CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

ANÁLISIS DE MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE POLÍMEROS

PRESENTA:

L.C.Q. JESÚS HERIBERTO RODRÍGUEZ TOBÍAS

SALTILLO, COAHUILA **AGOSTO 2009**

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

ANÁLISIS DE MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE POLÍMEROS

HA SIDO DIRIGIDO POR:

DRA. GRACIELA MORALES BALADO

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

ANÁLISIS DE MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE POLÍMEROS

EVALUADO POR:

M.C. GERARDO MARTINEZ ALANÍS

DRA. SILVIA SOLÍS ROSALES

ÍNDICE

I. Introducción 3

II. Revisión Bibliográfica 6

2.1. Materiales Nanoestructurados 6

2.1.1. Propiedades de Materiales Nanoestructurados 7

2.1.2. Síntesis de Materiales Nanoestructurados 10

2.1.2.1. Síntesis en Estado Sólido 11

2.1.2.2. Síntesis en Fase Vapor 11

2.1.2.3. Síntesis en Solución 13

2.2. Nanocompuestos Poliméricos (PNCs) 16

2.2.1. Propiedades de los PNCs 16

III. Estado Actual del Conocimiento 18

3.1. Caracterización de Materiales Nanoestructurados 18

3.1.1. Microscopía Electrónica 18

3.1.1.1. Microscopía Electrónica de Barrido 18

3.1.1.2. Microscopía Electrónica de Transmisión 27

3.1.1.3. Microscopía Electrónica de Barrido-Transmisión 31

3.1.1.4. Técnicas de Análisis Complementarias en Microscopía Electrónica 33

3.1.2. Microscopía de Sonda de Barrido 39

3.1.2.1. Microscopía de Barrido de Efecto Tunelamiento 39

3.1.2.2. Microscopía de Fuerza Atómica 41

3.1.2.3. Microscopía de Fuerza Magnética 45

3.1.3. Dispersión de Neutrones y Rayos X 45

3.1.4. Análisis Térmico de NsM 49

IV. Áreas de Oportunidad 52

V. Conclusiones 55

VI. Referencias 57

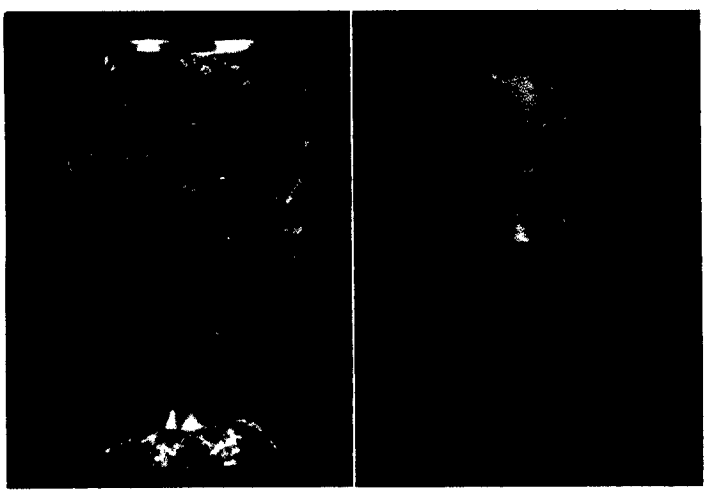
VII. Índice de Figuras 60

VIII. Índice de Tablas 62

IX. Nomenclatura 63

I. INTRODUCCIÓN

La ciencia a nivel nanométrico es un fenómeno natural, por consecuencia, no es sorprendente que haya sido explotada por el hombre de manera involuntaria a través de la historia. La más antigua aplicación conocida de la nanotecnología se remonta a la cultura romana, específicamente a la copa de Licurgo (Figura 1.1), la cual estaba cubierta por lo que hoy conocemos como nanopartículas de oro que emitían iridiscencias por el cambio de la luz reflejada al variar su ángulo de incidencia [1]. Otro ejemplo muy claro del uso de nanopartículas de oro es la tinción de vitrales que posteriormente se colocaban en las iglesias de la edad media. El oro presenta distinta coloración en función de su tamaño y forma sin embargo, esto no lo sabían los artesanos medievales. Así mismo, los chinos usaron oro a nivel nanométrico para la tinción de su famosa porcelana. Las espadas de Damasco estaban formadas con nanotubos de carbono; así como las espadas extremadamente duras de los Samuráis, solo por citar algunos ejemplos [2].



(a) (b)

Figura 1.1. Efecto de nanopartículas de oro en la Copa de Licurgo (a) con luz reflejada (b) con luz transmitida.

Por otro lado, en la naturaleza también existen muchos procesos y objetos a micro- y nanoescala. En el contexto de tribología, algunos sistemas biológicos, como muchas hojas de plantas, tienen superficies antiadherentes a causa de su distribución de rugosidad única y a la mezcla de moléculas hidrocarbonadas (hidrofóbicas) que componen dichos biosistemas. Otro ejemplo, es la sorprendente capacidad de escalar que poseen las arañas y los "Geckos" (una familia de lagartijas), esta característica es debida a que portan en sus patas una cantidad enorme de vellos submicrométricos que tienen contacto con una superficie de manera muy específica [3].

Como se describió en los párrafos anteriores, los materiales a nanoescala ya se utilizaban y sintetizaban por la humanidad de manera empírica hace cientos o miles de años, e incluso desde el origen de la vida en la tierra por otro tipo de organismos, aunque aún no se implementaba el término "nano", así como tampoco la investigación de materiales y dispositivos en este rango dimensional. Actualmente, existen diversas definiciones de nanotecnología, y la mayoría coinciden en una sola: la nanociencia y la nanotecnología tratan principalmente con la síntesis, caracterización, exploración y explotación de materiales nanoestructurados. Dichos materiales, como su nombre lo indica, presentan dimensiones en el rango nanométrico (1 nm = 10^{-9} m), comúnmente los nanomateriales acotados a medidas que van de 1 hasta 100 nm. En este tamaño, los materiales presentan propiedades que pueden diferir significativamente de aquellos materiales atómico-moleculares y macrométricos de la misma composición. Esta variación en propiedades es aprovechada y estudiada por la nanociencia, es decir, es la base para el desarrollo de nuevos dispositivos y tecnologías [4-6].

La nanociencia y la nanotecnología han crecido de manera exponencial alrededor del mundo y a través del tiempo desde el nacimiento de tales conceptos, los cuales se remontan al discurso de Feynman en diciembre de 1959 en la reunión de la American Physical Society, donde él preguntó: "¿Qué pasaría si nosotros pudiéramos ordenar los átomos uno por uno de la manera en que queramos?" Desde este discurso hasta la fecha se ha trabajado e investigado mucho en lo relacionado a partículas a escala de nanómetros, por varios motivos, pero principalmente, por la disponibilidad de distintos métodos innovadores de síntesis de

nanoestructuras y consecuentemente, por el mejor entendimiento de las propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas, etcétera, que las acompañan. Además, los recurrentes descubrimientos de posibles aplicaciones en el ámbito de medicina, electrónica, computación entre otros, han favorecido dicho crecimiento. Por otro lado, las técnicas establecidas de caracterización como microscopía electrónica, microscopía de sonda de barrido, cristalografía y espectroscopia han provisto poderosas herramientas para el estudio de las nanoestructuras. Sin embargo, los mencionados avances sintéticos y de caracterización de materiales nanoestructurados no son suficientes, y han obligado a la comunidad científica a innovar o combinar las características de distintos métodos de caracterización, para de este modo comprender los factores que afectan el desempeño de estos materiales [4, 7]

En este trabajo se analizarán los distintos métodos y técnicas de caracterización que se utilizan actualmente en el contexto de materiales nanoestructurados, así como de nanocompuestos poliméricos. También se reportarán algunas de las nuevas técnicas o combinaciones de las conocidas que prometen expandir y facilitar la comprensión de las propiedades de los nanomateriales.

II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiales Nanoestructurados.

Los materiales nanoestructurados (NsM, por sus siglas en Inglés) pueden ser definidos como aquellos materiales cuyos elementos estructurales como aglomerados, cristales o moléculas tienen dimensiones en el rango de 1 hasta 100 nanómetros [8]. Dichos materiales han sido un interesante tópico en las dos últimas décadas, además se encuentra en una constante y rápida evolución que resulta en diferentes metodologías sintéticas, así como muy variadas técnicas de caracterización. Obviamente, esto ha causado que la investigación de los mismos sea altamente interdisciplinaria [9].

Una manera de distinguir a los NsM está basada en su dimensionalidad; es decir, de acuerdo al número de dimensiones espaciales en el cual los materiales se encuentran en el nivel nanométrico. Siendo así, las nanoestructuras pueden ser clasificadas como adimensionales (0-D) como las nanopartículas, unidimensionales (1-D) como los nanotubos y nanoalambres, bidimensionales (2-D) en el caso de películas delgadas y sistemas multicapa, y tridimensionales (3-D) como es el caso de las súper celdas. Por otro lado, se encuentran otro tipo de nanoestructuras que no concuerdan con esta clasificación como las películas cristalinas porosas, puesto que sus propiedades dependen del tamaño del confinamiento y las contribuciones interfaciales de sus componentes y también de la estructuración a nivel micrométrico. La Tabla 2.1 enlista algunos ejemplos de nanoestructuras y algunos ensambles de las mismas, así como las dimensiones que comúnmente presentan [10].

Tabla 2.1. Nanoestructuras y sus dimensiones. Fuente: [4]

Nanoestructura	Tamaño	Materiales
Aglomerados, nanocristales (Quantum dots)	Radio, 1-10 nm	Metales, semiconductores, materiales magnéticos.
Otras partículas	Radio, 1-100 nm	Óxidos cerámicos.
Nanobiomateriales	Radio, 1-5 nm	Membranas proteicas.
Nanoalambres	Diámetro, 1-100 nm	Metales, semiconductores, óxidos, sulfuros, nitruros.
Nanotubos	Diámetro, 1-100 nm	Carbono, BN, GaN.
Nanobiovarillas	Diámetro, 5 nm	DNA.
Superficies y películas delgadas	Grosor, 1-100 nm	Semiconductores, metales, DNA.
Arreglas bidimensionales de nanopartículas	Área, varios nm^2-μm^2	Semiconductores, materiales magnéticos.
Súper celdas 3-D	Pocos nm en las tres dimensiones	

2.1.1. Propiedades de Materiales Nanoestructurados

Los principales factores que causan que los nanomateriales se comporten de manera distinta a sus análogos macroscópicos son el efecto superficial (fracción de átomos en la superficie) y efecto cuántico (mostrando un comportamiento discontinuo debido a efectos de confinamiento cuántico en materiales con electrones deslocalizados). Estos factores afectan la reactividad química de los materiales así como sus propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas y magnéticas [11].

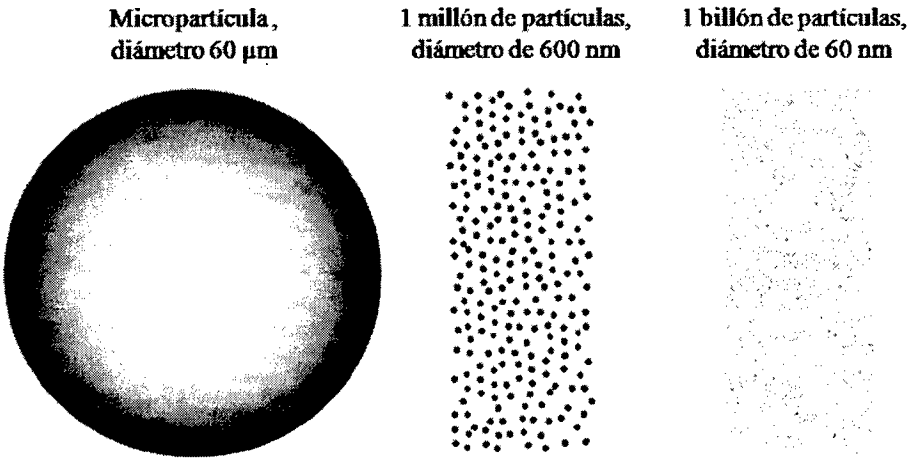
La fracción de átomos en la superficie de las nanopartículas es mayor comparada con las micropartículas o el material a granel. Así por ejemplo, una micropartícula de carbono con diámetro de 60 μm tiene una masa de 0.3 μg y un área superficial de 0.01 mm^2. La misma masa en forma de nanopartícula, con cada partícula teniendo un diámetro de 60 nm, tiene un área superficial de 11.3 mm^2 y consiste de 10^9 nanopartículas (Figura 2.1a). La relación de área superficial a volumen (o masa) para una partícula con un diámetro de 60 nm es 1000

veces mayor que una partícula con un diámetro de 60 μm (Figura 2.1b). Debido a esta característica en el área superficial, la reactividad de nanopartículas es aumentada aproximadamente 1000 veces.

Los átomos situados en la superficie tienen menos vecinos que los átomos a gran volúmen, resultando en menor energía de enlace por átomo conforme disminuye el tamaño de partícula. Una consecuencia de la reducción de dicha energía es una disminución del punto de fusión de con el radio de partícula. Un ejemplo de esto son las nanopartículas de oro de 3 nm, las cuales tienen aproximadamente 300 grados por debajo del punto de fusión que su análogo a escala macroscópica.

Respecto a los efectos cuánticos de los nanomateriales, un claro ejemplo son los *quantum dots*, los cuales tiene un comportamiento electrónico similar a átomos individuales o moléculas pequeñas, y por tal motivo son considerados como átomos artificiales. Otro resultado del efecto de confinamiento cuántico es el aspecto de momentos magnéticos en nanopartículas de materiales que no son magnéticos macroscópicamente, tales como oro, platino, o paladio. Los momentos magnéticos resultan de varios *spins* electrónicos no apareados en nanopartículas formadas de cientos de átomos. El confinamiento cuántico también resulta en cambios cuantificados en la habilidad para aceptar o donar carga eléctrica (o afinidad electrónica), también reflejada en la actividad catalítica. Por ejemplo, la reactividad de aglomerados de platino catiónico en la descomposición de N_2O es establecido por el número de átomos en el aglomerado, así para los aglomerados conteniendo 6-9, 11, 12, 15 y 20 átomos la reactividad es alta, mientras que los aglomerados con 10, 13, 14 y 19 átomos son poco reactivos [11]

(a)



(b)

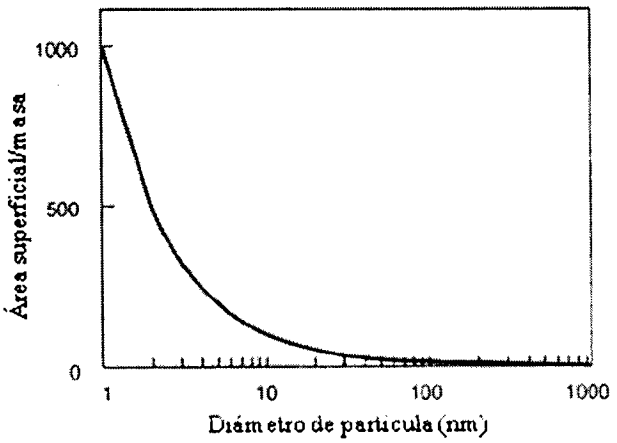


Figura 2.1. **(a)** Esquema de una misma masa de partículas pero con distinto diámetro, **(b)** Gráfica de la relación área superficial/masa en función del diámetro de partícula. Fuente: [11]

2.1.2. Síntesis de Materiales Nanoestructurados

La síntesis de NsM incluye el control del tamaño, forma y estructura. Existen dos clases generales para la obtención de nanopartículas o nanoestructuras, una de ellas es *top-down*, la cual consiste en el corte sucesivo del material a granel para obtener partículas en tamaño nano, y *bottom-up* se refiere a la construcción del nanomaterial desde los átomos (Figura 2.2). Ambas técnicas son ampliamente usadas en sus distintas categorías, aunque tienen ciertas desventajas inherentes, que para el caso de *top-down* el principal problema es la imperfección superficial y el daño cristalográfico, mientras que con *bottom-up* se obtienen contaminantes y defectos superficiales.

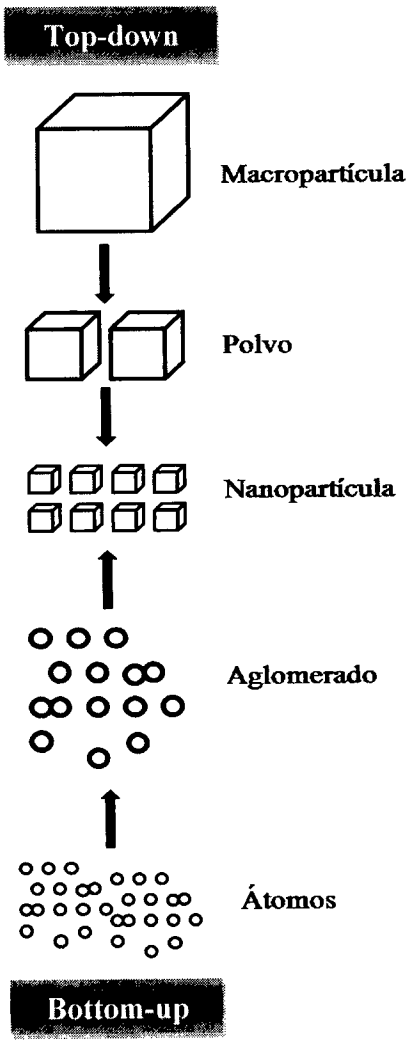


Figura 2.2. Técnicas generales de síntesis de NsM. Fuente: [12]

Las técnicas sintéticas más utilizadas se describen en las tres siguientes categorías [4, 12]:

2.1.2.1. Síntesis en estado sólido

Este proceso generalmente involucra un tratamiento térmico con el fin de alcanzar la estructura cristalina deseada, seguido de un proceso de molienda. La técnica sintética mencionada tiene la desventaja que no pueden obtenerse partículas con un tamaño menor a 100 nm, si bien algunas innovaciones, como el desgaste mecánico, implementado por ciertas industrias, han probado lo contrario debido a que se han obtenido tamaños de partículas tan pequeñas como 10 a 30 nm. A pesar de esto, la comunidad científica no ha mostrado interés en esta técnica a causa de inconvenientes como: la presencia de impurezas, el pobre control de la distribución de tamaño de partícula, la inhabilidad de obtener la forma y tamaño deseado de las partículas en el rango de 10 a 30 nm y ciertas características superficiales [4, 12].

