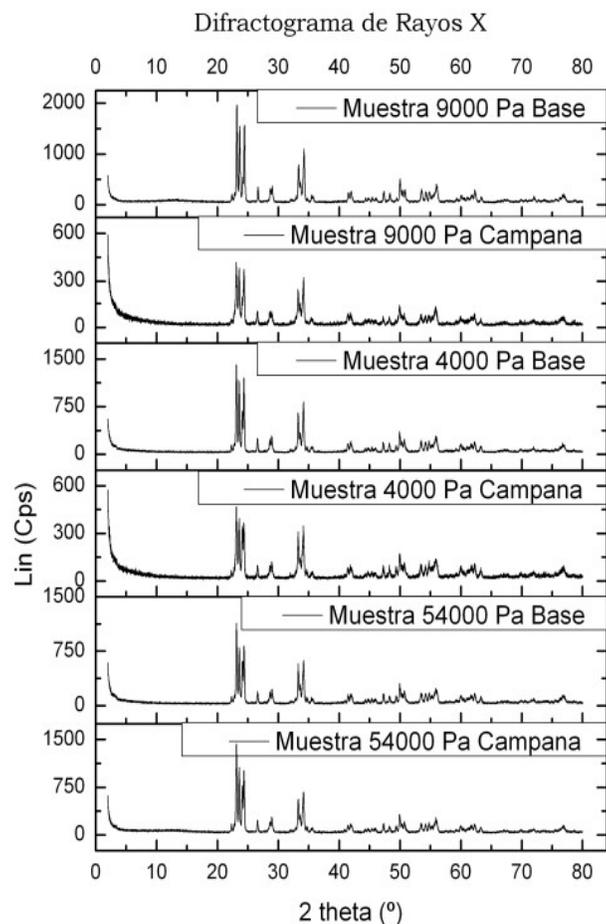


Figura 5.2: Difractograma general experimentos RGC. La muestra fue colectada tanto en la campana de vidrio como en la base de la cámara. Todas corresponden principalmente a WO_3 monoclinico.

Considerando los resultados de difracción de RGC, se observan dos detalles específicos: Las muestras son cristalinas, y no hay gran variación para las distintas condiciones de síntesis.

El espécimen más representativo, dado que los análisis muestran resultados muy similares es la muestra DGW3. Se presenta un grupo de caracterizaciones para la muestra señalada, consistentes en dos espectros XPS, dos imágenes TEM y una imagen HRTEM junto con su patrón SAED (ver figuras 5.3, 5.4, 5.5, 5.6).

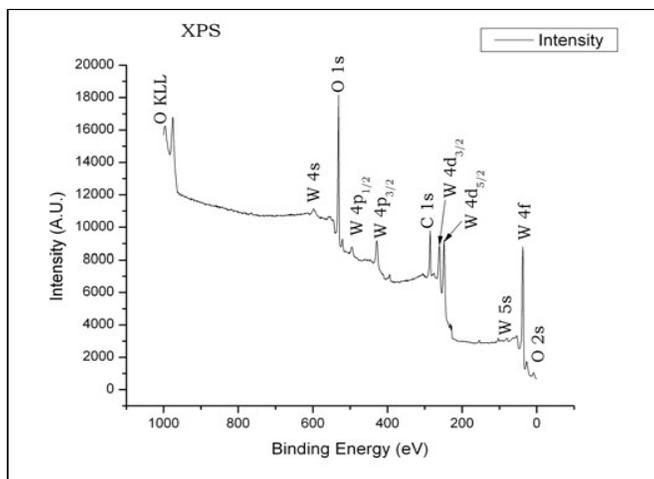


Figura 5.3: Espectro XPS de la muestra DGW3. Este muestra la presencia de W, O y C asociado a la presencia de CO_2 .

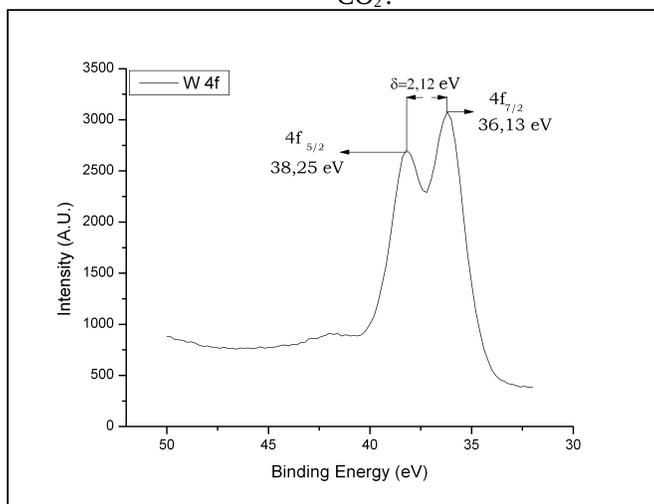


Figura 5.4: Espectro de alta resolución XPS del doblete correspondiente al orbital 4f del W.

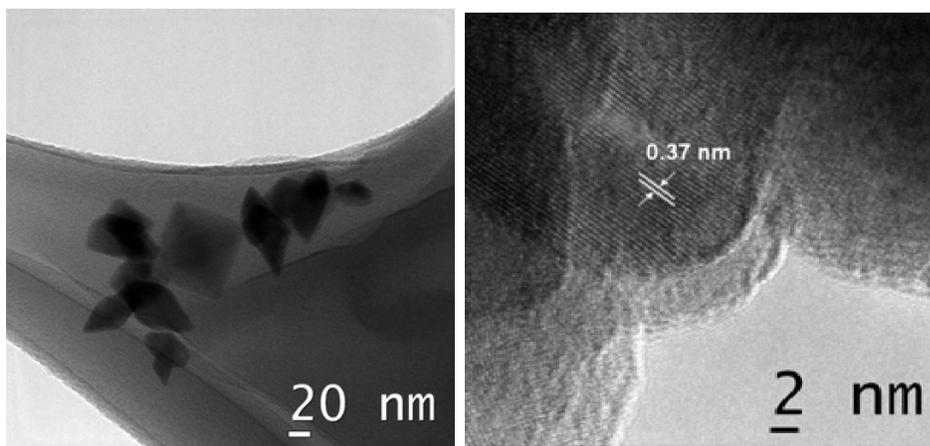


Figura 5.5: Imagen TEM muestra DGW3. A la izquierda se observan partículas de forma bien definida y baja relación de aspecto. A la derecha, imagen HRTEM de la partícula central. El espaciado interatómico tiene una distancia característica de 0,37 nm, que corresponde a la orientación (2 0 0) del WO_3 cúbico.

Analizando la figura 5.20, y comparándola con la figura 5.21, que corresponde a HRTEM de la muestra DGW1, podemos notar que no hay diferencias a nivel de red cristalina entre ambas.

