



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE PUEBLA**

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

**Perforación y reestructuración de hoyos en nanopartículas
de Oro y Plata en TEM mediante la condición de CBED**

Tesis presentada al Posgrado en Ciencias
(Física Aplicada)

Como requisito para la obtención del grado de

**Doctor en Ciencias
(Física Aplicada)**

Por:

M. en C. Samuel Tehuacanero Cuapa.

Director de Tesis:

Dr. José Reyes Gasga.
Instituto de Física, UNAM.

Co-Director de Tesis

Dr. M. Rodolfo Palomino Merino.
Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas BUAP.

Puebla, Puebla 2015

Titulo: Perforación y reestructuración de hoyos en nanopartículas de Oro y Plata en TEM mediante la condición de CBED

Estudiante: Samuel Tehuacanero Cuapa

COMITÉ:

*Dr. Rosendo Lozada Morales FCFM-BUAP
Presidente*

*Dr. Jesús A. Arenas Alatorre IFUNAM
Vocal Externo Suplente*

*Dr. Efraín Rubio Rosas CUVyTT-BUAP
Secretario*

*Dr. Ricardo Agustín Serrano CUVyTT-BUAP
Suplente*

*Dra. Martha Palomino Ovando FCFM BUAP
Vocal*

*Dr. José Reyes Gasga IFUNAM
Director de Tesis*

*Dr. Ramiro García García IFUNAM
Vocal Externo*

*Dr. M. Rodolfo Palomino Merino
Co-director de Tesis*

A mi familia

Ser papá y estudiante es difícil, sin embargo mi hija Ana Valeria y mi hijo Galileo Samuel fueron mi motivación principal para poder concluir mi trabajo de investigación doctoral, pero sin el incansable apoyo y amor de mi esposa Natalia jamás hubiera llegado a este punto de mi vida.

Quiero agradecer a mis Papás Antonio y Araceli porque nunca me han dejado solo, siempre me han acompañado en este largo camino. A mis hermanos Antonio y Cesar porque siempre están al pendiente de lo que me pasa.

A mi Tío Samuel Tehuacanero Nuñez, por todos sus consejos, por sus grandes valores como persona, por cada lección académica y personal que me han servido para ver el mundo de otra manera. A mi Tía Guadalupe Morales y a mis primos Alfredo Marbella y Elías por ofrecerme su hogar, su amistad cariño.

A mis directores de Tesis:

Dr. José Reyes Gasga, por haberme orientado, apoyado y corregido en este trabajo de investigación científica, por inducirme al mundo de la microscopía electrónica y transmitirme su conocimiento.

Dr. M. Rodolfo Palomino Merino, que llegue con usted para hacer el servicio social y ahora estoy terminando el doctorado. Gracias por qué me impulso hacia el mundo de la ciencia de los materiales y por todas

Espero que la amistad que tengo con ustedes dure para siempre y que sigamos trabajando en el futuro ya que me han inculcado el habito de la investigación.

Mi familia y yo les damos las gracias

Al Dr. Ramiro García García por su amistad y por importante contribución teórica para fundamentar este trabajo.

Al Dr. Jesús Arenas Alatorre, por su tiempo, recomendaciones, asesorías y sobre todo su amistad.

Al Instituto de Física de la UNAM por las caracterizaciones de las muestras en microscopia electrónica de transmisión; microscopio Jeol Jem 4000EX del Laboratorio 40 y microscopio Jeol Jem 2010F del laboratorio central de microscopia del IFUNAM. A la Dra. Margarita Rivera Hernández por el préstamo del equipo; al I.Q. Samuel Tehuacanero Nuñez por el arduo entrenamiento, asesoría, por tantas discusiones sobre microscopia electrónica y por su importante contribución experimental en este trabajo y al Fis. Roberto Hernández por el soporte técnico y asesoría durante la observación de las muestras; al Ing. Diego Quiterio y Pedro Mexia por compartir su amplio conocimiento en la preparación de las muestras.

Al Dr. Gilberto Mondragon del ININ por brindarme su amistad y por compartirme excelentes recomendaciones en microscopia electrónica de transmisión.

Al Dr. Isaac Hernández Calderón por sus comentarios y recomendaciones, también al Dr. Daniel Bahena Uribe por compartir su experiencia en EELS, y a mi buen amigo Álvaro Ángeles Pascual por tantas platicas sobre la microscopia electrónica y la asesoría en el microscopio ARM 200F.

Al laboratorio de materiales de la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas. Al Lic. Roberto Álvarez Zavala por la asesoría prestada durante el proyecto, además a la Dra. Cecilia Guarneros Aguilar y Dr. Juan Carlos Flores por el apoyo con la síntesis de las muestras de Ag.

A los investigadores que conforman mi jurado:

Gracias por su valiosa supervisión y contribución a este trabajo de investigación Doctoral

**Dr. Rosendo Lozada Morales
FCFM-BUAP**

**Dr. Efraín Rubio Rosas
CUVyTT-BUAP**

**Dra. Martha Palomino Ovando
FCFM BUAP**

**Dr. Ramiro García García
IFUNAM**

**Dr. Jesús A. Arenas Alatorre
IFUNAM**

**Dr. Ricardo Agustín Serrano
CUVyTT-BUAP**

**Gracias al Apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología
(CONACYT) por la beca otorgada del 2011-2015**

ÍNDICE

Resumen.....	1
Introducción.....	3
Objetivo general.....	5
Metas.....	5
Hipótesis.....	5
Motivación.....	6
1. Interacción Haz Electrónico-Muestra.....	7
1.1 Daño por radiación en el TEM.....	8
1.2 Interacción del haz electrónico con la muestra.....	10
1.3 Angulo de dispersión.....	15
1.4 Sección transversal de interacción.....	16
1.5 Dispersión Elástica.....	18
1.6 El efecto Knock-on.....	19
1.7 Máxima energía de transferencia E_{max}	20
1.8 Energía de sputtering.....	23
1.9 Sección transversal de sputtering.....	25
1.10 Espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS).....	27
2 Procedimiento Experimental.....	29
2.1 Nanopartículas de plata.....	30
2.2 Nanopartículas de Au.....	32
2.3 Preparación de muestras para TEM.....	33
2.4 Consideraciones iniciales para la irradiación.....	34
2.5 El TEM.....	35
3 Resultados.....	37
3.1 Daño por radiación en nanopartículas de Ag.....	38
3.2 Daño en nanopartículas de Au.....	54
3.3 Espectros de EELS de las nanopartículas, la aplicación práctica de la generación de Hoyos.....	61
4 Discusión.....	68
4.1 Daño por el haz electrónico en condición de CBED.....	69
4.2 Recuperación y recristalización.....	71
4.3 Las nanopartículas de Au cubiertas de carbón.....	72
4.4 Las señales plasmónicas del Au.....	74
5 Conclusiones.....	77
6 Perspectivas.....	80
7 Bibliografía.....	81

Resumen

En la actualidad existen una gran cantidad de trabajos de investigación dedicados al estudio del daño por radiación producido por el haz electrónico en la muestra en estudio en el microscopio electrónico de transmisión (TEM por sus siglas en inglés); existen también una vasta cantidad de trabajos de investigación enfocados al estudio de experimentos in-situ de los materiales en el microscopio electrónico de transmisión con la finalidad de encontrar características y propiedades de la materia a una escala nanométrica.

En este trabajo de tesis doctoral se analiza la interacción del haz de electrones con nanopartículas de Ag y Au en el modo de la condición de difracción de electrones por haz convergente (CBED, por sus siglas en inglés). Los resultados indican que al converger el haz electrónico con un diámetro de 2.4 nm tiene la suficiente energía para producir hoyos de tamaño nanométrico en la superficie de las nanopartículas. Aún más impresionante es el hecho de que al analizar el hoyo en el TEM de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés) se observa que al relajarse la nanoestructura, éste comienza a reestructurarse hasta cerrarse completo.

Por lo tanto en esta tesis se presentan los parámetros experimentales y el procedimiento seguido para fabricar los hoyos en las nanopartículas decaedrales de Au y Ag usando el haz electrónico en el modo de la condición de CBED. También se presenta el estudio de la reestructuración superficial de los hoyos observada en estas partículas. Usando la teoría de sputtering se da explicación del desplazamiento atómico además de los cálculos de la sección

transversal de sputtering, la producción de sputtering y el área de interacción de sputtering.

Como un ejemplo práctico de uso de la posibilidad de generar hoyos en las nanopartículas, se estudió la obtención de espectros de la pérdida de energía de los electrones (EELS, por sus siglas en inglés). En las partículas decaedrales de oro y se demostró que éstas se encuentran recubiertas de una capa de carbón. El espectro de EELS de nanopartículas de oro soportadas en rejillas de cobre recubiertas con una película delgada de colodión y carbón presentaron un plasmón en alrededor de 24.4 eV, que corresponde al carbón. Solo después de ser irradiada y horadada con el haz electrónico en condiciones de CBED en el HRTEM es posible observar el espectro de EELS característico del Au. El espectro del Au consiste de 4 modos vibracionales situados en las energías de 16.7, 26, 33.3, 63.2 eV aproximadamente.

Introducción

El notable crecimiento científico y tecnológico de la microscopia electrónica de transmisión para analizar materiales permite una mejor comprensión de la estructura física y química de la materia. La interacción del haz electrónico con la materia genera una gran cantidad de señales que nos ayudan a determinar su cristalografía, composición química, morfología, tamaño etc. Sin embargo esta interacción también provoca daños estructurales en la muestra bajo estudio producido por calentamiento, carga electrostática, daños por ionización (radiólisis), daño por desplazamiento atómico (knock-on), sputtering y la contaminación de hidrocarburos [1].

Este trabajo surgió bajo la idea de obtener experimentalmente información cristalográfica de nanopartículas decaedrales a través de la técnica de difracción de electrones por haz convergente (CBED), ya que recientemente se ha reportado la observación de reflexiones prohibidas en los patrones de nanodifracción electrónica en estas nanopartículas cuando se realiza la convergencia del haz electrónico en su superficie, y se ha comentado que los patrones de difracción en condición de CBED presentan disminución del grupo puntual [2]. Sin embargo, al realizar el procedimiento experimental de irradiar las nanopartículas decaedrales bajo la condición de CBED, se observaba como los discos difractados y las líneas de kikuchi se mueven de su posición e incluso desaparecen del patrón de difracción. Así, al analizar las partículas por microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM) se encuentra que durante la interacción haz-muestra la energía del haz es capaz de producir hoyos en la partícula. Un resultado muy interesante posterior de generar el hueco fue el hecho que durante la observación en el TEM en la condición HRTEM, al relajarse la nanoestructura, el hueco comenzó a recrystalizar hasta cerrarse completamente.

El desplazamiento atómico en metales debido al haz electrónico en el TEM, se produce principalmente por la transferencia de energía de los electrones del haz hacia los núcleos atómicos del material, lo cual puede producir el efecto knock-on y el fenómeno de sputtering.

Este trabajo de tesis doctoral se presenta el análisis del daño superficial el cual produce hoyos en las nanopartículas decaedrales de plata (Ag) y de oro (Au) de aproximadamente 30-50 nm de diámetro, al ser irradiadas por el haz electrónico de un TEM en el modo de la condición de CBED, mientras que por HRTEM se estudia el proceso de recristalización, i.e. el cierre de los hoyos. Haciendo uso de la teoría de sputtering se da una explicación clara de la forma en el que el haz electrónico puede desplazar los átomos de plata y oro.

Como consecuencia experimental de la utilidad de contar con una técnica para de generar hoyos en las nanopartículas se estudio la obtención de espectros de la pérdida de energía de los electrones incidentes del TEM (EELS) en las partículas decaedrales de oro y se demostró que éstas se encuentran recubiertas de una capa de carbón. Solo después de ser irradiada y horadada con el haz electrónico en condiciones de CBED en el HRTEM fue posible observar el espectro de EELS característico del Au.

Objetivo general

- Analizar el daño estructural producido por el haz electrónico en un microscopio electrónico de transmisión en condición de CBED sobre nanopartículas y su subsecuente recuperación de la estructura.

METAS

- Comentar el mecanismo por el cual el haz electrónico provoca el desplazamiento atómico de tal forma que genera hoyos en la nanoestructura.
- Analizar el proceso de reestructuración superficial de los hoyos provocados por el haz del microscopio en condición de CBED durante su observación por HRTEM.
- Encontrar un uso práctico de la generación de hoyos en la superficie de las nanopartículas.

Hipótesis

- El haz electrónico en el modo de patrones de CBED en el TEM tiene suficiente energía que puede desplazar átomos y provocar hoyos, además de inducir daños estructurales permanentes en las muestras durante su análisis.

Motivación

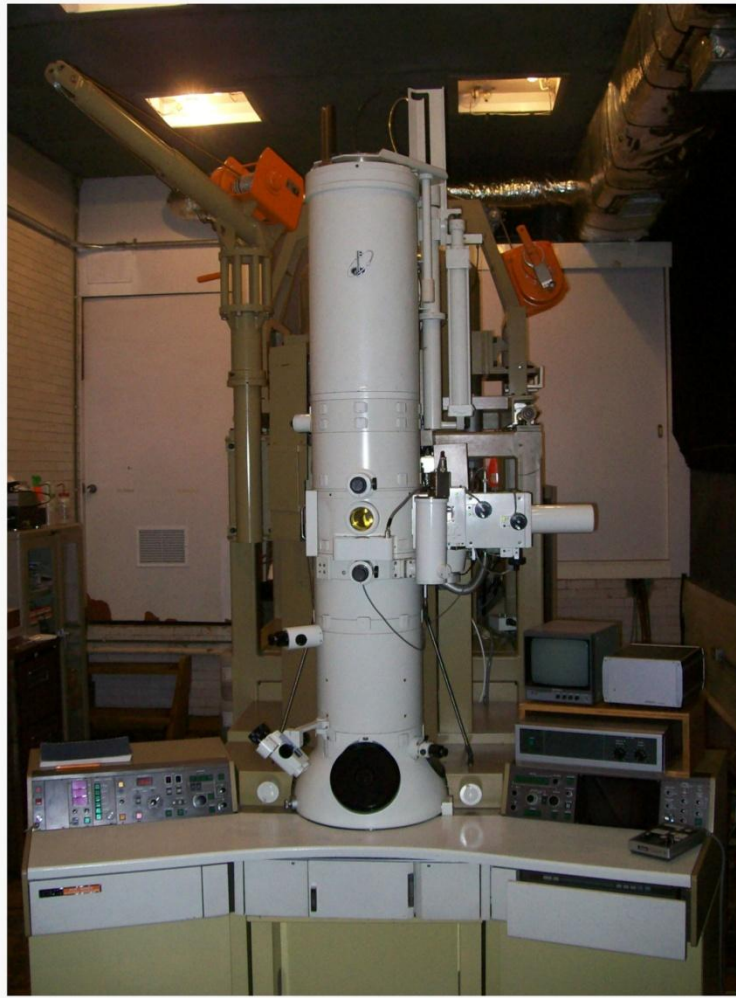
A pesar de que existen una gran cantidad de trabajos dedicados al estudio de daño por radiación por electrones en el microscopio electrónico de transmisión (TEM), también existen una enorme cantidad de trabajos enfocados a realizar experimentos in situ de la interacción haz muestra en el TEM, debido a que el haz electrónico tiene en ciertas condiciones de observación la suficiente energía para provocar cambios de fase [3], inducir el crecimiento de clústers o partículas [4], fabricar nanocapsulas [5] y nanolitografía [6] entre otros trabajos.

Este trabajo tuvo su origen cuando se observó, que la radiación del haz del TEM generó un hoyo a las nanopartículas decaedrales de plata por la técnica de CBED, formándose una especie de “nanodona”. Al repetir este experimento bajo las mismas condiciones experimentales se corroboró que efectivamente el haz de electrones en el modo de CBED le producía hoyos de dimensiones nanométricas a las nanoestructuras en la zona donde incidía el haz. Posteriormente nos llamó la atención el fenómeno que se registró durante la observación por HRTEM del hoyo producido en donde el hoyo comenzó a recrystalizar hasta cerrarse.

Consecuentemente este trabajo de investigación doctoral se enfoca en describir el proceso de la creación de hoyos en nanoestructuras y posteriormente explicar el fenómeno de reestructuración superficial de la nanopartícula.

Capítulo 1

Interacción Haz Electrónico-Muestra



Microscopio electrónico de transmisión Jeol 4000EX

Este capítulo tiene como propósito el comentar los fenómenos que se producen cuando el haz electrónico interactúa con una muestra cristalina, poniendo mayor énfasis en el daño producido, durante su observación con el TEM.

1.1 Daño por radiación en el TEM

La microscopía electrónica de transmisión ha ido mejorando sus modos de operación, resolución espacial, resolución de energía, dispositivos y accesorios. Además ha ido bajando el voltaje de aceleración para disminuir el daño por radiación electrónica, ya que uno de los principales problemas en la obtención de imágenes en HRTEM y STEM es el daño por radiación, el cual está ligado principalmente al voltaje de aceleración del microscopio y la naturaleza del material.

El estudio del desplazamiento atómico por radiación electrónica no es un fenómeno nuevo, ya que en décadas pasadas en los microscopios electrónicos con alto voltaje (HVEM) que operaban entre 1-1.5 MeV era común observar este fenómeno [7-11]. En esta sección hablaremos de los cambios físicos y químicos en la estructura de la muestra producidos por el haz electrónico, el cual llamaremos “daño por radiación”, y el cual es inducido por la exposición de la muestra al haz electrónico durante su observación. Esta interacción puede perturbar la red cristalina hasta provocar cambios estructurales permanentes e irreversibles.

El daño por radiación en materiales inorgánicos es diferente del daño en materiales orgánicos principalmente porque la estructura atómica

es más compacta y tiene un número de coordinación mayor, por tal motivo tienden a preservar sus posiciones atómicas, lo que lleva a que haya menos opciones para las alteraciones en la estructura y para la reorganización atómica [12].

Una forma de medir el daño por radiación en materiales inorgánicos es por el desplazamiento atómico. El daño debido a vacancias e intersticios se le conoce como *defectos de Frenkel*. Sin embargo existe una lista grande de defectos que se originan entre los que podemos citar: dislocaciones, fallas de apilamiento, huecos, burbujas, contaminación por hidrocarburos entre otros [13].

Los electrones son partículas cargadas y al viajar con una energía cinética mayor a 10 keV interactúan fuertemente con los núcleos atómicos y los orbitales electrónicos del material mediante interacciones coulombianas, ambos procesos dan lugar al proceso de daño por radiación. El desplazamiento atómico se debe principalmente a la transferencia del momento del electrón al núcleo atómico mediante colisiones elásticas [14].

La interacción de los electrones del haz con los orbitales electrónicos de la muestra se debe a colisiones inelásticas y pueden provocar el desplazamiento atómico pero éste es un mecanismo más complicado ya que se necesita que la energía potencial de los orbitales electrónicos se le transfiera al núcleo atómico, a este proceso se le conoce como *radiólisis*. La radiólisis no se produce en metales por tal motivo en este trabajo de investigación nos enfocaremos en el daño por radiación inducido por la dispersión elástica de electrones [1,13,15].

1.2 Interacción del haz electrónico con la muestra

La energía del haz electrónico en TEM depende básicamente del voltaje de aceleración y del tipo de filamento en el cañón de electrones. En la actualidad existen principalmente dos tipos de filamentos: los filamentos termoiónicos y los filamentos de emisión de campo. El cañón de electrones produce un haz de electrones con una energía cinética suficiente para atravesar una muestra delgada (con espesores de alrededor de 10 nm) e interactuar con sus átomos y electrones, lo cual genera diferentes tipos de señales que nos ayudan a determinar su cristalografía, composición química, morfología, tamaño etc.

En este trabajo de investigación se utilizó un filamento de emisión de campo (Field Emission Gun, FEG), debido a que tienen la gran ventaja de generar un haz altamente monocromático con respecto al filamento termoiónico. En un cañón de emisión de campo los electrones son extraídos de la punta muy fina del filamento (usualmente de tungsteno) al aplicarle una diferencia de potencial (voltaje extractor), lo cual genera un campo eléctrico muy elevado cerca de ella para provocar el fenómeno de *tunelización* de los electrones. Una vez extraído los electrones del filamento, éstos son acelerarlos por un voltaje de aceleración de usualmente 200 KeV. Existen dos ánodos los cuales combinados funcionan como una lente electrostática para enfocar el haz como se puede observar en el figura 1. La región que emite electrones puede ser inferior a 10 nm y el filamento puede presentar un diámetro del haz de hasta 0.1 nm [16].

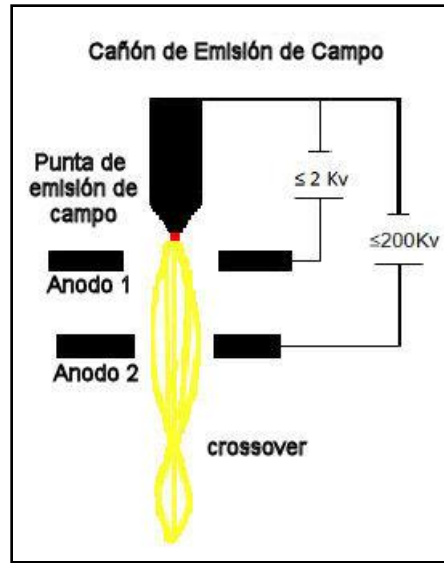


Figura 1.- Esquema de un cañón de emisión de campo

Después de la generación del haz electrónico, en su trayectoria los electrones se encuentran con una serie de lentes electromagnéticas que se utilizan para controlar el haz de electrones basándose en el hecho de que los electrones son partículas cargadas viajando a una velocidad \vec{v} dentro de un campo electromagnético, y que experimentan una fuerza \vec{F} siguiendo la ley de Lorentz:

$$\vec{F} = e\vec{E} + e(\vec{v} \times \vec{B}) \quad (1)$$

donde e es la carga del electrón, \vec{E} el campo eléctrico y \vec{B} el campo magnético.

Cuando el haz electrónico incide sobre un sólido se presenta una interacción coulombiana (fuerzas electrostáticas), generando diferentes tipos de señales debido a la perturbación que sufren los electrones del haz con los núcleos atómicos y con la nube electrónica de los átomos del material. Estas señales nos permiten hacer una

caracterización estructural y química del material. Para detectar e interpretar cada una de estas señales es necesario que el TEM tenga el detector adecuado [16].

Es importante resaltar que debido a la dualidad onda-partícula del electrón, cuando hablamos de dispersión de electrones nos referimos a su comportamiento como partícula y cuando hablamos de difracción a su naturaleza ondulatoria. Por consiguiente cuando hablemos de que electrones y átomos se comportan como partículas nos referiremos a la dispersión elástica y dispersión inelástica. Además de dispersión coherente e incoherente cuando hablemos de su naturaleza ondulatoria.

Cabe notar que el haz incidente se considera como una onda coherente; esto quiere decir que los electrones viajan con la misma fase. Entonces los electrones coherentemente dispersos son aquellos que permanecen en fase y los electrones incoherentemente dispersos no tienen relación de fase después de interactuar con la muestra [19].

La difracción es un caso especial de la dispersión elástica ya que la difracción se define como la desviación de la dirección de la onda al pasar por un obstáculo que esté en su camino. Mientras que la dispersión se define como el proceso en que las partículas son desviadas como resultado de su colisión. Además de que el término difracción no solo está limitado a la difracción de Bragg si no también se refiere a cualquier interferencia que implique la onda del haz con el material [17].