2.1.2.2. Síntesis en fase vapor

Otro proceso de preparación de nanopartículas es la síntesis en fase vapor, la cual consiste en la condensación de átomos o moléculas en fase vapor. Este proceso ha sido utilizado desde hace mucho tiempo en distintas industrias para la fabricación de negro de humo, dióxido de silicio y dióxido de titanio. De este proceso surgen diferentes subtécnicas:

a) *Condensación en gas inerte (IGC)*, en la cual las nanopartículas se obtienen debido a la colisión de átomos metálicos provenientes de una fuente de calor. Con esta técnica se han sintetizado un gran variedad de nanopolvos metálicos, incluyendo Al, Co, Cr, Fe, Ga, Mg, y Ni y se pueden obtener partículas de tamaño aproximado a 10 nm [4, 12].

b) *Síntesis basada en plasma*, el cual consiste en la utilización de un plasma térmico esto es, un gas ionizado, como una fuente de calor para materiales fusibles. Dicho método de síntesis ha ganado prominencia en el ámbito de los materiales y es ampliamente usado para la aspersión de materiales sobre algunos sustratos y de esta manera formar un recubrimiento protector con partículas de un tamaño aproximado de 20 nm [4, 12].

c) Síntesis basada en flama, donde es usado un material precursor sólido que posteriormente es pirolizado con ayuda de una flama de oxígeno-hidrocarburo (o hidrógeno) para producir partículas con un tamaño menor a 50 nm. En la Figura 2.3 se presenta de manera esquemática el proceso sintético [4, 12].

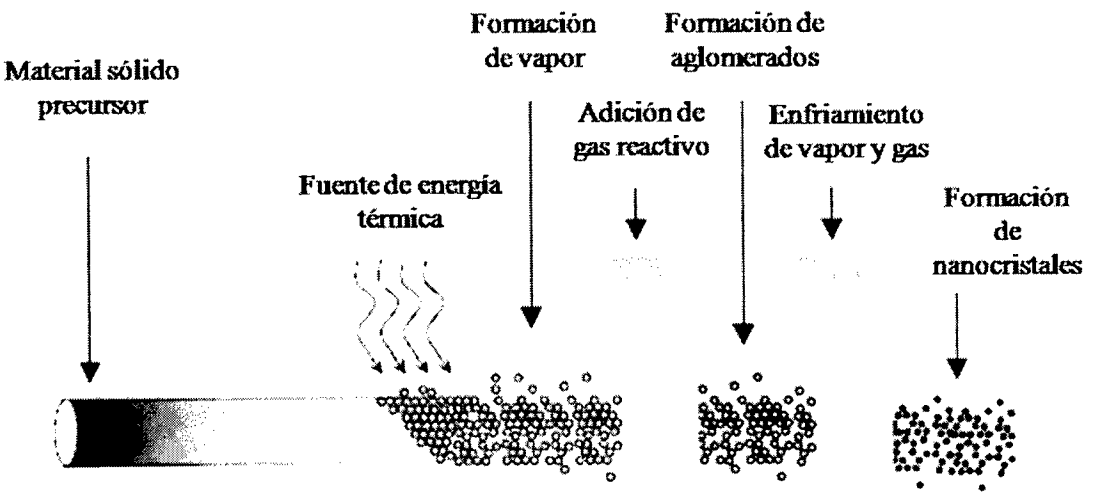


Figura 2.3. Esquema del proceso de condensación de vapor. Fuente: [4]

d) Pirólisis-aspersión (Figura 2.4), la cual combina aspectos del proceso en fase gaseosa y precipitación en solución. Se basa la formación de gotas en aerosol de un precursor (solución de nitratos, cloruros, y acetatos metálicos) las cuales son distribuidas por un gas acarreador a través de una zona caliente. Dentro de esta zona térmica, el solvente se evapora y las reacciones ocurren dentro de cada gota para formar el nanomaterial en un rango de tamaño de 100 a 1000 nm. La principal ventaja de este método es la formación de nanopartículas multicompuestas [4, 12].

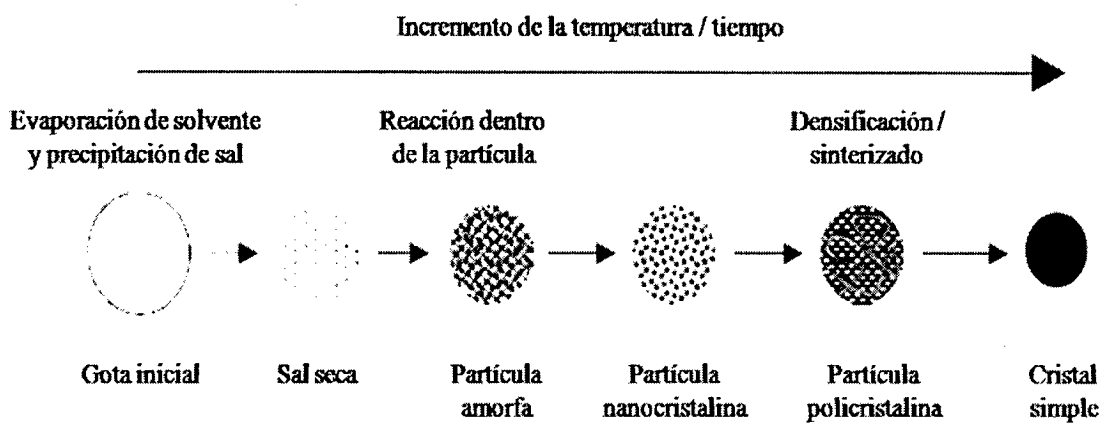


Figura 2.4. Secuencia de eventos durante el proceso de pirólisis-aspersión. Fuente: [4]

2.1.2.3. Síntesis en solución

Este proceso ha sido una atractiva propuesta para los investigadores, principalmente a causa de la simplicidad con la cual los experimentos son llevados a cabo a escala laboratorio. La mayor ventaja del proceso en solución es la habilidad para formar nanopartículas encapsuladas, específicamente con una molécula orgánica, con el objetivo de proveer funcionalidad a la nanopartícula, mejorando la estabilidad en un medio, o para el control de la forma y tamaño. El proceso en cuestión puede ser clasificado en cinco principales categorías: proceso sol-gel, método de precipitación, microemulsión agua-aceite (micela invertida), método del poliol, y síntesis hidrotérmica [4, 12].

a) Método Sol-Gel. Es el más popular de los métodos en solución para la producción de nanopartículas de óxidos metálicos, y consiste en la hidrólisis con agua de un precursor metálico reactivo (p.ej. alcóxido metálico), dónde posteriormente las especies hidrolizadas son capaces de condensarse con cada una para formar precipitados de nanopartículas. El óxido metálico que precipitó es posteriormente lavado y secado mediante calcinación a muy altas temperaturas para obtener la forma cristalina del óxido.

La hidrólisis de alcóxidos metálicos envuelve la siguiente reacción nucleofílica con agua:

$$M(OR)_x + xH_2O \rightarrow M(OR)_{x-1}(OH) + xROH$$

Las velocidades de la hidrólisis y condensación son importantes, ya que una menor y más controlada hidrólisis guía a partículas pequeñas, mientras que una condensación catalizada con base, forma partículas más densas [4, 12].

b) Precipitación en solución. El proceso consiste en la disolución en agua de una sal metálica inorgánica (p. ej. cloruro, nitrato, acetato, u oxicloruro) en la cual se formarán especies catiónicas, tales como $Al(H_2O)^{3+}$ y $Fe(H_2O)_6^{3+}$ que posteriormente serán hidrolizadas con una solución básica (comúnmente NaOH o NH_4OH), y finalmente estas últimas precipitarán. El precipitado es un hidróxido metálico u óxido metálico hidratado que posteriormente es lavado, filtrado, secado y calcinado, todo esto de manera consecutiva para obtener los cristales. Por otro lado, la mayor ventaja del mencionado proceso es el costo relativamente bajo, sin embargo el control en el tamaño de las partículas es pobre y puede ocurrir una subsecuente agregación de partículas [4, 12].

c) Microemulsión agua-aceite (micela invertida). Con este método se pueden producir nanopartículas uniformes y con un alto control de tamaño de materiales como metales, semiconductores, y óxidos metálicos. El proceso se lleva a cabo mediante la formación de gotas de agua nanométricas dispersas en aceite, las cuales se estabilizan gracias a la presencia de un surfactante (Figura 2.5). La síntesis de las nanopartículas dentro de la micela inversa se realiza por una de las dos siguientes reacciones químicas:

(1)Hidrólisis de alcóxidos metálicos o precipitación de las sales metálicas con una base, en el caso de nanopartículas de un óxido metálico.
(2)Reducción de las sales metálicas con un agente reductor, tal como $NaBH_4$, en el caso de nanopartículas metálicas.

Finalmente, el producto de la reacción es filtrado o centrifugado y luego lavado con acetona y agua. Subsecuentemente, los polvos son calcinados para obtener el producto deseado [4, 12].

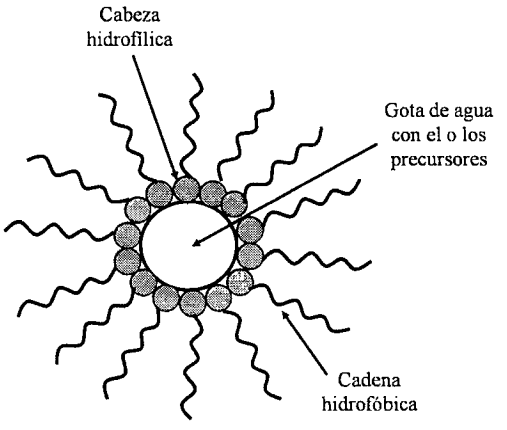


Figura 2.5. Esquema de una micela inversa. Fuente: [4]

d) Método del poliol. Este método ha sido utilizado para la síntesis de polvos metálicos monodispersos por más de dos décadas. El poliol (comúnmente etilenglicol) juega dos papeles importantes en tal proceso, uno es servir como disolvente de las materias primas, y el otro es actuar como agente reductor. La solubilidad de las materias primas y las velocidades de reducción en el sistema deberá ajustarse por la variación de la temperatura de reacción. Por otro lado, la morfología de las nanopartículas puede ser controlada por la presencia de aditivos tales como surfactantes orgánicos, polímeros, biomacromoléculas, compuestos de coordinación o especies iónicas inorgánicas. Respecto a estos compuestos, es común el uso de poli (vinilpirrolidona) (PVP) como estabilizador de nanopartículas [13].

e) Síntesis hidrotérmica. Este método surgió en el siglo XIX y llegó a ser una técnica industrial para el crecimiento de cristales de cuarzo de gran tamaño en el siglo XX. En años recientes, ha sido ampliamente usada para la preparación de numerosos tipos de nanoestructuras orgánicas e inorgánicas. Referente a las características del método, se pueden mencionar que ofrece la posibilidad de una síntesis en una sola etapa bajo condiciones suaves (típicamente <300°C). El método envuelve una reacción química en agua por encima de la temperatura ambiente y presión dentro de un sistema sellado. En este sistema, el estado del agua está entre líquido y vapor (fluido supercrítico). Todos los reactivos en agua son añadidos dentro de una autoclave. La reacción ocurre cuando el sistema en la autoclave está caliente, y las nanoestructuras pueden ser obtenidas después

de que la autoclave fue enfriado. La morfología y tamaño es dependiente de la temperatura y presión del sistema [14].

2.2. Nanocompuestos Poliméricos (PNCs)

Un PNC es el resultado de la incorporación de nanopartículas en una matriz polimérica, en tal sistema, las nanopartículas son la fase dispersa, mientras que el polímero es la fase continua. El tamaño nanométrico de las partículas pude inducir ciertas propiedades, las cuales difieren de aquellas de materiales compuestos con una fase dispersa en el rango microscópico. Los PNCs han sido usados o propuestos para numerosas aplicaciones desde la industria automotriz hasta dispositivos optoelectrónicos muy avanzados. Por tal motivo, la investigación pero sobre todo el entendimiento del impacto de la fase dispersa sobre las propiedades de estos materiales es de crítica importancia para el éxito de todas las aplicaciones [15-17].

2.2.1. Propiedades de los PNCs

La investigación de los PNCs ha sido enfocada al desarrollo de un marco para predecir, o por lo menos, entender cómo la química y la morfología de la matriz polimérica hacen sinergia con la química superficial, el tamaño, y la forma de un relleno nanoscópico, y así definir las propiedades del material. Algunas de las propiedades de los materiales poliméricos que muestran un mejor o distinto desempeño al pasar de estar rellenos con materiales microscópicos a nanoscópicos son [15, 16]:

- Térmicas: Incrementa la resistencia térmica, aumenta Tg o HDT, reduce el CTE.
- Mecánicas: Incrementa módulo, dureza, elongación (en algunos casos).
- Químicas: Mejora la resistencia a solventes y resistencia a la humedad.
- Eléctricas: Mejora la conductividad térmica, disminuye la resistividad (depende de las nanopartículas).
- Barrera: Reduce la transmisión de O_2 y humedad.
- Ópticas: La transparencia se manifiesta en sistemas selectivos.
- Otras: Resistencia a la abrasión, reduce hinchamiento.

Además de las características que afectan las propiedades de los NsM, ahora las propiedades de los PNCs se verán afectadas por la distribución de la nanopartícula en la matriz y la adhesión entre ambas fases. Para poder beneficiar tanto la distribución homogénea como la adhesión de fases, es común la implementación de una estrategia que aumente la probabilidad de interacción fase continua-fase dispersa y minimice la interacción interpartícular, esto se logra mediante la modificación de la superficie del NsM. Numerosos estrategias de modificación han sido utilizadas, pero la más común es la unión de moléculas o ligandos poliméricos a la superficie del relleno nanoscópico, aunque ahora deberá tomarse en cuenta las propiedades de dicho ligando [15, 16].

Indudablemente, la morfología del NsM juega un papel importante para la correcta dispersión en la matriz polimérica, por ejemplo, al comparar partículas esféricas y cilíndricas para una fracción en volumen en el PNC igual, se ha establecido que las partículas no esféricas tienen una mayor dificultad para obtener una dispersión isotrópica, esto es debido a que poseen una relación superficie-volumen menor [17].

III. ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO

3.1. Caracterización de Materiales Nanoestructurados

La ciencia y tecnología de los materiales ha llegado a un punto en el cual las estructuras y materiales pueden ser construidos átomo por átomo [7]. Pero hoy en día, uno de los retos de mayor importancia en el área de nanotecnología y nanociencia es entender la relación entre la composición inicial, la cual puede controlarse, con la estructura resultante y las propiedades de un material diseñado a nanoescala que tiene un desempeño superior o único [18]. Para esto se describen a continuación las técnicas más utilizadas en la caracterización de estos materiales, así como la combinación de dos o más técnicas.

3.1.1. Microscopía Electrónica (EM)

La microscopía electrónica es una de las herramientas más poderosas para la caracterización e investigación de nanoestructuras, incluso sirve para identificar las condiciones óptimas de síntesis de materiales a nanoescala, así como el entendimiento de su estructura [19]. La generación de la imagen en esta técnica es gracias a la utilización de una fuente de electrones de alta energía, los cuales se enfocan para generar un haz con un tamaño de foco de aproximadamente 5 nm [20]. Debido a que los electrones golpean y penetran la superficie de la muestra ocurren un número de interacciones que resultan en la emisión de electrones y fotones de la muestra, y que posteriormente son recolectados y procesados para formar una imagen. Sin embargo, el uso de electrones puede llegar a ser una técnica destructiva para algunos materiales, tales como polímeros o materiales biológicos [19, 20].

3.1.1.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es indudablemente la técnica más ampliamente usada de la EM. La popularidad de esta técnica se puede atribuir a varios factores [19-21], entre los que destacan:

- La versatilidad de sus distintos modos de obtención de imágenes.
- La excelente resolución espacial que actualmente puede alcanzar.
- Los requerimientos comúnmente poco complicados para la preparación y acondicionamiento de la muestra.
- La relativa facilidad de interpretación de imágenes.
- La accesibilidad de técnicas espectroscópicas y de difracción asociadas.

En lo que respecta al poder de magnificación de esta técnica, pueden obtenerse imágenes del orden de 5 X hasta mayor de 1, 000, 000 X, este amplio rango permite la visualización a escala nanométrica. Por otro lado, la resolución está cerca de los 0.5 nm. La mencionada resolución se puede alcanzar si se usa un generador de electrones llamado cañón de emisión de campo [18].

En relación a las interacciones que se presentan entre el espécimen y el haz de electrones, estas pueden ser divididas en dos categorías: elásticas e inelásticas. Las primeras, resultan de la deflexión del haz incidente por el núcleo atómico de la muestra o por electrones de la capa externa de energía similar. Este tipo de interacción es caracterizada por una insignificante pérdida de energía durante la colisión y un cambio direccional de ángulo amplio del electrón dispersado. Los electrones incidentes que son elásticamente dispersados hasta un ángulo de 90° son llamados retrodispersados (BSE), y producen una señal muy útil para la generación de la imagen de la muestra. Las dispersiones inelásticas por su parte, ocurren por una variedad de interacciones entre los electrones incidentes y los electrones y átomos de la muestra, y causa una transferencia de energía sustancial del haz electrónico primario al átomo. La medida de la energía perdida depende de si los electrones del espécimen son excitados individual o colectivamente y sobre la energía de enlace del electrón al átomo. Como resultado, la excitación de los electrones durante la ionización de los átomos de la muestra dirigen a la generación de electrones secundarios (SE), los cuales poseen energías menores a 50 eV y pueden ser usados para generar imagen o analizar la muestra. Además de aquellas señales que son utilizadas para formar la imagen, otras señales son producidas cuando un haz electrónico choca con una muestra, incluyendo la emisión de rayos X característicos, electrones Auger, y

catodoluminiscencia [22]. La Figura 3.1 muestra las regiones de las cuales son detectadas diferentes señales.