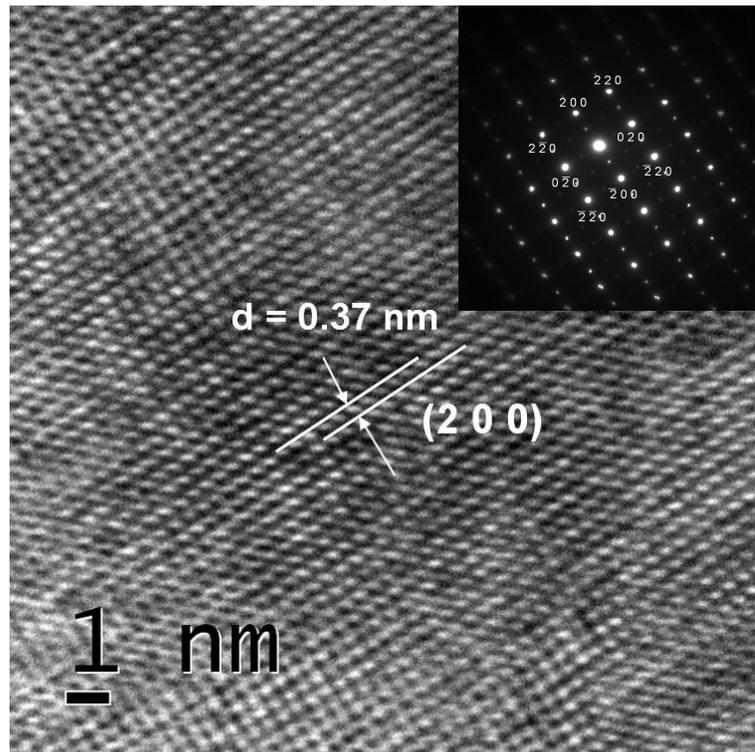


Figura 5.6: Imagen HRTEM de la muestra DGW1. El espacio interatómico corresponde a 0,37 nm, el valor característico de la orientación (2,0,0) del WO_3 Cúbico.

Discusión

Estas muestras mostraron resultados bastante uniformes, entre ellas fases químicas muy estables, partículas de tamaños pequeños, baja relación de aspecto y cristalinas. Todas estas propiedades fueron independientes de la presión del gas portador.

Una posible explicación es que el proceso involucrado en la generación de estas nanopartículas es la oxidación controlada. Como la concentración parcial de oxígeno en el sistema es baja, la reacción química que permite oxidar el tungsteno se produce a una tasa muy baja. Generalmente el periodo de adquisición de muestras de estos experimentos era mayor a los 10 minutos. Dado que la tasa es baja, la presión de vapor de óxido de tungsteno es también baja, y este flujo es rápidamente enfriado por el N_2 , lo que inhibe la recombinación de las partículas generadas, explicando el reducido tamaño de las mismas. Por otra parte, la consecuencia de la baja velocidad de reacción es que el sistema funciona cerca del equilibrio termodinámico, donde predominan la fase cristalina más estable entre los óxidos posibles: el WO_3 monoclinico.

Capítulo 6 Discusión y Conclusiones.

6.1 Cinética de crecimiento de nanopartículas

El método de condensación en gas inerte consiste en una fuente de evaporación la cual vaporiza un material en presencia de un gas no reactivo[24].

Aumentando la presión del gas (P_g) decrece la tasa de difusión del material (moléculas y nanopartículas) desde la fuente de evaporación, por colisiones con los átomos del gas, es decir, macroscópicamente el vapor se enfría en el gas. Se necesita una presión mínima del gas para limitar el camino libre medio de colisión y, por lo tanto, confinar el vapor para alcanzar localmente una supersaturación, la que lleva a una nucleación homogénea y crecimiento de partículas. Finalmente, las partículas se depositan sobre una superficie ubicada a una distancia apropiada sobre la fuente de evaporación. Esta superficie colectora es en este caso enfriada a temperaturas de nitrógeno líquido o agua líquida a 300 K. Las partículas son transportadas por un flujo convectivo del gas entre la región caliente cerca de la fuente de vapor y la superficie fría [55].

La tasa de difusión depende del tipo de gas, la presión, y la diferencia de temperatura entre la fuente de evaporación y el colector frío (condensador).

En el caso de condensación en gas inerte, la supersaturación (o sobresaturación) (S) se define como [55]:

$$S = \frac{P_v}{P_e} - 1 \quad (1)$$

En la ecuación, P_v es la presión real del vapor y P_e es la presión de vapor de saturación o de equilibrio a la temperatura del vapor. La supersaturación puede incrementarse, ya sea aumentando P_v o disminuyendo P_e . La presión P_v puede incrementarse, aumentando la tasa a la cual los átomos son suministrados al vapor, o disminuyendo la tasa a la cual los átomos abandonan la región donde ocurre la nucleación y crecimiento. La presión P_e puede crecer aumentando la temperatura T , ya que P_e esta dada, aproximadamente, por [55]:

$$P_e = P_0 \exp(-L_0/ RT) \quad (2)$$

donde L , que es el calor latente por mol, ha sido aproximado por un valor de referencia, L_0 ; P_0 es una constante, R es la constante de los gases, y T es la temperatura absoluta.

Por otra parte, el radio crítico X_{crit} para la formación espontánea de partículas embrionarias esta dado por [24]:

$$X_{crit} = 2\xi[\rho RT \ln(S)]^{-1} \quad (3)$$

La ecuación anterior proviene de consideraciones termodinámicas y no de la teoría atomística. ξ es la energía libre superficial específica y ρ es la densidad.

En el proceso de condensación en gas inerte existen tres tasas fundamentales que controlan la formación de las partículas, éstas son:

- i) La tasa de evaporación (Φ): es la tasa de emisión de las moléculas a la región de supersaturación donde ocurre la condensación del vapor. Esta tasa depende del tipo de material y puede incrementarse aumentando la temperatura de la fuente de evaporación (T_s).
- ii) La tasa de enfriamiento (Ω): o tasa de remoción de energía de las moléculas calientes por colisiones con los átomos del gas. Esta tasa depende, básicamente, de la presión del gas (P_g) y del peso atómico del gas (WA).
- iii) Tasa de convección (Ψ): o tasa de remoción de las partículas formadas desde la región de supersaturación a la zona colectora (colector frío o condensador). Esta tasa depende de la diferencia de temperatura entre la fuente de evaporación (T_s) y el colector frío T_c ; de P_g y WA .

6.2 Discusión General IGC

En los experimentos de IGC hay tres características que pueden observarse en los resultados que corresponde discutir con un cierto grado de profundidad:

i.- Morfología y tamaño de las partículas dependiente de la presión del gas inerte.