En microscopia electrónica de transmisión la longitud de onda del haz electrónico está determinada por el voltaje de aceleración, y la podemos calcular usando la ecuación de Louis de Broglie [17]. Esta ecuación nos dice que la longitud de onda (λ) asociada a una partícula en movimiento es inversamente proporcional a su momento:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (2)$$

donde h es la constante de Planck, y el momento está dado por $p=m_0v$, donde m_0 es la masa del electrón y v su velocidad. Como el voltaje de aceleración está relacionado con la energía cinética lo podemos escribir de la siguiente manera:

$$eV = \frac{m_0v^2}{2} \quad (3)$$

Es importante remarcar que a partir de un voltaje de aceleración de 100 KeV se consideran los efectos relativistas del electrón. Por lo tanto, al considerar los efectos relativistas de la ecuación anterior, podemos reordenarla para obtener la longitud de onda del electrón [17]:

$$\lambda = \frac{h}{\left[2m_0eV\left(1+\frac{eV}{2m_0c^2}\right)\right]^{1/2}} \quad (4)$$

En la figura 2 se grafica la ecuación (4) y se muestra como decrece la longitud de onda al incrementar el voltaje de aceleración, lo que significa que la longitud de onda está ligada a la resolución del microscopio electrónico de transmisión. Generalmente los microscopios trabajan a 200 KeV y su longitud de onda corresponde a 0.00251 nm. Existen algunos microscopios que trabajan a 1000 KeV y

su longitud de onda disminuye a 0.00087 nm; sin embargo, al trabajar a esta energía, aunque se aumenta considerablemente la resolución de microscopio, aumentan los daños inducidos al material

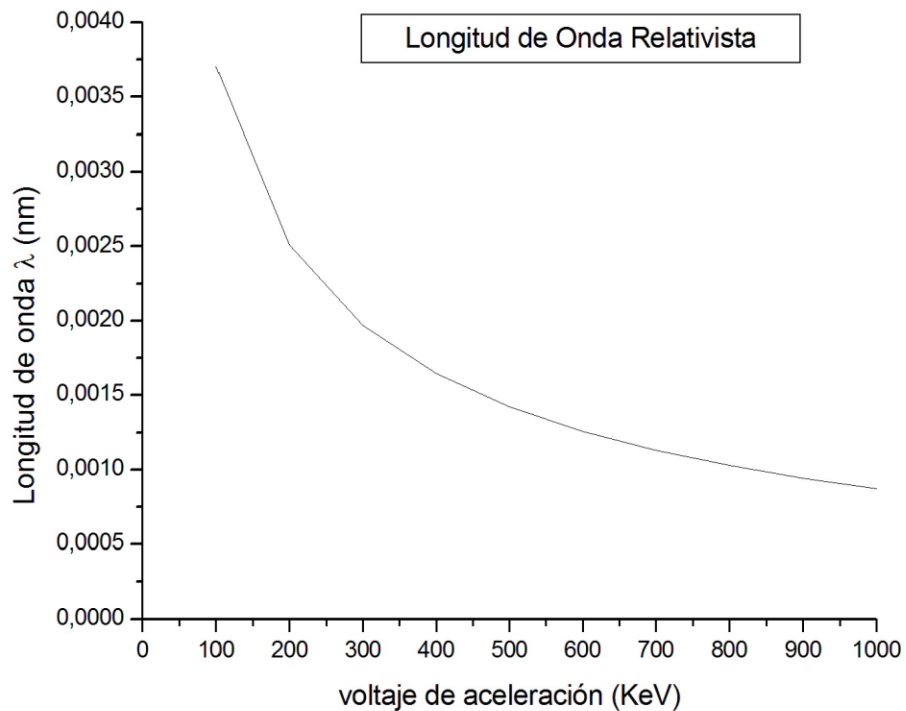


Figura 2.- Variación de la longitud de onda al incrementar el voltaje de aceleración en el microscopio en el rango de 100-1000 KeV.

Una vez que obtenemos el valor de la longitud de onda relativista también podemos determinar la velocidad relativista del electrón. Este dato lo utilizaremos más adelante para calcular el momento que le transfieren los electrones del haz a los núcleos atómicos del material. En la figura 3 se observa que al incrementar el voltaje de aceleración, la velocidad relativista aumenta desde 2.0862×10^8 m/s para 200 KeV hasta 2.823×10^8 m/s para 1000KeV, por lo que la velocidad del electrón se acerca considerablemente a la velocidad de la luz.

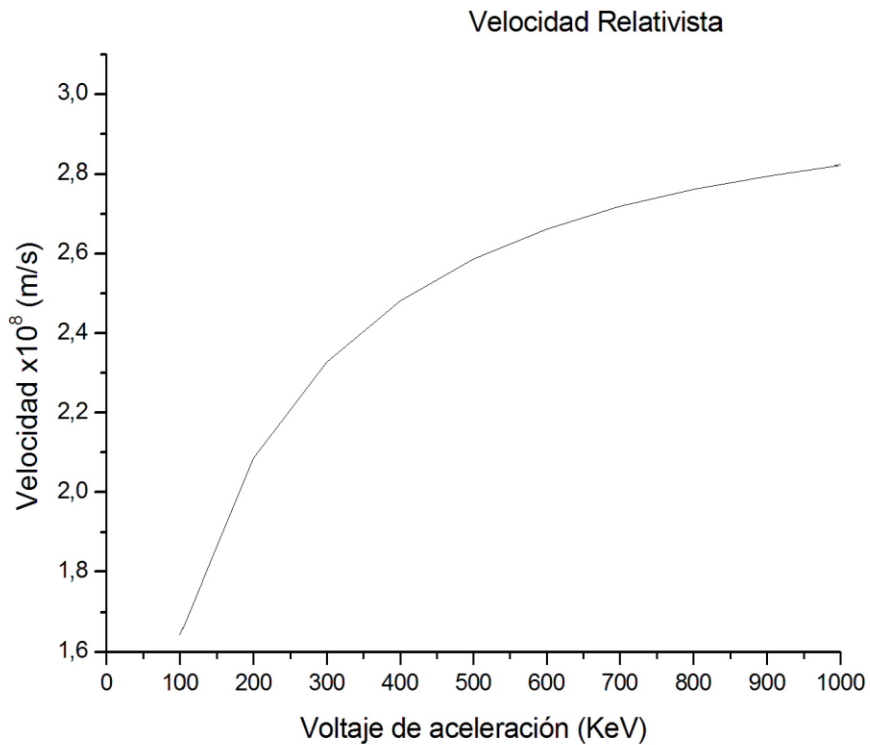


Figura 3.- Al aumentar el voltaje de aceleración, la velocidad del electrón aumenta y presenta efectos relativistas ya que tiende a acercarse a la velocidad de la luz.

1.3 Angulo de dispersión

Cuando un electrón interactúa con un átomo éste se dispersa a través de un ángulo θ (radianes) en un ángulo sólido Ω (estereorradianes). En la figura 4 se muestra la dispersión del haz electrónico producida por un átomo. Sin embargo, en el TEM existen muchos factores que intervienen en la dispersión de electrones como lo son el voltaje de aceleración del microscopio, el número atómico del material, su

densidad, espesor, cristalinidad, la orientación de la estructura respecto al haz incidente entre otros. Nótese que el ángulo de dispersión θ realmente es un semiángulo de dispersión que cumple con la condición $\sin\theta \approx \theta$ para ángulos pequeños[18].

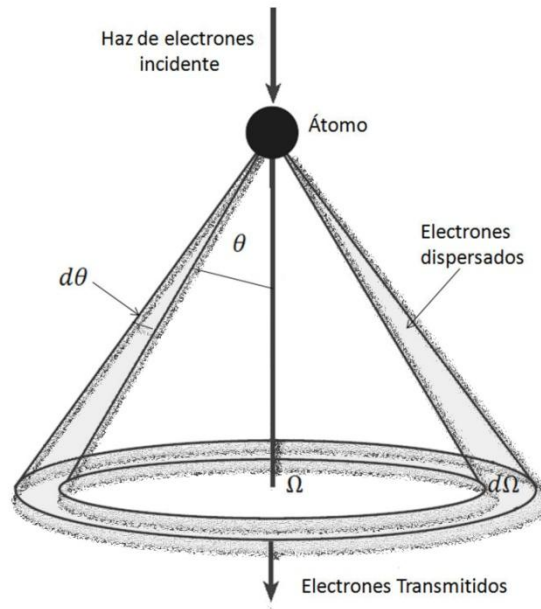


Figura 4.- Ángulo de dispersión θ generado por un haz de electrones y un átomo, además del ángulo sólido Ω formado por la dispersión de electrones.

1.4 Sección transversal de interacción

La sección transversal no representa un área física pero cuando se divide por el área real del átomo, representa la probabilidad de que el fenómeno de dispersión suceda. Cuanto mayor sea la sección transversal es más probable que suceda la dispersión. Las unidades de la sección transversal son los “Barns” ($1\text{barn} = 10^{-28}\text{m}^2$) [14,16].

Se puede definir la sección transversal para la dispersión de un átomo aislado considerando el término de radio efectivo de un átomo (r):

$$\sigma_{atom} = \pi r^2 \quad (5)$$

En microscopia electrónica de transmisión la sección transversal es muy importante ya que con el ángulo con que se dispersan los electrones se puede caracterizar la muestra o que los electrones no incidan en los detectores. Debido a lo anterior es importante conocer la sección transversal diferencial $d\sigma/d\Omega$ la cual nos describe la distribución angular de dispersión de un átomo. De acuerdo a la relación geométrica de θ y Ω de la figura (4) llegamos a la ecuación [20]:

$$\Omega = 2\pi(1 - \cos\theta) \Rightarrow d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta \quad (2)$$

$$\therefore \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{d\sigma}{2\pi \sin\theta d\theta} \quad (3)$$

Al integrar desde θ a π se calcula la sección transversal diferencial de un átomo σ_a

$$\sigma_a = 2\pi \int_{\theta}^{\pi} \frac{d\sigma}{d\Omega} \sin\theta d\theta \quad (4)$$

Si consideramos que la muestra contiene $\frac{N \text{ átomos}}{\text{Unidad de volumen}}$, entonces la sección transversal de dispersión atómica total de la muestra se puede expresar de la siguiente manera:

$$\sigma_{total} = \frac{N_0 \sigma_a (\rho t)}{A} \quad (5)$$

donde A es el peso atómico del material, N_0 es el número de Avogadro, ρ es la densidad del material y t es el espesor de la muestra.

La ecuación anterior permite estimar la dispersión de los electrones al pasar a través de la muestra. Más adelante la retomaremos para combinarla y al calcular la sección transversal de desplazamiento atómico.

1.5 Dispersión Elástica

La dispersión elástica envuelve interacciones coulombianas con el núcleo atómico. Cada núcleo representa una alta concentración de carga; entonces el campo eléctrico es un punto tan intenso que un electrón incidente que se acerca lo suficiente se desvía a través de un ángulo grande. A tal desviación de ángulo se le conoce como dispersión de Rutherford [19,20]. Si el ángulo de desviación es superior a 90 grados se dice que el electrón es retrodispersado y puede salir de la muestra por la misma superficie en la que entró.

La mayoría de los electrones viajan lejos del centro del átomo, donde las fuerzas electrostáticas de los núcleos son más débiles (por la ley del cuadrado inverso), además del hecho de que el núcleo está parcialmente protegido por los electrones del átomo.

Para un sólido amorfo cada átomo o molécula dispersa electrones independientemente, pero en un sólido cristalino la naturaleza ondulatoria de los electrones puede generar una interferencia constructiva entre los electrones dispersados formando puntos bien definidos, con ángulos y distancias correspondientes a los planos atómicos. Por lo tanto, la difracción es un caso particular de la dispersión elástica.

En materiales cristalinos de elementos pesados la energía de transferencia es tan pequeña que se puede describir en términos de excitación de fonones (vibración de todo el conjunto de átomos)

1.6 El efecto Knock-on

El proceso Knock-on se refiere a la transferencia de energía cinética y momento por la colisión directa de electrones con alta energía con los núcleos atómicos del material, y depende principalmente de que los electrones le transfieran la energía necesaria para perturbar la red cristalina y romper los enlaces que mantienen unidos al átomo [22]. Por lo consiguiente se le llama energía de desplazamiento E_d a la energía necesaria para poder desplazar o mover un átomo de su sitio. Sin embargo el proceso de desplazamiento se considera altamente adiabático, por lo que hay que contemplar que los átomos están unidos por los enlaces químicos y con sus vecinos. En la tabla 1 se presenta una lista de energía de los principales enlaces [13]:

Enlace	Principal enlace	Energía de enlace (eV)
Van der Walls	Interacción dipolo-dipolo	0.1-1
Metálico	Electrones deslocalizados de la banda de conducción	1-3
Covalente	Parcial o directa transferencia de electrones	4-8
Iónico	Electrostático	8-200

Los metales son estructuras compactas y la energía de desplazamiento aumenta debido a que hay una fuerte interacción entre los átomos vecinos, por lo que usualmente la mínima energía de desplazamiento E_d en metales está entre 5 y 50 eV.

1.7 Máxima energía de transferencia E_{max} .

En el modelo clásico de dispersión elástica se considera que los electrones llevan una energía cinética E_0 considerando la masa del electrón en reposo como m_0 y que es desviado un ángulo θ por la fuerza electrostática del núcleo atómico de masa M . Para que la conservación de energía y momento se requiere que el electrón le transfiera al núcleo una energía E dada por [21]:

$$E = \frac{E_{max} (1 - \cos\theta)}{2} \quad (6)$$

donde E_{max} se considera como la máxima energía de transferencia con un ángulo de $\theta = 180^\circ$ utilizado en la teoría de la cinemática relativista [22]. Graficando la ecuación (6) se muestra que la máxima energía se transfiere cuando los electrones se dispersan a 180 grados. En el caso del Au a 180 grados se le transfiere al núcleo atómico una energía de 2.7 eV a 200 keV, y para la plata se le transfiere 4.87 eV (figura 5):

$$E_{max} = \frac{2E_0(E_0 + 2m_0c^2)}{Mc^2} \quad (7)$$

donde E_0 es la energía del haz incidente.

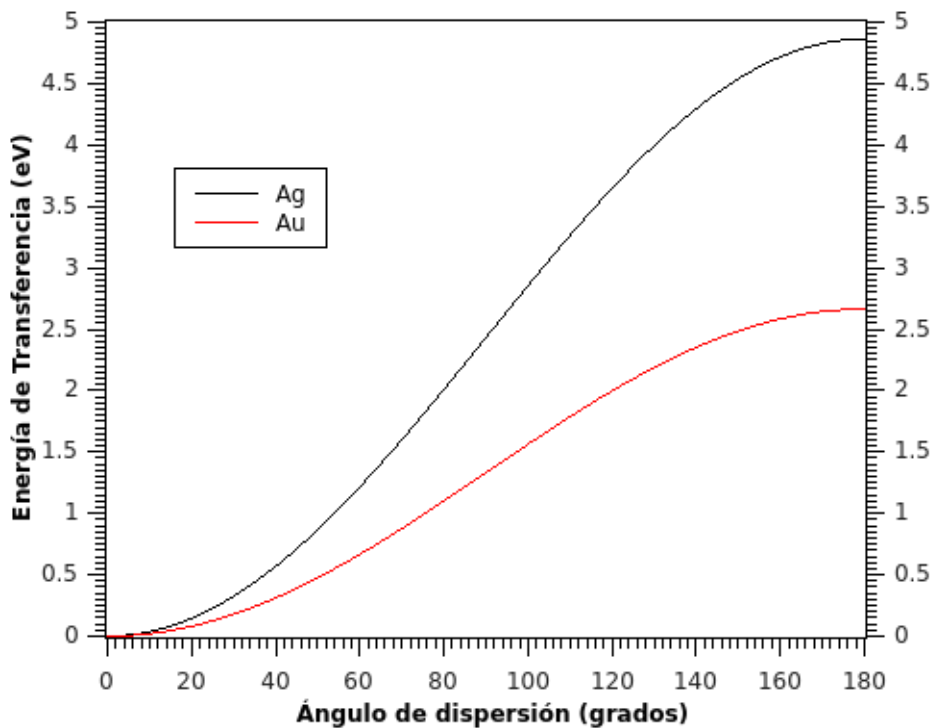


Figura 5.- Energía de transferencia vs ángulo de dispersión a 200 keV para el Au y la Ag.

De la ecuación (7), E_{max} se incrementa al aumentar la energía del haz incidente pero decrece con el aumento del número atómico del material. Se puede apreciar que para elementos ligeros, un voltaje de aceleración de 100 KeV es suficiente para desplazar átomos de su red cristalina ya que puede exceder la energía necesaria para romper los enlaces que unen a los átomos, el cual está entre 10-50 eV. Se puede notar que para un voltaje de aceleración de 200 KeV se le transmite una energía de 32.7 eV al Oxígeno, de 4.87 eV a la plata, y de 2.67 eV al oro.

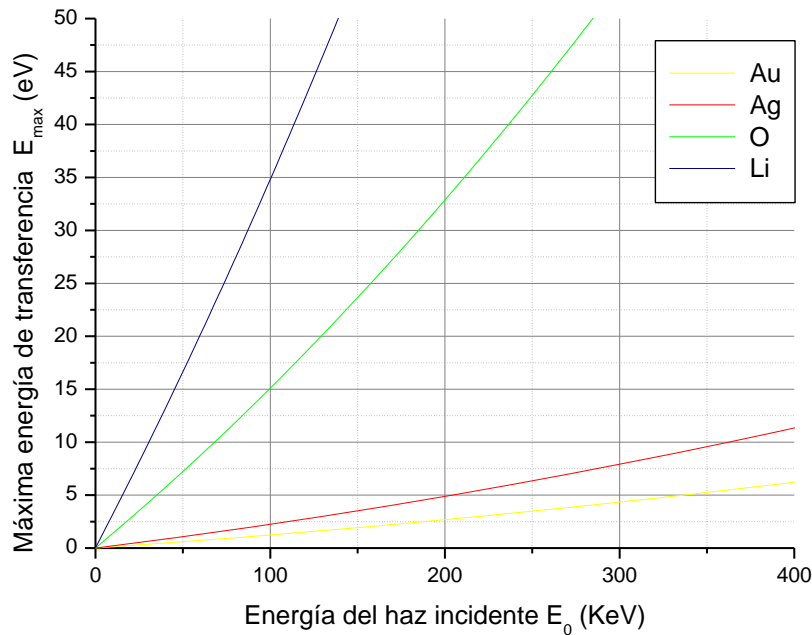


Figura 7.- Máxima energía de transferencia en función de la energía del haz incidente. Obsérvese que ésta depende principalmente del número atómico del material y del voltaje de aceleración.

La ecuación de máxima energía de transferencia la podemos compararla con la energía de desplazamiento atómico para analizar si existe la posibilidad para que el haz de electrones pueda mover átomos de su sitio en la red cristalina. En la tabla 2 se presenta la E_{\max} a diferentes voltajes de aceleración para la Plata y el Oro, y se compara con la energía de desplazamiento [16]. Nótese que a 200 keV el haz electrónico le transfiere una energía de 2.67 eV al Au y de 4.87 eV a la Ag, sin embargo la energía de E_d es de sólo 36 y 28 eV respectivamente. Esto significa que en teoría no se podrían desplazar átomos de oro y plata con un voltaje de aceleración de 200 keV.

Elemento	$E_{\max}(\text{eV})$				Ed
	100(KeV)	200(KeV)	300(KeV)	400(KeV)	
Ag	2.23	4.87	7.90	11.3	28
Au	1.22	2.67	4.32	6.2	36

1.8 Energía de sputtering

El fenómeno de sputtering en TEM se deriva del efecto Knock-on que, como se comentó en la sección anterior, se debe principalmente al intercambio de energía debido a la colisión directa de los electrones del haz con el núcleo atómico del material. Si la colisión ocurre con los átomos localizados en la superficie, y si la energía transferida es suficiente, entonces éstos pueden ser forzados a salir de su posición de equilibrio y de la red atómica [23].

En el pasado usualmente el TEM trabajaba con un vacío en un rango entre 10^{-5} y 10^{-7} torr, y la contaminación por hidrocarburos atrapaba los átomos que salían de la superficie e impedía el proceso de sputtering, sin embargo en los microscopios actuales se ha optimizado su sistema de vacío para mejorar la emisión de electrones, la resolución del microanálisis de rayos X y en espectroscopia de pérdida de energía de electrones [24].

La energía de sputtering está en función de la energía de sublimación E_{sub} , entonces para obtener una aproximación del desplazamiento atómico por sputtering producido en el volumen de la muestra se toma 4 o 5 veces la energía de sublimación (E_{sub}) [25]. Además, para el proceso de sputtering en la superficie conviene tomar la energía de

sublimación cercana a las energías de enlace entre E_{sub} y $2E_{\text{sub}}$ [26].

De hecho se sabe que la energía de sublimación térmica requiere de la energía media del cristal por átomo [21,27] que es igual a la energía de un átomo de la superficie. Entonces cada átomo en una esquina esta unido por tres vecinos cercanos, mientras que la mayoría de los átomos que se encuentran en la superficie están unidos por cinco vecinos cercanos. Por lo tanto podemos estimar el promedio de la energía de enlace metálico en la superficie como $E_d=(5/3)E_{\text{sub}}$ [28,29]. Esto no sucede en el caso del enlace covalente el cual variará significativamente con la orientación del cristal [24].

En este caso se ignora si la muestra es policristalina o de la dependencia particular de la energía de enlace de algún plano cristalino de la superficie. En [30] se comenta que habría que cotejar estos valores con la parte experimental.

Si la energía máxima E_{max} de la ecuación (7) excede la energía de desplazamiento E_d se provoca un desplazamiento continuo de átomos de la superficie del material; a este proceso se le conoce como efecto cascada. Por lo tanto podemos acotar la energía de desplazamiento por una energía mínima la cual está en el umbral para poder desprender átomos del sólido. Esta la podemos calcular haciendo $E_{\text{max}} = E_d$. Entonces de la ecuación 2 obtenemos [31, 32]:

$$E_{\text{min}} = \left[\left(m_0^2 - \frac{E_d}{2} \right)^2 + \left(1 + \frac{m_0}{M} \right)^2 \left(\frac{Mc^2 E_d}{2} \right) \right]^{1/2} - m_0 c^2 + \frac{E_d}{2} \quad (8)$$

1.9 Sección transversal de sputtering

Como se vió en la sección anterior, la sección transversal indica la probabilidad de que los electrones le transfieran su energía a los nucleos atómicos, y por lo tanto la sección transversal de sputtering se refiere a la probabilidad para que los electrones le transfieran la suficiente energía a los átomos para desplazarlos.

Para el fenómeno sputtering es importante la dispersión de electrones a alto ángulo. Por lo tanto utilizaremos la dispersión por unidad de ángulo ($\theta = 180^\circ$) dado por la aproximación de la sección transversal diferencial de Rutherford [31,33]:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\theta}\right)_R = F(Z^2 r_0^2) \left[\frac{2\pi \sin\theta}{(1-\cos\theta)^2} \right] = \frac{FZ^2 r_0^2}{4} \left[\frac{2\pi \sin\theta}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} \right] \quad (9)$$

donde $F = \frac{1 - \frac{v^2}{c^2}}{\frac{v^4}{c^4}}$ es un término relativista, v la velocidad del electrón y

$r_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{e^2}{m_0 c^2} \right)$ el radio clásico del electrón. Al integrar la ecuación (9)

sobre el ángulo de dispersión y utilizando la ecuación (6) sobre la energía perdida E entre E_{\min} y E_{\max} se obtiene una estimación de la sección transversal para el desplazamiento:

$$\sigma_d = \pi F Z^2 r_0^2 \left(\frac{E_{\max}}{E_{\min}} - 1 \right) \quad (10)$$

donde E_{\max} y E_{\min} las podemos calcular de las ecuaciones (2) y (3).

Para tener una mejor idea de la erosión del material debido al haz de electrones podemos estimar la velocidad de sputtering R y la sección transversal de sputtering σ_d .

Utilizando la ecuación de la sección transversal de sputtering (10),

calculamos la velocidad de producción de sputtering como:

$$R = \left(\frac{J\sigma_d}{e}\right) \left(\frac{uA}{\rho}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (11)$$

donde u es la unidad de masa atómica, ρ la densidad del material y J la densidad de corriente del haz electrónico.

Para calcular J nos basamos en [34,35] donde se comenta que a 200 keV la densidad de corriente para una sección transversal de 1.5 nm de diámetro es 1×10^5 A/cm², y cuando el microscopio no tiene el corrector de aberración se puede estimar multiplicándola por la fracción de corriente de la punta del filamento con la relación:

$$f = \left(\frac{r}{r_s}\right)^{2/3} \quad (12)$$

donde r es el radio del diámetro del haz y $r_s = C_s \alpha^3$ el radio producido por la aberración esférica.