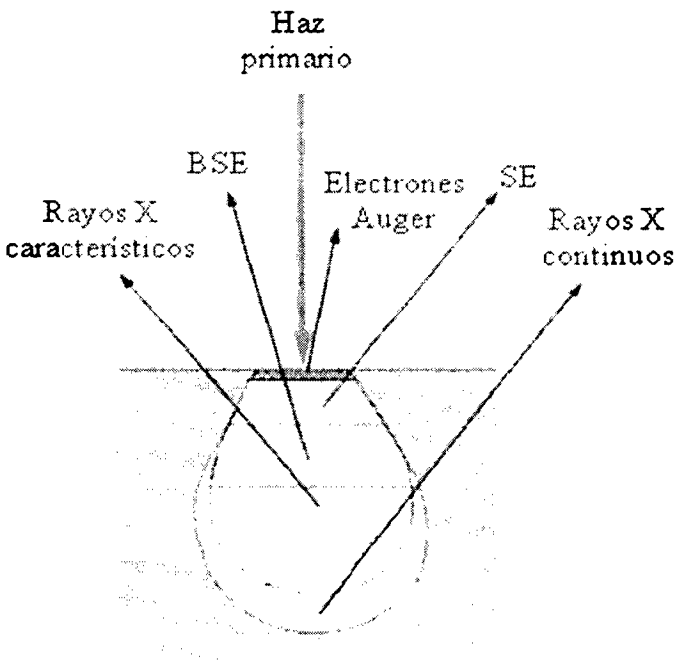


Figura 3.1. Ilustración de varias señales generadas por las interacciones haz-espécimen en el SEM y las regiones de las cuales las señales pueden ser detectadas. Fuente: [22].

Una de las señales más utilizadas para la generación de imagen son aquellas producidas por los SE los cuales, como se mencionó, poseen una baja energía. Estas señales se utilizan principalmente para contraste topográfico en el SEM, es decir, textura superficial y rugosidad de materiales. La señal de los electrones secundarios puede resolver estructuras superficiales en el orden de 10 nm [22]. La imagen obtenida es dependiente del impedimento topográfico que tengan los electrones para alcanzar el detector. Obviamente, aquellos que encuentren algún impedimento causado por el material analizado generarán sombras o serán más oscuras en contraste que aquellos que tienen una ruta libre hacia el detector, para evitar dicho fenómeno el portamuestras en el SEM se inclina cierto ángulo (Figura 3.2). Un bajo voltaje del haz electrónico incidente generará electrones secundarios de regiones muy superficiales, los cuales revelarán información morfológica más detallada de la superficie de la muestra.

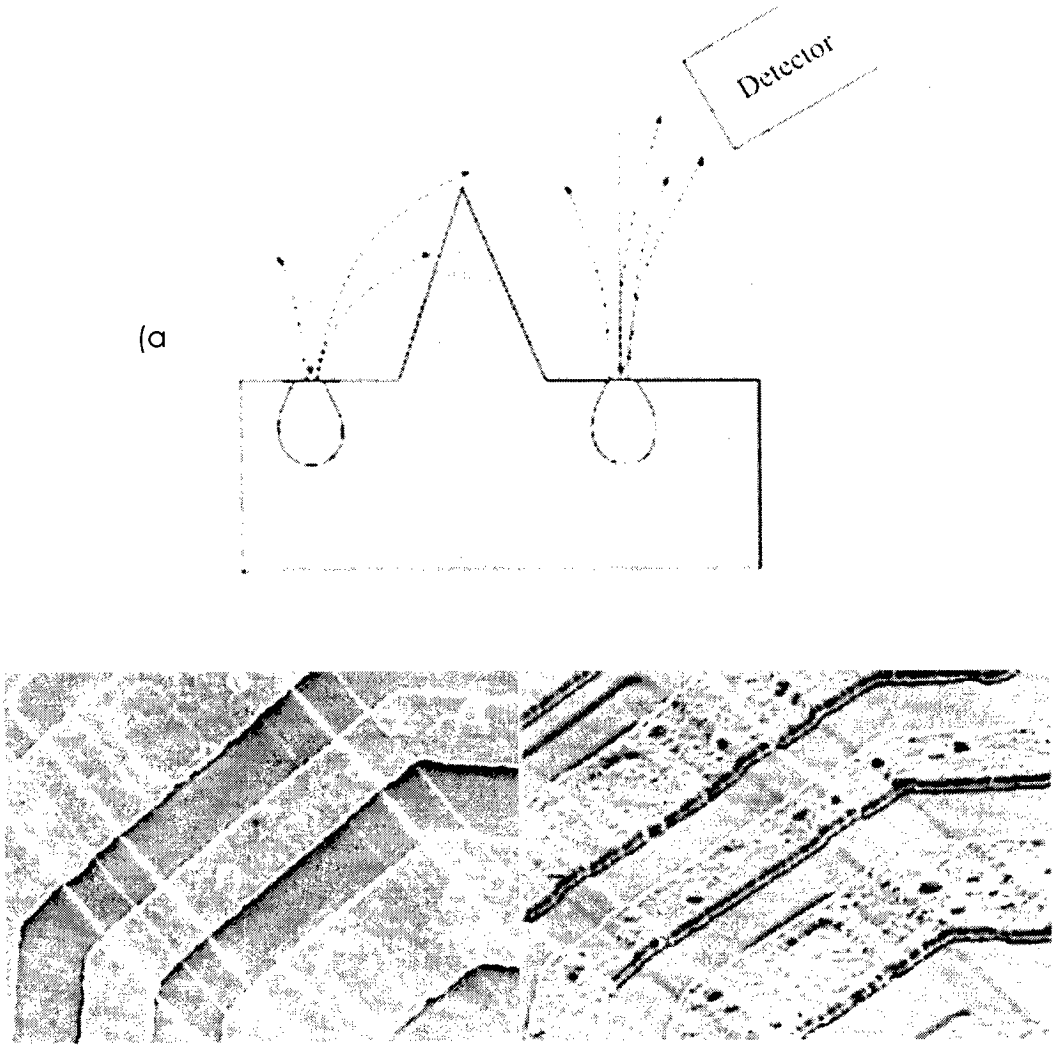
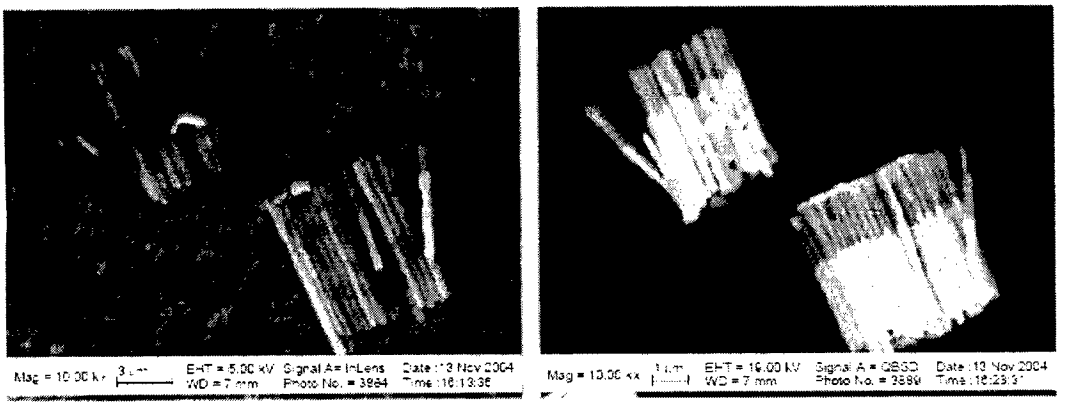


Figura 3.2. (a) Efecto de la topografía sobre SE provenientes de la muestra. (b) Imagen de un chip tomada con un ángulo de inclinación de 0°, 5 kV y 1,100X. (c) Imagen de la misma muestra que (b) pero con una inclinación de 45°. Fuente: [22, 52].

Otro método valioso para la producción de imágenes en SEM es por la detección de BSE, los cuales proveen información composicional y topográfica. Los elementos con números atómicos más altos tienen más cargas positivas en el núcleo, y como resultado, más electrones son retrodispersados. Por lo tanto, el rendimiento retrodispersado, definido como el porcentaje de electrones incidentes que son reemitidos por la muestra, es dependiente del número atómico

de la muestra, proveyendo contraste de número atómico en las imágenes del SEM. Por ejemplo, el rendimiento para elementos ligeros como el carbono es de ~6%, mientras que para elementos más pesados como el oro o tungsteno es de ~50%. Debido a que los BSE tienen una alta energía, lo que previene que sean absorbidos por la muestra, la región del espécimen de la cual los BSE son producidos es considerablemente mayor que la de los SE. Por esta razón la resolución lateral de una imagen por BSE es considerablemente mala (1 μm) comparada con la obtenida por SE (10 nm). En el análisis de muestras relativamente planas, los BSE pueden ser usados para producir una imagen topográfica que difieren de las producidas por SE, debido a que algunos BSE son bloqueados por regiones del espécimen donde los electrones secundarios son proyectados alrededor [22].

En seguida se presenta la Figura 3.3 con el objetivo de apreciar la evidente diferencia que existe entre las imágenes obtenidas por SE y BSE. Por otro lado, los recientes desarrollos en la técnica de difracción de electrones retrodispersados (EBSD) son capaces de determinar estructuras cristalinas de varias muestras, incluyendo nanocristales.



(a) (b)

Figura 3.3. Imágenes de nanorodillos de Ni/Au formadas por (a) señal de SE y (b) señal de BSE. Fuente: [22].

La señal de los rayos X característicos es otra técnica ampliamente usada que sirve para análisis microanalítico. La emisión de esta señal tiene lugar cuando un electrón de una capa interna es desplazado por la colisión con un electrón primario y un electrón de una capa externa puede caer en la capa interna para establecer el balance de carga apropiado en su orbital, siguiendo un evento de ionización. Por lo tanto, por la emisión de un fotón de rayos X,

el átomo ionizado resultante retorna a un estado basal. Además de los picos de rayos X característicos, puede generarse un fondo continuo por la desaceleración de electrones de alta energía ya que éstos interactúan con la nube electrónica y el núcleo de los átomos de la muestra. Este componente es referido como señal Bremsstrahlung o rayos X continuos [22].

Además de las señales utilizadas comentadas en los párrafos anteriores, existen otros tipos de señales como las generadas por los electrones Auger, los cuales son producidos por la ionización de un átomo por un haz electrónico y la caída de un electrón de una capa externa para llenar una capa interna vacante. El exceso de energía liberada por este proceso puede ser sacado por un electrón Auger. Este electrón tiene una energía característica y puede ser usada para proveer información química. Debido a su baja energía son emitidos de áreas muy superficiales de la muestra [22].

La catodoluminiscencia por su parte, es otro mecanismo de estabilización de energía. Ciertos materiales liberarán exceso de energía en forma de fotones con longitudes de onda en el espectro infrarrojo, visible o ultravioleta cuando los electrones se recombinan para llenar huecos provocados por la colisión del haz primario con la muestra. Estos fotones pueden ser detectados y cuantificados por un tubo de luz y un fotomultiplicador similar a los utilizados por el detector de SE. La mejor resolución de imagen posible se acerca a los 50 nm [22].

El SEM cuenta con distintos dispositivos que cumplen una función específica para el correcto funcionamiento del mismo (Figura 3.4). Enseguida se mencionan algunos de estos aditamentos, así como la función principal que desempeñan.

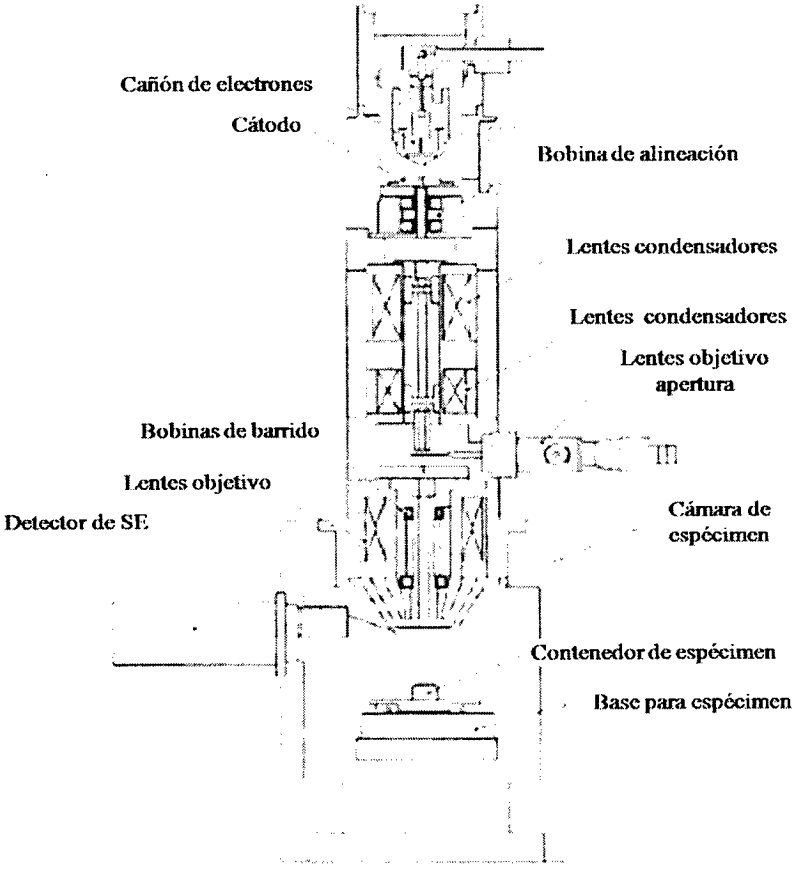


Figura 3.4. Diagrama esquemático de un SEM. Fuente: [22]

Cañón de electrones. Su principal función es producir un haz estable, un tamaño de foco (spot size) pequeño, que la energía sea ajustable y poca dispersión de energía. Pueden ser usados distintos tipos de cañones, razón por la cual la calidad del haz varía. Sin embargo, la tendencia es el uso de cañones de emisión de campo (FEG). Los cañones que pueden ser usados para la generación del haz electrónico, así como sus principales características, se presentan de manera esquemática en la Figura 3.5 [21, 22].

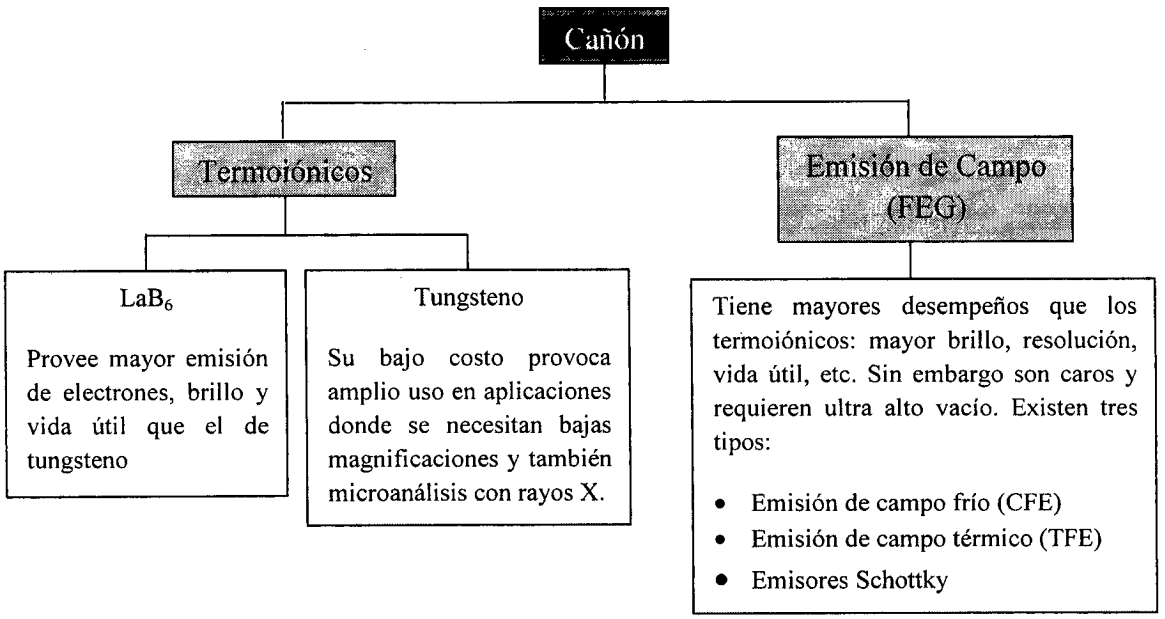


Figura 3.5. Principales fuentes de haz electrónico en un equipo de EM. Fuente: [22]

Lentes electrónicos. El haz electrónico generado puede ser enfocado por un campo magnético o electrostático. Con el objetivo de producir el campo, se usan las bobinas magnéticas que a su vez, controlan la trayectoria de los electrones, ajustándose por la corriente aplicada a la bobina. Usando lentes condensadores, el haz se converge y colima, y gracias a las lentes objetivos, se enfoca el haz dentro de un punto en la superficie del espécimen y provee una mayor desmagnificación [21, 22].

Aperturas. Son usadas para excluir los electrones dispersados y se encuentra una de ellas en la base de las lentes finales (conocida como apertura real); y otra, colocada en el haz en el punto sobre el final de la lente (apertura virtual).

Bobinas de barrido. Para la formación de la imagen en un SEM debe ser movido un punto del haz a través de distintos puntos de la muestra y para esto se usan las bobinas de

barrido, las cuales desvían el haz electrónico y por lo tanto éste puede barrer la superficie del espécimen a lo largo del eje x y eje y.

Sistema de vacío. La función de este sistema es evitar la dispersión de los electrones del haz y la contaminación del cañón generador y otros componentes. El nivel de vacío que se debe alcanzar es dependiente de la fuente de electrones utilizada, en la literatura se menciona que para filamentos de LaB_6 es recomendable alcanzar 10^{-6}-10^{-7} Torr, y para el caso de FEG 10^{-9}-10^{-10} Torr [22].