Existen cuatro muestras que poseen análisis de imagen en este trabajo, y corresponden a GO2, GO3, DG3 y DG4; condensadas a 600, 1200, 6000 y 9000 Pa respectivamente. Se analiza cada una de las imágenes obtenidas.

a) GO2, GO3: P_g es muy bajo para conseguir una buena tasa de enfriamiento, lo que impide limitar el camino libre medio de colisión. Esta presión no es suficientemente alta como para inhibir la difusión de material desde la fuente de evaporación. Esto significa que la sobresaturación S es baja, llevando a un decremento en el radio crítico X_{crit} . Lo anterior provoca bajo crecimiento de las partículas. Las moléculas individuales o pequeños clusters de ellas son depositados y rápidamente inmovilizados en la superficie colectora (enfriada en este caso a temperatura de nitrógeno líquido). El expedito flujo de los clusters desde la región de crecimiento a la zona colectora es promovido por el gran gradiente de presión de vapor del material generado en las vecindades de la fuente y por tanto provocando alta convección, lo que se traduce en el favorecimiento del crecimiento de material amorfo, como puede notarse en las figuras 4.6, 4.7, 4.8 y 4.9.

b) DG3: creemos que 6000 Pa fue la presión óptima para producir un eficiente enfriamiento del vapor y alcanzar una alta supersaturación (S). Esto se debe a que en estas condiciones se logró sintetizar partículas definidas y de forma regular, con poca dispersión de diámetro medio. Además parece no haber coalescencia entre ellas, indicando que la tasa de difusión permite que las nanoestructuras se formen de manera estable, favoreciendo el crecimiento de partículas individuales.

c) DG4: Aparentemente a esta presión se alcanzó una alta supersaturación en la vecindad inmediata de la superficie del material evaporado debido al eficiente confinamiento del vapor por el gas (el espesor de la región supersaturada es considerablemente menor que la generada bajo las condiciones anteriores). Este hecho lleva a promover las colisiones entre los átomos del material evaporado pero también con los átomos del gas, los cuales a esta presión enfrían más eficientemente los núcleos o clusters formados, obteniéndose una mayor distribución de tamaños de partícula y además se puede notar coalescencia entre las partículas, que se ven unidas por tramos de material.

ii.- Dependencia sobre la presencia de inclusiones cristalinas de la presión del gas inerte.

Los análisis (tanto mediante SAED como por difracción de rayos X) revelan un ordenamiento creciente de la cristalinidad de las muestras con respecto a la presión, como se resume en la figura 6.1. El parámetro principal de estudio fue la presión parcial de gas inerte.

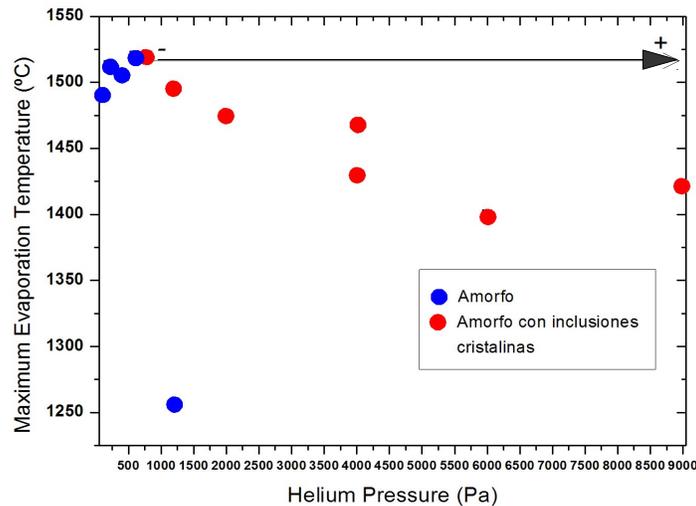


Figura 6.1: Naturaleza estructural del material condensado (amorfo-cristalino) correlacionado con las condiciones de síntesis para el crecimiento de nanoestructuras. El sentido de la flecha (– a +) muestra la dirección donde se incrementa la proporción de material cristalino.

Como se dilucida de la figura 6.1 para el rango de temperaturas entre 1400 y 1530 °C, la aparición de fases cristalinas aumenta a medida de que la presión crece. Es importante comparar este resultado con los obtenidos para MoO₃ en condiciones similares, para el mismo equipo.

A continuación, se adjunta un resumen de los resultados de la dependencia de las inclusiones cristalinas en función de la presión y temperatura máxima de evaporación para muestras de MoO_{3-x}, obtenidas mediante condensación en gas inerte (figura 6.2).

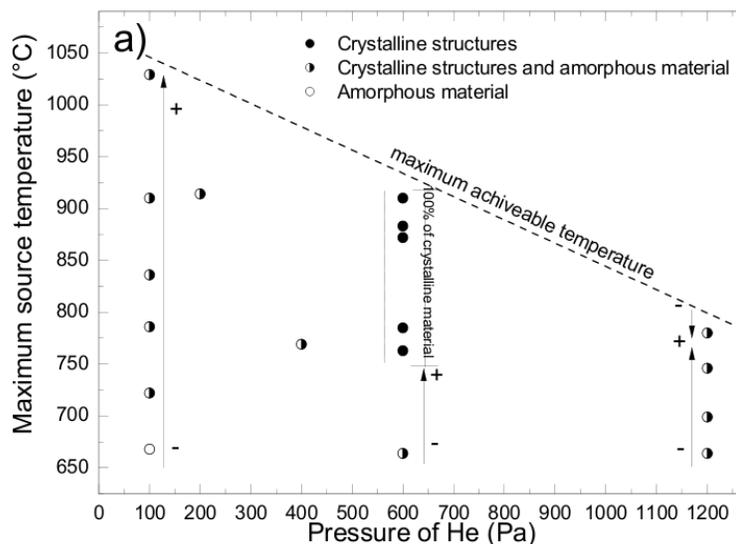


Figura 6.2: Naturaleza estructural del material condensado de MoO₃ (amorfo-cristalino) correlacionado con las condiciones de síntesis para el crecimiento de nanoestructuras. El sentido de las flechas (- a +) muestran la dirección donde se incrementa la proporción de material cristalino [74]

Como se puede extraer de la figura 6.2, las inclusiones cristalinas en las muestras obtenidas crecen a medida de que la presión de helio aumenta. Existe una presión óptima para la formación de cristales, y a medida de que se supera esta condición, las fases amorfas vuelven a aparecer. Este fenómeno se explica para el MoO₃ mediante la sobresaturación[64].

La explicación en la subsección 6.2.i de este capítulo es extensible a los resultados referidos a la cristalinidad de las muestras. Una menor presión de helio conlleva a menor sobresaturación, lo que se traduce en mayor velocidad de transporte y violento enfriamiento por parte del condensador. Esto impide que las partículas se reordenen para formar partículas cristalinas y por tanto favorece crecimiento de material amorfo. A medida que la presión de helio aumenta, la sobresaturación aumenta, disminuyendo la velocidad de transporte (flujo convectivo), dándole más tiempo a las partículas para reordenarse en estructuras cristalinas, que son energéticamente más estables.

Cabe notar que la sobresaturación aumentará si la temperatura del bote aumenta, ya que produce el aumento de presión de vapor de equilibrio, como aparece en la ecuación (1).

ii.- Dependencia del grado de reducción de los sub óxidos cristalinos presentes en las muestras con la presión del gas inerte.