Además podemos estimar el área de interacción de sputtering donde se puede producir el proceso de sputtering en la superficie del material con la relación:

$$Y = \sigma_d N_s \quad (13)$$

donde N_s es el número de átomos de la superficie por unidad de área, el cual es del orden 10^{15} /cm².

1.10 Espectroscopia de pérdida de energía de electrones, (EELS).

La pérdida de la energía con la que inciden los electrones en la muestra nos da información estructural y química de la muestra misma. La ventaja de usar EELS en la región de muy pequeña pérdida de energía en el análisis de los plasmones de superficie es la posibilidad de obtener información sobre las propiedades ópticas y la estructura de bandas al combinar la resolución espacial de técnicas como la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) con la espectroscopía óptica [36].

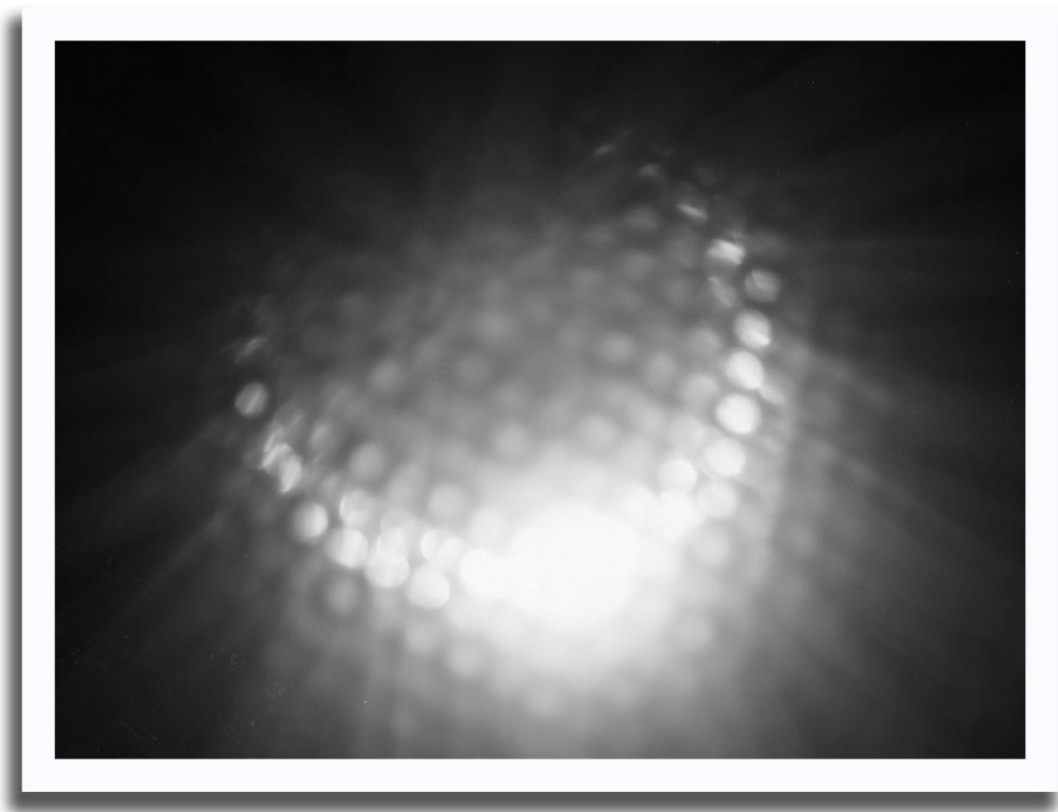
Los espectros de EELS se dividen en tres regiones la primera corresponde al pico más intenso y se llama el pico de pérdida de energía cero, principalmente se debe a la dispersión elástica de los electrones, usualmente su ancho corresponde a unos cuantos electronvolts y determina la resolución energética del espectro.

Entre 5-50 eV se encuentra la región de baja pérdida de energía, en la cual se estudian los plasmones, transiciones de banda y banda de valencia. Esta zona es muy útil porque también se puede determinar el espesor de la muestra.

La tercera zona se conoce como alta pérdida de energía y comienza a partir de 50 eV, contiene información de la dispersión inelástica con las capas internas de los electrones de la muestra lo cual nos da un análisis elemental como XEDS con la ventaja de que nos permite estudiar elementos ligeros además de poder identificar diferentes tipos de enlaces.

Capítulo 2

Procedimiento Experimental



FOTOGRAFÍA CIENTÍFICA IFUNAM

“Bienvenidos a la quinta dimensión”

**Patrón de difracción de electrones por haz convergente en una nanopartícula
dodecaedral de Au**

En esta sección se comentará el procedimiento experimental realizado en este trabajo de tesis.

2.1 Nanopartículas de plata

Actualmente las nanopartículas de plata tienen un gran interés científico debido a sus importantes aplicaciones en el área de catálisis [37], fotónica de plasmones [38], medicina [39] y biología, por lo tanto es muy importante controlar su tamaño y forma. En este trabajo se sintetizaron coloides de nanopartículas de plata por el método de poliol [40], donde se controló el crecimiento de las nanopartículas de plata mediante la estabilización esférica del coloide por medio de la polivinil pirrolidona (PVP).

La reacción fue realizada en un sólo matraz en un sistema de reflujo, con agitación constante. Se preparó una rampa de temperatura, cuya temperatura inicial fue de 20°C (temperatura ambiente) y la final de 116°C en un tiempo aproximado de 20 min.

Se vertieron los reactivos siguientes de forma continua al momento que se inició la reacción en el orden que se describen a continuación (ver tabla 1): 25 mL de metoxietanol; 0.06gr de (PVP); 0.127gr de nitrato de plata (AgNO_3) y 15.0 mg de citrato trisódico (TC). La relación en peso PVP: AgNO_3 fue de 0.5:2, respectivamente. Una vez alcanzada la temperatura de 116°C se mantuvo constante durante 30 minutos. Tabla 1. Orden en que se agregan los reactivos con sus respectivas cantidades.

Orden	Reactivo	Cantidad
1	2-Methoxy-etanol	100 mL
2	PVP	0.25405 gr
3	AgNO ₃	0.5081gr
4	TC	60 mg

En la Figura 2.1 vemos una nanopartícula decaedraI cerca del eje cinco de simetría. El tamaño óptimo para hacer los patrones de haz convergente sobre nanopartículas es de 40-60 nm ya que para partículas más pequeñas el haz central es tan intenso que atenúa las demás reflexiones.

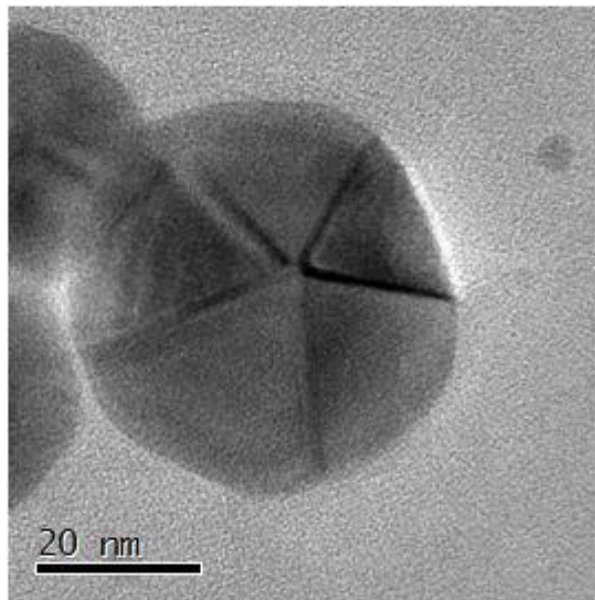


Figura 2.1.- Nanopartícula decaedraI de 45 nanómetros

2.2 Nanopartículas de Au

Las nanopartículas de oro fueron preparadas por el método de Brust [41] donde se utilizó una reducción simultánea de iones de tetracloroaurato y se utilizó una molécula orgánica de tiol como agente estabilizador. Además se utilizó Dodecanotiol como agente de pasivación. Se utilizaron nanopartículas decaedrales de Au que tuvieran las mismas dimensiones para poder comparar los resultados con las nanopartículas de Ag (Figura 2.2).

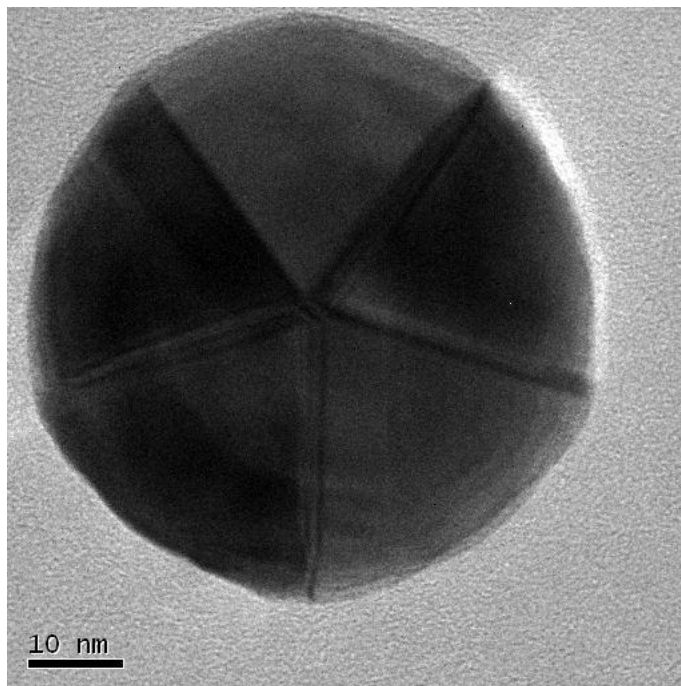


Figura 2.2.- Nanopartícula de oro Au

2.3 Preparación de muestras para TEM.

La preparación de las muestras para microscopía electrónica de transmisión es muy importante y delicada, porque cualquier mota de polvo puede contaminar la muestra, por lo tanto se aconseja tener un área libre de polvo.

Para preparar la rejilla para TEM se siguió el siguiente procedimiento:

- 1) Se deposita agua dentro de una caja de petri.
- 2) Se colocan las rejillas sobre una coladera y se sumergen dentro del agua, Figura (2.3a)
- 3) Se coloca una gota de colodión y se espera a que se forme una película homogénea en la superficie del agua, Figura (2.3b).
- 4) Se saca la coladera lentamente y con velocidad constante, para que se deposite la película sobre las rejillas.
- 5) Una vez secas se deposita una película de carbón amorfo sobre la rejilla.
- 6) Se dispersan las nanopartículas coloidales por ultrasonido
- 7) Se toma una gota del coloide con un capilar y se deposita sobre la rejilla.
- 8) Por último se dejan secar las rejillas bajo una lámpara

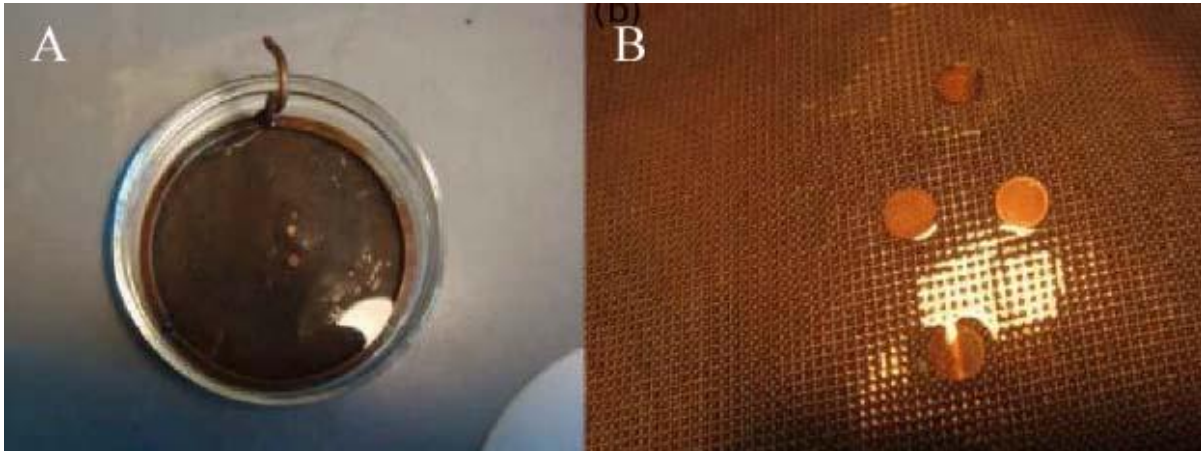


Figura 2.3 Preparación de rejillas para TEM. A) caja de petri con agua donde se coloca la coladera y las rejillas de TEM. En (B) se observa el polímero que se le deposita en la rejilla el cual sirve para colocar el material a observar.

2.4 Consideraciones iniciales para la irradiación

Las nanopartículas de Au se depositaron en rejillas de cobre con un mallado de 200 huecos, previamente cubiertas con una película de colodión y carbón amorfo. También se utilizó una película de Au depositada en una rejilla de Au con una malla de 200 huecos, sin película de colodión ni de carbón, para tener una línea base de referencia del espectro de EELS del Au.

Se utilizaron partículas con un diámetro entre 25-50 nm ya que en estas se obtenía un patrón de CBED en el cual se podían observar los disco difractados y las líneas de kikuchi. Al irradiar nanopartículas entre 5 -15 nm el disco central del patrón de CBED era muy intenso y se atenuaban los discos difractados. Cuando difractábamos partículas mayores de 100 nm era complicada la observación de las imágenes de HRTEM.

2.5 El TEM

El experimento se realizó en el microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010F del instituto de Física de la UNAM, y se fijaron los siguientes parámetros experimentales en condición de CBED: Se hizo la convención de irradiar a las partículas por 3 minutos con un voltaje de aceleración de 200 keV, un semiángulo de convergencia de 3 mrd, un diámetro de haz de 2.4 nm, con una emisión de 148 μA y una longitud de cámara de $L= 50$ cm. El procesamiento de imágenes se hizo con el software Digital Micrograph de GATAN.

El experimento de EELS y las observaciones se realizaron con un microscopio electrónico de transmisión JEM-ARM200F. En el modo HRTEM se utilizó un voltaje de aceleración de 200kV; en modo EELS se usó un semi-ángulo de colección de 100 mrad y una energía de dispersión de 0.2 eV/ch para capturar los espectros. Las nanopartículas fueron irradiadas usando condiciones de CBED. Posteriormente los espectros se analizaron con el software Digital Micrograph de GATAN.

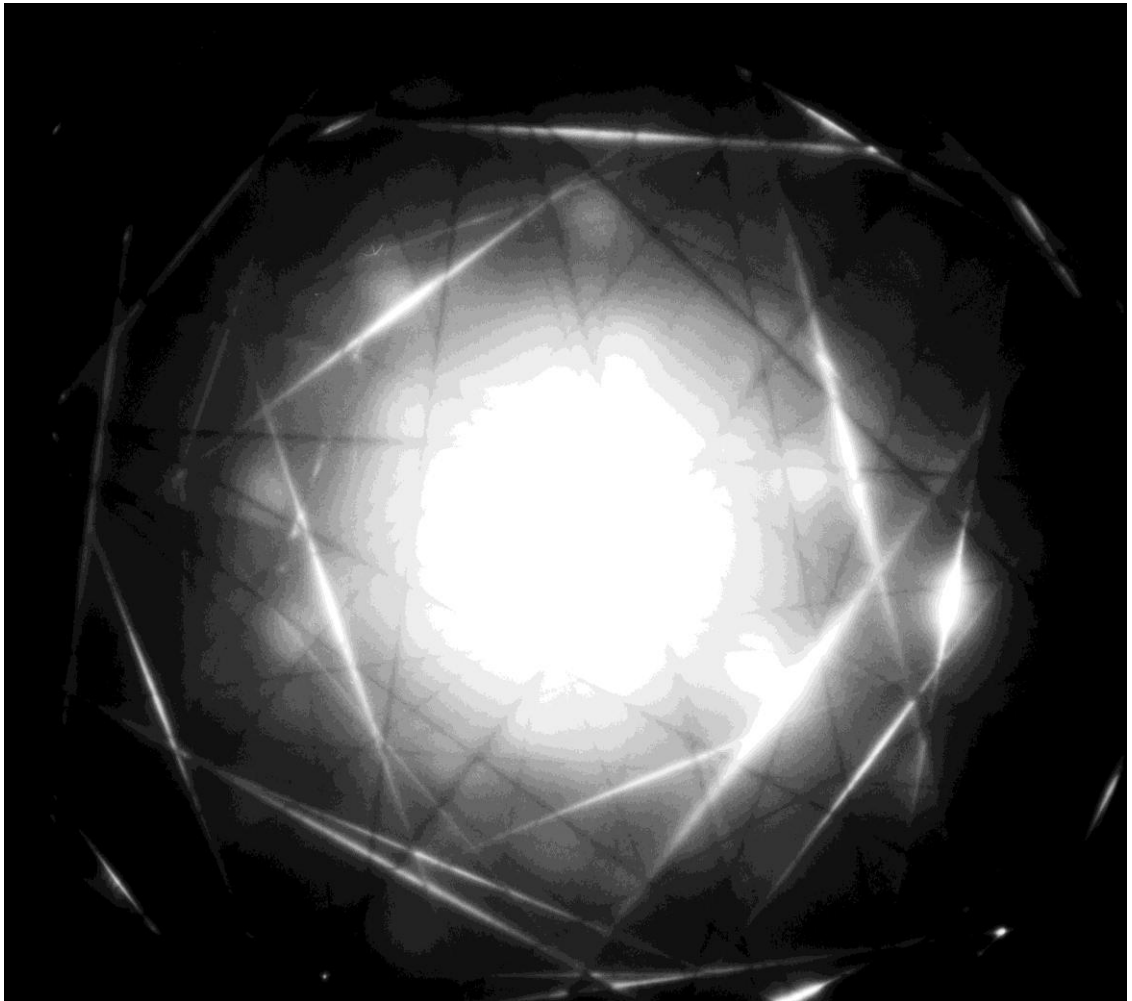
El procedimiento experimental seguido fue el siguiente:

- Se tomó el espectro de EELS del soporte (colodión-carbón amorfo).
- Se tomó el espectro de EELS de la nanopartícula antes de ser irradiarla.
- La irradiación se llevó a cabo en condiciones de CBED enfocando el haz por 1 min a unos cuantos nanómetros, lo más cercano al centro de la nanoestructura.

- Posteriormente se tomó el espectro de EELS de la partícula irradiada.
- Mediante HRTEM se monitoreo el daño superficial
- Con el software Digital Micrograph de GATAN procesamos los datos obtenidos.

Capítulo 3

Resultados



Líneas de Kikuchi en patrón de difracción de silicio

En esta sección se presentarán los resultados obtenidos al irradiar las partículas de Au y Ag en condición de CBED en el TEM. Esto produjo hoyos nanométricos. Posteriormente, durante el tiempo de observación de los hoyos en condición de HRTEM, los hoyos se cerraron. Aquí presentaremos en detalle estas observaciones.

3.1 Daño por radiación en nanopartículas de Ag

Como se comentó anteriormente, el trabajo comenzó bajo la idea de obtener información cristalográfica a partir de patrones de difracción por haz convergente (CBED) de las nanoestructuras decahedrales, pero el experimento se complicó ya que el haz del microscopio electrónico de transmisión puede provocar diferentes tipos de daño sobre las muestras, desde contaminación hasta desplazamiento atómico.

Cuando se usa la técnica de CBED concentramos toda la energía del haz electrónico en un disco de unos cuantos nanómetros de diámetro, lo indujo provoca el desplazamiento atómico en la superficie de las nanopartículas además de contaminación por hidrocarburos.

En primera instancia describiremos el procedimiento de cómo se provocó el daño por radiación en nanopartículas de Ag

En la técnica de CBED podemos observar los cambios estructurales directamente en los patrones de difracción, ya que los discos difractados están directamente relacionados con los planos atómicos, las líneas de kikuchi con la orientación y espesor del

material. Cuando irradiamos las nanopartículas por CBED si los discos difractados y las líneas de kikuchi cambian de posición e incluso también desaparecen, significa que se está modificando la estructura de la partícula.

En la Figura 3.3 se muestra como el haz de electrones fragmenta una partícula de Ag y como se modifica el patrón de CBED. En la Figura 3.3A se presenta la nanopartícula de plata antes de irradiarla. En la Figura 3.3C se presenta el patrón de difracción CBED obtenido con una longitud de cámara de 60 cm. En la Figura3.3B se presenta el daño ocasionado en la partícula después de la irradiación por CBED. En la Figura3.3D se observa que muchas de las reflexiones del patrón de difracción CBED desaparecen debido a la pérdida de material durante la irradiación.

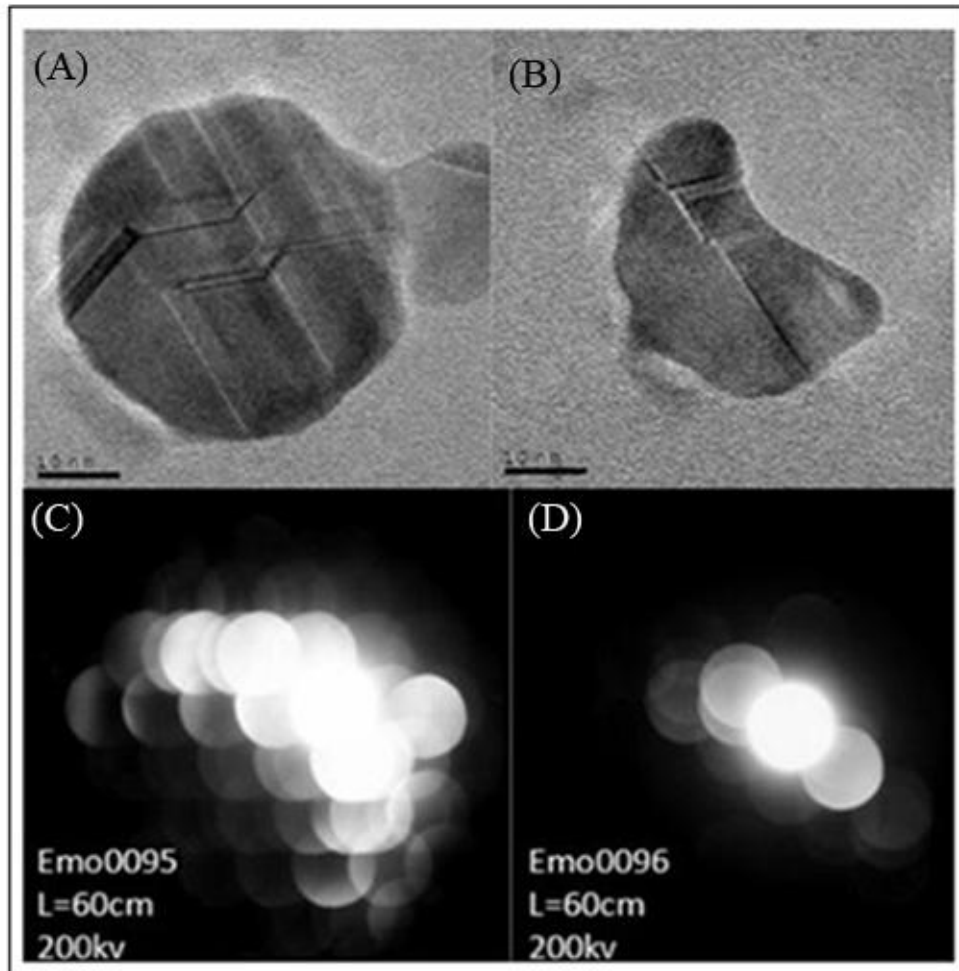


Figura 3.3. A-B La nanopartícula de plata y su patrón de difracción antes y después de ser irradiarla con el haz en condición de CBED. C-D). Patrón de difracción CBED antes y después de la irradiación.

El daño sobre las nanopartículas depende principalmente del voltaje de aceleración y del número atómico del material. Sin embargo si el tiempo durante el cual se irradie la partícula es largo el daño se vuelve más notorio. En las siguientes imágenes observamos el daño ocasionado en la nanopartícula en función del tiempo de exposición al haz.