En relación al uso de un sistema de ultra alto vacío para el SEM, en la actualidad existen equipos que no necesariamente deben de cumplir con esta característica. Estos equipos son llamados microscopios electrónicos de barrido de presión variable (VPSEM, por sus siglas en inglés), los cuales se dividen en SEM ambiental (ESEM) y SEM de bajo vacío (LVSEM). Tales equipos son uno de los últimos desarrollos en EM, y una de las principales ventajas de dichos microscopios es que pueden utilizarse para la observación de materiales suaves, húmedos y/o eléctricamente aislados y sin pre-tratamiento. Debido a esto se puede utilizar en análisis de superficies "nativas" (rocas), polímeros, tejidos biológicos, células, alimentos, productos farmacéuticos, material forense, entre otras muestras. La principal característica que distingue al VPSEM del SEM es que se usa un gas (N_2O, CO_2, He, Ar, N_2, pero comúnmente vapor de agua) en la cámara del espécimen, lo cual permite un vacío parcial (arriba de 10 Torr). Las señales captadas son generadas por SE de baja energía que se aceleran con un campo magnético entre el detector y la muestra. Las colisiones ionizantes con las moléculas de gas generan SE adicionales y la señal es amplificada antes de alcanzar el detector. Además, los iones generados por el gas ayudan a compensar la carga negativa generada en la superficie de la muestra [23-25].

En la siguiente tabla se muestra la clasificación de los equipos VPSEM y algunas de sus características:

Tabla 3.2. Clases de VPSEM. Fuente: [25]

VPSEM	
Trabaja sin alto vacío dentro de la cámara del espécimen	
LVSEM	**ESEM**
La presión del vapor de agua dentro de la cámara del espécimen siempre está por debajo de 4.59 Torr (la presión máxima típica es de 2.25 Torr)	La presión del vapor de agua dentro de la cámara del espécimen puede ser mayor de 4.59 Torr

3.1.1.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La técnica de microscopía electrónica de transmisión aprovecha, al igual que el SEM, las interacciones del haz de electrones con el espécimen, específicamente los electrones transmitidos. Para que los electrones incidentes atraviesen la muestra, ésta debe ser muy delgada, alrededor de 5 a 100 nm. El grosor requerido para el análisis de la muestra es función de la densidad y la composición elemental de la misma, así como de la resolución deseada. Además de usarse para la obtención de imágenes, en un rango de magnificación de 10^3 a 10^6, el TEM también se utiliza para la adquisición de patrones de difracción de electrones [23].

En lo que respecta a las partes de un TEM convencional, éste está constituido por los siguientes sistemas (Figura 3.6) [27, 28]:

Sistema de iluminación: Este sistema lo conforman el cañón generador de electrones y un conjunto de lentes condensadores que enfocan los electrones sobre el espécimen. Su diseño y operación determina el diámetro del haz de electrones (a menudo llamado "iluminación") en el espécimen y el nivel de intensidad en la imagen final obtenida por TEM.

Portamuestra: Permite al espécimen permanecer inmóvil si así se desea, ya que la estabilidad mecánica de esta parte del equipo es un factor importante que determina la

resolución espacial de la imagen. Además, el contenedor es clave para llevar a cabo el análisis estructural del espécimen, ya que puede ser diseñado para realizar observaciones *in situ* de fenómenos inducidos por la alineación, campo eléctrico, o esfuerzo mecánico, dando la posibilidad de caracterizar propiedades físicas de nanoestructuras de una manera individual.

Sistema de obtención de imagen. Esta parte del TEM contiene al menos tres lentes que juntos producen una imagen magnificada (o patrón de difracción) del espécimen sobre una pantalla fluorescente, película fotográfica, o un monitor de un sistema electrónico de cámara. La manera en que este sistema es operado determina la magnificación de la imagen, mientras que el diseño de las lentes para obtener tales imágenes determina considerablemente la resolución espacial que puede ser obtenida del microscopio.

Sistema de análisis químico: Agrupa la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) y la espectroscopia de pérdida de energía del electrón (EELS), ambos pueden ser usados para cuantificar la composición química del espécimen.

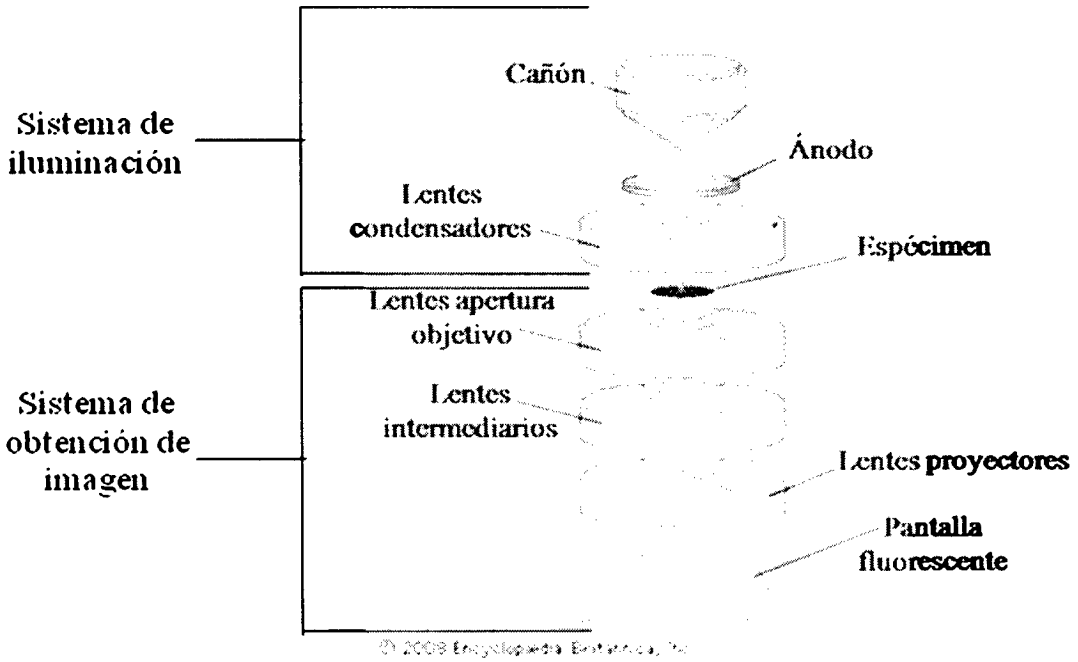


Figura 3.6. Partes principales de un equipo TEM. Fuente [29]

Referente a las aplicaciones actuales, uno de los casos más prometedores con TEM es la medición *in situ* de algunas propiedades mecánicas y eléctricas de nanotubos de distintos elementos o compuestos (Figura 3.7). Z. Wang y M. Wang y sus respectivos colaboradores han publicado diversos artículos donde ha determinado módulos de tensión, conductancia y emisión de campo eléctrico en un equipo TEM mediante aditamentos en el portamuestras y con la ayuda de la aplicación de un voltaje a través del nanotubo o nanoalambre [31-33]. Por otro lado, la caracterización con TEM de PNCs proporciona valiosa información acerca de la dispersión de las nanopartículas, tal es el caso de la preparación de nanocompuestos nylon 6/arcilla (Figura 3.8), así como de nanocompósitos ternarios HIPS/elastómero/$Mg(OH)_2$ (Figura 3.9), solo por mencionar algunos ejemplos [35, 35].

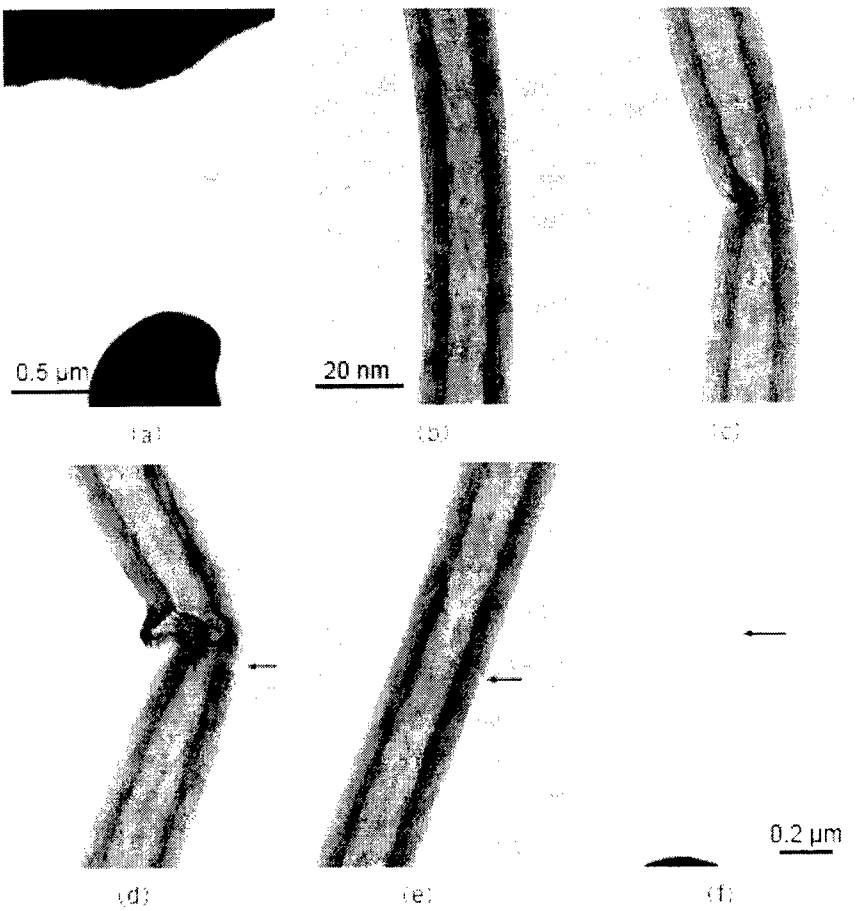
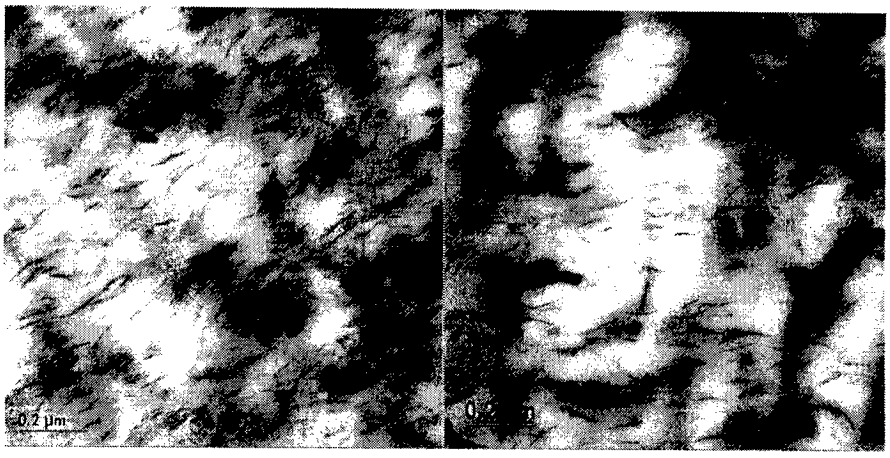


Figura 3.7. Proceso de deformación del segmento marcado en (a) de un nanotubo de WS_2. Fuente: [31, 31]



(a) (b)

Figura 3.8. (a) Micrografías de PA-6/Cloisite 30B (3.1% en peso) mayor tiempo de residencia y mezclado intenso que (b). Ambos PNCs exhiben estructura exfoliada. Fuente: [32]

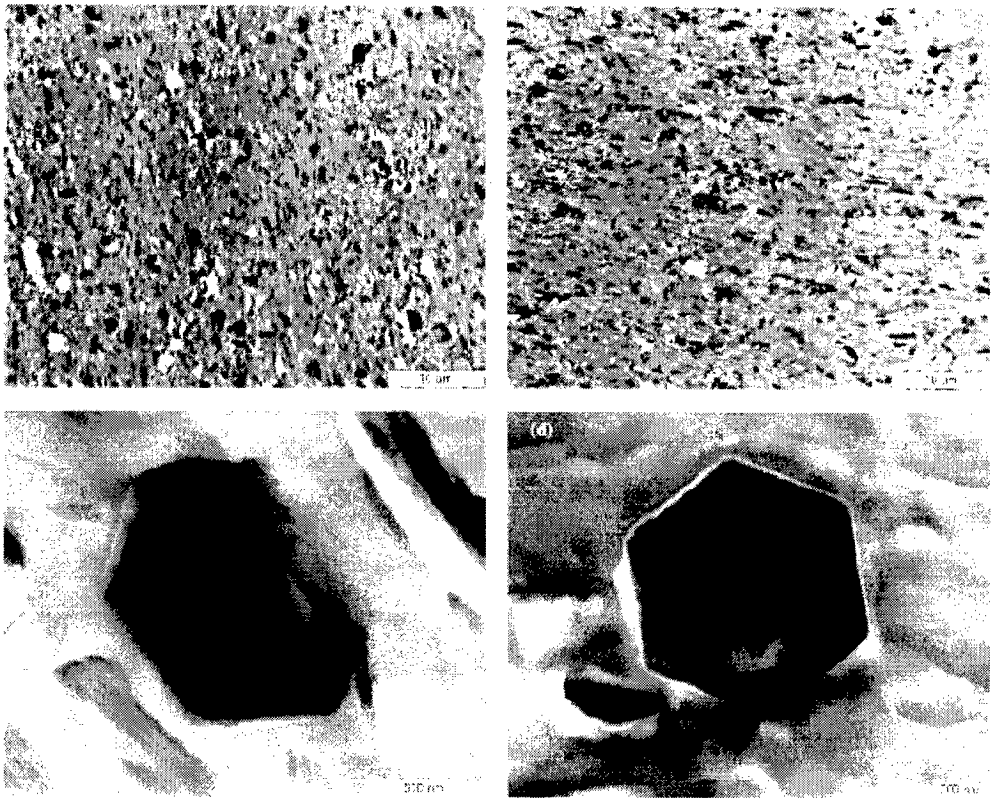


Figura 3.9. Micrografías de PNC ternario, donde (a) y (c) pertenecen a la misma muestra a baja y alta magnificación respectivamente, mientras que (b) y (d) pertenecen a otra muestra a baja y alta magnificación, respectivamente. Fuente: [35]

3.1.1.3. Microscopía Electrónica de Barrido-Transmisión.

El equipo de STEM es una herramienta muy valiosa para la caracterización de nanoestructuras, ya que provee un rango de modos de obtención de imagen con la habilidad de proporcionar información de la composición elemental y estructura electrónica del material que se está analizando. El principio de operación de este equipo es el mismo en el que se basa el SEM, la diferencia es que se usa un espécimen muy delgado para el modo de transmisión. Una de las ventajas clave del STEM es que posee múltiples detectores que operan simultáneamente para colectar la máxima información posible de cada barrido. Estos microscopios son ideales para la determinación de distribuciones de tamaño de partículas en un nivel de alrededor de 1 nm, pero carecen de sensibilidad en el nivel atómico [22, 36].

Los electrones secundarios y retrodispersados pueden ser usados tanto en SEM como en STEM, pero con la detección de electrones transmitidos se obtiene un alto nivel de señales y mejor resolución. Por otro lado, una ventaja clave del STEM es que posee un detector de campo claro (BF), que incluye el haz transmitido y por lo tanto los huecos aparecen brillantes, mientras el otro detector de campo oscuro (DF) excluye el haz transmitido y los huecos aparecen oscuros [22].

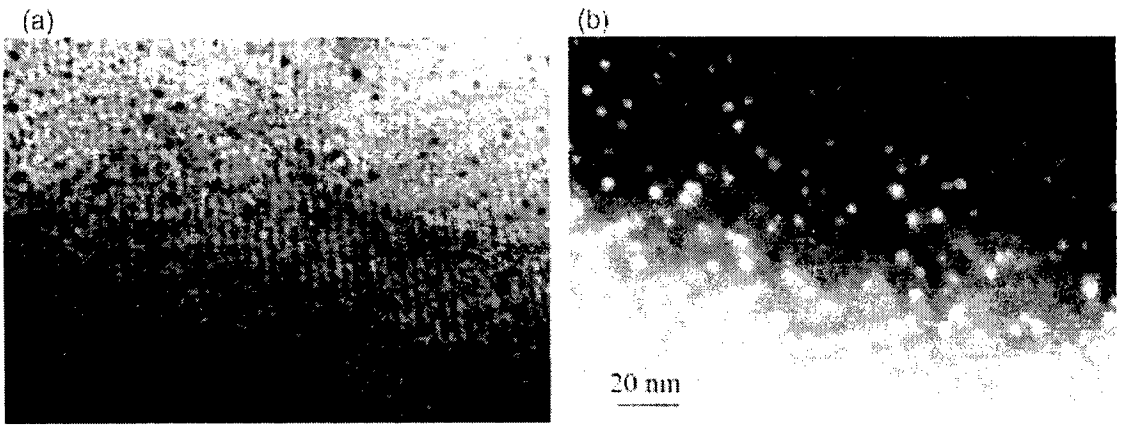


Figura 3.10. Imágenes de electrones transmitidos de nanopartículas de Au (2.2% en peso) soportada en sílice funcionalizada mesoporosa con ligando de dietilentriamina. (a) Campo claro: muestra nanopartículas oscuras y (b) campo oscuro: muestra nanopartículas claras. Fuente: [35].

Los componentes esenciales de un sistema de obtención de imagen de un STEM son similares a aquellos que utiliza un microscopio electrónico de transmisión. En la Figura 3.11 se presenta un esquema del equipo de STEM, en el cual se han omitido el condensador y las lentes proyectoras, y se aprecia que el detector de STEM reemplaza la fuente de electrones de TEM; el cañón de STEM está colocado en el plano del detector de TEM; y el sistema de barrido se traslada a la fuente de electrones de STEM para cubrir la placa de grabado.