Los patrones de difracción muestran una tendencia inesperada: si ordenamos los experimentos de menor a mayor presión de He, las intensidades de difracción e inclusiones cristalinas no son lo único que varía dependiendo del parámetro escogido: también lo hace el estado de oxidación de las muestras. Si consideramos a los subóxidos como alteraciones de la fase más estable WO_3 de la forma WO_{3-x} , donde x representa la reducción del material y contamos la fase menos reducida presente en cada espécimen, podemos generar la siguiente tabla:

Presión [Pa]	Factor reducción óxido de tungsteno[x]
800	0,37
1200	0,37
2000	0,17
4000	0,1
9000	0

Estos resultados son inesperados, ya que dan cuenta de una dependencia de la reducción del óxido con la presión. Al comparar con el trabajo en MoO_3 , existe una clara diferencia, ya que los resultados referentes a los estados de oxidación en los experimentos realizados con helio mostraron que las muestras de óxido de molibdeno no variaron su estequiometría respecto al material base: MoO_3 [75].

Para valores crecientes de la presión de gas inerte, éste confina más efectivamente el vapor del material, dificultando la generación de flujos convectivos. Esto genera tiempos más largos de interacción entre las moléculas de vapor y a la vez una tasa de enfriamiento menor, ya que si bien la interacción con el gas inerte es mayor, empieza a ser relevante la interacción termodinámica entre las partículas y núcleos del vapor, lo que se traduciría en la aparición de fases cristalinas energéticamente más estables a medida que la presión de gas portador sube.

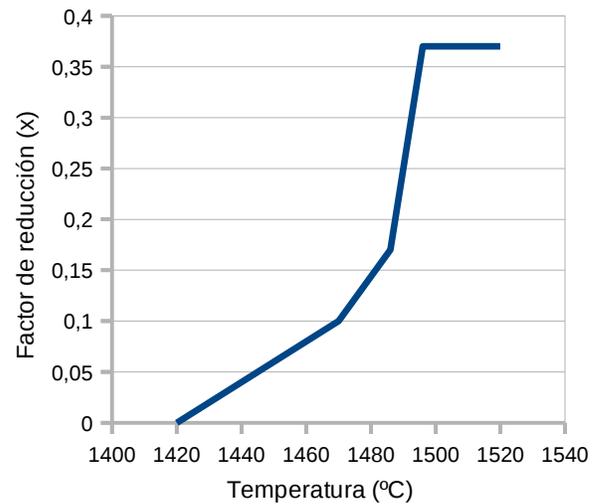
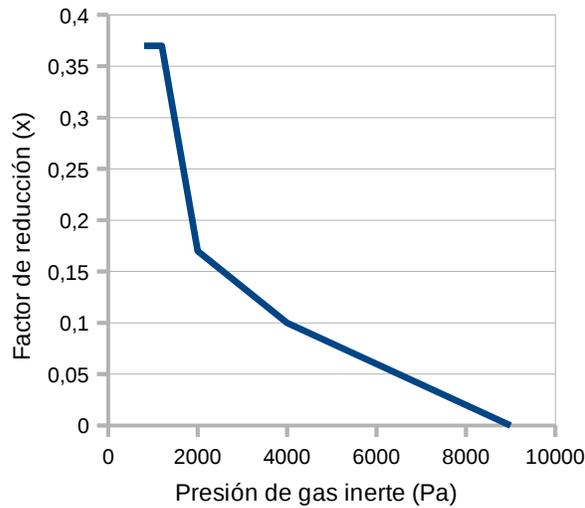
Si ahora comparamos con respecto a la temperatura máxima de evaporación, se obtiene lo siguiente:

Temperatura [°C]	Factor reducción óxido de tungsteno[x]
1520	0,37
1496	0,37
1486	0,17
1470	0,1
1420	0

La variación de temperatura es decreciente, al igual que la reducción. Este es otro posible mecanismo para explicar el fenómeno de la reducción en las muestras.

La tasa de evaporación influye en la formación de corrientes de convección. Mientras más veloces sean éstas, menor es el tiempo de interacción entre las moléculas de vapor, así como la exposición a enfriamiento súbito por parte del condensador frío es más rápida. Esto puede llevar a formación de estados energéticamente menos estables puesto que la cinética de generación está más alejada del equilibrio termodinámico mientras más violento sea el flujo convectivo.

Analicemos ahora la correlación.



Perfectamente podrían ser ambos parámetros responsables del fenómeno, mas la curva asociada a la presión es más suave lo que sugiere una mejor, pero no necesariamente única, correlación. Como los mecanismos anteriormente formulados lejos de ser contradictorios, son complementarios, es muy difícil creer en que sólo uno de ellos es el indicado.

Conclusiones

En resumen, el trabajo presentado permite extraer las siguientes conclusiones.

1.- En la condensación en gas inerte (IGC), los resultados de los experimentos dependen fuertemente de la presión del gas portador, tanto en el tamaño como en la cristalinidad. Las fases amorfas predominan a presiones bajas.

2.- Adicionalmente la reducción y presencia de las fases de sub óxidos dependen muy fuertemente de los parámetros de experimentación. El decrecimiento con respecto a la presión es muy pronunciado y el crecimiento con respecto a la temperatura parece seguir un perfil opuesto al de la presión.

3.- El ajuste teórico de Clausius Clapeyron para el WO_3 no ajusta correctamente los valores de presión de vapor para el material precursor utilizado en este trabajo, debido a que el factor de reducción del material base es muy grande ($\text{WO}_{2.72}$) comparado con el utilizado en el ajuste.

4.- En las fases amorfas, coexisten mesopartículas con enmarañados nanofilamentos irregulares que forman estructuras nanoporosas.

Queda propuesto:

- Estudiar la dependencia de la cristalinidad y tamaño de las partículas con respecto a la temperatura o tasa máxima de evaporación
- Estudiar las propiedades electrónicas de los compuestos condensados en este trabajo.
- Estudiar las muestras bajo la técnica de ángulo rasante para obtener mayor información cristalográfica.