En la Figura 3.4 A-B el tiempo de exposición fue de 1 minuto, y se observa que el haz empieza a dañar la superficie donde incide generando una mancha oscura la cual indica que se ha removido material de la superficie. Por otro lado también la energía del haz induce la coalescencia de las dos partículas debido al calentamiento del material.

En la Figura 3.4 C-D se irradió la partícula por 3 minutos y la primera diferencia con respecto a la Figura 3.4 A-B es que la mancha oscura crece. Esto significa que el haz electrónico provocó un daño mayor en la superficie de la nanopartícula. La irradiación también provocó que la partícula se empezara a deformar, lo que complicó la obtención de imágenes por HRTEM. En este caso también la energía del haz induce la coalescencia de la partícula con las partículas de su alrededor.

En la Figura 3.4 E-F, las cuales corresponden a la irradiación de la partícula por 5 minutos, el daño se incrementa considerablemente debido a que el haz de electrones prácticamente perfora la nanopartícula. Alrededor del hoyo se ven varias manchas oscuras las cuales son debido al material removido por el haz.

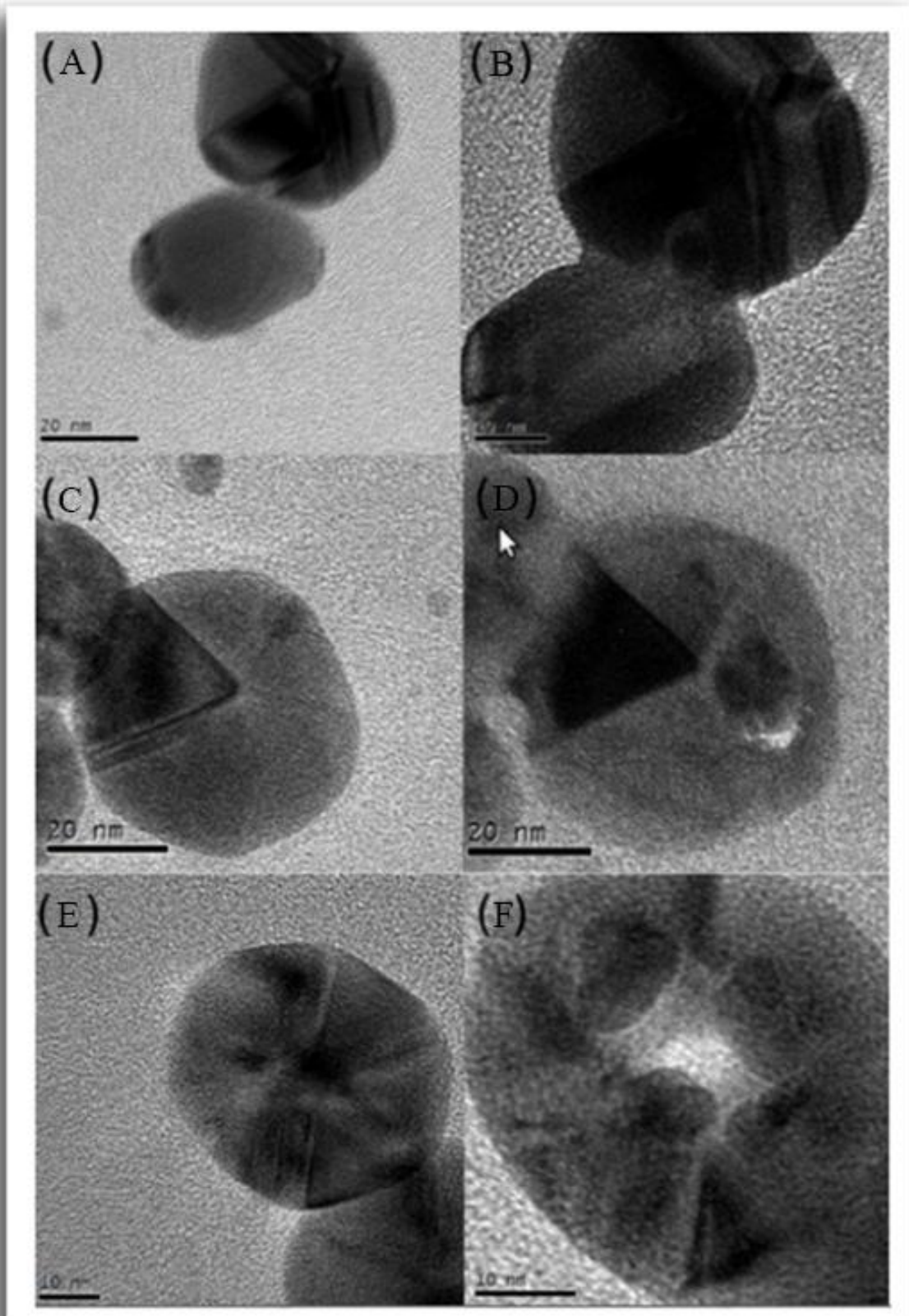


Figura 3.4.- Daño producido en las nanopartículas con el haz electrónico en la condición de CBED a diferentes tiempos de exposición. (A-B) 1 minuto; (C-D) 3 minutos;(E-F) 5 minutos. Al incrementar el tiempo de exposición, el daño se incrementa.

Para tener un mejor control del daño por radiación sobre las nanopartículas se fijaron algunos parámetros experimentales como se mencionó en el capítulo 2 y los resultados fueron los siguientes:

En la Figura 3.5A se presenta una nanopartícula decaedral de Ag de aproximadamente 50 nm de diámetro. Después de irradiar la nanopartícula por 3 minutos (Figura 3.5B) se puede observar claramente el daño inducido en la superficie de la nanoestructura por el haz de electrones. En la imagen se observa que el daño se provoca de forma local donde incide el haz, formando manchas oscuras de material desprendido, el cual hemos llamado clusters. Más adelante se demostrará que los clústers se forman por el material erosionado y que sigue siendo cristalino.

La partícula se irradió varias veces bajo las mismas condiciones. La flecha blanca indica el lugar donde se formó el daño y el número indica orden de la irradiación ocasionada.

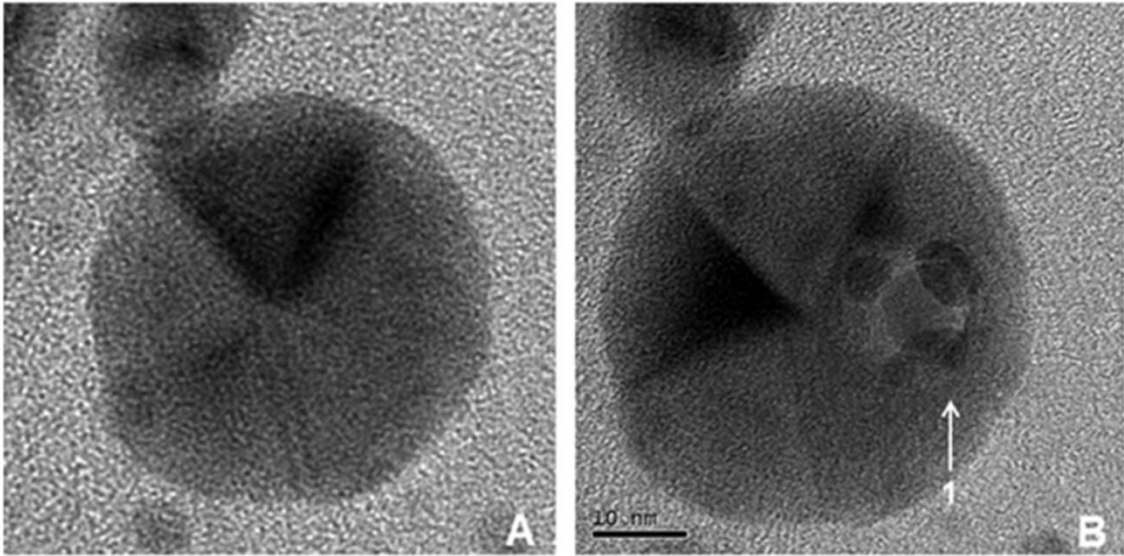


Figura 3.5.- A) La partícula antes de la irradiación. B) La partícula irradiada por 3 minutos. Obsérvese la aparición de unas manchas oscuras, llamadas clusters, y las cuales se forman por el material erosionado.

En la Figura 3.6A se presenta la partícula irradiada por segunda ocasión. Una vez más el tiempo de exposición fue de 3 minutos. Sin embargo, para este caso el haz logra atravesar la muestra y forma un hoyo de 4.7 nm de largo y 7.3 nm de ancho. Cuando se irradió por primera vez la nanopartícula, se erosionó material de la superficie con lo cual se adelgazó su espesor. Por este motivo, en la segunda irradiación se pudo perforar completamente la partícula. En la Figura 3.6B se observa por HRTEM que después de irradiar la partícula ésta empieza a estabilizarse y el hoyo comienza a cerrarse. Este es un fenómeno bastante interesante de difusión superficial el cual estudiaremos mas adelante con detalle. En la Figura 3.6C se muestra como continua disminuyendo el tamaño del hoyo hasta alcanzar 4.8 nm de largo y 3.2 nm de ancho. La Rápida Transformada de Fourier (FFT) de la zona que se recristalizó indicó

que las líneas presentadas corresponden con los planos atómicos de la plata en la dirección (111).

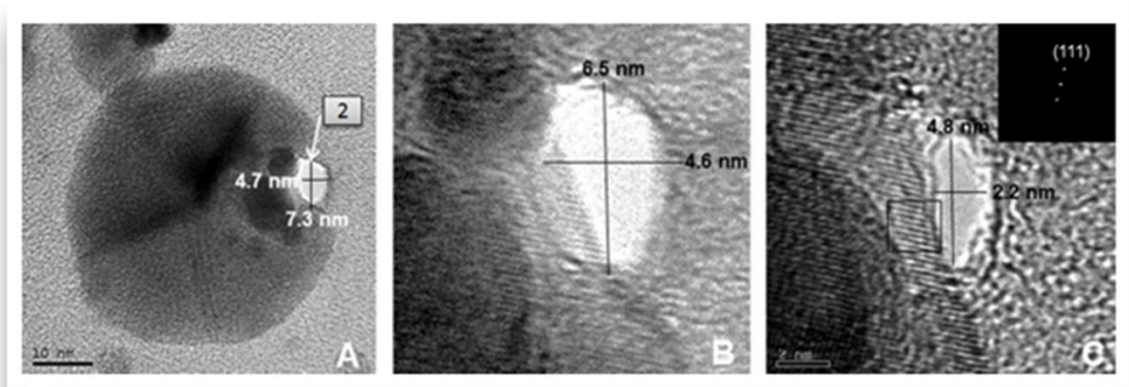


Figura 3.6.- Perforación de la partícula durante la segunda irradiación en la condición de CBED. Nótese que el hoyo empieza a recrystalizar en la dirección de los planos (111) de la plata.

Cuando se irradia por tercera vez la nanoestructura decaedra, se forma un nuevo hueco con un diámetro de 6.5 nm (Figura 3.7A). Los clusters que se formaron en la primera irradiación han cambiado de forma y esto es debido a que cada vez que se irradia la partícula el material erosionado se acumula en la superficie y parte de este se va uniendo a los clusters ya existentes. En la Figura 3.7B se observa que el diámetro del hoyo disminuye a 4.6 nm, además de que el cluster presenta ordenamiento atómico.

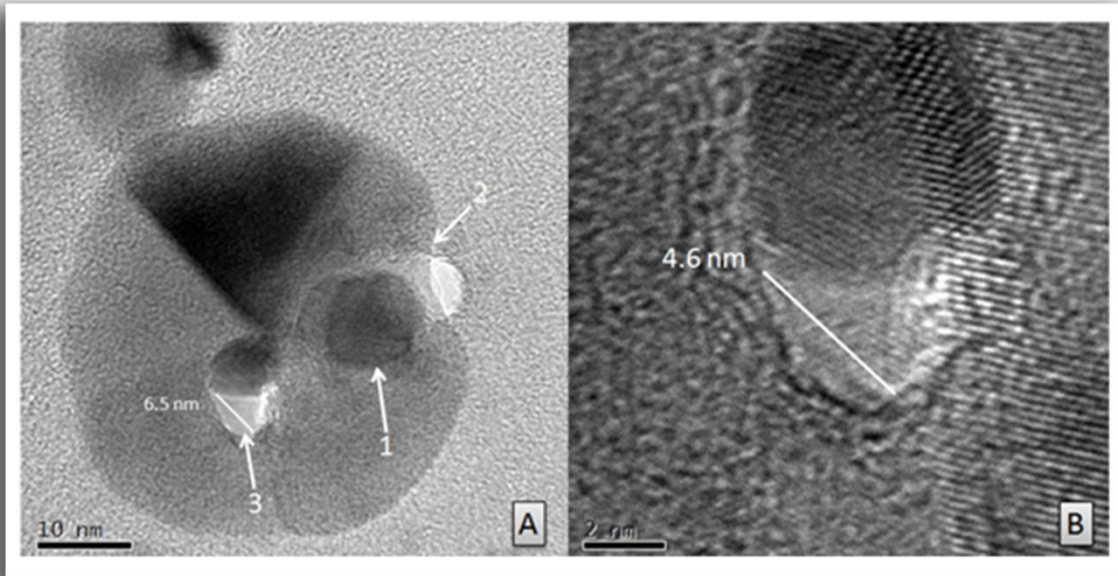


Figura 3.7.- (A) La tercera irradiación y el segundo hoyo, con un diámetro de 6.5 nm, que se le hace a la partícula. (B) Amplificación del hoyo presentado en (A), pero ahora con un diámetro de 4.6 nm. También se observa el cluster que se formó, el cual presenta ordenamiento atómico.

Al irradiar nuevamente la partícula decaedral por 3 minutos con el haz de electrones en condición de CBED, se forma un nuevo hoyo de 7.3 nm de diámetro, como se muestra en la Figura 3.8A. Cabe destacar que el hoyo de la Figura 3.7a para este momento ya está completamente cerrado y el clúster de la Figura 3.5B ha cambiado de forma y aumentado de tamaño. En las Figuras 3.8B-E se presenta la imagen de HRTEM de la muestra; como la superficie de la nanopartícula se va reestructurando el diámetro del hoyo va disminuyendo hasta por cerrarse completamente. En la Figura 3.8F se presenta la FFT de la zona marcada en la Figura 3.8E. Esta FFT indica que los planos sobre los cuales se realiza la recristalización son los (111) de la plata.

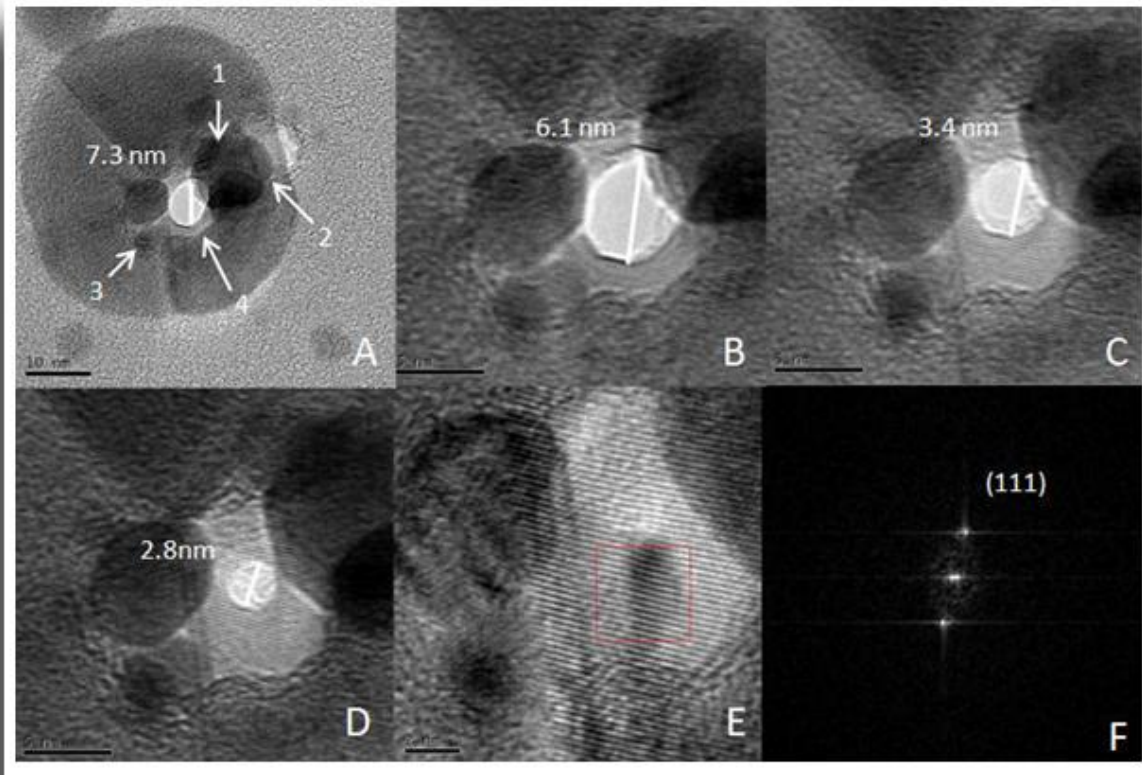


Figura 3.8.-Proceso de reestructuración del hoyo que se formó y se presentó en la Figura 3.8A. En (F) se presenta la FFT de la imagen mostrada en (E). Los planos atómicos de la recristalización son los (111).

Después de que se cierra el hoyo que se formó y se presentó en la Figura 3.8A, la superficie de la nanopartícula sigue teniendo tensiones superficiales para llegar a las condiciones de mínima energía. Esto genera fallas de apilamiento. En la Figura 3.9 indica que el proceso de recristalización es tal que produce defectos en la superficie de la muestra los cuales pueden ser inducidos por las fronteras del hoyo. En la Figura 3.9A la flecha blanca indica una falla de apilamiento producida durante la relajación de la estructura. En la Figura 3.9B se presenta la ampliación de la Figura 3.9A y se

aprecia con más detalle la falla de apilamiento y los moires que forman con el cluster debido a la interferencia óptica que se forma con la red cristalina del cluster con la nanopartícula. La Figura C-D indica el cambio de contraste de las franjas de moire, lo que se produce por el movimiento del cluster en la superficie de la nanopartícula.

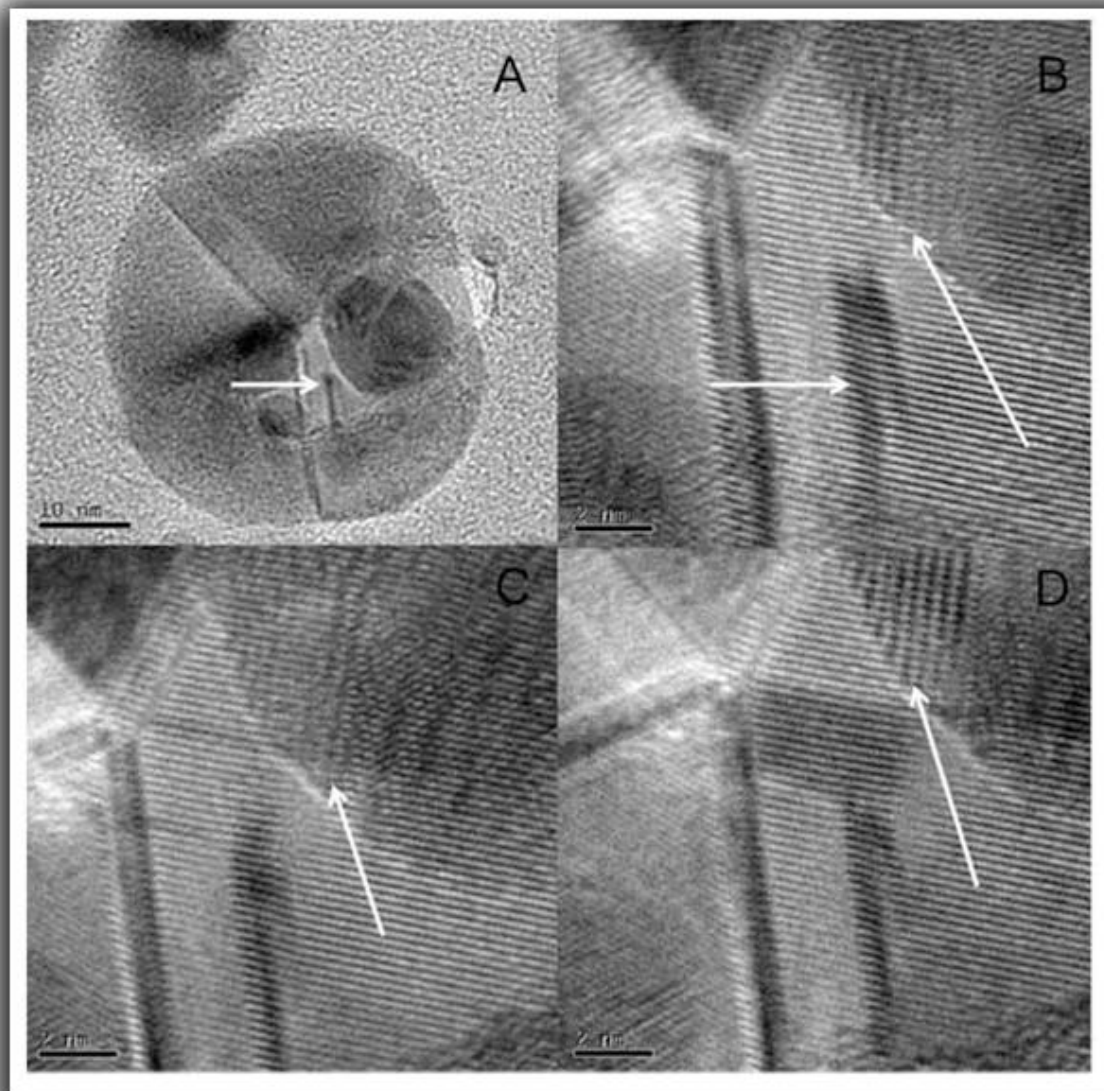


Figura 3.9.- A) Fallas de apilamiento producidas durante el cierre y la recristalización del hoyo. B-D) Patrones de interferencia óptica que se producen por el desplazamiento del cluster con respecto a la superficie genera.

Se volvió a irradiar la partícula, y en la Figura 3.10A se indica el hoyo realizado con la flecha con número 5. Para el momento en que se irradió, los hoyos realizados anteriormente ya se han cerrado totalmente. En la zona donde se encontraban los hoyos 3 y 4 se observa un contraste más claro, lo que indica que el espesor de la partícula es menor. Es importante recordar que los clusters están formados por el material desprendido por el haz electrónico.

En la Figura 3.10B se presenta la partícula recuperada después del último hoyo (mostrado por la flecha 5 en la Figura 3.10A). También se observa como los clusters se han desplazado por la superficie de la nanopartícula. Nótese que a pesar de todos los hoyos realizados, la partícula mantiene su estructura decaedra.