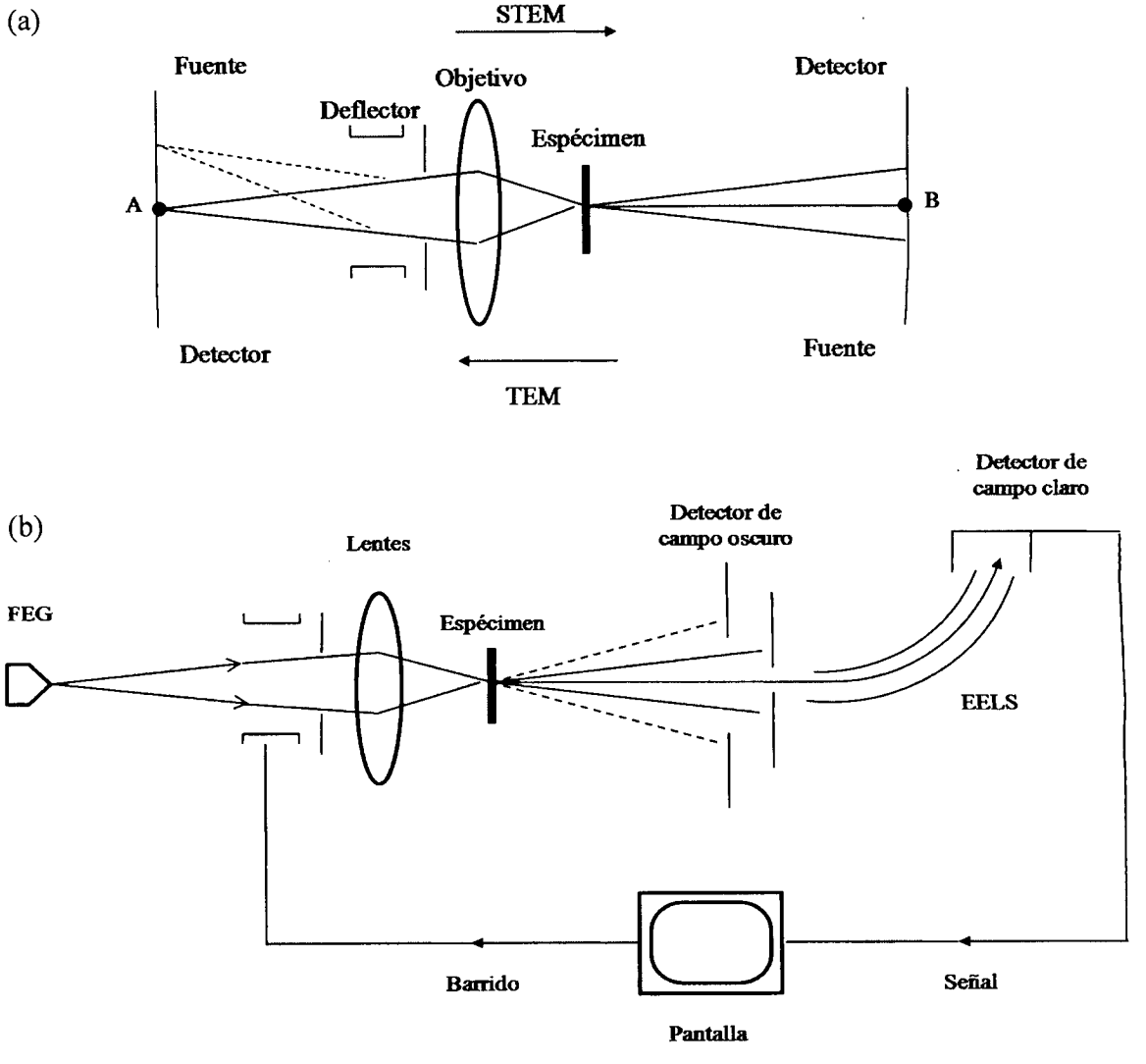


Figura 3.11. (a) Diagrama sugerente de la relación recíproca entre STEM (electrones con dirección de izquierda a derecha) y TEM (electrones con dirección de derecha a izquierda), (b). Fuente [36].

3.1.1.4. Técnicas de Análisis Complementarias en Microscopía Electrónica

Como fue descrito en párrafos anteriores, el TEM, SEM y STEM proporcionan una información sumamente valiosa sobre la estructura interna y externa de los NsM, pero poca información sobre la composición química. Algunos de los fenómenos involucrados (electrones difractados, BSE en el SEM) dependen del número atómico (Z), por consecuencia se necesita una señal que sea altamente específica para Z; por ejemplo, un efecto que envuelva la estructura de la capa electrónica de un átomo [28].

En la sección de SEM se detalló la generación de la señal de los rayos x característicos, cuya energía depende de Z y sobre los números cuánticos envueltos en la transición electrónica. Los rayos X característicos pueden ser clasificados de acuerdo al siguiente esquema: la capa electrónica en la cual la vacancia de capa interna original fue creada, la cual corresponde al número cuántico n_l, es representada por una letra mayúscula; por lo tanto K implica que $n_l = 1$, L implica que $n_l = 1$, etcétera. Esta letra es seguida por un símbolo griego que representa el cambio en número cuántico: α denota $(n_u - n_l) = 1$, β denota $(n_u - n_l) = 2$, y γ denota $(n_u - n_l) = 3$. Con un átomo con elevado Z, conteniendo electrones en su capa M, y transición de M a K debería resultar en una emisión de rayos X Kβ, la cual se representa en la Figura 3.12. De lo anterior podemos concluir ciertas características generales de la espectroscopia de emisión de rayos X [28]:

- Para cada elemento hay por lo menos un pico característico y puede ser identificado de la energía del fotón asociada con este pico.
- Elementos con Z medio o alto, muestran varios picos (K, L, etc.); esto complica el espectro (picos superpuestos) y la medición de concentración elemental, pero puede ser útil para identificación de especímenes con múltiples elementos.
- Los electrones esporádicos fuera del haz causan que el espectro de rayos X contenga contribuciones de elementos cercanos al ambiente, tal como las rejillas soportadoras del TEM.
- Tanto el TEM como el SEM pueden ser usados para la generación de un espectro de emisión de rayos X de una pequeña región del espécimen.

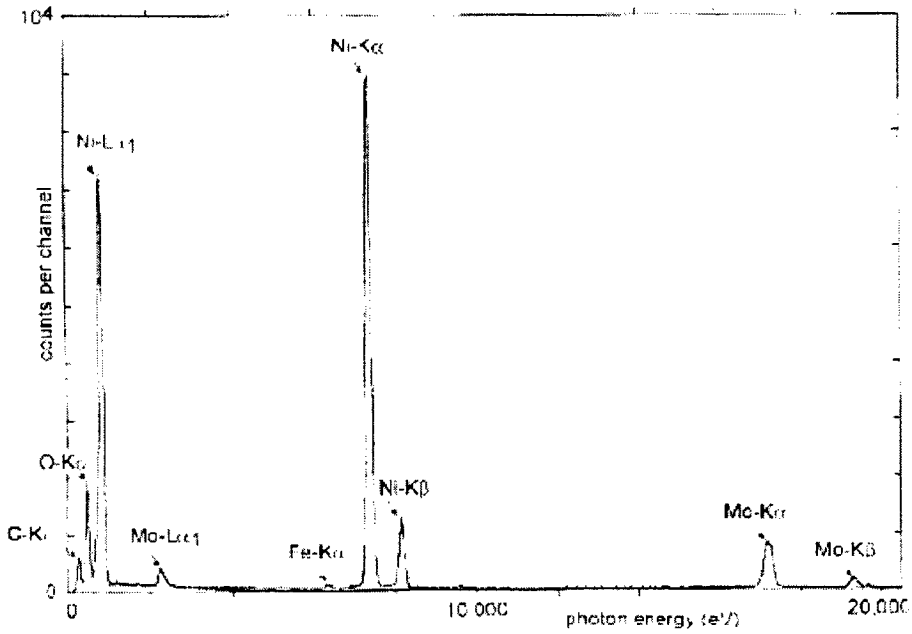
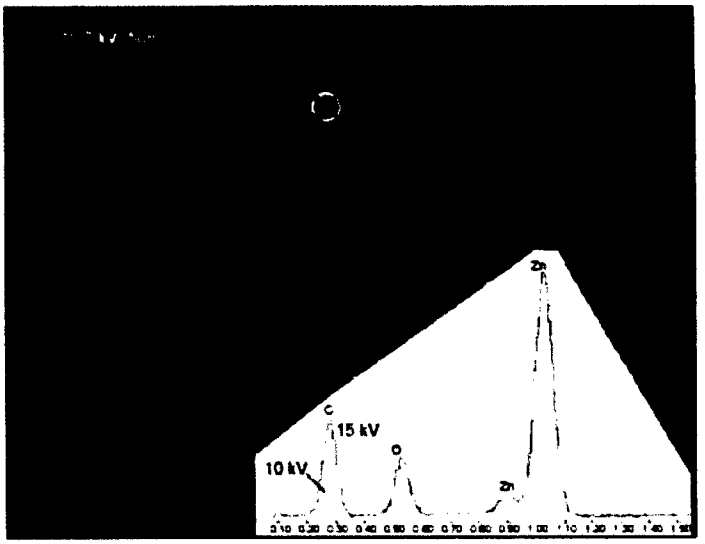


Figura 3.12. Espectro de emisión de rayos X de un espécimen de TEM (película de NiO sobre rejilla de Mo), mostrando los picos característicos de los elementos C, O, Ni, Mo, y Fe. Para Ni y Mo, los picos K y L son visibles. Fuente: [28].

En base a lo anterior, se puede analizar los espectros obtenidos por las técnicas EDS y WDS, las cuales se explican a continuación.

a) Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS). Es una técnica de análisis químico usada en conjunto con EM, la cual consiste en la detección de los rayos X emitidos de una muestra durante el bombardeo por el haz electrónico del equipo de EM. La interacción haz-espécimen, como se explicó anticipadamente, provoca la expulsión de un electrón de una capa interna del átomo, y posteriormente un electrón de una capa externa ocupa el espacio vacío que dejó el primer electrón. El detector EDS mide la abundancia relativa de los rayos X emitidos respecto a sus energías, dicho detector es típicamente de silicio-litio. Luego de convertir la energía a señales de voltaje, el detector envía la información a un procesador de pulso, finalmente se procesan y pasan una pantalla para su análisis (Figura 3.13a). El uso de esta técnica nos puede proporcionar principalmente información cualitativa, semicuantitativa y mapeo elemental (Figura 3.13b) [37].

(a)



(b)

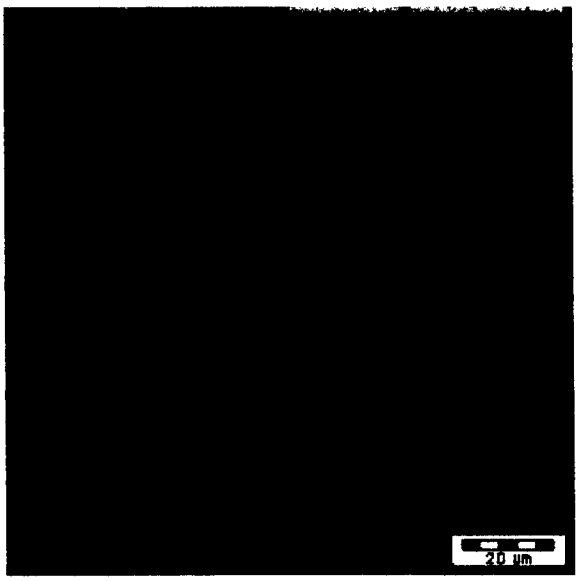


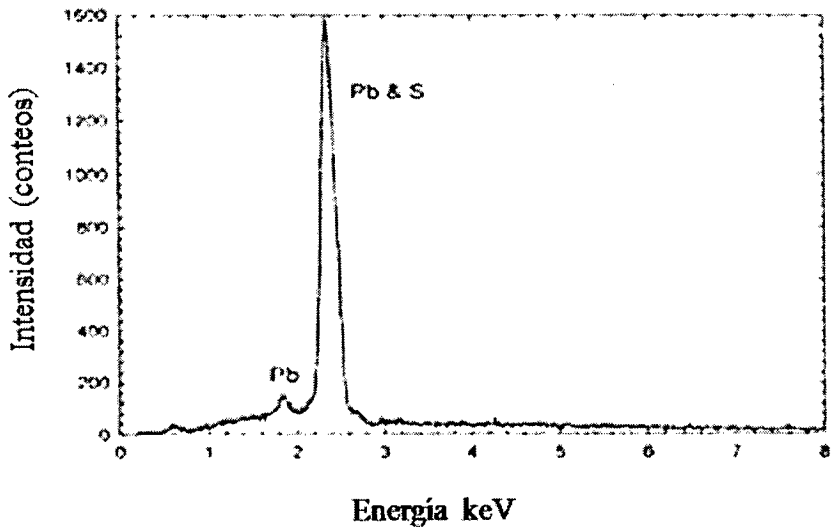
Figura 3.13. (a) Imagen (electrones secundarios) de nanoalambres de ZnO sobre cinta de carbono con el respectivo espectro EDS a 10 y 15 kV (región de espectro es señalada con una cruz. Fuente: [21]. (b) Mapa de distribución elemental de una aleación (tungsteno en rojo, cromo en verde, y cobalto en azul) Fuente: [38].

b) Espectroscopia Dispersiva de Longitud de Onda de Rayos X (WDS). Es una técnica que puede ser comparada directamente con EDS, ya que ambas utilizan rayos X excitados por electrones para la caracterización de un espécimen. La técnica espectroscópica WDS se basa en la ley de Bragg para la difracción causada por un cristal que forma parte del detector. La longitud de onda que es difractada puede ajustarse por el movimiento mecánico del cristal y el detector; por lo tanto, a causa de esta característica solamente puede ser detectado un elemento por la longitud de onda implementada (cristal utilizado). El espectro resultante consiste de picos finos y el empalme de los mismos es mínimo. En la Tabla 3.1 se comparan las técnicas microanalíticas de EDS y WDS.

Tabla 3.2. Comparación de las principales características de EDS y WDS. Fuente: [21]

EDS	WDS
• Acoplado con SEM, TEM, STEM	• Acoplado con SEM, EPMA
• Detección simultánea de elementos	• Detección cuantitativa de un elemento a la vez
• Análisis rápido: ~100 s	• Análisis lento: de 5 min a horas
• Resolución buena en TEM, STEM y pobre en SEM	• Resolución pobre (1-5 μm)
• Problemas serios de empalme de picos; los resultados pueden ser ambiguos.	• Buena resolución de energía, poco empalme de picos
• Detector simple	• Necesita varios cristales para la cobertura de un rango de elementos
• Límite de detección Z > 11	• Límite de detección Z > 3

(a)



(b)

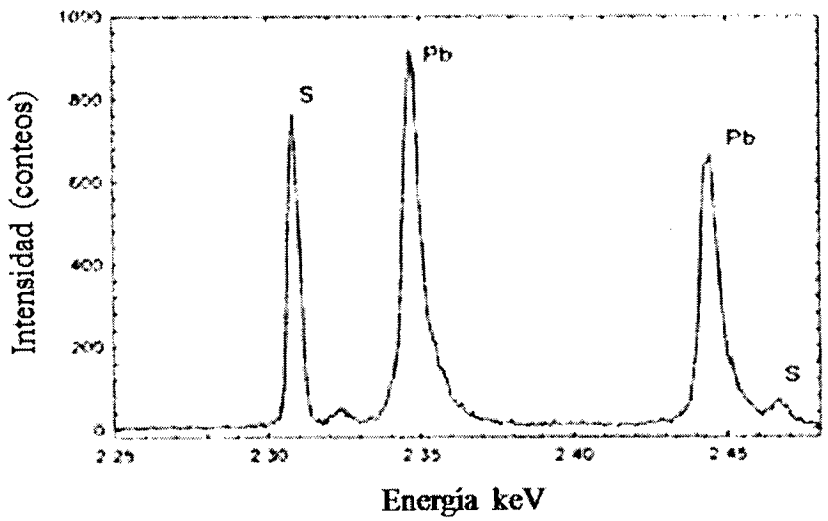


Figura 3.14. (a) Espectro EDS de galena (PbS) en el cual se observa el empalme de los picos de Pb y S, (b) Espectro equivalente de WDS mostrando la clara separación de los mismos picos. El tiempo de adquisición para (a) fue de 20 s, mientras que para (b) se requirieron 200 s. Fuente: [39].

c) Espectroscopia de Pérdida de Energía del Electrón (EELS). La técnica de EELS involucra la medición de la energía de los electrones que han interactuado con un espécimen y que debido a una interacción inelástica perdieron energía, y se utiliza acoplado con TEM, principalmente para el estudio físico y químico de superficies sólidas. Debido a que cada grado de ionización ocurre con una pérdida de energía característica para cada elemento, EELS puede ser utilizado para la identificación de los elementos presentes en una región definida del material que se está analizando (Figura 3.15). En comparación con EDS, EELS tiene una resolución mucho mayor y consecuentemente se utiliza con mayor frecuencia [28,40]

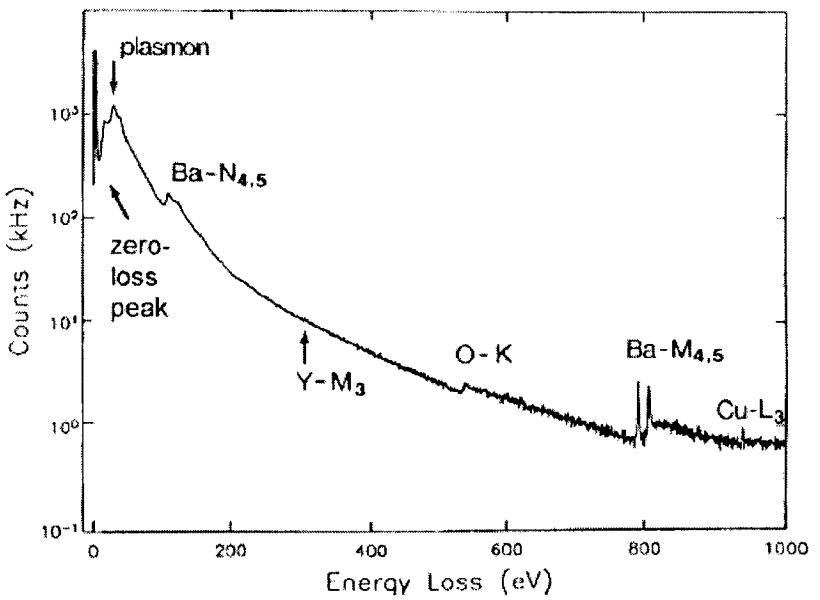


Figura 3.15. Espectro EELS de un superconductor de alta temperatura. Fuente: [22]

d) Espectroscopia de electrones Auger (AES). Las técnicas microanalíticas EDS y WDS tienen una serie de problemas con elementos de Z < 11; tales problemas consisten en empalmes de señales de emisiones K, las cuales se usan para elementos con bajo Z; también la disminución en intensidad de las señales. Los problemas mencionados pueden ser resueltos con el uso de electrones Auger como señales características, estos electrones pueden ser colectados y analizados mediante un espectrómetro electrostático, el cual mide su energía cinética. Sin embargo, este tipo de electrones tiene baja energía (1000 eV); son

absorbidos (a través de dispersión inelástica) si se generan a más de 1 o 2 nm por debajo de la superficie del espécimen. En consecuencia, la señal Auger mide la composición química de la superficie de la muestra, la cual puede ser diferente del material interno [28].