Referencias:

- [1]: Guozhong Cao, Nanostructures and Nanomateriales: synthesis, properties and applications, Imperial College Press (2004)
- [2]: J-P Borel, Surf. Sci. 106, 1 (1981)
- [3]: J. Woltersdorf, A.S. Nepijko and E. Pippel, Surf. Sci. 106, 64 (1981)
- [4]: H.D. Shih, F. Jona, D.W. Jepsen and P.M. Marcus, Surf. Sci. 60, 445 (1976)
- [5]: Akira Yamasaki ;Takeshi Iizuka ;Eiji Osawa, Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, Volume 3, Issue 5, 1995, pages 529 - 543
- [6]: K. Sanderson (2006). "Sharpest cut from nanotube sword". *Nature* **444**: 286.
- [7]: Sharma, Vivek; Park, Kyoungweon; Srinivasarao, Mohan (2009). "Colloidal dispersion of gold nanorods: Historical background, optical properties, seed-mediated synthesis, shape separation and self-assembly". *Material Science and Engineering Reports* **65** (1-3): 1-38
- [8]: <http://www.antiques-arms.com/catalog/sold-antique-indo-persian-damascus-steel-sword-shamshir-pi-1971.html>
- [9]: <http://www.ceramicstudies.me.uk/hgrafs08/ch848ts.gif>
- [10]: Radushkevich L. V. and Lukyanovich V. M., Zhur. Fiz. Khim. 26, 88 (1952)
- [11]: Oberlin, A. M. Endo, and T. Koyama, J. Cryst. Growth (March 1976). "Filamentous growth of carbon through benzene decomposition" 32: 335 – 349.
- [12]: Abrahamson, J., Wiles, P.G., and Rhoades, B.L. (1979) Structure of carbon fibres found on carbon arc anodes. *14th Biennial Conference on Carbon*, insert for p254-255, June 25-29, 1979, Penn. State Univ., University Park, Penn., USA.
- [13]: Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metals. 1982, #3, pp.12–17
- [14]: M. P. Campbell, C. J. Brabec, J. Bernholc, 2. Comput. Mater. Sci. 8, 341
- [15]: K. Kalatsis, Y.X. Li, W. Wlodarski, K. Kalantar-zadesh, Sens. Actuators B77, 478 (2001)
- [16]: D.W. Hoffman, R. Roy and S. Komarneni, Ceram. Bull. 62, 375 (1983)
- [17]: B.M. Gallois, R. Mathur, S.R. Lee and J.Y. Yoo, Mater. Res. Soc. 132, 49 (1989)

- [18] : T. Hihara, D. Peng, K. Sumiyama, *Mater. Trans.* 42, 1480 (2001)
- [19] : B. Nagappa, G.T. Chandrappa and J. Livage, *Pramana Journal of physics* 65, N°5, 917 (2005)
- [20] : P.C. Searson and T.P. Moffat, *Crit. Rev. Surf. Chem.* 3, 171 (1994)
- [21] : A. Perez, P. Melinon, V. Dupuis, B. Prevel, L. Bardotti, J. Tuailon-Combes, B. Masenelli, M. Treilleux, M. Pellarin, J. Lerme, E. Cottacin, M. Broyer, M. Negrier, F. Tournus, M. Gaudry, *Mater. Trans.* 42, 1460 (2001)
- [22] : J.H. Yu, J.S. Lee, K.H. Ahn, *Src. Mater.* 44, 2213 (2001)
- [23] : S. Li, S.J. Silvers, M.S. El-Shall, *J. Phys. Chem.* 101, 1794 (1997)
- [24] : K.V. Madhuri, B.S. Naidu, O.M. Hussain, M. Eddrief, C. Julien, *Mater. Sci. Eng. B* 86, 165 (2001)
- [25] : C. G. Granqvist and R.A. Buhrman, *J. Appl. Phys.* 47, 2200 (1976)
- [26] : D.E. Díaz-Droguett, V.M. Fuenzalida and G. Solórzano, *J. Nanosci. Nanotechno.* 8, 5977 (2008)
- [27] : D.E. Díaz-Droguett, V.M. Fuenzalida, M. S. Díaz-Espinoza and G. Solórzano, *J. Mater. Sci.* 43, 541 (2008)
- [28] : Patnaik P. - *Handbook of inorganic chemicals*, p948 – 953, McGraw Hill, 2003
- [29] : Patnaik P. - *Handbook of inorganic chemicals*, p953 – 954, McGraw Hill, 2003
- [30] : M. Gillet, R. Delamare, E. Gillet, *Journal of Crystal Growth* 279 (2005) 93–99
- [31] : Svensson JSEM, Granqvist CG. *Sol Energy Mater* ,1984;11:29
- [32] : Yamazoe N, Miura M. New approaches in the design of gas sensor. In: Sberveglieri G, editor. *Gas sensors*. Dordrecht: Kluwer; 1992. p. 1–42.
- [33] : Sberveglieri G. Recent developments in semiconducting thin film gas sensors (ESS'94). Singapore: World Scientific; 1995. p. 37–48
- [34] : A. Hoel, L.K.J. Vandamme, L.B. Kish, E. Olsson, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 5221.
- [35] : Cotton FA, Wilkinson G. *Adv Organic Chem*, 5th ed. New York: Wiley; 1988. p. 829.

- [36]: Andrea Ponzoni, Elisabetta Comini, Giorgio Sberveglieri, Jun Zhou, Shao Zhi Deng, and Ning Sheng Xu, Yong Ding and Zhong Lin Wang, *Applied Physics Letters* 88, 203101, 2006
- [37]: B. O'Regan and M. Gratzel, *Nature London* 353, 737, 1991.
- [38]: Lars Berggren, Gunnar A. Niklasson, *Solid State Ionics* 165 (2003) 51-58 ,
<http://www.elsevier.com/locate/ssi>
- [39]: Chia-Ching Liao, May 5, 2006 online edition of *Solar Energy Materials & Solar Cells*
- [40]: F. Patolsky, G. F. Zheng, O. Hayden, M. Lakadamyali, X. W. Zhuang, and C. M. Lieber, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 101, 14017, 2004.
- [41]: G. F. Zheng, F. Patolsky, Y. Cui, W. U. Wang, and C. M. Lieber, *Nat. Biotechnol.* 23, 1294, 2005.
- [42] A.H. Pfund, *Phys. Rev.* 35, 1434 (1930)
- [43] H.C. Burger and P.H. Cittert, *Z. Phys.* 66, 210 (1930)
- [44] L. Harris, D. Jeffries and B.M. Siegel, *J. Appl. Phys.* 19, 791 (1948)
- [45] P. Chaudhari and J.W. Matthews, *Appl. Phys. Lett.* 17, 115 (1970)
- [46] C. Kaito, K. Fujita, H. Shibahara and M. Shiojiri, *Japan. J. Appl. Phys.* 16, 697 (1977)
- [47] C. Kaito, *Japan. J. Appl. Phys* 17, 601 (1978)
- [48] N. Yukawa, M. Hida, T. Imura, M. Kawamura and Y. Mizuno, *Metall. Trans.* 3, 887 (1972)
- [49] T. Hirayama, *J. Am. Ceram. Soc.* 70, C-122 (1987)
- [50] R.W. Siegel, S. Ramasamy, H. Hahn, L. Zongquan, L. Ting and R. Gronsky, *J. Mater. Res.* 3, 1367 (1988)
- [51] S. Kashu, E. Fuchita, T. Manabe and C. Hayashi, *Japan. J. Appl. Phys.* 23, L910 (1984)
- [52] N. Ichinose, Y. Ozaki and S. Kashu, *Superfine Particle Technology* (London:Springer) (Engl. Transl.) (1992)
- [53] R. Uyeda, *J. Cryst. Growth* 24, 69 (1974)
- [54] H. Hahn and R.S. Averback, *J. Appl. Phys.* 67, 1113 (1990)