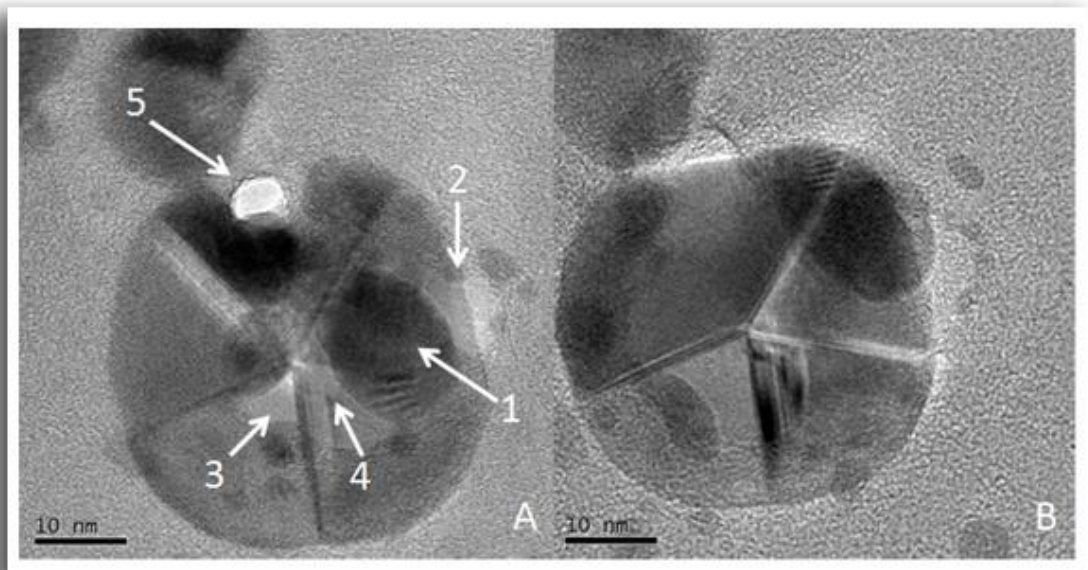


Figura 3.10.- (A) La partícula inmediatamente después de la quinta irradiación (indicada con la flecha con el número (5)). La misma partícula después de la recuperación estructural. Nótese que los hoyos realizados han adelgazado la estructura en la zona 3 y 4.

En este momento el haz electrónico ha erosionado tanto la superficie de la partícula que, al irradiarla una vez más, ésta se fragmentó en varios pedazos, por lo que a la partícula ya no le fue posible mantener más su estructura (Figura 3.11A).

En la Figura 3.11B se presenta una amplificación de la zona marcada por el cuadrado blanco en la Figura 3.11A. En esta imagen se observa cristalinidad que aún conserva la partícula y la película de colodión con carbón amorfo donde se depositaron las nanopartículas.

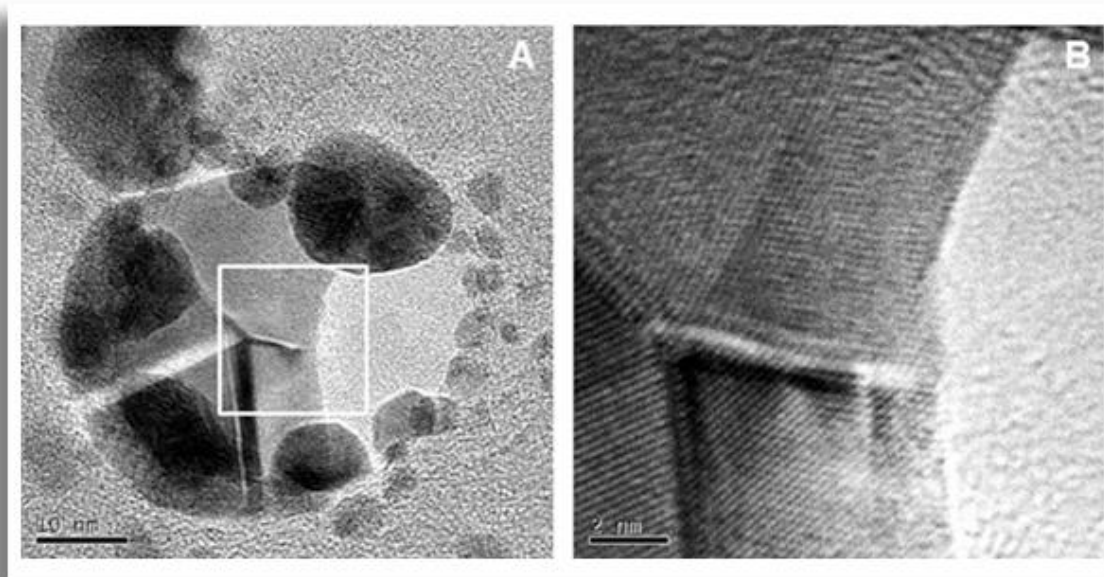


Figura 3.11.- (A) La partícula, después de varias irradiaciones, “explota” y se presentan varios clusters de diferente tamaño. B) La amplificación de la zona indicada por el cuadro blanco en (A). Es interesante ver que la simetría cinco de la estructura aún se conserva.

En la Figura 3.12 se presentan varios clusters que se produjeron y se presentaron en la Figura 3.11, y se puede notar como mantienen estructura cristalina. El material desprendido al solidificarse empieza a reordenarse isomórficamente. La imagen 3.12 A presenta un cluster que, además de que mantiene su estructura cristalina, tiene facetados sus lados. En el recuadro de la Figura 3.12 B presenta también la FFT de la imagen rayada y se encuentra que las líneas corresponden a los planos (200) de la plata. En la Figura 3.12 C se observa un cluster ya se parado de la nanopartícula y se aprecia que también esta facetado. La Figura 3.12 D se observan dos clusters alejados de la partícula decaedra y entre ellos forman la imagen de interferencia conocida como “moire”.

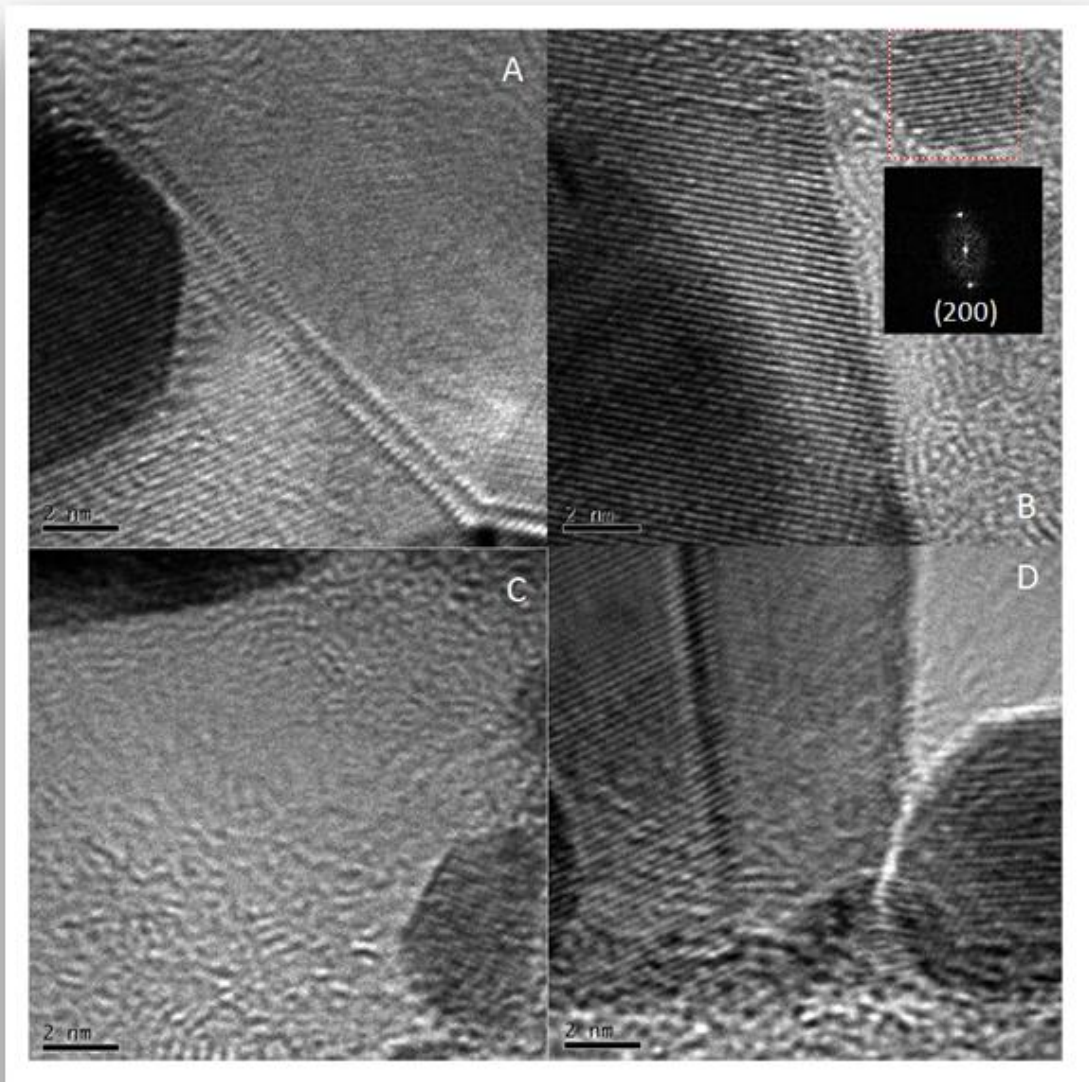


Figura 3.12 Amplificación de los clusters mostrados en la Figura 3.11. Obsérvese como éstos aún mantienen su estructura cristalina a pesar de que están hechos del material erosionado por el haz electrónico.

Para finalizar, en la Figura 3.13 se observa como los clusters se van alejando de la nanopartícula. Esto corrobora que los clusters se encuentran en la superficie de la partícula. En la flecha de abajo se muestra como los clusters que en la Figura 3.12D se observan

encimados, se separan. Al igual en la flecha de arriba se observa como el primer clusters fue creciendo y desplazándose hasta salir de de la partícula.

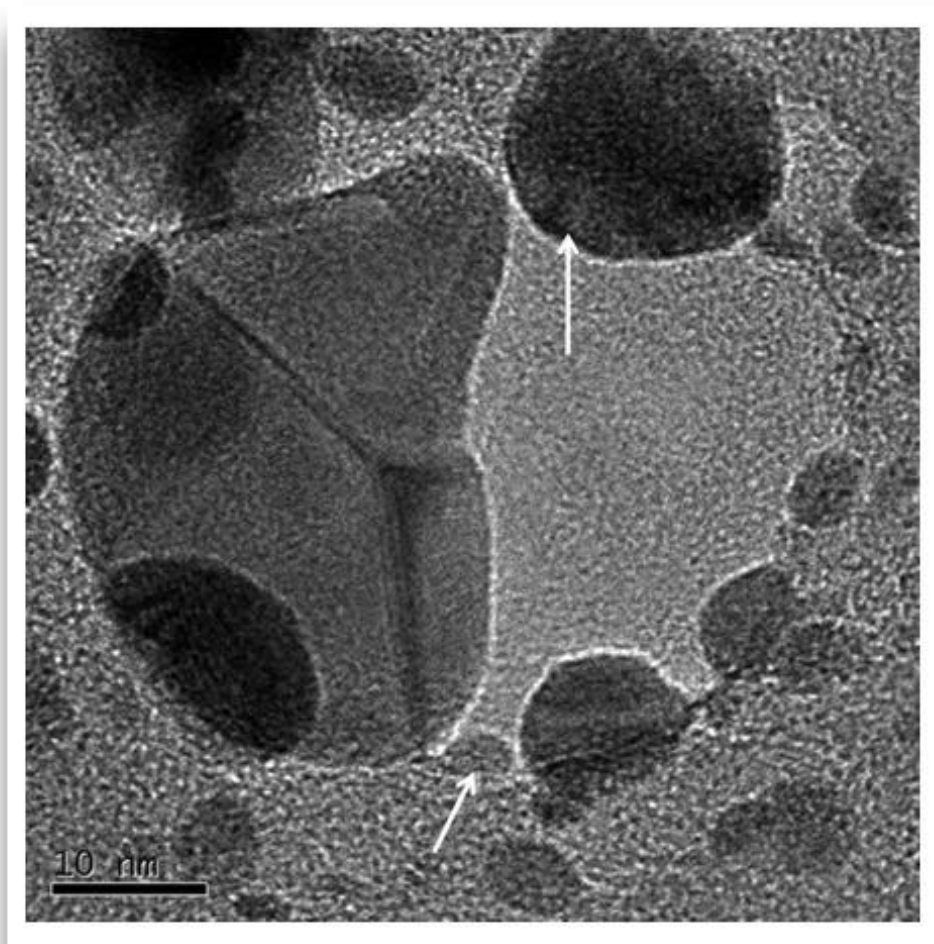


Figura 3.13. Los clusters se desplazaron de la partícula decaedra al igual que el carbón amorfo de la película de colodión.

3.2 Daño en nanopartículas de Au

Al realizar el mismo procedimiento experimental llevado a cabo con las partículas decaedrales de plata, i.e. primero irradiarlas con el haz electrónico en condición de CBED y después observarlas por HRTEM, ahora con las partículas decaedrales de oro, se obtuvieron los siguientes resultados.

En la Figura 3.14 se muestra el daño que se produce en las nanopartículas de Au. En la Figura 3.14A se observa la partícula antes de ser irradiada, y en la Figura 3.14B se presenta después de irradiar la partícula por 5 minutos. Uno de los primeros resultados que son de llamar la atención es el hecho de que el hoyo se presenta facetado y que la superficie alrededor del hoyo que se observa limpia, i.e. libre de clusters. En las Figuras 3.14 C-E se presenta la ampliación de la zona alrededor del hoyo. En la partícula se encuentra inestable por la radiación recibida, al contorno del hueco se le inducen fuerzas lo cual provoca tensiones en la superficie alrededor del hoyo como se observa en la Figura 3.14C. Cuando la partícula se empieza a estabilizar se puede observar como el fondo del hoyo comienza a reestructurarse siguiendo los mismos planos atómicos de la superficie de la nanopartícula (Figura 3.14D). En la Figura 3.14E se presenta el proceso de reestructuración del hoyo. Este proceso puede ser el resultado de tensiones y el relajamiento de la estructura. Al comparar las Figuras 3.14B y 3.14F, se aprecia la reestructuración superficial debido a las tensiones superficiales de la estructura.

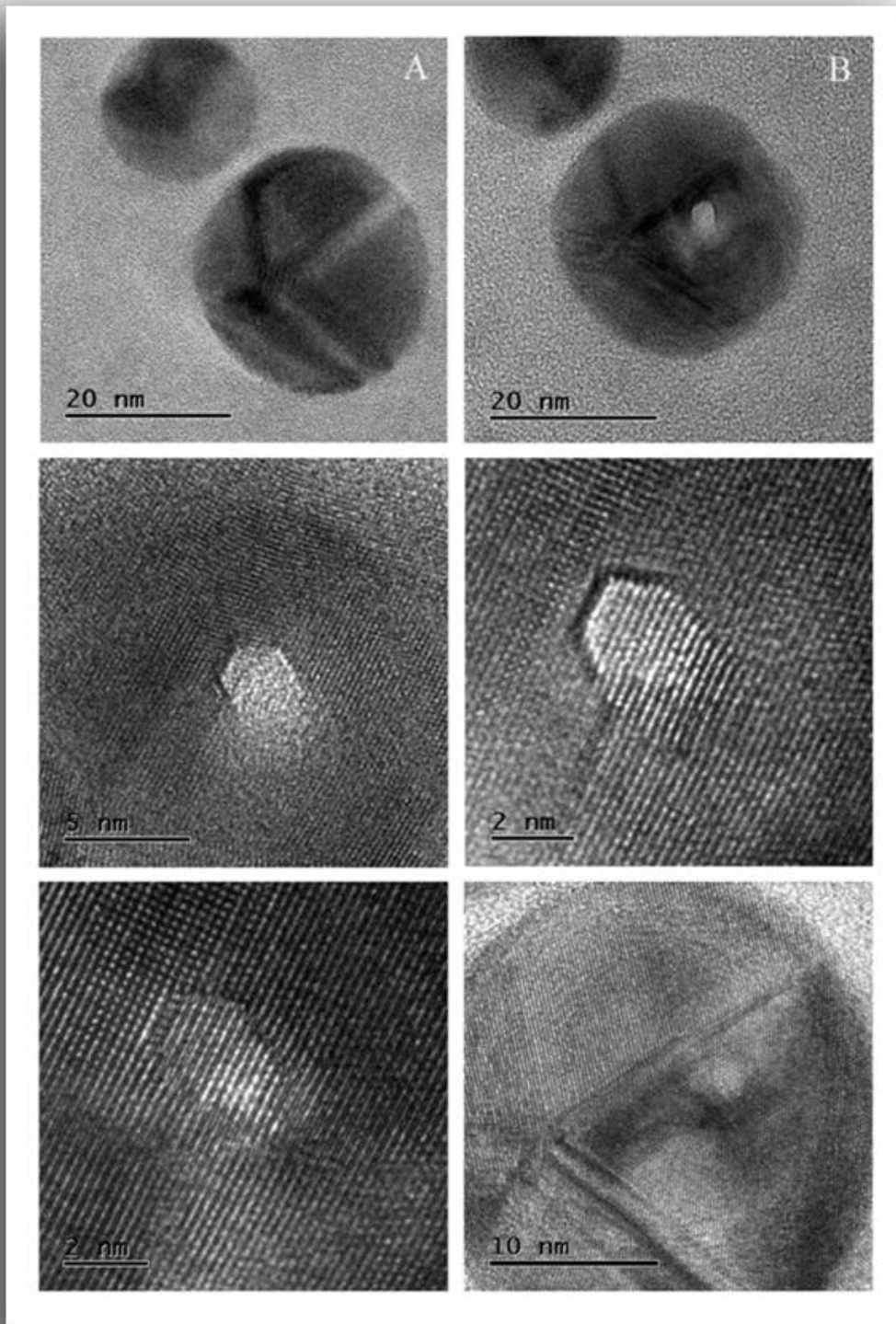


Figura 3.14.- (A) Partícula decaedra de oro antes de la irradiación. (B) La partícula después de 5 min de irradiación. (C-E) Evolución del proceso de reestructuración del hoyo a medida que se relaja la nanoestructura. (F) se presenta la reestructuración completa de la partícula.

En la Figura 3.15 se presenta el daño en otra nanopartícula de Au de aproximadamente 25 nm de diámetro. En la Figura 3.15A se observa la partícula antes de irradiarla. En la Figura 3.15B se presenta el hoyo que le produjo con la exposición al haz en condición de CBED durante 5 minutos; al igual que en la imagen 3.14, el hoyo se presenta facetado y no se observan clusters alrededor de hoyo. En la Figura 3.15C se presenta una ampliificación de la zona alrededor del hoyo y observamos que el fondo pareciera sin ordenamiento atómico: el contorno del hoyo sigue los planos atómicos del material. El hoyo tiene un diámetro vertical de 2.5 nm y un diámetro horizontal de 2.4 nm.

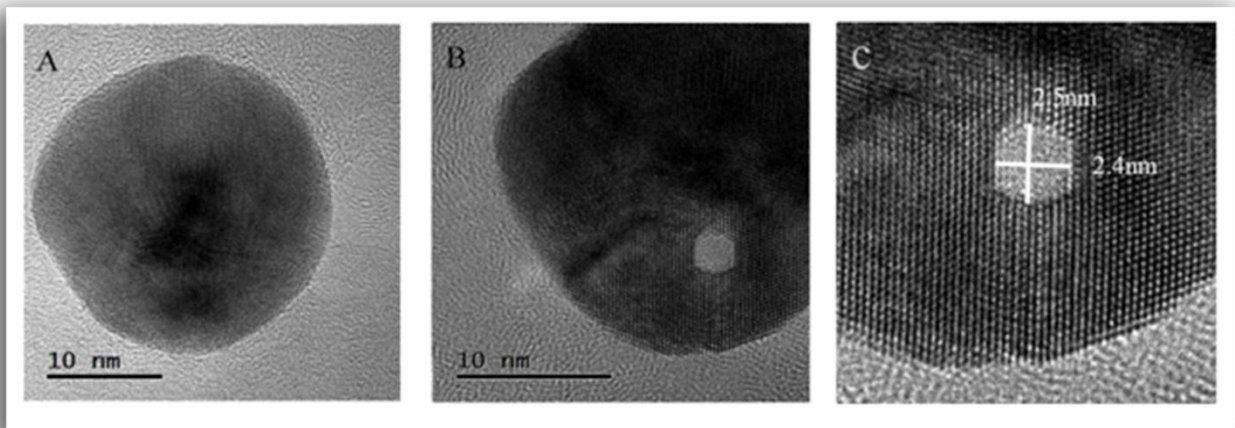


Figura 3.15. A) La nanopartícula antes de ser irradiada. B) La partícula después de irradiarla durante 5 minutos. C) Amplificación de la zona alrededor del hoyo.

En la Figura 3.16D-F se presenta en detalle la evolución del hoyo de la Figura 3.15. En la Figura 3.16D se observa en el fondo del hoyo indicios de material ordenado; esto indica que empieza el proceso de recristalización. En la Figura 3.16E se observa que el interior de hoyo ya tiene material estructurado y cuyo contraste consiste de patrones de moires debido las tensiones superficiales. En la Figura 3.16F el hoyo esta aparentemente cerrado y se observa la existencia de fallas de apilamiento las cuales inducen la formación de moires.

El desplazamiento atómico y el vacío del microscopio provocan pérdida de material por lo cual en el proceso de recristalización no se puede llenar completamente el hoyo. Por lo que en la Figura 3.16G se observa que en la zona del hoyo existe un contraste más claro lo cual indica que el hoyo no se lleno completamente.

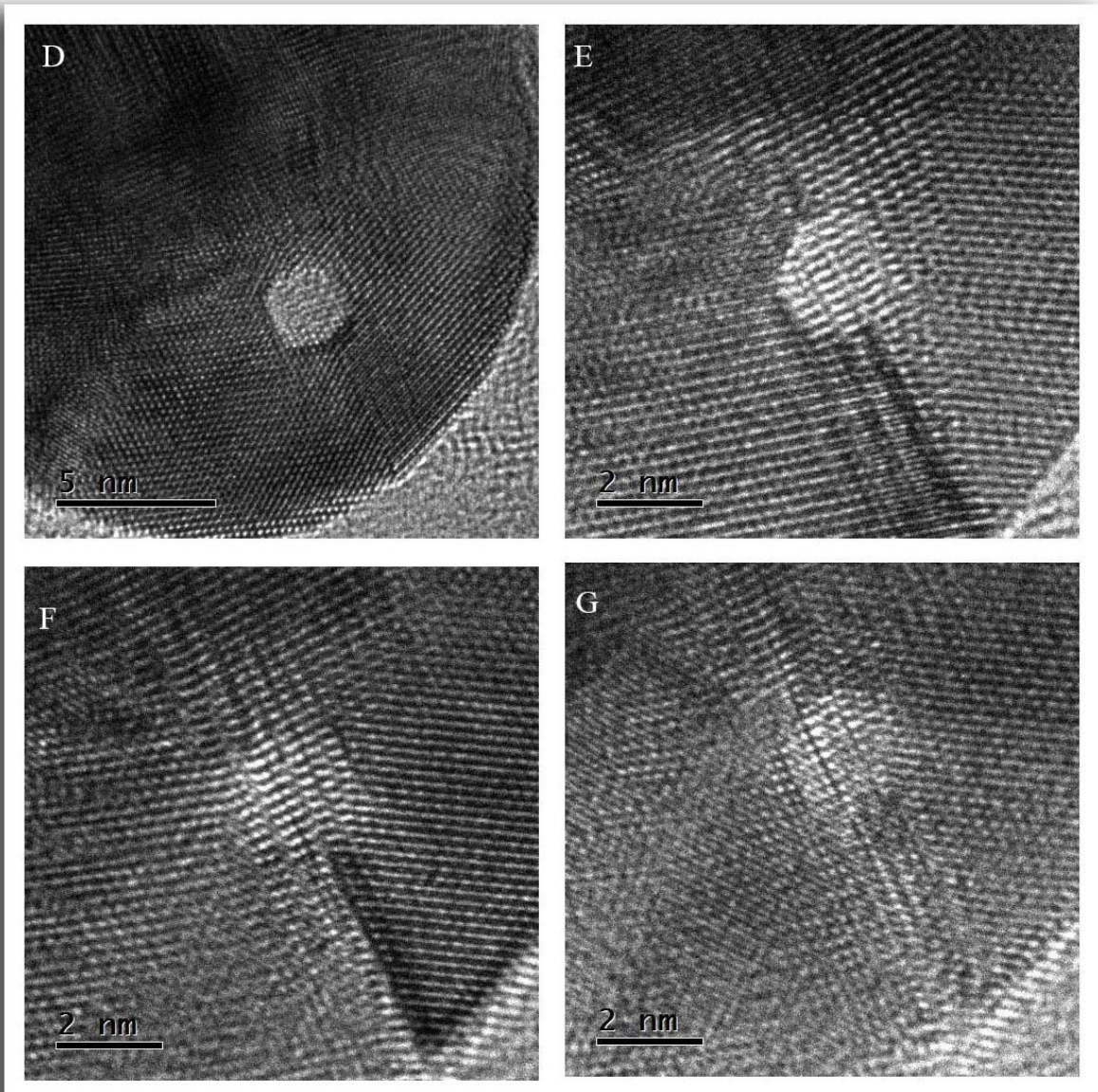


Figura 3.16.- Proceso de reestructuración del hoyo presentado en la Figura 3.15. Obsérvese que el material en el interior del hoyo se acomoda siguiendo los planos cristalinos.