3.1.2. Microscopía de Sonda de Barrido (SPM)

Un microscopio de sonda de barrido (SPM, por sus siglas en inglés) es un equipo que produce una imagen por medio del barrido de una sonda sólida diminuta sobre o extremadamente cerca a la superficie de un espécimen. Luego de la interacción de la sonda con la superficie resulta una señal, y ésta puede ser usada para formar una imagen del material analizado [21]. Este tipo de microscopía es usado principalmente para realizar estudios nanotribológicos y mecánicos, para obtener un mejor entendimiento de fenómenos como fricción, adhesión, indentación y procesos de lubricación de los materiales en el régimen de nanómetros.

3.1.2.1. Microscopía de Barrido de Efecto Tunelamiento (STM)

El principio del STM es sencillo: una punta metálica aguda es colocada lo suficientemente cerca (0.3 a 1 nm) de la superficie a ser investigada para provocar el fenómeno de efecto túnel a un voltaje de operación conveniente (10 mV a 1 V). El efecto túnel se genera si una diferencia de potencial es aplicada a dos metales separados por una película muy delgada aislante, una corriente fluirá a causa de la habilidad de los electrones para penetrar una barrera potencial. En el caso a STM la barrera ideal es el vacío, y la separación entre los metales de la punta y la superficie debe ser menor a 10 nm, obviamente acompañado con una barrido lateral de la muestra. La resolución obtenida por esta técnica es estupenda, lateralmente se alcanzan menores a 1 nm y verticalmente menor a 0.1 nm [3]. Este equipo puede ser usado para obtener imágenes de superficies conductoras o semiconductoras, además, se puede manipular átomos individualmente, incluso es utilizado para la producción de iones reversibles por remoción o adición de electrones de los átomos o moléculas [41].

El equipo de STM puede ser operado en dos modos distintos: modo de corriente constante y modo de altura constante. En el primero una red de retroalimentación cambia la altura de la punta (eje z) para mantener la corriente constante. El desplazamiento de la punta, dado por el voltaje aplicado al piezoeléctrico, luego produce un mapa topográfico de la superficie. Alternativamente, en el segundo modo, una punta metálica puede ser barrida a través de la superficie en una altura y voltaje constante mientras que la corriente es monitoreada. En este caso, la retroalimentación responde lo suficientemente rápido para mantener la corriente promedio constante. El modo de corriente constante es usado generalmente para obtener imágenes en escala atómica. Una imagen tridimensional de superficie consiste en múltiples barridos mostrados lateralmente para cada uno en la dirección del eje y. En seguida se muestra la Figura 3.16 con el objetivo de esquematizar ambos modos de operación del equipo de STM.

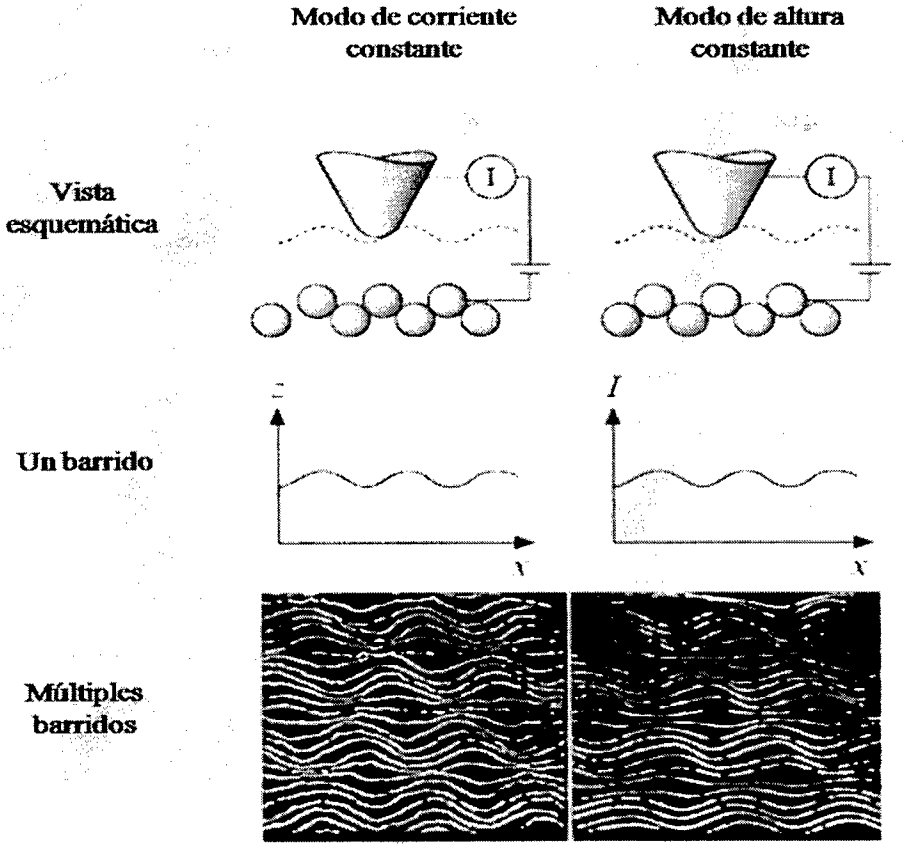


Figura 3.16. Modos de operación de un equipo de STM. Las imágenes son de grafito en aire. Fuente: [3].

3.1.2.2. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Desde la introducción del AFM, en el año de 1985, ha provisto un valioso método para la medición de fuerzas atractivas o repulsivas entre una punta y una superficie (conductora o aislante) y ha sido usada para análisis morfológico y de rugosidad de nanomateriales. En lo referente a la resolución, el AFM tiene un valor mayor (10 nm) que SEM y muy similar al TEM [43, 43]. Si comparásemos al AFM con STM, la diferencia radica en que el primero puede utilizarse para materiales conductores o aislantes, mientras que el último se restringe a materiales conductores.

Los componentes principales de este equipo son el cantiléver con una punta extremadamente fina (10 Å a 100 Å de radio), una piezoeléctrico con barrido en 3D y el sistema óptico para medir la deflexión del cantiléver. La Figura 3.17 muestra un esquema del diseño de un AFM.

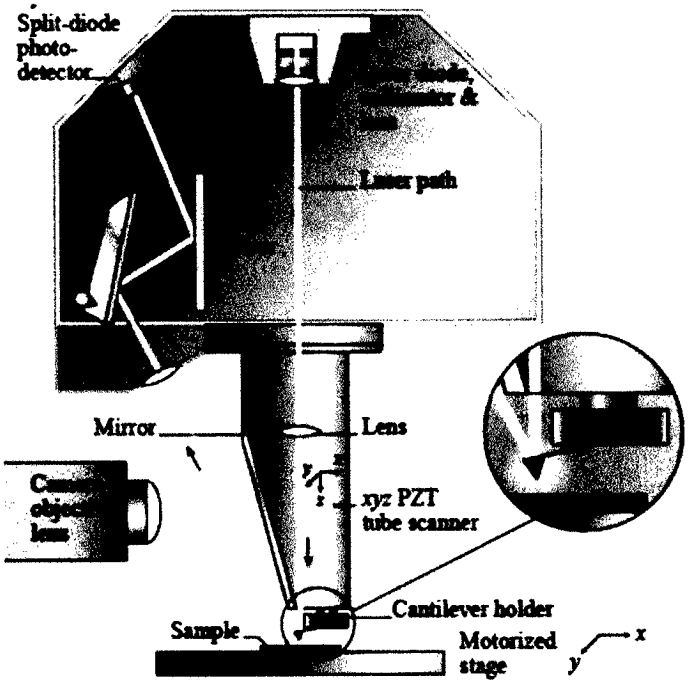


Figura 3.17. Principio de operación y representación esquemática del equipo AFM [3].

El análisis de superficies con un equipo de AFM puede llevarse a cabo mediante tres modos, que se describen a continuación. La distinción básica en los modos de operación radica en la magnitud de la interacción de la punta con la superficie que está siendo analizada [21].

a) Modo contacto (IC-AFM). La punta está montada sobre un cantiléver y en contacto con la superficie de la muestra. Durante el barrido, la variación de la fuerza vertical por una muestra rígida es debida a la variación en altura de la superficie. El control de retroalimentación de esta fuerza causa la posición vertical de la punta para rastrear la topografía. Esto se logra por la variación de la altura de la punta o la muestra hasta el punto que la deflexión del cantiléver es mantenida constante. A causa del descrito contacto punta-superficie, el cantiléver experimenta fuerzas que actúan normal y lateral a la superficie de la muestra. El origen de la fuerza lateral es la fuerza de corte ejercida por la punta sobre la muestra, la cual puede ser muy alta y así causar daño a materiales nanoscópicos suaves como polímeros o especímenes biológicos [21].

b) Modo intermitente de contacto (TM-AFM). Este modo es comúnmente conocido como Tapping Mode™ (Veeco Instruments, Santa Barbara, CA) y consiste en forzar el cantiléver a una oscilación vertical cerca de su frecuencia de resonancia, la cual es típicamente de 50-400 kHz. La amplitud de la oscilación libre del cantiléver es de unos pocas decenas de nanómetros. La amplitud vibracional es reducida cuando el cantiléver es llevado más cerca de la superficie del espécimen y comienza a tocarla, como se muestra en la Figura 3.18. En el modo Tapping, la amplitud es medida y usada para la retroalimentación durante el barrido. Una diferencia con el modo de contacto es que la fuerza lateral y la consecuente modificación de superficies es reducida enormemente. Además de la amplitud, se encuentran otro tipo de características vibracionales como frecuencia de resonancia y fase de la vibración. Este modo de AFM es ampliamente utilizado para análisis superficiales de polímeros [21].

c) Modo de no contacto (NC-AFM). La oscilación de la punta puede ser influenciada por un amplio rango de fuerzas originadas en la superficie de la muestra sin llegar a un contacto con ésta. A esto se refiere el modo no contacto de AFM, en el cual la punta no toca la superficie durante la oscilación al mismo tiempo que la amplitud de la oscilación es mantenida por debajo del espacio entre la punta y la muestra, el cual es de unas pocas decenas de nanómetros.

En la Figura 3.18 se representa esquemáticamente los tres modos que pueden ser utilizados en un equipo AFM.

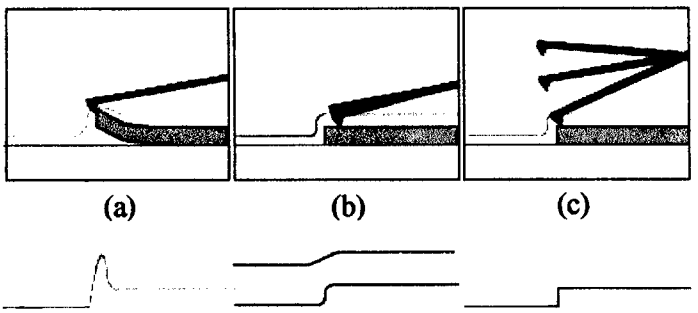


Figura 3.18. Comparación de (a) IC-AFM, (b) NC-AFM y (c) TM-AFM. Las gráficas bajo las imágenes representan aproximadamente los datos de imagen resultantes de las tres técnicas. Fuente: [45].

En seguida se muestran algunas micrografías obtenidas por TM-AFM, las cuales pertenecen a un análisis realizado a películas de un copolímero en bloque cubierto con nanopartículas de oro, donde además de las micrografías, también se pueden observar el perfil topográfico de algunas de ellas, que es útil para estudiar la unión de las nanopartículas a la película polimérica en función de su grosor [45].

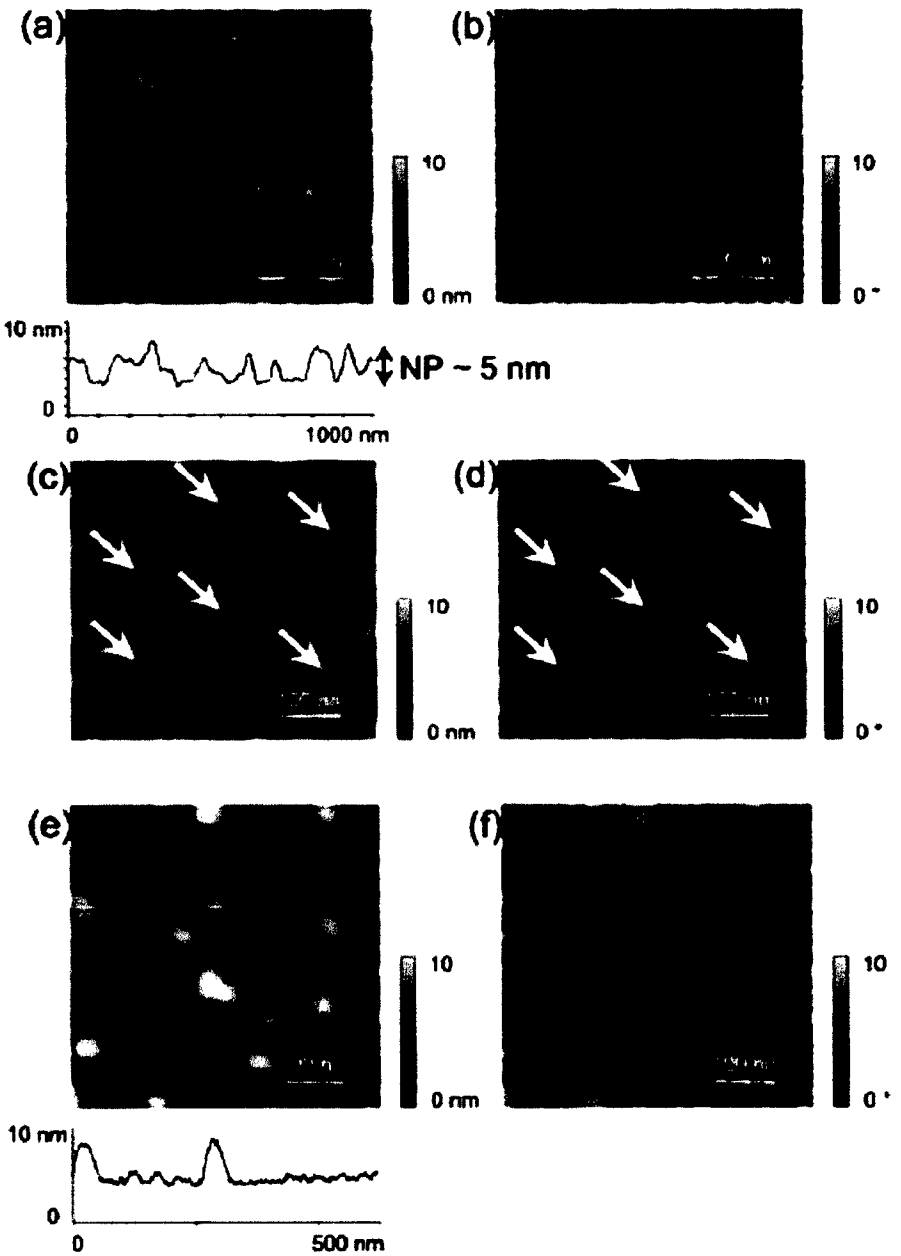


Figura 3.19. Imágenes obtenidas por AFM. Imágenes de (a) altura y (b) fase de película polimérica con nanopartículas de Au (16 horas). (c) y (d) mismas superficie a alta resolución, donde las regiones con "islas" están marcadas con flechas. (e) y (f) misma película polimérica pero con un receptor (ácido N,N'-dimetilbarbitúrico) de las nanopartículas. Fuente: [45].

3.1.2.3. Microscopía de Fuerza Magnética (MFM)

Está técnica está basada sobre la idea de medir la fuerza (o gradiente de fuerza) entre una punta magnetizada y una muestra que tiene propiedades magnéticas y diamagnéticas. Las interacciones entre la muestra y la punta llegan a ser muy fuertes y son independientes de la contaminación del material que se está analizando. Consecuentemente, el MFM se puede aplicar en condiciones ambientales y en muchos casos sin ninguna preparación de la muestra.

Algunos ejemplos de las aplicaciones prominentes del MFM incluyen el análisis de medios de almacenamiento magnético, especialmente estudios sobre la estabilidad de datos grabados bajo influencias mecánicas o magnéticas. Otra aplicación importante es en el análisis de falla de circuitos eléctricos, análisis de superconductores en alta temperatura, entre otras [45, 46].

En el caso de PNCs, el equipo de MFM puede ser utilizado para visualizar y analizar la dispersión e interacción de nanoestructuras en la matriz polimérica, tal es el caso de nanotubos de carbono, los cuales interactúan con un campo magnético, por consecuencia esto permitirá una obtención de imagen [47].