- [55] M.L Mandich, V.E Bondybey and W.D. Reents, *J. Chem. Phys.* 86, 4245 (1987)
- [56] S.G. Kim and J.R. Brock, *J. Appl. Phys.* 60, 509 (1986)
- [57] A.S. Edelstein and R.C. Cammarata, *Nanomaterials: synthesis, properties and applications*, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia (1998)
- [58] S.K. Kurtz and F.M.A. Carpay, *J. Appl. Phys.* 51, 5725 (1980)
- [59] V. Haas, H. Gleiter and R. Birringer, *Scr. Metall. Mater.* 28, 721 (1993)
- [60] E.L. Koschmieder, *Bénard Cells and Taylor Vortices* (Cambridge: Cambridge University Press) (1993)
- [61] Y. Jaluria, *Natural Convection: Heat and Mass Transfer* (Oxford: Pergamon) (1980)
- [62] K. Kawamura, *Japan. J. Appl. Phys.* 12, 1685 (1973)
- [63] F.W. Sears, *Thermodynamics*, Editorial Reverté, S.A (1973)
- [64] D. Diaz-Droguett “Síntesis y Caracterización de Nanoestructuras crecidas por condensación a baja presión”. Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias de la Ingeniería, mención Ciencia de los Materiales, 2009
- [65] "Spontaneous Growth of Tungsten Oxide Nanoparticles in Light Bulbs, D. E. Diaz-Droguett, V. M. Fuenzalida, D. Gálvez, 7th Brazilian MRS Meeting, Guarujá, 2008, paper L516
- [66] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben “Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy” Perkin Elmer Co., Minnesota, 1992.
- [67] <http://www.texample.net/tikz/examples/principle-of-x-ray-photoelectron-spectroscopy-xps/>
- [68] Graham C. Smith, “Surface analysis by electron spectroscopy” Plenum Press, New York (1994)
- [69] http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/kap_6/backbone/r6_3_1.html
- [70] <http://www.rodenburg.org/>
- [71] <http://cime.epfl.ch/page32481.html>
- [72] <http://nanohub.org/resources/7320>

- [73] <http://home.iitk.ac.in/~vajpaisk/AS-AFM.jpg>
- [74] D.Diaz-Droguett “Síntesis y Caracterización de Nanoestructuras crecidas por condensación a baja presión”. Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias de la Ingeniería, mención Ciencia de los Materiales, 2009, figura 40.
- [75] D.Diaz-Droguett “Síntesis y Caracterización de Nanoestructuras crecidas por condensación a baja presión”. Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias de la Ingeniería, mención Ciencia de los Materiales, 2009, pág. 123.

Anexo Técnicas de Caracterización

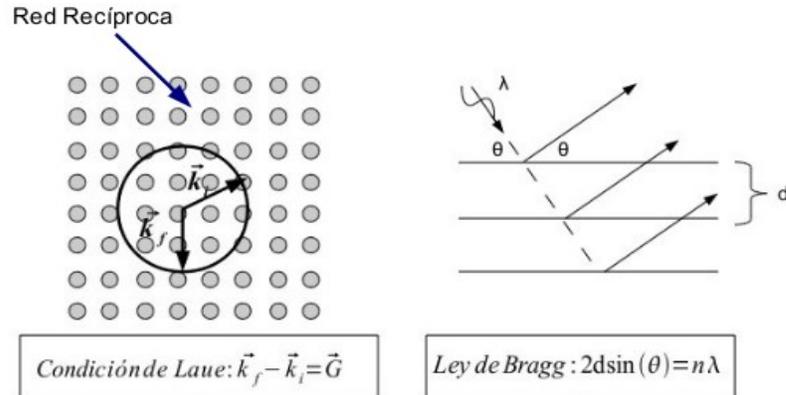
Resumen de las técnicas

Se caracterizaron las muestras por medio de múltiples técnicas de análisis químico, de morfología cristalina, de imágenes, y otras técnicas enumeradas a continuación. Se entrega una breve reseña del funcionamiento de estas técnicas.

i) XRD: Difracción por Rayos X (X-Ray Difracción).

La técnica de difracción de rayos x, en términos simples, consiste en hacer incidir un haz de fotones en el rango del espectro electromagnético correspondiente a los rayos X blandos.

El fenómeno de difracción se producirá siempre y cuando se cumpla la condición de Laue: $\vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{G}$, lo que es equivalente a cumplir la ley de Bragg: $2d\sin(\theta) = \lambda$, donde d es la distancia entre los planos de la red cristalina a analizar, θ es la mitad del ángulo entre el vector de onda incidente \vec{k}_i y el vector de onda emergente \vec{k}_f y siendo \vec{G} un vector de la red recíproca (fig 4.1); esto significa que hay interferencia constructiva cuando la variación $\Delta\vec{k}$ del vector de onda es igual a un vector de la red recíproca a la cristalina (Véase fig. 4.1). Un ejemplo de difractograma resultante se entrega en la figura 4.2.



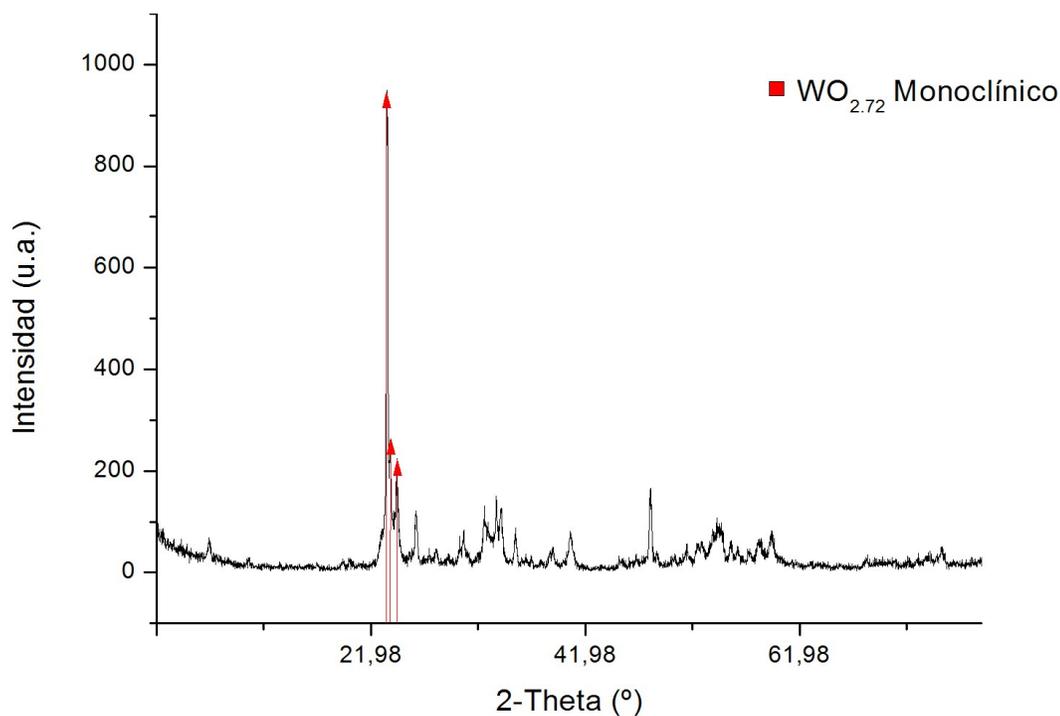


Figura 1: Esquema de la condición de Laue y la Ley de Bragg.