En la Figura 3.17 presenta el caso de otra partícula de Au de aproximadamente 45 nm, la cual se irradia por 5 min. La Figura 3.17A se observa la partícula antes de ser irradiada. En la Figura 3.17B se presenta el daño causado por la irradiación del haz electrónico. En la Figura 3.17C se presenta una amplificación de hoyo cuyo diámetro es aproximadamente 3.4 nm.

En la Figura 3.17D se observa la evolución del hoyo un minuto después de que se obtuvo la Figura 3.17C. En la Figura 3.17E se presenta una amplificación de la zona del hoyo de la Figura 3.17D y se observa que el diámetro del hoyo ha disminuido a 3.4 nm. En el contorno izquierdo del hoyo se observa como si la reestructuración atómica ocurriera llenándose fila por fila.

En la Figura 3.17F se observa la evolución del hoyo un minuto después de la obtención de la imagen de la Figura 3.17D. Alrededor de hoyo se observa la tensión superficial que se produce durante la reestructuración. La Figura 3.17G presenta la amplificación del hoyo mostrado en la Figura 3.17F: aquí se observa que en el interior del hueco ya hay un ordenamiento atómico.

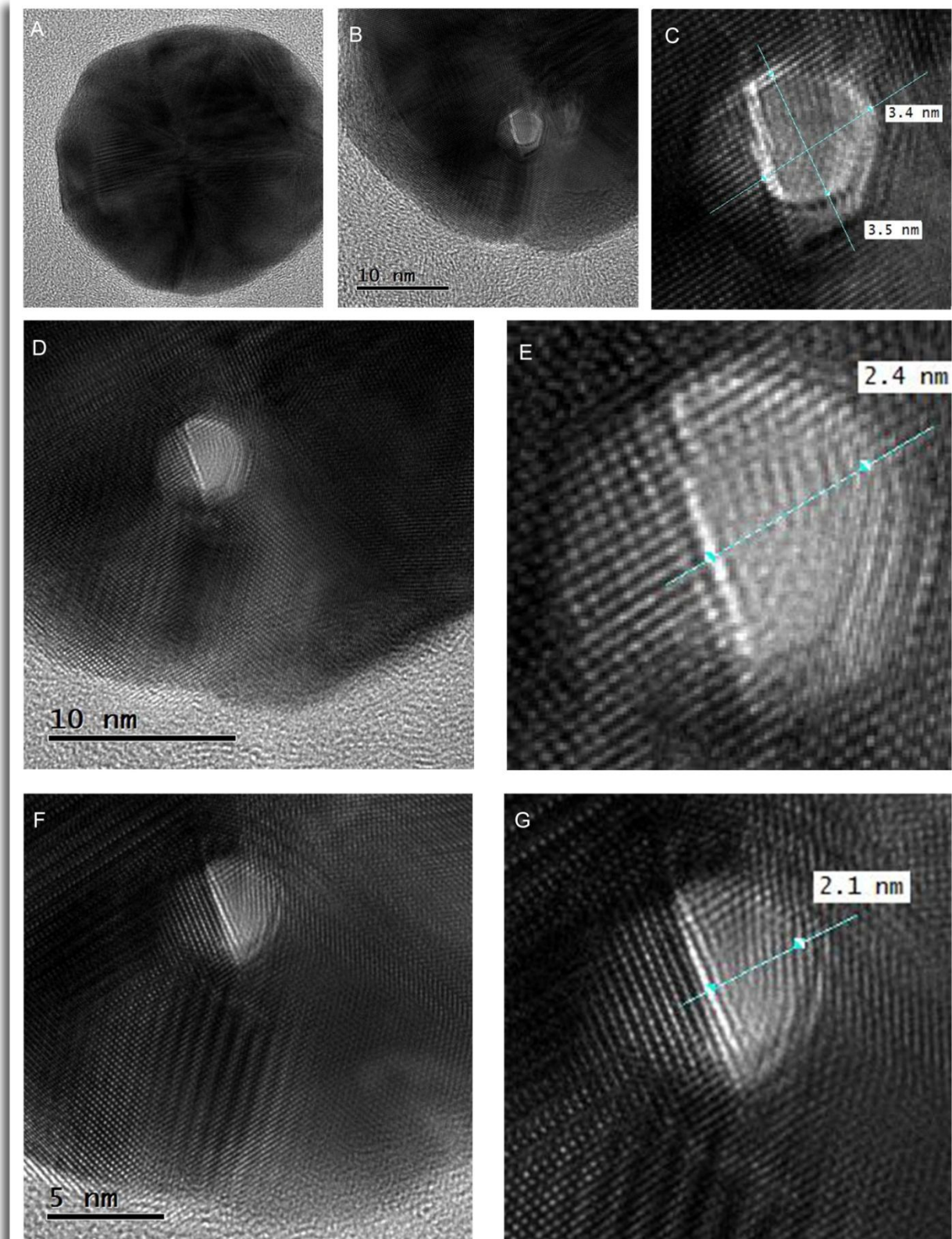


Figura 3.17.- A) Nanopartícula de Au de aproximadamente 45 nm. B-C) Daño provocado después de irradiar la partícula por 5 minutos. D-G) Proceso de cristalización del hoyo.

La continuación del proceso de restructuración presentado en la Figura 3.17G se muestra en la Figura 3.18. En la Figura 3.18B se observa la tensión superficial que se produce cuando los átomos emigran hacia el hoyo por condiciones de mínima energía. En la Figura 3.18C se ven moires alrededor el hoyo debido a los defectos que se producen en el proceso de recristalización. En la Figura 3.18D se presenta la partícula después del cierre del hoyo, además de los cambios debido a las fallas de apilamiento.

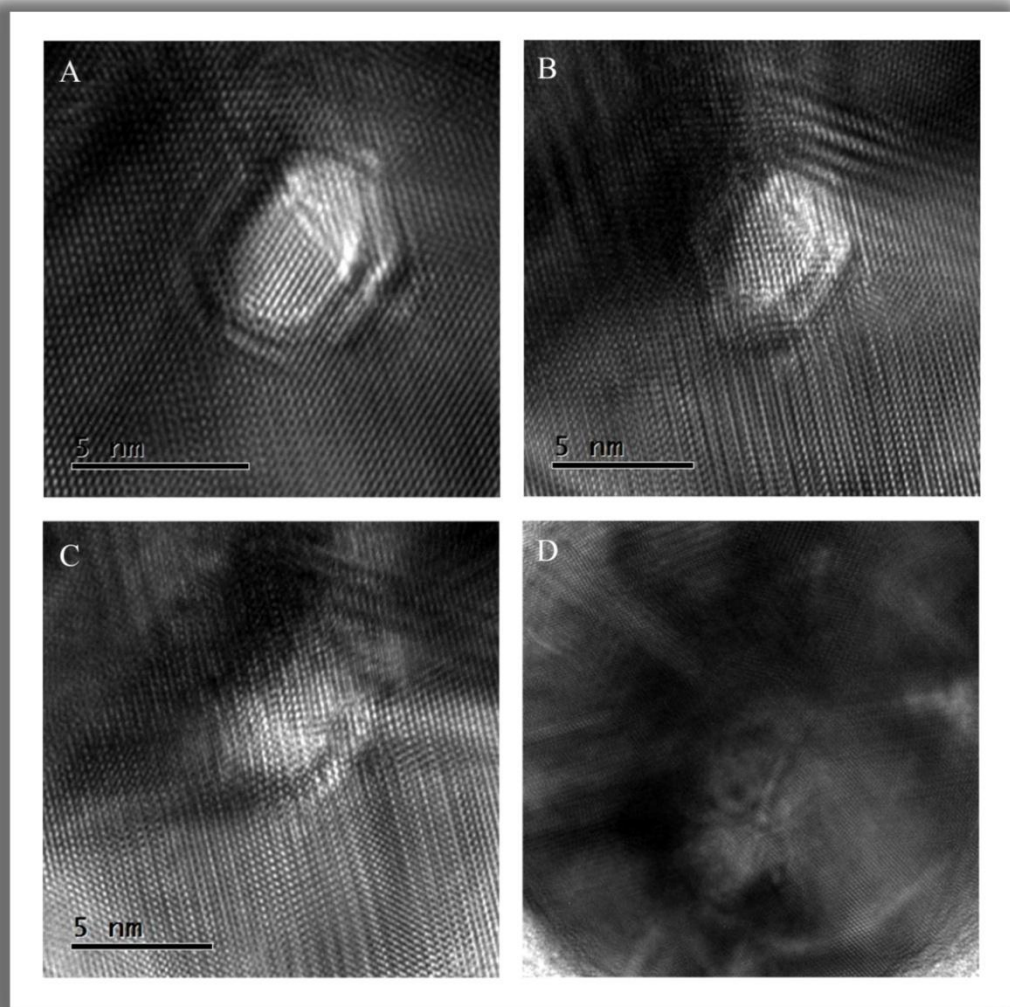


Figura 3.18 Difusión superficial y reconstrucción del hoyo presentado en la Figura 3.17 hasta que se cierra completamente. En el contorno del hoyo se ven los moire producido por las fallas de apilamiento.

3.3 Espectros de EELS de las nanopartículas, (la aplicación práctica de la generación de hoyos).

Primeramente se obtuvo el espectro de EELS de una película delgada de oro para contar con una medida de referencia, después se obtuvieron los espectros de EELS de las nanopartículas decaedrales de Au.

En la película delgada de Au los espectros de EELS presentaron principalmente 4 modos vibracionales, como se presenta en la Figura 3.19. Estos modos se obtuvieron en las energías de 16.7, 26, 33.3, 63.2 eV aproximadamente, y concuerdan con el espectro de EELS del Au reportado en el atlas [42]. La gráfica presenta un pequeño hombro en 45.3 eV, lo que podría ser un quinto modo.

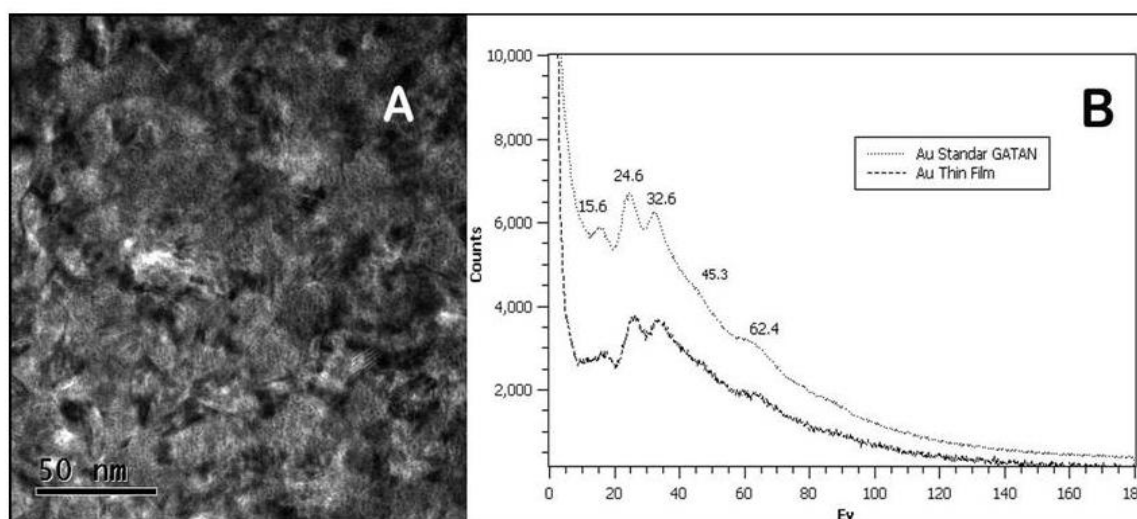


Figura 3.19. A) Película delgada de Au que se uso como referencia para los espectros de EELS. B) Espectro de EELS de la película de Au mostrada en (A). Se observan 5 picos en 15.6 24.6,32.6, 45.3 y 62.4 eV.

Al inicio de la observación, al obtener los espectros de EELS de las nanopartículas decaedrales de Au en las regiones de 0 a 100 eV, no existe mucha diferencia entre el espectro tomado en la zona del soporte de carbón y el espectro tomado de la zona de la partícula. La Figura 3.20 presenta los espectros de EELS obtenidos en diferentes zonas de la misma partícula decaedral, donde el espectro etiquetado con el número 1 corresponde al obtenido en la zona de la película de carbón usada como soporte. Todos los espectros presentan una banda con un máximo en 24 eV, correspondiente al plasmon de bulto del carbono. El hombro que se observa en 12 eV podría corresponder al plasmón de resonancia superficial del carbono. Esto hace presumir que los espectros obtenidos en ambas zonas corresponden al carbono. Sin embargo, después de irradiar las partículas, el espectro de EELS se asemeja al obtenido en el caso de la película delgada de Au.

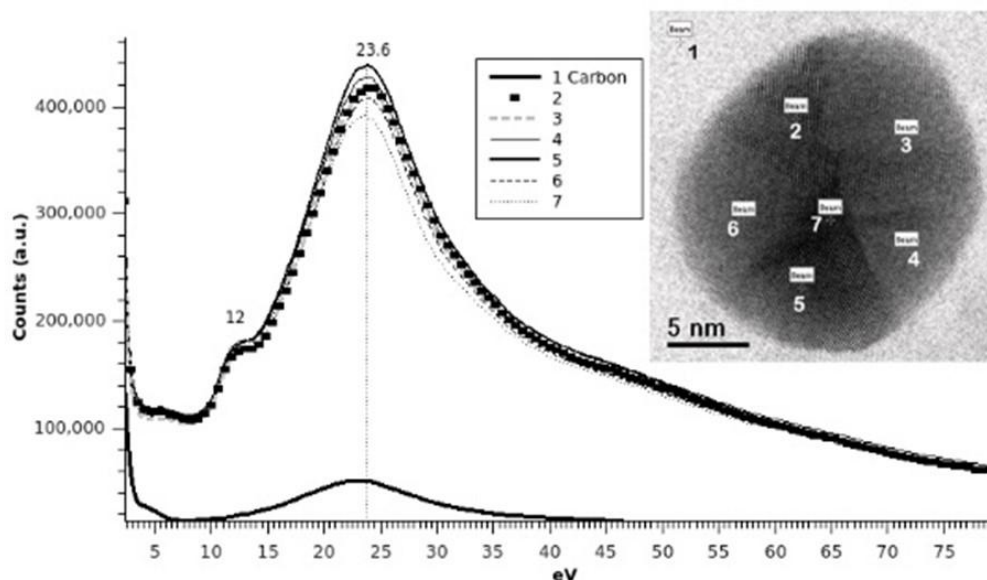


Figura 3.20. Espectros de EELS obtenidos de diferentes zonas de la partícula decaedral. El espectro etiquetado con el número 1 corresponde al obtenido en la zona de la película de carbón usada como soporte. Todos los espectros presentaron una banda con un máximo en 24 eV y un hombro en 12 eV.

En la Figura 3.21 se presentan el espectro de EELS antes y después de irradiar la nanopartícula decaedra de 35 nm de diámetro. En la Figura 3.21A se presenta la nanopartícula antes de irradiarla. Su espectro de EELS corresponde al de línea punteada que se presenta en la Figura 3.21D. En este espectro se observan 2 picos principales: uno en 24.5 y otro en 37.5 aproximadamente. Al irradiar la nanopartícula se le produce un hoyo de aproximadamente 5 nm, como se presenta en la Figura 3.21B. Obsérvese que los bordes han cambiado debido al material removido; en consecuencia, es posible que le hemos inducido una gran cantidad de defectos como pueden ser vacancias, intersticios, fallas de apilamiento etc. El espectro correspondiente de EELS para este caso es el que se presenta con línea sólida en la Figura 3D. Al comparar este espectro con el espectro de la película de Au se observa que prácticamente es el mismo. Al relajarse la nanoestructura el hueco comienza a cerrarse tal y como se ha reportado anteriormente. En la Figura 3.21C se presenta la zona del hueco después de cerrarse; y su respectivo espectro de EELS se presenta en la Figura 3.21D con línea segmentada. Ahora observamos que la señal se atenúa en la intensidad pero se aprecian 5 picos en 15.8, 24.5, 32.7, 45.5 y 62.2 eV.

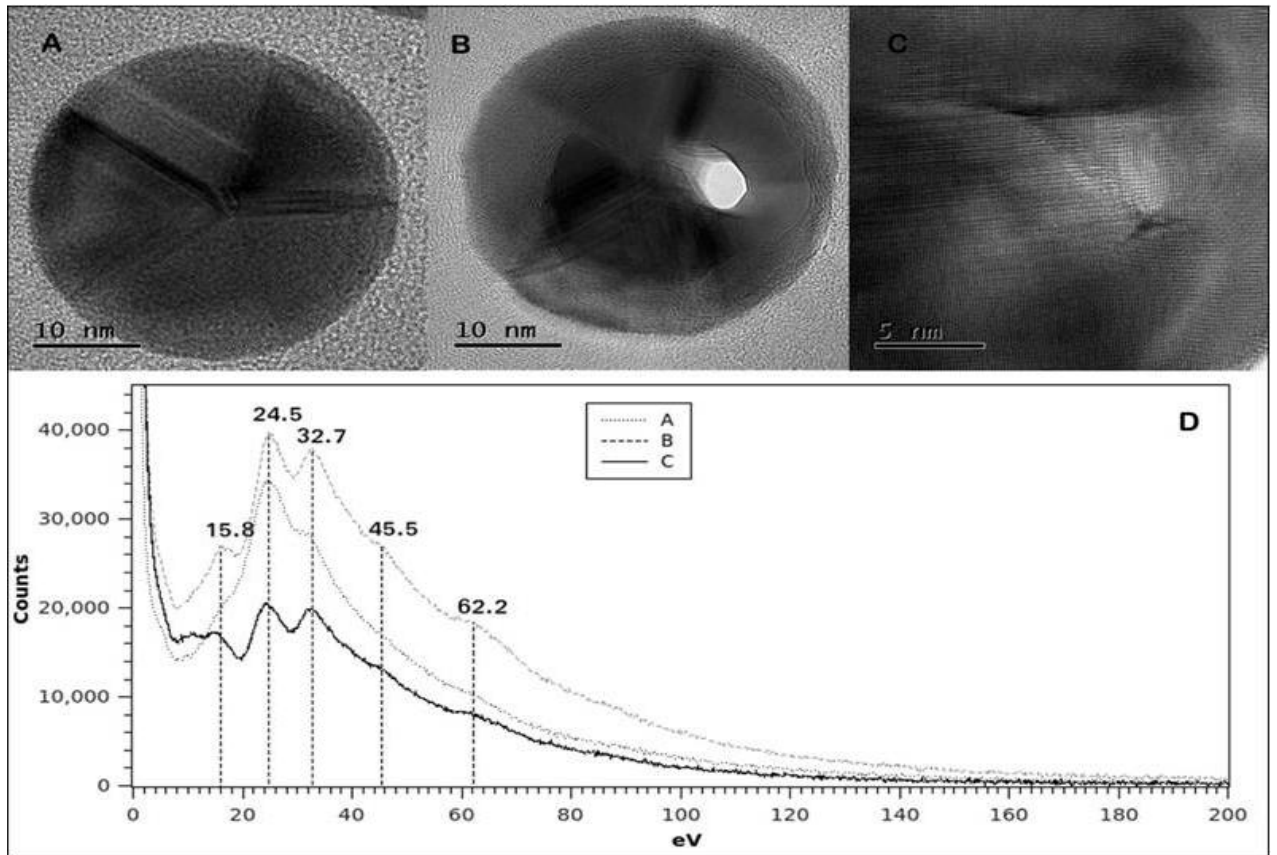


Figura 3.21. A) La nanopartícula decaedra antes de irradiar. B) El hoyo provocado por la irradiación del haz del microscopio. C) La zona del hoyo después de cerrarse. D) Los espectros de EELS correspondientes a las imágenes en (A), (B) y (C).

En la Figura 3.22 se presentan tres nanopartículas decahedrales de 20 nm de diámetro, aproximadamente. Sus correspondiente espectro de EELS, en el caso de la Figura 3.22A-B, presentan una banda con un máximo en 24.4 eV, mientras que el espectro de la Figura 3.22C presenta dos picos. Al irradiar estas partículas los espectros de EELS presentan cuatro picos en 15.6, 24.4, 31.8 y 62.4 eV, tal y como se presenta en la Figura 3.23. En la Figura 3.23 se ha incluido el espectro de EELS de la película delgada de Au solo para comparación y se observa que son prácticamente iguales.

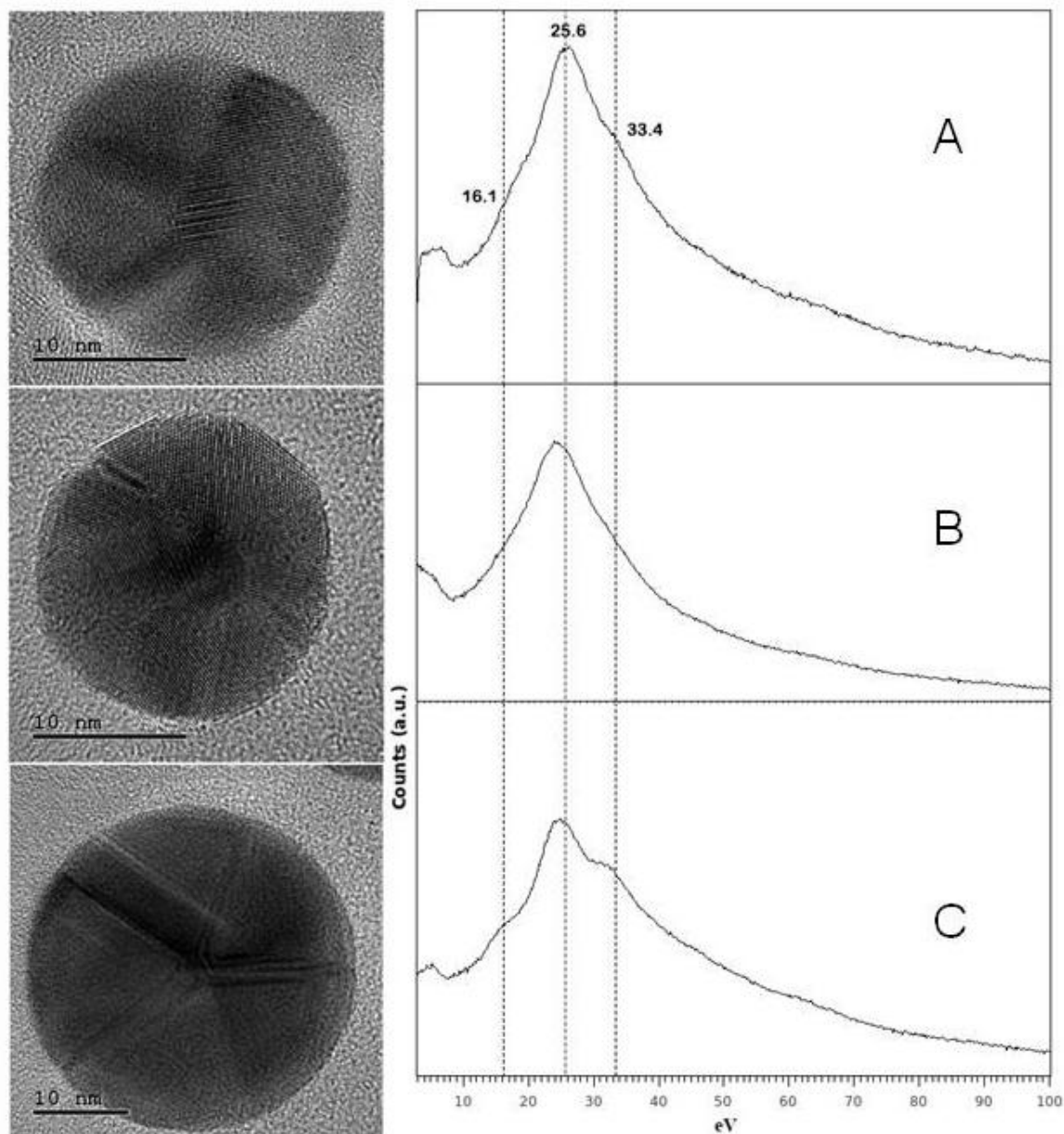


Figura 3.22. Nanopartículas decaedrales antes de irradiar y su correspondiente espectro de EELS. Los espectros en (A) y (B) presentan una banda con un máximo en 24.4 eV, mientras que el espectro en (C) presenta dos picos.