Por otro lado, la principal desventaja del MFM es su pobre resolución en comparación con las técnicas de AFM y STM, esto es debido a que un gran volumen de la punta interacciona con un gran volumen de la muestra, pero a su vez le da el aspecto positivo que se mencionó antes, la independencia de la contaminación del espécimen [45, 46].

3.1.3. Dispersión de Neutrones y Rayos X

Esta técnica es una importante herramienta experimental para la caracterización de materiales; ya que, la difracción (dispersión elástica) de rayos X o neutrones nos permite determinar la estructura química, mientras que la dispersión inelástica permite investigar el comportamiento dinámico de los materiales. Obviamente, estas técnicas son complementarias de otro tipo de técnicas de caracterización comentadas en este trabajo.

Los rayos X interactúan vía electromagnetismo, lo cual indica que aumenta con la densidad electrónica, y se puede inferir que es una técnica esencialmente superficial. Por otro lado, una

ventaja primordial de los neutrones frente a los rayos X, es su alta capacidad de penetración. Esto es debido a que los neutrones interactúan con la materia de una manera relativamente débil, de esta manera se asegura que los resultados de medición de las dispersiones de neutrones sean representativos del material a granel.

Cuando un haz de rayos X o neutrones interactúa con un material cristalino ocurren reflexiones. Experimentalmente, un pico de difracción está caracterizado por tres conjuntos de parámetros: forma, intensidad y posición del pico. Para obtener los difractogramas se utilizan difractómetros de polvo, los que a su vez se dividen en difractómetros de longitud de onda (λ) constante y de energía dispersiva. Para el primer caso, es seleccionado un haz de λ bien definida, dicha selección se logra gracias al uso de un cristal monocromador. Finalmente se obtiene un patrón de difracción, es decir, la intensidad del haz difractado en función del ángulo de difracción (Figura 3.20).

El principal uso, correspondiente a la caracterización de NsM con rayos X y neutrones, es la determinación del tamaño de partícula, que como es sabido, muchas de las propiedades son dependientes de este factor [49].

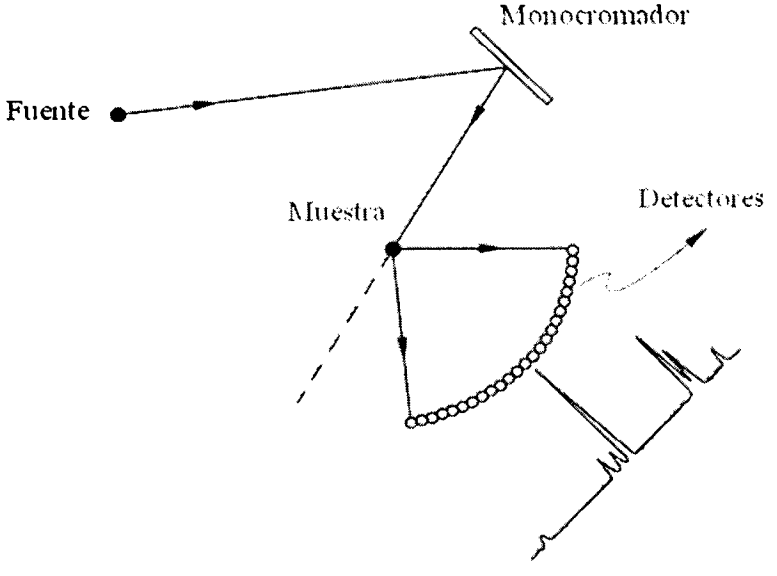
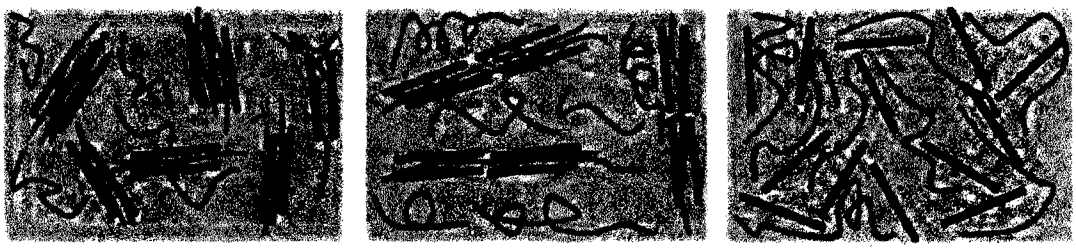


Figura 3.20. Diagrama esquemático de la configuración experimental para un difractómetro de λ constante. Fuente: [49]

Generalmente, la estructura de los PNCs es establecida usando difracción de rayos X de ángulo amplio (WAXD), además de observación con TEM. La estructura puede determinarse mediante el monitoreo de la posición, forma, e intensidad de las reflexiones de las nanopartículas. Un caso particularmente estudiado, es la distribución de las nanoarcillas en matrices poliméricas las cuales pueden ser de tres tipos y se observan en la figura 3.20: (a) intercalada, (b) intercalada-floculada, (c) exfoliada [53].



(a) (b) (c)

Figura 3.21. Tipos de distribución de nanoarcillas en matrices poliméricas. Fuente: [53].

Por ejemplo, en un PNC exfoliado, la separación de capas asociada a la delaminación de la arcilla original resulta en una eventual desaparición de cualquier difracción coherente de rayos X de las capas distribuidas, Por otro lado, para la especie intercalada, la expansión de las capas finitas asociadas con la intercalación del polímero resulta en la aparición de nuevas reflexiones correspondientes a la mayor altura de la galería. A manera de ejemplo, se presenta la Figura 3.22, en la cual se observan los difractogramas obtenidos de nanocompuestos base arcilla en sus distintos tipos de distribución, así como las correspondientes imágenes obtenidas por TEM [53].

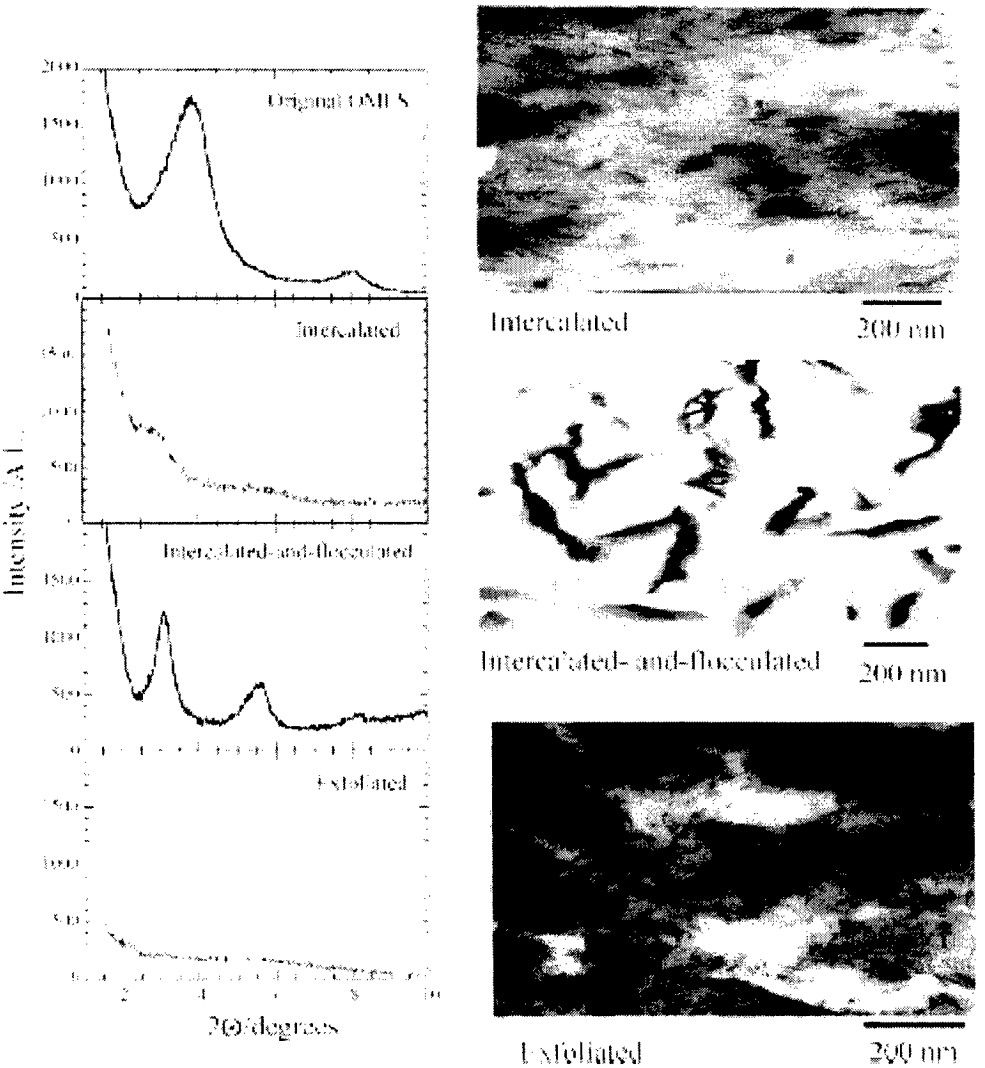


Figura 3.22. Difractogramas e imágenes respectivas obtenidas por TEM de los distintos tipos de distribución que pueden presentar las capas de silicato orgánicamente modificadas (OMLS). Fuente: [53].

3.1.4. Análisis Térmico de NsM

Otras de las propiedades físicas importantes de los materiales son las propiedades térmicas, debido a esto los métodos de análisis térmico encuentran una amplia aplicación para la caracterización de nanomateriales durante la síntesis, parte de la preparación y el control de las propiedades del producto final. El estudio de tales propiedades de los NsM está esencialmente concentrado en la temperatura de fusión, cinética de crecimiento de cristal, temperatura de transición, el calor específico, termodinámica, reacciones inducidas por la temperatura, rangos de estabilidad y cinética de transiciones de los materiales. Debido a la relación entre el tamaño y las propiedades térmicas, principalmente cuando el radio de los NsM es menor de 10 nm, una importante tarea para el análisis térmico es encontrar las funciones dependientes del tamaño [49-51].

En referencia a lo planteado, los métodos calorimétricos como DSC (calorimetría de barrido diferencial), son aplicados al estudio de la fusión de los NsM y PNCs. La técnica consiste en la medición de las diferencias en la cantidad de calor aportado a una sustancia y a una referencia en función de la temperatura de la muestra cuando las dos están sometidas a un programa controlado de temperatura y atmósfera. En la Figura 3.21 se muestra una celda convencional de un equipo de DSC, en la cual se realizan los análisis calorimétricos.

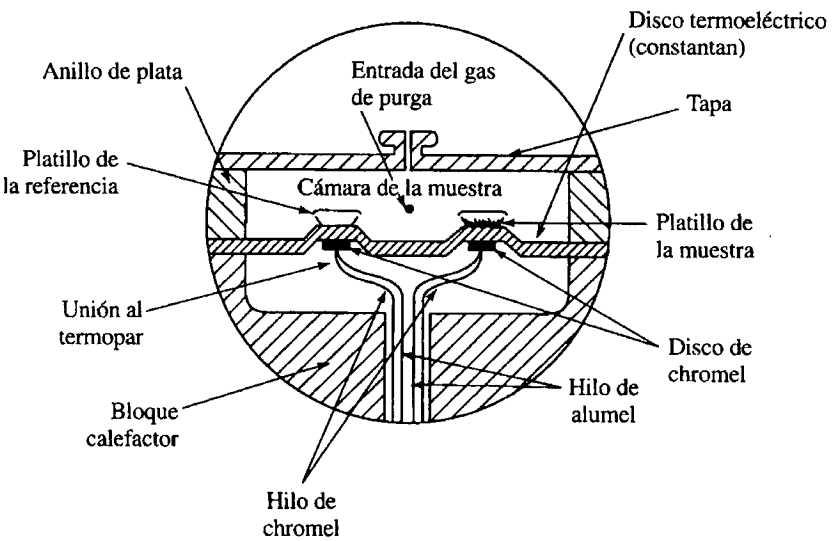


Figura 3.23. Esquema de una celda convencional de un equipo de DSC. Fuente [50]

Otra técnica ampliamente usada para la caracterización de propiedades térmicas de NsM y PCNs es el análisis térmico-gravimétrico (TGA), en la cual se monitorea continuamente la masa de una muestra en función de la temperatura o tiempo. Las gráficas obtenidas, llamados termogramas, pueden dar información acerca de los mecanismos de descomposición de materiales. Por ejemplo, para el caso de PNCs puede ser utilizado para determinar el porcentaje de nanopartículas embebidas en la matriz.

Al igual como sucede con otras técnicas de caracterización, se han hecho combinaciones de ambas técnicas (TGA-DSC) dando como resultado una herramienta sumamente útil y efectiva para el estudio del comportamiento térmico de muestras en diferentes atmósferas. En las figuras que se muestran a continuación se pueden observar termogramas obtenidos por DSC y TGA-DSC [51].

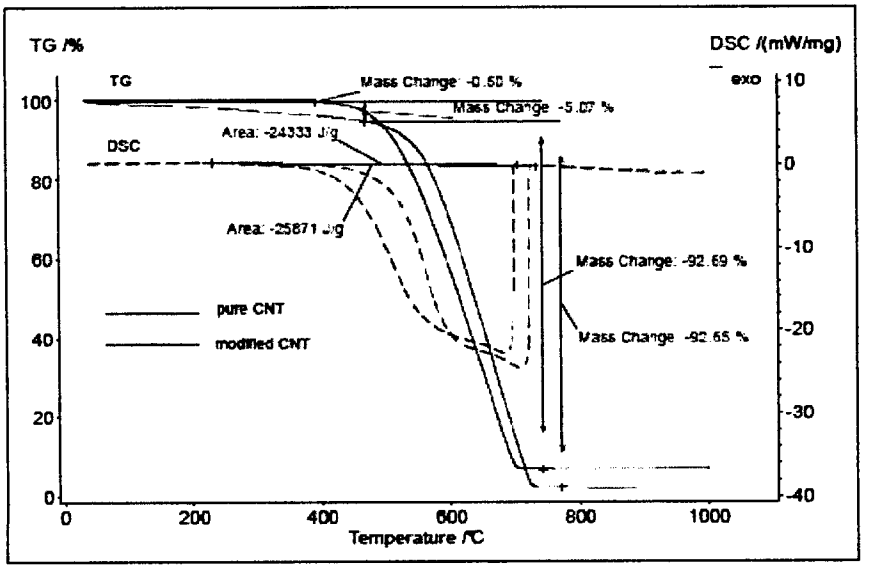


Figura 3.24. Comparación de la estabilidad térmica y oxidación de dos muestras de CNT con pérdidas de peso (TG) y efectos energéticos (DSC). Fuente: [51]

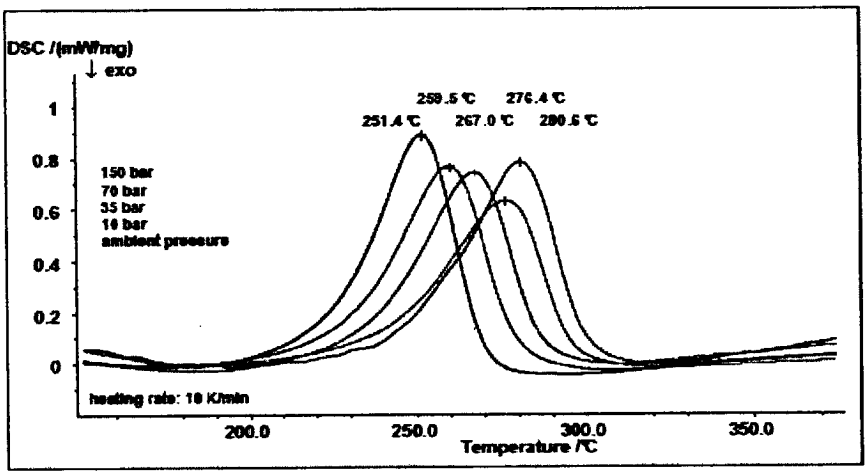


Figura 3.25. Transición de nanogeotita a nanohematita bajo presión de gas incrementada. Fuente. [51]

IV. ÁREAS DE OPORTUNIDAD

La nanoestructuración ha emergido como un nuevo campo de investigación y desarrollo dirigido a la creación de materiales novedosos para su uso en tecnologías modernas, donde el comportamiento físico de las nanoestructuras depende de su ordenamiento estructural, dimensiones y defectos, lo que da como resultado una variación en sus propiedades mecánicas, eléctricas y magnéticas. Así, aplicaciones como son: sistemas de almacenaje de energía eléctrica, convertidores de energía química a eléctrica y viceversa, materiales para la protección de la corrosión y transportadores de fármacos, entre otros, son ejemplos claros de la amplia gama de campos en las que puede inferir la nanotecnología. Ahora bien, el alcance y manipulación de los materiales nanoestructurados involucra un extenso estudio de la distribución atómica y electrónica que determina sus propiedades químicas, electrónicas y fotónicas, entre otras.

Así por ejemplo, las técnicas de análisis por microscopía electrónica, si bien son de carácter destructivas, tienen asociados varios métodos de caracterización tanto de estructura como analítica: la toma de imágenes de baja y alta resolución, análisis elemental, difracción de electrones, análisis de contraste por peso atómico, entre otros.

El uso de datos de caracterización de alta resolución, además de métodos de simulación molecular, permite el estudio de nanoestructuras con bastante detalle con respecto a los efectos de distribución básica sobre las características fisicoquímicas, que alternadamente, proporcionan los datos necesarios para el diseño y soporte de materiales. Estos métodos se han utilizado en un esfuerzo por mejorar la comprensión del análisis en estructuras nano- y de sus correspondientes características.

Referente a las nuevas áreas de oportunidad dentro de la caracterización de materiales nanoestructurados, se sabe que el avance en la nanotecnología está supeditado a asuntos no solo presupuestarios, sino a problemas científico-tecnológico entre los cuales destacan:

- Insuficiente conocimiento de las leyes que rigen los fenómenos estructurales en escalas nanométricas.
- Métodos de obtención complejos y de riguroso control de parámetros.
- Empleo de Potentes computadoras para las simulaciones necesarias.