Figura 4.2: Patrón de difracción del material precursor utilizado en los experimentos de IGC. La fase estequiométrica nominal corresponde a $WO_{2.9}$ monoclinico, pero el resultado del análisis empírico arroja la fase $WO_{2.72}$ monoclinica como la característica del precursor. Sólo se indican las reflexiones más representativas.

Como cada estructura tiene su red cristalina característica y por tanto un conjunto determinado de vectores \vec{G} , no todos los $\Delta\vec{k}$ corresponderán a una interferencia constructiva, es decir no todos están permitidos, ocurriendo la difracción para ángulos específicos y en consecuencia, generando un patrón particular para la estructura mencionada.

Existen varias configuraciones para realizar las mediciones cristalográficas. La utilizada para la caracterización de las muestras de este trabajo es el barrido acoplado o barrido θ - 2θ .

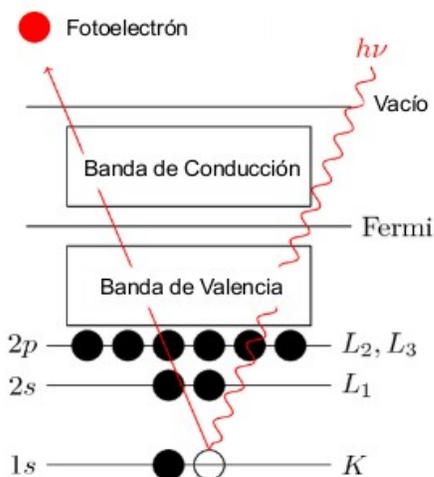
La caracterización estructural de las muestras se llevó a cabo mediante un difractómetro de polvo, marca Siemens D5000 utilizando $Cu\ \alpha$ ($\lambda=0,1542\text{ nm}$) como radiación de operación.

La longitud de onda característica de los rayos X del equipo es $\lambda=0.15406\text{ nm}$, lo que limita la capacidad de detección de material cristalino a esta distancia mínima de constante de red. En el caso del óxido de tungsteno, el valor del espaciado interatómico de la orientación (2 0 0) de la fase cúbica vale 0.37 nm , lo que permite detectar fases amorfas del material.

ii) XPS: Espectrometría de Fotoelectrones de Rayos X (X-ray Photoelectron Spectrometry).

Esta técnica se basa en la emisión por medio de rayos X, de los electrones de los átomos que constituyen la muestra. El proceso es una manifestación del efecto fotoeléctrico. La energía de ligadura del electrón está cuantizada y se encuentra totalmente determinada por el tipo de átomo, enlace con los vecinos y el tipo de compuesto que constituye la muestra.

El fotón incidente tiene energía $h\nu$ y la entrega enteramente al electrón, el cual es eyectado de la muestra (figura 4.3) Si el haz de fotones es monocromático, entonces la energía cinética medida por el analizador determinará por completo el estado químico del electrón en el átomo del cual se desprendió [65].



$$\text{Por medio de la relación: } E = h\nu - E_c - \phi$$

Figura 4.3: Esquema del principio de funcionamiento de XPS, donde E_c es la energía cinética del fotoelectrón, E la energía de ligadura, $h\nu$ la energía del fotón incidente y Φ la función trabajo del detector (que no depende de la muestra) [66]

Para los análisis cuantitativos, se dispone de tablas que dan cuenta de la sensibilidad de XPS a los distintos elementos y que está relacionada con su sección eficaz [67]. Debido a la forma en que los electrones son fotoestimulados, XPS no puede detectar ni H ni He.

Es importante considerar que especialmente en el caso de muestras aislantes, la superficie se encuentra parcialmente ionizada por déficit de electrones. Al momento de realizar el bombardeo con rayos X, se requiere mayor energía para sacar los fotoelectrones, lo que produce un corrimiento en el espectro hacia valores de energía de ligadura más altos. Debido a ello, los valores obtenidos para las reflexiones de intensidad deben ser *corregidos* para poder ser correctamente comparados la base de datos.

Los picos de los espectros de XPS frecuentemente consisten en una suma de los distintos estados químicos posibles, los que normalmente se encuentran corridos con respecto al punto de máxima emisión del elemento atómico puro (algunos eV); esto genera un traslape de picos que se

traduce en un ensanchamiento de los mismos. Para poder determinar los estados químicos recién mencionados, es necesario hacer un ajuste matemático de curvas, que permite conocer cuantos y cuales son los estados presentes en la muestra.

El espectrómetro utilizado fue el modelo Physical Electronics 1257, con analizador hemisférico.

iii) TEM: Microscopía Electrónica de Transmisión (Transmission Electron Microscopy)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) consiste en lo siguiente: un haz de electrones es transmitido a través de una muestra ultrafina, interactuando con la misma a medida que la atraviesa. A partir de esta interacción se produce una imagen, la que es magnificada y enfocada en un dispositivo receptor de imágenes, como una pantalla fluorescente, una película fotográfica, o una cámara CCD.

TEM permite una resolución de imagen mucho mayor que los microscopios ópticos, debido a que los electrones poseen una longitud de onda de de Broglie mucho menor que la luz visible, permitiendo inclusive resolución atómica. El esquema de funcionamiento se muestra en la figura 4.4.

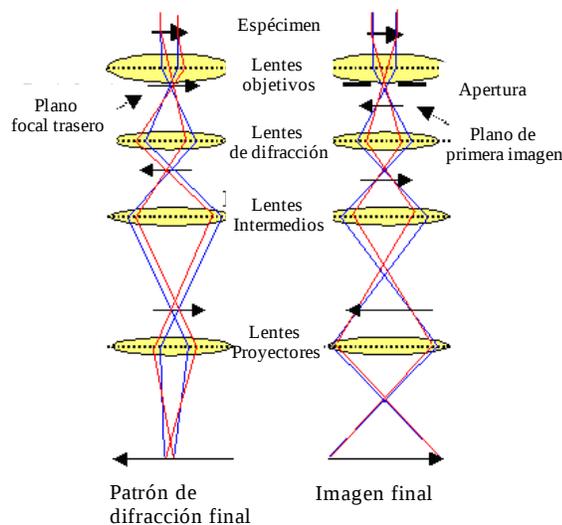


Figura 4.4: Esquema del funcionamiento de TEM, a la izquierda el modo difracción, a la derecha el modo imagen [68].