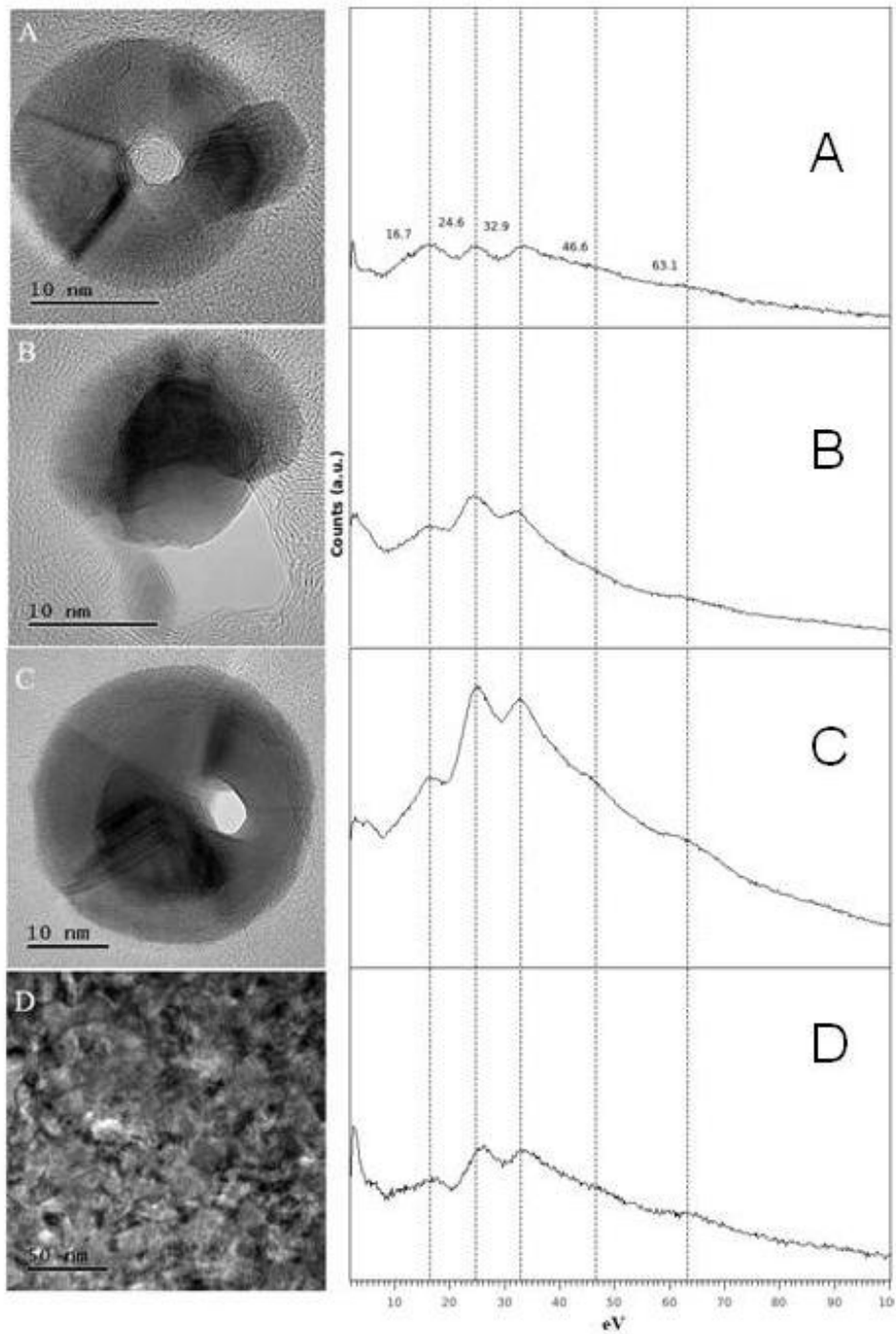
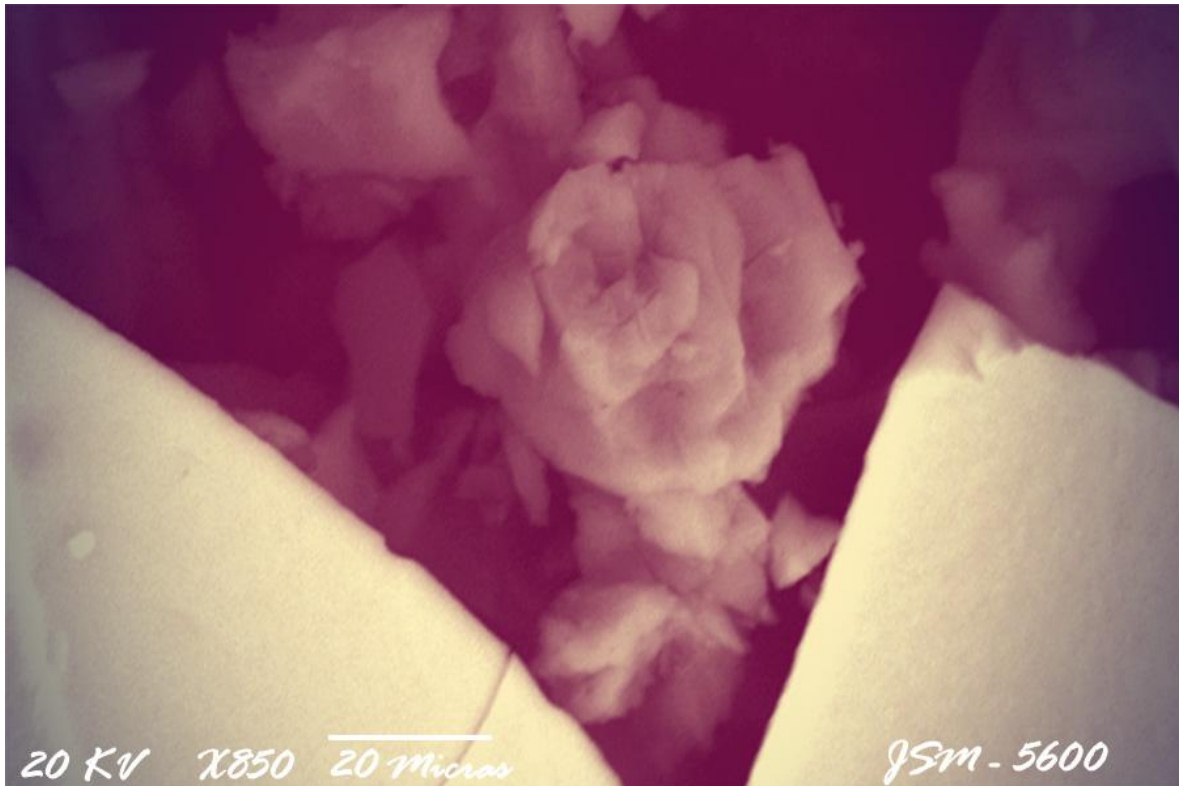


Figura 3.23. Nanopartículas decaedrales después de irradiar y su correspondiente espectro de EELS. En (D) se presenta el espectro de la película delgada de Au para comparación.

Capitulo 4

Discusión



*FOTOGRAFÍA CIENTÍFICA
IFUNAM*

“Love is in the SEM”

Para explicar la perforación y reestructuración de los hoyos en las nanopartículas, la discusión la podemos enfocar en dos secciones:

- El haz electrónico en condición de CBED produce el daño inicial que conduce al mecanismo para la perforación de los huecos.
- La reorganización y recristalización de la partícula decaedra observada por HRTEM.

4.1 Daño por el haz electrónico en condición de CBED

Existen trabajos de investigación teóricos y experimentales en donde explican el fenómeno de desplazamiento atómico y perforación de hoyos en partículas [43-45]. Básicamente el desplazamiento atómico en metales se atribuye a la dispersión elástica (efecto knock-on) donde la erosión de la superficie del material para formar los hoyos se lleva a cabo por el proceso de sputtering. El sputtering se produce en la zona donde incide el haz de electrones, y se genera un daño de aproximadamente 8 nm para las partículas de plata y de 3 nm para las partículas de oro.

El daño comienza cuando se converge el haz de electrones e incide en un área nanométrica sobre la nanopartícula, los electrones golpean a los átomos de la superficie y literalmente los expulsan. En el caso de la plata, el material expulsado se aglomera alrededor de los hoyos, mientras que en el caso del oro, esto no sucede. Esta diferencia en comportamiento entre estas dos estructuras tipo fcc debe de estar relacionado directamente con el tipo de respuesta que presentan al interacción con los electrones. Por ejemplo, los modos de vibración

que se generan en estas estructura son diferentes: en el caso del oro se observan cinco modos de vibración, mientras que en la plata solo dos [46-49]. Esta diferencia en el tipo de respuesta observada entre las partículas de oro y las partículas de plata a la interacción con el haz electrónico en condición de CBED debe ser también el origen de la observación de facetamiento observado en las partículas de oro.

Debido a que los electrones se encuentran deslocalizados en los metales el daño por radiación no ocurre por el proceso de radiolisis si no se debe principalmente al fenómeno de sputtering el cual es un caso particular del proceso Knock-on. Como se comento en la sección (1.8) una buena aproximación para los enlaces metálicos es tomar la energía de sublimación como $E_d = (5/3)E_{sub}$. La energía de sublimación para la plata es de 2.95 eV y para el oro es de 3.80 eV, El resultado en este trabajo indica que el proceso de sputtering es más eficiente cuando se utiliza el modo de CBED debido a las colisiones con alto ángulo le transfieren la cantidad necesaria de energía para desplazar átomos de la superficie de las nanopartículas decaedrales de Au y Ag gracias a que estos átomos tienen una menor energía de enlace que los que están dentro de la estructura.

Los hoyos en las partículas de Au y Ag fueron realizados bajo las mismas condiciones: Se uso un microscopio electrónico de transmisión con un cañón de emisión de campo, a un voltaje de aceleración de 200kV, un diámetro del haz de 2.4 nm, y un ángulo de convergencia de 3 mrd.

La intensidad de haz de electrones depende de su posición en el plano focal del sistema de lentes condensadoras y objetivas. La densidad de corriente se calculó de acuerdo a la sección (1.8), utilizando un radio r es $f = (r/r_s)^{2/3}$, donde $r_s = C_s \alpha^3 = 0.0135 \text{ nm}$, con una aberración esférica $C_s = 0.5 \text{ mm}$ y $\alpha = 3 \text{ mrad}$, obtenemos $f = 19.9$, para $r = 1.2 \text{ nm}$. Entonces obtenemos la densidad de corriente $J = 1.99 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$.

4.2 Recuperación y recristalización.

Una vez hecho el hueco en las nanopartículas de oro y plata, el haz electrónico en modo HRTEM incide de forma paralela al eje óptico lo cual le transfiere la energía necesaria para que los átomos de las paredes y alrededores del hueco emigren hacia el interior del hoyo hasta cerrarlo por condiciones de mínima energía.

La causa que da origen a esta difusión proviene directamente del haz electrónico, el cual suministra la energía que pone en movimiento los átomos del material que se encuentra alrededor del hoyo para el caso de la plata. En el caso de las nanopartículas de oro no hay clusters alrededor del hoyo generado lo cual indica que su recuperación se debe a la difusión superficial del material que se encuentra alrededor del hoyo y, posiblemente, dentro del hoyo mismo. Es decir, el hoyo podría funcionar en realidad como una cámara llena de un gas formado por los átomos de oro. Claramente este es una hipótesis que requiere necesariamente la realización de estudios experimental adicionales.

El ordenamiento de los átomos que están en las paredes de los hoyos sirven como plantilla para inducir el ordenamiento cristalino, y como resultado se da una reconstrucción atómica epitaxial siguiendo la estructura decaedra.

4.3 Las nanopartículas de Au cubiertas de carbón

Los resultados de EELS indican que las nanopartículas, al estar cubiertas con carbón, genera un espectro de EELS que presentan un plasmón en 24.4 eV, que corresponde principalmente al carbón el cual se observa en forma isotrópica y simétrica. Solo después de ser irradiada y desbastada con el haz electrónico es que se observa el espectro característico del Au. Lo anterior implica que después que esa cubierta de carbón es retirada de la nanopartícula es posible obtener el espectro de EELS del Au. Al interaccionar el haz electrónico con las partículas recubiertas de carbón, la señal del carbón en la técnica de EELS es dominante, de tal manera que el paso del haz electrónico por la estructura del Au queda no visible.

La figura 4.1 presenta los espectros de EELS del Carbono y del Au tomado bajo las mismas condiciones experimentales, y en donde se observa que la pérdida de energía de los electrones incidentes es mayor en el carbono dando lugar al apantallamiento de la señal del Au. Solo hasta después de horadar la capa de carbón es posible tener la señal completa del Au.

El porqué se observa más intensamente la señal del carbón que la señal del Au se debe a que la cantidad de energía de frenamiento de los electrones del haz incidente es más grande en el carbón que en el Au, ocultando completamente la señal del Au. Todo esto debido a que

el carbón amorfo tiene una resistividad de 2.5×10^{-4} ohm*m y el oro, su resistividad es 2.4×10^{-8} ohm*m lo cual implica que la movilidad electrónica es más frenante en el carbono que el oro por 4 órdenes de magnitud.

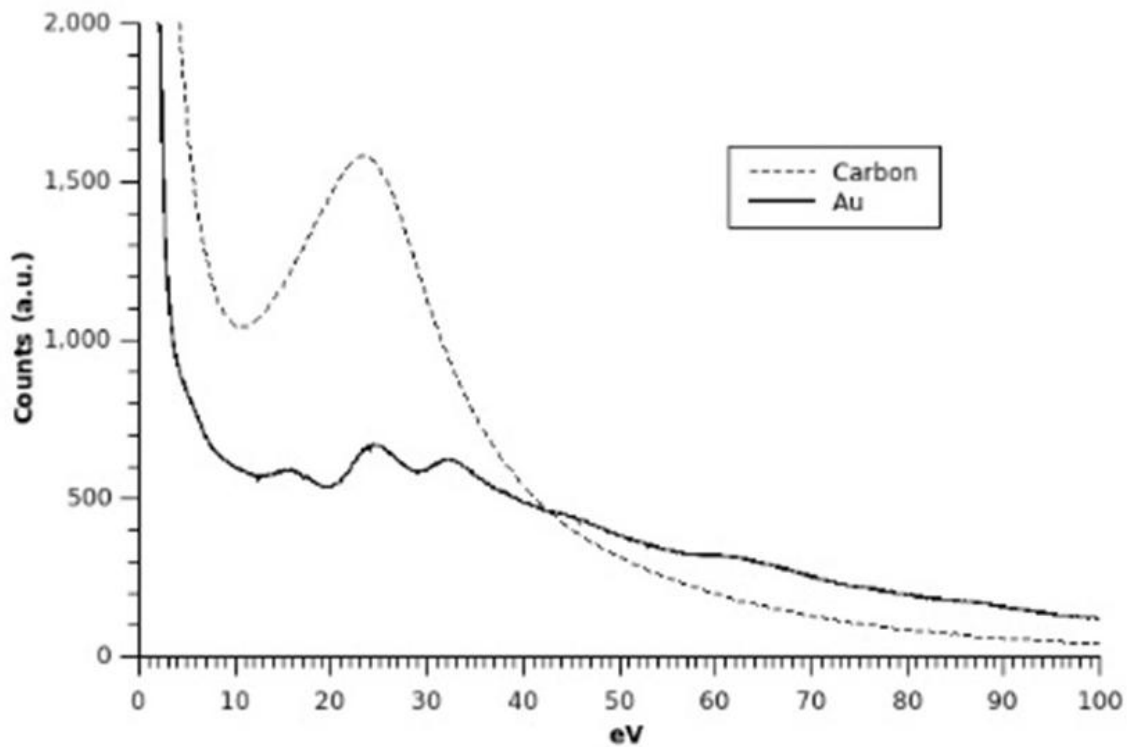


Figura 4.1. Espectros de EELS del Carbono y del Au tomado bajo las mismas condiciones. Obsérvese que la pérdida de energía de los electrones incidentes es mayor en el carbono, dando lugar al apantallamiento de la señal del Au.

4.4 Las señales plasmónicas del Au

Al comparar el espectro de EELS de la película de Au con el espectro de EELS de la película de Au que aparece en el Atlas de GATAN, existe una correlación en los picos, y se observa que el pico principal se encuentra en 24.6 eV. Los plasmones de las nanopartículas antes de irradiar en el rango del ultravioleta se genera un máximo principal en 24.4 eV. Después de la radiación se observan cinco máximos: cuatro en 15.8, 24.5, 31.8 y 62.2 eV, y un hombro en 45.5 eV.

En la referencia [36, 51] se menciona que los plasmones de volumen pueden tener resonancias debido a la dispersión múltiple de la onda electromagnética, y esta la podemos encontrar en metales aproximadamente cada 15.6 eV, y que los plasmones de superficie los podemos observar cada 10.3 eV. Para determinar la energía el plasmón del Au se utiliza la ecuación [36]:

$$E_p = (28.82 \text{ eV}) \left[\frac{z\rho}{A} \right]^{1/2} \quad (13)$$

donde z son los electrones de valencia, ρ es la masa específica y A el peso molecular. En la tabla 4.1 se presentan la energía del plasmón de volumen E_p y sus resonancias para los electrones de valencia del Au que se da en 1 y 3. Estos se encuentran muy próximos con los observados en los espectros de EELS del Au.

Electrones de valencia Au	Ep	1a resonancia	2a resonancia	3a resonancia
1	9.026	24.659	40.293	55.927
3	15.633	31.267	46.901	62.534

Nótese que tomando como energía base los valores de la primera columna, se predicen por cada 15.633 que se agreguen nos resulta una energía de resonancia tanto para $Z= 1$ o $Z= 3$ dando un comportamiento armónico de la interacción plasmón-muestra.

En la tabla 4.2 se comparan las resonancias experimentales de los plasmones principales correspondientes a los picos de la película de Au y las energías del plasmón calculados con la ecuación (1) y para electrones valencia 3.

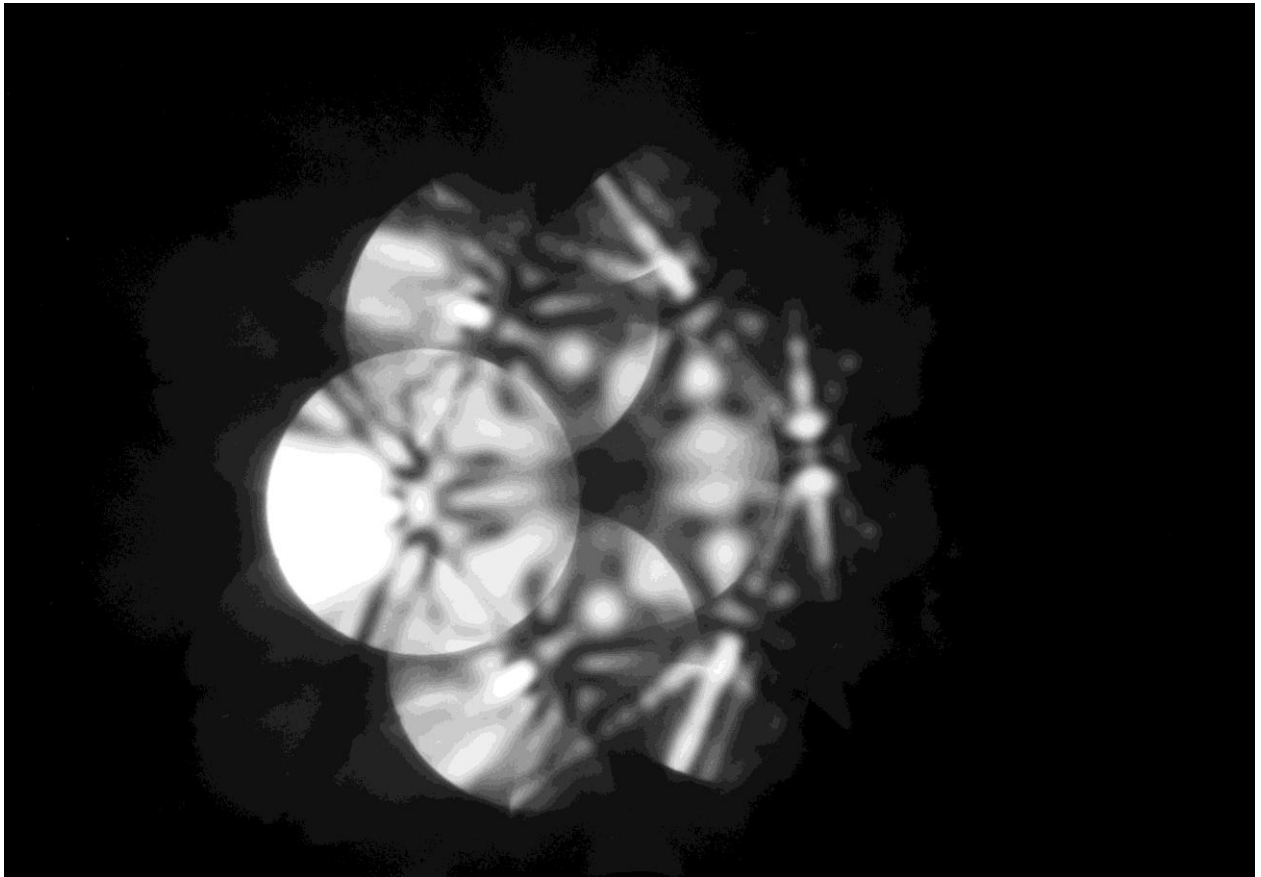
Ep calculado	Ep experimental
15.633	15.6
24.659	24.6,
31.267	32.6
46.901	45.3
62.534	62.4

Adicionalmente, la presencia del plasmón del carbón cae en 24.32 debido a que este el valor corresponde a valencia 4 de la energía del plasmón del carbón de acuerdo a la expresión (1), y es de mucho mayor intensidad debido a que el carbón es amorfo y es de mayor

resistividad que el oro, produciendo mayor poder de frenamiento del haz electrónico (pero es de mucho menor intensidad y puede ser discriminado del análisis).

Los espectros de EELS son muy sensibles a materiales ligeros y, como se muestra en [21] donde se analizan los precursores que se quedan en la superficie de la nanopartícula, pueden provocar un pequeño corrimiento en la posición del plasmón al degradarse debido al haz de electrones.

Conclusiones



Patrón de difracción de haz convergente de una nanopartícula de
Au

En este trabajo presentamos una explicación del desplazamiento atómico por medio del proceso de sputtering, ya que el haz electrónico a 200 KeV en TEM le transfiere una energía de 4.87 eV a la nanoestructura de plata, pero la energía de desplazamiento para los átomos de Ag es del orden de 28 eV. Consecuentemente los hoyos producidos por la irradiación electrónica en las nanopartículas su producción se puede explicar por el fenómeno de sputtering.