- Microscopios de resolución atómica para caracterizar estructuras a esa escala y
- Adecuados dispositivos y herramientas para su manipulación, ensayos y transformación,

donde sin lugar a dudas, la instrumentación juega un papel fundamental. Los instrumentos cada vez más sofisticados han permitido realizar descubrimientos en los campos más variados, de progresar de manera espectacular, fundamentalmente en el campo del diagnóstico médico e industrial, y de verificar el cumplimiento de los requisitos más severos de calidad y seguridad. En el caso de las nanotecnologías, existe una relación muy estrecha con la instrumentación, articulada sobre tres niveles principales:

- La demanda de instrumentación, que crecerá rápidamente como para permitir la difusión del empleo de soluciones nanoestructuradas;
- La demanda de soluciones nanotecnológicas por parte de los sectores de la instrumentación científica, fundamentalmente biomédica e industrial, que serán los beneficiarios más directos de los progresos en estas tecnologías, y
- La posible participación en el negocio de la instrumentación tanto de las empresas existentes como mediante la creación de empresas nuevas.

En relación a este último punto, debe recordarse que el sector de la instrumentación ha tenido origen en las iniciativas empresariales de investigadores y de personal técnico industrial, mediante las cuales se ha valorizado la experiencia en la construcción experimental de instrumentos. Diversas empresas estadounidenses y europeas, han nacido justamente de esta manera. En la actualidad, el sector de la instrumentación es muy vasto ya que operan en él divisiones de grandes grupos industriales (Philips, Hitachi), y también empresas independientes de dimensiones media y pequeña, proponiendo al mercado una variedad muy amplia de productos y servicios. También la demanda es muy variable y por lo tanto, deja importantes "nichos" para nuevas iniciativas donde evidentemente, la capacidad de discernimiento y el conocimiento profundo sobre estos nuevos materiales así como de las técnicas de caracterización más relevantes, abren importantes áreas de oportunidad en el sector no solo industrial sino también científico-tecnológico.

Entre las técnicas de caracterización de materiales nanoestructurados y el desarrollo de instrumentación más relevantes existentes a la fecha pueden mencionarse:

Sistemas de caracterización nanométrica de AFM-STM, incluyendo en condiciones especiales (bajas temperaturas, bajos/altos campos magnéticos, en ultra-alto vacío, a alta presión, etc).

- Métodos metrológicamente validados.
- Técnicas de microanálisis de nanoestructuras (XPS, AES, ion scattering).
- Microscopía electrónica de alta resolución con técnicas de análisis asociadas.
- Manipuladores robotizados para estudios combinatoriales de nanopartículas y nuevas moléculas.
- Sistemas de caracterización en un amplio rango de longitudes de ondas (microondas, visible).
- Sistemas de caracterización específicos (microSquid, resonancia ferromagnética).

Así como técnicas de modelización y simulación de nanoestructuras, tales como:

- Adquisición de sistemas de cálculo con enlace de alta velocidad interna que permita la paralelización de códigos *ab- initio*, etc.
- Puestos de trabajo con altas prestaciones de representación gráfica.
- Mejora de centros de computación actuales para simulación.

V. CONCLUSIONES

De la información recabada en este documento es evidente la importancia que reviste la búsqueda de más rutas de desarrollo en el área de nanotecnología y nanociencia. Sin embargo, un hecho que surge como de suma importancia es que no solo es necesario encontrar y utilizar métodos sintéticos aptos para la producción de nanopartículas, ya sea a escala laboratorio o industrial, sino también enfatizar la importancia de la "nanocaracterización", así como la implementación metódica de técnicas de caracterización química, mecánica, térmica, etc. de MsN ya que existe una interdependencia clara entre síntesis, aplicación y caracterización de este tipo materiales.

Respecto a los métodos de caracterización que aquí se estudiaron, se puede concluir particularmente lo siguiente:

- La microscopía electrónica es la herramienta de caracterización más utilizada en el ámbito nanotecnológico, en el caso del SEM se utiliza principalmente para análisis morfológico de nanopartículas y nanocompuestos poliméricos, mientras que el TEM se combina con técnicas de caracterización que aportan, en su mayoría, información química.
- La microscopía de sonda de barrido aporta información acerca de distintos fenómenos tribológicos de nanoestructuras y nanocompósitos, que incluyen rugosidad, fricción, adhesión, corte, entre otros. Además, los estudios realizados con equipos como AFM, STM y MFM ayudan a la comprensión de los fenómenos interfaciales en dispositivos de almacenamiento magnético, nanotecnología y otras aplicaciones. Algunas propiedades mecánicas pueden ser medidas tales como dureza, módulo de Young, cedencia/relajación, etc.
- Los métodos de análisis térmico aportan información valiosa del comportamiento de los nanomateriales al ser sometidos a cambios de temperatura, lo cual permite inferir sobre su futuro desempeño en las aplicaciones para las cuales van destinados de manera particular.

- Las técnicas dispersivas de neutrones y rayos X ayudan a la determinación del tamaño de partícula, que como se ha enfatizado a lo largo de este trabajo, afectan de manera relevante las propiedades finales del material.

VI. REFERENCIAS

1. Castagnino, J., *Acta Bioquímica Clínica Latinoamericana*, **2007**, 41(2), 189-191.
2. Leydecker, S., *Nanomaterials*, Birkhäuser Verlag AG, **2008**.
3. Bhushan, B., *Springer Handbook of Nanotechnology*, 2ª Ed., Springer, **2007**.
4. Gogotsi Y., *Nanomaterials Handbook*, Taylor and Francis Group, **2006**.
5. Zhang, J.; Wang, Z.; Liu, J.; Chen, S. y Liu, G., *Self-Assembled Nanostructures*, Kluwer Academic Publishers, **2004**.
6. Ratner, M. y Ratner D., *Nanotechnology: A Gentle Introduction*, Prentice Hall, **2002.**
7. Mao, C., *Microscopy Research and Technique*, **2006**, 69, 519-521.
8. Moriarty, P., *Rep. Prog. Phys.*, **2001**, 64, 297-381.
9. Yang, P., *Chemistry of Nanostructured Materials*, World Scientific Publishing, **2003**.
10. Wilde, G., *Nanostructured Materials*, Elsevier, **2009.**
11. Buzea, C., Pacheco, I., Robbie, K., *Biointerphases*, **2007**, 2(4), 17-71.
12. http://www.gitam.edu/eresource/nano/NANOTECHNOLOGY/nanotechnology%20web%201.htm (Consultada el 2 de junio de 2009).
13. Peng, Z.; Jiang, Y.; Song, Y.; Wang, C.; Zhang, H., *Chem. Mater.* **2008**, *20,* 3153–3162.
14. Hu, C.; Liu, H.; Lin, W., *BioNanoluidic MEMS, Cap. 2*, Springer, **2008**.
15. Koo, J., *Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications*, McGraw-Hill, **2006**.
16. Mai, Y. y Yu, Z., *Polymer Nanocomposites*, Woodhead Plublishing Limited, **2006**.
17. Crosby, A. y Lee, J., *Polymer Reviews*, 47 **(2007)**, 217-229.
18. Yao, N. y Wang, Z., *Handbook of Microscopy for Nanotechnology*, Kluwer Academic Publishers, **2005**.
19. Mao, C., *Microscopy Research and Technique*, **2004**, 64, 345-346.
20. Cao, Z., *Nanostructures and Nanomterials: Synthesis, Properties and Applications*, Imperial College Press, **2004**.
21. Sawyer, L., Grubb, D., *Polymer Microscopy*, 3ª Ed., Springer, **2008**.
22. Zhou, W., Lin, Z., *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*, Springer, **2006**.

23. Donald, A.M.; He, C.; Royall, P.; Sferrazza, M.; Stelmashenko, N.A.; Thiel, B.L., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2000**, 174, 37-53.
24. Stokes, D., Phil. Trans. R. Soc. Cond. A, **2003**, 361, 2771-2787.
25. Füting, M.W., Microsc. Microanal., **2003**, 9 (3), 484.
26. Reimer, L.; Kohl, H., *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*, 5ª ed., Springer, 2008.
27. Wang, Z.; *J. Phys. Chem. B,* **2000,** *104,* 1153-1175.
28. Egerton, R., *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*, Springer, **2005**.
29. http://www.britannica.com/EBchecked/topic-art/380582/110686/Transmission-electron-microscope
30. Wang, M.; Kaplan- Ashiri, I.; Wei, X.; Rosentsveig, R.; Wagner, H.; Tenne, R.; Peng, L., *Nano. Res.* **2008**, 1, 22-31.
31. Wang, Z. L.; Poncharal, P.; de Heer, W. A., *J.of Phys. Chem. Of Solids*, **2000**, 61, 1025-1030.
32. Wang, Z. L.; Howe, J.M.; Mori, H., *MRS Bulletin*, **2008**, 33, 115-121.
33. Wang, Z. L.; Lieber, C.M., *MRS Bulletin*, **2007**, 32, 99-108.
34. Borse, N. K.; Kamal, M. R., *Polym. Eng. Sci.*, **2006**, 46, 1094-1103.
35. Chang, S.; Xie, T.; Yang, G., *J. of Appl. Pol. Sci.*, **2008**, 110, 578-583.
36. Amelinckx, S.; van Dyck, D.; van Landuyt, J.; van Tendeloo, G., *Electron Microscopy: Principles and Fundamentals*, VCH, **1997**.
37. Hanke, L., *Handbook of Analytical Methods for Materials*, Materials Evaluation an Engineering, **2006**
38. http://cns21.com/E_ADDAII.htm (Consultada el 18 de junio de 2009)
39. Garrat-Reed, A. J. Bell, D. C., *Energy Dispersive X Ray Analysis in the Electron Microscope*, BIOS Scientific Publisher Limited, **2003**.
40. Egerton, R. F., *Rep. Prog. Phys.*, **2009**,72, 1-25.
41. http://www.gitam.edu/eresource/nano/NANOTECHNOLOGY/nanotechnology%20web%201.htm (Consultada el 2 de Junio de 2009).
42. Bushan, B., *Phil. Trans. R. Soc. A*, **2008**, 366, 1351-1381.
43. Rao, C.; Biswas, K., *Annu. Rev. Anal. Chem.*, **2009**, 2, 21.1-21.28.

44. Prater, C. B. ; Maivald, P. G.; Kjoller, K. J.; Heaton, M. G., *TappingMode Imaging Applications and Technology*, Digital Instruments.
45. Hartmann, U., *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **1999**, 29, 53-87.
46. De Lozanne, A., *Microscopy Research and Technique*, **2006**, 69, 550-562
47. Lillehei, P. T.; Park, C.; Rouse, J. H.; Siochi, E. J., *Nano Letters*, **2002**, 2(8), 827-829.
48. Binder, W. H.; Kluger, C.; Straif, C. J.; Friedbacher, G., *Macromolecules,* **2005,** *38,* 9405-9410.
49. Wang, S.; Liu, Y.; Zhang, Z., *Handbook of Nanophase and Nanostrutured Materials: Volume 2: Characterization*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, **2003**.
50. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A., *Principios de Análisis Instrumental*, 5ª Ed., McGraw-Hill, **2001**.
51. Kaisersberger, E., *New Research Trends in Materials Science*, **2007**.
52. *A guide to Scanning Microscope Observation*, publicado por JEOL.
53. Sinha, R.S.; Okamoto, M., Progress in Polymer Science, **2003**, 28, 11, 1539-1641.

VII. ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1.1	Efecto de nanopartículas de oro en la Copa de Licurgo	3
2.1	**(a)** Esquema de misma masa de partículas pero distinto diámetro, **(b)** Gráfica de la relación área superficial/masa contra diámetro de partícula	9
2.2	Técnicas generales de síntesis de NsM	10
2.3	Esquema del proceso de condensación de vapor	12
2.4	Secuencia de eventos durante el proceso de pirolisis-aspersión	13
2.5	Esquema de una micela inversa	15
3.1	Ilustración de varias señales generadas por las interacciones haz-espécimen en el SEM y las regiones de las cuales las señales pueden ser detectadas	20
3.2	(a) Efecto de la topografía sobre SE provenientes de la muestra. (b) Imagen de un chip tomada con un ángulo de inclinación de 0°, 5 kV y 1,100X. (c) Imagen de la misma muestra que (b) pero con una inclinación de 45°	20
3.3	Imágenes de nanorodillos de Ni/Au formadas por (a) señal de SE y (b) señal de BSE	22
3.4	Diagrama esquemático de un SEM	24
3.5	Principales fuentes de haz electrónico en un equipo de EM	25
3.6	Partes principales de un equipo TEM	28
3.7	Proceso de deformación del segmento marcado en (a) de un nanotubo de WS_2	29
3.8	(a) Micrografías de PA-6/Cloisite 30B (3.1% en peso) mayor tiempo de residencia y mezclado intenso que (b). Ambos PNCs exhiben estructura exfoliada	30

3.9 Micrografías de PNC ternario, donde (a) y (c) pertenecen a la misma muestra a baja y alta magnificación respectivamente, mientras que (b) y (d) pertenecen a otra muestra a baja y alta magnificación, respectivamente 30

3.10 Imágenes de electrones transmitidos de nanopartículas de Au (2.2% en peso) soportada en sílice funcionalizada mesoporosa con ligando de dietilentriamina. (a) Campo claro: muestra nanopartículas oscuras y (b) campo oscuro: muestra nanopartículas claras (a) 31

3.11 (a) Diagrama sugerente de la relación recíproca entre STEM (electrones con dirección de izquierda a derecha) y TEM (electrones con dirección de derecha a izquierda), (b) Diagrama de los componentes esenciales de un STEM 32

3.12 Espectro de emisión de rayos x (número de fotones de rayos x como función de energía del fotón) obtenido de un espécimen de TEM (película de NiO sobre rejilla de Mo), mostrando los picos característicos de los elementos C, O, Ni, Mo, y Fe. Para Ni y Mo, los picos K y L son visibles 34

3.13 (a) Imagen (electrones secundarios) de nanoalambres de ZnO sobre cinta de carbono con el respectivo espectro EDS a 10 y 15 kV (región de espectro es señalada con una cruz). (b) Mapa de distribución elemental de una aleación (tungsteno en rojo, cromo en verde, y cobalto en azul) 35

3.14 (a) Espectro EDS de galena (PbS) en el cual se observa el empalme de los picos de Pb y S, (b) Espectro equivalente de WDS mostrando la clara separación de los mismos picos. El tiempo de adquisición para (a) fue de 20 s, mientras que para (b) requirió 200 s 37

3.15 Espectro EELS de un súperconductor de alta temperatura 38

3.16 Modos de operación de un equipo de STM. Las imágenes son de grafito en aire 40

3.17 Principio de operación y representación esquemática del equipo AFM 41

3.18 Comparación de (a) IC-AFM, (b) NC-AFM y (c) TM-AFM. Las gráficas bajo las imágenes representan aproximadamente los datos de imagen resultantes de las tres técnicas 43

3.19 Imágenes obtenidas por AFM. Imágenes de (a) altura y (b) fase de película polimérica con nanopartículas de Au (16 horas). (c) y (d) mismas superficie a alta resolución, donde las regiones con "islas" están marcadas con flechas. (e) y (f) misma película polimérica pero con un receptor (ácido N,N´-dimetilbarbitúrico) de las nanopartículas 44

3.20 Diagrama esquemático de la configuración experimental para un difractómetro de λ constante. 46

3.21 Tipos de dispersión de nanoarcillas en matrices poliméricas. 47

3.22 Difractogramas e imágenes respectivas obtenidas por TEM de los distintos tipos de distribución que pueden presentar las capas de silicato orgánicamente modificadas (OMLS). 48

3.23 Esquema de una celda convencional de un equipo de DSC 49

3.24 Comparación de la estabilidad térmica y oxidación de dos muestras de CNT con pérdidas de peso (TG) y efectos energéticos (DSC) 50

3.25 Transición de nanogeotita a nanohematita bajo presión de gas incrementada 51

VIII. ÍNDICE DE TABLAS

Tabla **Página**

2.1. Nanoestructuras y sus dimensiones. 7

3.1. Clases de VPSEM. 27

3.2 Comparación de las principales características de EDS y WDS. 36

IX. NOMENCLATURA

Å	Angstrom (s)
AEM	Microscopía (io) electrónica (o) analítica (o)
AES	Espectroscopia de electrones Auger
AFM	Microscopía (io) de fuerza atómica
BF	Campo claro
BSE	Electrones retrodispersados
CNT	Nanotubo de carbono
CTE	Coeficiente de expansión térmica
DF	Campo oscuro
DSC	Calorímetro (ía) de barrido diferencial
EBSD	Difracción de electrones retrodispersados
EDS	Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X
EELS	Espectroscopía de Pérdida de Energía del Electrón
EM	Microscopía electrónica
EPMA	Microanálisis por sonda electrónica
ESEM	SEM ambiental
FEG	Cañón de emisión de campo
HDT	Temperatura de deflexión bajo carga
HIPS	Poliestireno de alto impacto
IC-AFM	AFM en modo contacto
IGC	Condensación en gas inerte
LVSEM	SEM de bajo vacío
MFM	Microscopía (io) de Fuerza Magnética
$Mg(OH)_2$	Hidróxido de magnesio
mV	Milivolts
NC-AFM	Modo de no contacto
nm	nanómetro(s)
NsM	Material (es) nanoestructurado (s)
PA-6	Nylon 6

PNC	Nanocompuesto (nanocompósito) polimérico
SE	Electrones secundarios
SEM	Microscopía (io) electrónica (o) de barrido
SPM	Microscopía (io) de Sonda de Barrido
STEM	Microscopía (io) Electrónica (o) de Barrido y Transmisión
STM	Microscopía (io) de barrido de efecto túnel
TEM	Microscopía (io) electrónica (o) de transmisión
TFE	Emisión de campo térmico
Tg	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis (Analizador) térmico-gravimétrico
TM-AFM	AFM en modo intermitente de contacto
VPSEM	SEM de presión variable
WDS	Espectroscopía Dispersiva de Longitud de Onda de Rayos X
WS_2	Disulfuro de tungsteno