El contraste apreciable en las imágenes TEM se debe a la dispersión de electrones por el material, debido a la composición química o espesor del mismo (Véase fig. 4.5). En el modo HR-TEM, este contraste se obtiene producto de que complejas interacciones de onda de los átomos del material y de los electrones modulan la intensidad de la imagen, lo que impide una directa interpretación de los resultados[69].

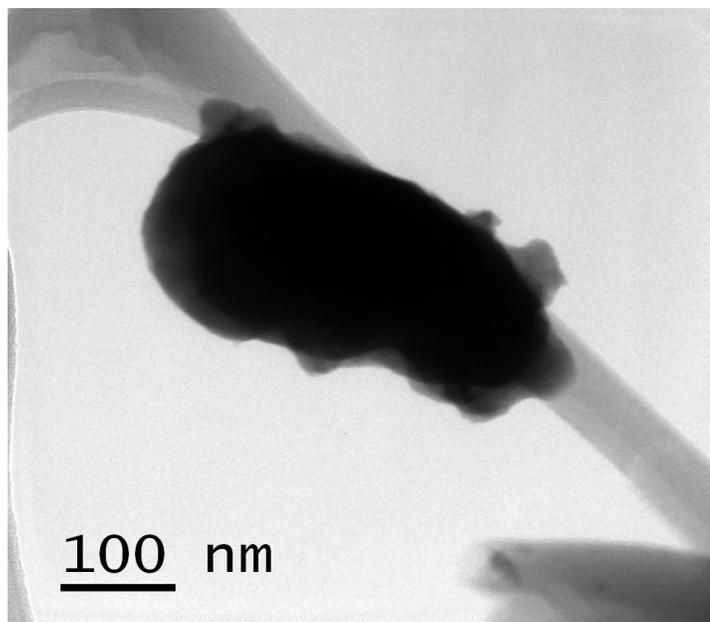


Figura 4.5: Imagen TEM de la muestra GO2: una partícula mesométrica de forma poco definida.

iv) SAED: Difracción de Electrones de Área Seleccionada (Selective Area Electron Diffraction)

En TEM, cuando una muestra cristalina ultradelgada es analizada mediante el uso del haz de electrones altamente energéticos, éstos pasan a través de ella sin mayor dificultad. Como la longitud de onda de estos electrones de alta energía es cercana a la milésima parte del nanómetro y los espaciados atómicos en la red cristalina del sólido son considerablemente más grandes (la décima parte), los átomos actúan como sitios de difracción para con los electrones incidentes. Esto significa que mientras algunos de ellos serán deflectados en determinados ángulos definidos por la estructura de la red, otros pasarán de largo sin ser afectados.

Homólogamente a la difracción de rayos x, se dibuja un patrón de difracción en la pantalla de TEM, iluminándose sólo los puntos en los que se cumple la condición de difracción. SAED es “selecta” porque el usuario puede escoger el sitio y la orientación a analizar sobre la muestra, obteniendo la información correspondiente a solo esa zona en particular[70].

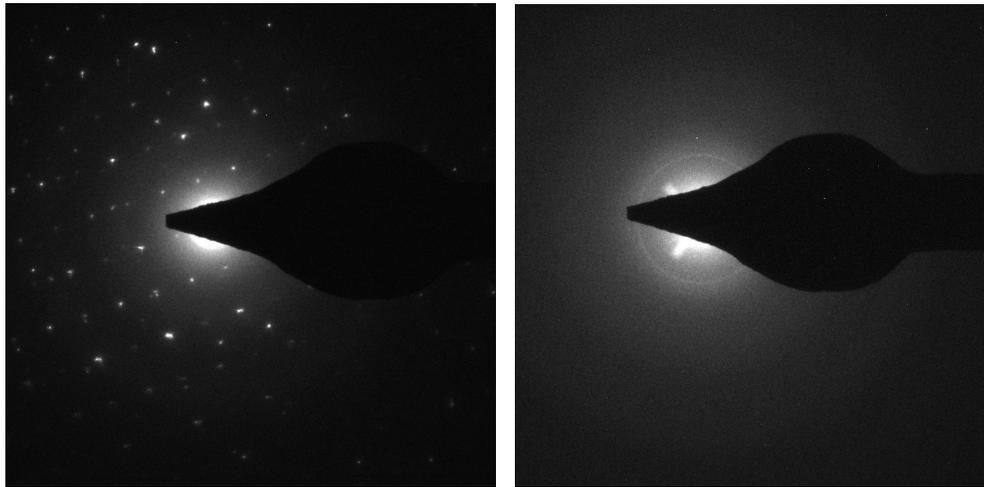


Figura 4.6: Patrones SAED de dos muestras de este trabajo: a la izquierda una muestra obtenida mediante RGC. Los puntos muestran el patrón de difracción característico de la orientación (2,0,0) del WO_3 cúbico. A la derecha una muestra obtenida mediante IGC. El patrón completamente difuso sugiere que el material es amorfo.

v) AFM: Microscopía de Fuerza Atómica (Atomic Force Microscopy)

El AFM consiste en una barra voladiza (“cantilever” en inglés) que termina en una punta muy fina llamada sonda (con radio de curvatura del orden de los nanómetros) y que se usa para hacer un barrido de la superficie de la muestra. Cuando la sonda se lleva a la proximidad de la superficie de la muestra, las fuerzas que entre la punta y la superficie producen una deflexión de la barra siguiendo la ley de Hooke. La deflexión es cuantificada típicamente usando un punto iluminado por láser, el que se refleja desde la parte posterior de la barra hacia el fotodetector. Este valor es proporcional a la fuerza de interacción, de la cual puede obtenerse información de la topografía de la superficie de la muestra[71]. El equipo utilizado es Omicron Scala Pro 5.0.

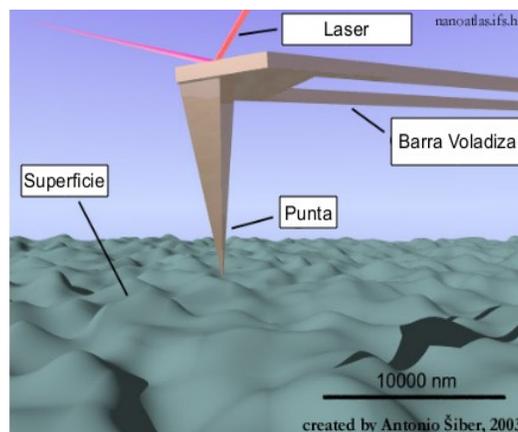


Figura 4.7: Esquema de funcionamiento del AFM. La punta deforma la barra producto de las fuerzas de interacción entre la punta y la muestra. Esto modifica la posición del haz reflejado, la que es detectada por el fotodetector. [72]