Utilizamos la energía de desplazamiento E_d en función de la Energía de sublimación, porque se sabe que la energía de sublimación térmica requiere de la energía media del cristal por átomo. Tomando $E_d = (5/3)E_{sub}$, ya que es una buena aproximación para los enlaces metálicos de los materiales (los enlaces principales son del orden de 1-3 eV). Además con $E_d = 5/3E_{sub}$ la difusión superficial podría ser más rápida que la energía de sputtering y provocar una superficie lisa, esto explica el por qué la superficie de la nanopartícula no se amortiza. La velocidad calculada fue de $R=4.36 \times 10^{-8}$ m/s y la superficie de interacción $Y=1.36 \times 10^{-8} m^2$

La rugosidad de las paredes interiores de los hoyos juega un papel importante para la reconstrucción de la partícula en forma isoestructural. Por HRTEM se encuentra que reconstrucción de los huecos está en función de la difusión superficial de átomos de plata en los planos {111}. También se muestran las dislocaciones que se forman en el proceso de recuperación de la superficie de la partícula. Además se encuentra que los clúster son material cristalino correspondiente a la plata.

La hipótesis de trabajo, la cual indicaba que el haz electrónico en el modo de patrones de CBED en el TEM tiene suficiente energía que puede desplazar átomos y provocar huecos además de inducir daños estructurales permanentes en las muestras durante su análisis, es válida.

Para obtener un espectro de EELS de nanopartículas hay que tomar en cuenta, que los precursores que ayudan a controlar su tamaño se quedan en la superficie de estas, formando una capa de carbón sobre la nanoestructura, además hay que considerar que al depositar las nanopartículas en rejillas con una película de colodión cubierta de carbón, este provoca un efecto de apantallamiento el cual encubre el espectro de EELS de las nanopartículas.

También se encontró experimentalmente que el espectro de EELS para el Au presenta tres picos principales en 15.6, 24.6 y 32.6 y dos hombros en 45.3 y 62.4 aproximadamente. De acuerdo con la ecuación (13) se calculan los plasmones naturales para el Au en 9.026 y 15.63 los cuales sirven para explicar los picos consecutivos ya que son resonancias de 15.63.

Por lo tanto la técnica para producir hoyos a escala nanométrica es de gran importancia ya que facilitará el estudio y caracterización de materiales, tal y como se mostró aquí en el caso de la obtención de los espectros de EELS.

Perspectivas

A pesar de los problemas en la observación de la muestra debido al daño por radiación, se generaron nuevas oportunidades de estudio como:

- La oportunidad de incrementar el conocimiento de la interacción de electrones con alta energía con los sólidos.
- Entender mejor el fenómeno de sputtering y knock-on debido a que se puede analizar desde una escala nanométrica.
- Se abre la posibilidad de encontrar nuevas técnicas de microanálisis o nanolitografía basados en el fenómeno de sputtering.
- También es importante decir que en este trabajo solo se está tomando en cuenta la interacción de los electrones con los átomos, ya que en el experimento real existen más factores que vuelven más complicado el proceso de daño por radiación, un ejemplo el explicar cómo afecta el soporte de carbón o los precursores de la síntesis al proceso de sputtering o al de recristalización.

Bibliografía:

1. R.F. Egerton', P. Li, M. Malac, Radiation damage in the TEM and SEM, *Micron* 35 (2004) 399–409
2. L. D. Romeu and J. Reyes-Gasga, (2011), Interpretation of the nano-electron-diffraction patterns along the five-fold axis of decahedral gold nanoparticles, *Micro.Microanal*, vol 17, in press. DOI 10.1017/s1431927610094511
3. S BANERJEE, In-situ studies on phase transformations under electron, irradiation in a high voltage electron microscope, *Sadhana*, 2003, Volume 28, Issue 3-4, pp 799-814
4. GUANGHUA SHI, SHENGXIANG BAO, WEIMING LAI, ZHENZHEN RAO, XIAOWEN ZHANG, AND ZUWEN WANG. Electron Beam Induced Growth of Silver Nanoparticles, *SCANNING* VOL. 35, 69–74 (2013)
5. Xiaochuan Duan, Tongil Kim, Lili Han, Jianmin Ma, Xiwen Du, Wenjun Zheng, Formation of Alumina Nanocapsules by High-Energy-Electron Irradiation of Na-dawsonite Nanorods, 3 : 3218, DOI: 10.1038/srep03218
6. N. Stoddard, G. Duscher, W. Windl, G. Rozgonyi, A new understanding of near-threshold damage for 200 keV irradiation in silicon, *Journal of Materials Science*, 2005, Volume 40, Issue 14, pp 3639-3650
7. Makin, M. J., 1968. Electron displacement damage in copper and aluminium in a high voltage electron microscope. *Phil. Mag.*, 18, 637-653.

8. Ipohorski, M. and Spring, M. S., 1969. Electron radiation damage in a high voltage electron microscope. *Phil. Mag.*, 20, 937-941.
9. Ipohorski, M. and Spring, M. S., 1970. Vacancy tetrahedra in copper due to electron irradiation in the high voltage microscope. *Phil. Mag.*, 22, 1279-1283.
10. Jin, N. Y., Phillipp, F. and Seeger, A., 1990. In Situ High Voltage Electron Microscopy of Defect Ordering under High Dose Irradiation, *Electron Microscopy 1990*, Peaehey, L. D. and Williams, D. S. (eds), Vol. 4, pp. 508-509.
11. Takahashi, H.; Hidaka, Y.; Ohnuki, S. Observation of Point Defect Production and Clustering by High Voltage Electron Microscopy: Interaction of Point Defect with Solutes. *Micron*, Volume 27, Number 3, June 1996, pp. 239-246(8)
12. Pooley, D., radiation damage processes in materials , S. Dupuy, 1975, pp. 309-23.
13. Goldstein, Joseph, Joy, David C., Romig Jr., Alton D, *Principles of Analytical Electron Microscopy*
14. O.S. Oen Cross sections for atomic displacements in solids by fast electrons. Oak Ridge National Laboratory report ORNL-4897, 1973
15. John J. Hren, Joseph I. Goldstein, David C. Joy, *Introduction to Analytical Electron Microscopy*, Springer US, 1979, ISBN: 978-1-4757-5583-1.
16. W. David, B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, In four volumes, .2nd ed. 2009, 760p

17. Hirsch, P. B., Howie, A., Nicholson, R. B., Pashley, D. W., and Whelan, M. J. (1977) *Electron Microscopy of Thin Crystals*, Krieger, Huntington, New York, NY.
18. Mott, N.F., Massey, H.S.W., 1965. *The Theory of Atomic, Collision*. Clarendon Press, Oxford, London, pp. 837.
19. Reimer, L., 1989. *Transmission Electron Microscopy*, second ed, Springer, Berlin.
20. Reimer, L. (1989) Calculations of the angular and energy distribution of multiple scattered electrons using Fourier transforms. *Ultramicroscopy* 31, 169–176.
21. C.R. Bradley, Calculations of Atomic Sputtering and Displacement Cross-sections in Solid Elements by Electrons with Energies from Threshold to 1.5 MV. Argonne National Laboratory, Materials Science Division, 1988.
22. R.F. Egerton, Beam-Induced Motion of Adatoms in the Transmission Electron Microscope, *Microsc. Microanal.* 19, 479–486, 2013
23. Egerton, R.F.; McLeod, R.; Wang, F.; Malac, M. *Ultramicroscopy* 2010, 110, 991–997.
24. C. R. Bradley, and N. J. Zaluzec, Calculated Sputtering and Atomic Displacement Cross-Sections for Applications to Medium Voltage Analytical Electron Microscopy in *Analytical Electron Microscopy 1987*, pg 117-120 ed. D. C. Joy, San Francisco Press, San Francisco, CA 1987
25. Seitz, F. *Discuss. Faraday Soc.* 5,(1949),571
26. C.R. Bradley, N.J. Zaluzec, *Ultramicroscopy* 28 (1989) 335
27. J. Liu, C.-W. Wu, T.T. Tsong, *Surf. Sci.* 246 (1991) 157.

28. D. Cherns, M.W. Finnis, M.D. Matthews, *Phil. Mag.* 35 (1977) 693
29. D. Cherns, *Surf. Sci.* 90 (1979) 339.
30. *Handbook of Physicochemical Properties of the Elements*, ed. G. V. Samsonov, IFT/Plenum, New York 1968.
31. EGERTON, R.F., MCLEOD, R., WANG, F. & MALAC, M. (2010). Basic questions related to electron-induced sputtering in the TEM. *Ultramicroscopy* 110, 991-997.
32. Y. Kiudriavtsev, A. Villegas, A. Godines, R. Asomoza, *Appl. Surf. Sci.* 239 (2005) 273.
33. W.A. McKinley, H. Feshbach, *Phys. Rev.* 74 (1948) 1759.
34. Egerton, R.F., Wang, F., Crozier, P.A., 2006. Beam-induced damage to thin specimens in an intense electron probe. *Microsc. Microanal.* 12, 65-71.
35. Egerton, R.F. & Crozier, P.A. 1997. The effect of lens aberrations on the spatial resolution of an energy-filtered TEM image. *Micron* 28, 117–124.
36. R F Egerton, *Electron energy-loss spectroscopy in the TEM*, *Rep. Prog. Phys.* 72 (2009) 016502 (25pp).
37. R. J. Chimentao, I. Kirm, F. Medina, X. Rodriguez, Y. Cesteros, P. Salagreb, J. E. Sueirasa, Different morphologies of silver nanoparticles as catalysts for the selective oxidation of tyrene in the gas phase, *Chem.Commun.*, 2004, 846 – 847.
38. R. Jin, Y. Cao, E. Hao, et al., Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation, *Nature*, 2003, vol. 425, pp. 487–490.

39. Jose Luis Elechiguerra, Justin L Burt, Jose R Morones, Alejandra Camacho-Bragado, Xiaoxia Gao, Humberto H Lara and Miguel Jose Yacaman, Interaction of silver nanoparticles with HIV-1, *Journal of Nanobiotechnology* 2005, **3**:6. doi:10.1186/1477-3155-3-6

40. Flores, J.C., Torres, V., Popa, M., Crespo, D., Calderón-Moreno, J.M., 2008. Variations in morphologies of silver nanoshells on silica spheres. *Colloids Surf. A* 330(1), 86–90.
41. Brust, M.; Fink, J.; Bethell, D.; Schiffring, D.J.; Kiely, C. J. *Chem. Soc. Chem. Comm.* 1995, 16, 1655–1656
42. C.C. Ahn and O. L. Krivanek, *EELS Atlas* (Pleasanton, Ca: Gatan, Inc. and ASU, 1983)
43. Xu, W. Zhang, Y., Cheng, G.; Jian, W.; Millett, P.C.; Koch, C.C.; Mathaudhu, S.N.; Zhu, Y. *Nat. Commun.* [Online] 2013. www.nature.com/naturecommunications. DOI:10.1038/ncomms3288 (accessed April 1, 2014)
44. Zheng, H.; Liu, Y.; Cao, F.; Wu, S.; Jia, S.; Cao, A.; Zhao, D.; Wang, J. *Sci. Rep.* [Online] 2013. www.nature.com/scientificreports. DOI:10.1038/srep01920
45. Huai-Ruo Zhang, Ray Egerton, Marek Malac, Electron irradiation damage and color centers of MgO nanocube, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Volume 316, 1 December 2013, Pages 137–143
46. Myroshnychenko, V.; Nelayah, J.; Adamo, G.; Geuquet, N.; Rodríguez-Fernández, J.; Pastoriza-Santos, I.; Mac-Donald,

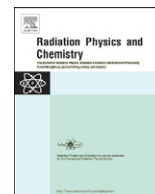
- K.F.; Henrard, L.; Liz-Marzan, L.M.; Zheludev, N.I.; Kociak, M.; García de Abajo, F.J. *Nano Lett.* 2012, 12, 4172–4180.
47. Eccles, J.W.L.; Bangert, U.; Bromfield, M.; Christian, P.; Harvey, A.J.; Thomas, P. *J. Phys. Conf. Ser.* 2010, 241,012090.
 48. Ringe, E.; Zhang, J.; Langille, M.R.; Mirkin, C.A.; Marks, L.D.; Van Duyne, R.P. *Nanotechnology* 2012, 23.
 49. Ringe, E.; Langille, M.R.; Sohn, K.; Zhang, J.; Huang, J.; Mirkin, C.A.; Van Duyne, R.P.; Marks, L.D. *J. Phys. Chem. Lett.* 2012, 3, 1479–1483.
 50. V. Keast and M. Bosman, *Electron Energy-Loss Spectroscopy: Measuring Optical Properties at the Nanometre Scale*, *Nanotech* 2006 Vol. 1, p. 793 – 796.
 51. Harald Ibach, Hans Lüth, *Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials*, 4th ed. Springer, 2009. ISBN-13: 978-3-540-93803-3.



ELSEVIER

Contents lists available at [SciVerse ScienceDirect](http://www.sciencedirect.com)

Radiation Physics and Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/radphyschem

CBED electron beam drilling and closing of holes in decahedral silver nanoparticles

S. Tehuacanero-Cuapa^{a,b}, R. Palomino-Merino^b, J. Reyes-Gasga^{a,*}^a Instituto de Física, UNAM, Circuito de la Investigación s/n, Cd. Universitaria, Coyoacán 04510, México D.F., México^b Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas BUAP, Avenida San Claudio y 18 Sur, Colonia San Manuel, Puebla, Puebla C.P. 72570, México

HIGHLIGHTS

- ▶ Silver decahedral nanoparticles were observed both in HRTEM and CBED modes in a TEM.
- ▶ The CBED electron beam drills a hole in the nanoparticle in the site of incidence.
- ▶ The hole is closed during HRTEM observation time of the particle.
- ▶ Surface material diffusion and the hole's roughness may cause the closing of holes.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 February 2013

Accepted 15 February 2013

Available online 20 February 2013

Keywords:

Nanoparticles

Electron beam irradiation

Convergent beam electron diffraction

Modification and surface reconstruction

High resolution electron microscopy

ABSTRACT

When a focused electron beam of 200 keV energy with the characteristics used to obtain convergent beam diffraction patterns (CBED) in a transmission electron microscope (TEM) impinges on silver decahedral nanoparticles, a hole gets drilled in the site of incidence. The hole is the result of mechanisms of interaction which occur during the collision between the incident electrons and the target atoms, such as ballistic type, knock-on, temperature, etc. After the formation of the hole, and during observation time of the particle in the high resolution (HRTEM) mode, the hole is closed. The closing of the hole is an isostructural particle reconstruction, probably the result of the surface material diffusion together with the roughness at the atomic level of the hole's walls.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

At present a large number of papers related to the study of nanostructures and the variety of methods for synthesizing them have been reported. Thus the nanostructures have been reported in the shapes of wires (Tian et al., 2003; Mondragon-Galicia et al., 2011), prisms (Sun et al., 2002; Jin et al., 2003; Torres et al., 2007), cubes (Kim et al., 2004), discs (Chen and Carroll, 2002; Hao et al., 2002; Wang, 2003), and flat bars (Pan et al., 2001; Sun et al., 2003; Hughes and Wang, 2003). These materials in nanometric sizes show differences in electromagnetic, optical and catalytic properties in comparison with their corresponding materials in bulk (Mulvaney, 1996; Liz-Marzan, 2004; Burda et al., 2005). Therefore, it is important to know their structure, defects, chemical behavior, etc., for technological applications.

In particular, since the 1950s decahedral and icosahedral multiple twinned nanoparticles have been studied (Ino and

Ogawa, 1967; Marks, 1994; Hofmeister, 1998) in order to understand its stability, growth and crystalline structure (Ascencio et al., 2000; Hofmeister, 2009; Reyes-Gasga et al., 2007, 2010). Recently, Romeu and Reyes-Gasga (2011) reported the observation of diffraction reflections in the nano-diffraction patterns of decahedral nanoparticles in such a way that their point group symmetry changed. This work arose the idea of experimentally obtaining crystallographic information from the decahedral nanoparticles by the technique of electron beam diffraction convergent (CBED). However, when silver particles were irradiated with the electron beam in the CBED condition, the displacement of the Kikuchi lines and the progressive disappearance of diffraction disks were observed. Returning to observe the particles in high resolution image (HRTEM) mode, we realize that they had a hole. Even more interesting was the fact that during the observation of the particle by HRTEM, the hole began to recrystallize and close. In this paper we report the drilling of holes when the silver decahedral particles of approximately 50 nm in diameter are irradiated by the 200 keV electron beam in the CBED condition, and their respective reconstruction (closing) retaining their decahedral structures during their HRTEM observation.

* Corresponding author. Tel.: +52 55 5622 5083; fax: +52 55 5622 5008.

E-mail address: jreyes@fisica.unam.mx (J. Reyes-Gasga).

The mechanisms by which a highly focused electron beam (FEB), such as the CBED electron beam, interacts with an inorganic material has been the subject of research for decades (Mochel et al., 1983), but it is only recently that it has received renewed attention due to the fact that the electron beam also represents a direct way to sculpt and fabricate nanosystems. The actual capacity of the field emission filaments (FEGs) to produce electron beams with a diameter much smaller than 1 nm and drilling holes by using focused ion beams (FIBs) have become a standard tool in the nano-machining technique. Today it is well known to obtain, for example, holes of 5–10 nm in diameter when using FEG filaments in a variety of inorganic materials (Mochel et al., 1983).

2. Experimental procedure

Decahedral nanoparticles of 50 nm in diameter approximately were synthesized through a silver colloidal solution obtained in a reflux system using methoxy-ethanol in a flask with constant stirring (Flores et al., 2008). The solution consisted of 50 mL of methoxy-ethanol; 60 mg of poly-vinyl-pyrrolidone (PVP); 127 mg silver nitrate (AgNO_3) and 15.0 mg of trisodium citrate (TC). For nanoparticles, a temperature ramp from room temperature (20 °C) to 116 °C for time period of 20 min was used. Once the temperature reached 116 °C, it was kept constant for 30 min and thereafter the solution was slowly cooled to room temperature. The weight ratio of PVP: AgNO_3 was 0.5:2. During the whole reaction process the flask was protected from light with aluminum foil.

For the transmission electron microscope (TEM) observation of the nanoparticles, the colloid was dissolved in ethanol and sonicated for 30 s. A drop was deposited onto a 200-mesh copper grid which was previously covered both by a plastic collodion film first and by a carbon film after, and allowed to dry. TEM observations were performed in two stages. First, the particle was irradiated with the convergent electron beam in CBED conditions. This was the moment where the hole was done. Second, the particle was observed in HRTEM conditions. This was the moment where the hole was closed.

A JEOL-2010F Fastem electron microscope (Jeol, Japan) was used for observations. The experimental parameters for the CBED mode were as follows: TEM accelerating voltage=200 kV (producing an electron beam energy irradiation of 200 keV), beam diameter=2.4 nm, convergence half angle $\alpha=3$ mrad, emission=148 μA and camera length $L=50$ cm. These data result in a density current (fluence) of 3.3×10^{13} A/m² for the electron beam in the CBED condition. For digital image processing, the Digital Micrograph (DM) software from GATAN (Gatan, USA) was used.

3. Results

Fig. 1A shows the HRTEM image of one of the decahedral particles used in this work. After irradiation with the CBED electron beam for 3 min, the produced damage is shown in Fig. 1B. In addition to the hole, dark shaped spots (named “clusters” hereafter) are also observed in the area where the electron beam impinged. These spots may be formed with loose material. The Fast Fourier Transforms (FFTs) obtained from these clusters indicate that they are fully crystalline, showing periodicities corresponding to the silver FCC structure. At 6 min the beam gets through the sample and a hole appears in the incidence site.

Fig. 2 shows the complete sequence of the CBED electron beam irradiation process and HRTEM observation followed by the decahedral particle shown in Fig. 1 during different time. Fig. 2A

shows the particle after being irradiated two time but in a different site. This produced the hole indicated by number 2. Note in this picture that hole (1) is almost closed. Fig. 2B shows the particle after being irradiated three time in a different site and yields a new hole on the particle (indicated by number 3). Fig. 2C presents a new hole when the particle irradiated once again (indicated by number 4). Note in this figure that holes (2) and (3) begin to close. Fig. 2D presents a new irradiation case where a new hole is produced on the particle (indicated by number 5). Note in this case that holes (1), (2), (3) and (4) are closed. Fig. 2E shows that hole number (5) begins to close. Although at this time several holes have been made in the particle, they were closed and the particle continues to maintain its decahedral habit. Note in Fig. 2 the displacement of clusters during the whole process.

After irradiating repeatedly, the particle comes to its destruction. Fig. 2F shows the case in which, after reaching the case shown in Fig. 2E, by being irradiated again with the CBED electron beam, it breaks into several pieces. Apparently the particle was thinned enough that it could not withstand more radiation. Fig. 3B is the enlargement of the area shown in the inset of Fig. 3A, corresponding to Fig. 2F; it clearly indicates the crystalline arrangement of the remaining particle. Note the continued separation of the clusters on the particle, indicating that they are on the surface of the particle and spread randomly fragmented. Total time for the sequence of observation images shown in Fig. 2 was of 125 min.

It should be mentioned that whenever a hole is obtained by the interaction of the electron beam in the CBED condition, during the structural features observation by the HRTEM mode the closing of holes was obtained. Fig. 4 shows two examples of this closing process. During HRTEM observation, and after 5 min, the hole begins to close and recrystallize filling the empty space. In Fig. 4 the length and width of the hole was measured for clarity of the hole's size. Fig. 4A–C shows the image of the particle irradiated for second time (corresponding to Fig. 2A). Note the closing of the holes. Fig. 4D–F shows the images in the case of the particle irradiated for fourth time (corresponding to Fig. 2C). The lines indicated by the squares in Fig. 4C and F correspond to the (111) planes of silver.

4. Discussion

The drilling and closing of holes discussed in this work includes three steps: (1) initial damage mechanisms produced by the CBED electron beam and leading to the drilling of a hole, (2) the heterogeneity of the damage giving rise to clusters, and (3) the recovery and recrystallization process of the decahedral particle.

4.1. Hole drilling

The initial damage mechanisms produced by impinging the electron beam into a material (point 1) have been extensively described in the literature (Brès et al., 1991). Overall, the damage in a sample by the electron beam occurs mainly in two ways: by direct atomic displacement (knock-on), which involves the electron-atom scattering, or by the electron-electron scattering (radiolysis) (see for example Reyes-Gasga and García-García, 2002). Because radiolysis does not occur in metals, direct displacement accompanied by the production of plasma sputtering are the only mechanisms explaining the drilling of holes in these materials (Howitt et al., 2008).

There is any kind of damage during the collision of the 200 keV CBED electron beam on the silver decahedral particle surface when it impinges over an area of 10 nm approximately, besides

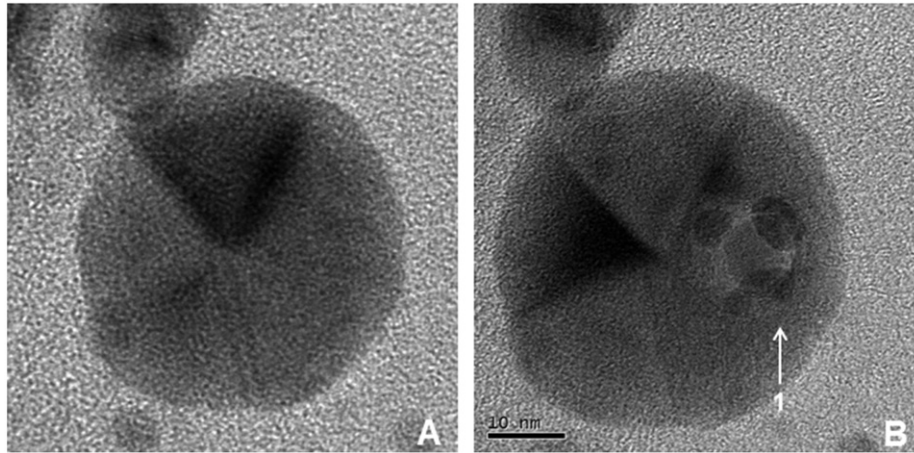


Fig. 1. (A) HRTEM image of the 50 nm-in-diameter decahedral particle at the beginning of the experiment. (B) After the particle was irradiated by the CBED electron beam for 3 min, the damage indicated by the arrow and number 1 occurs.

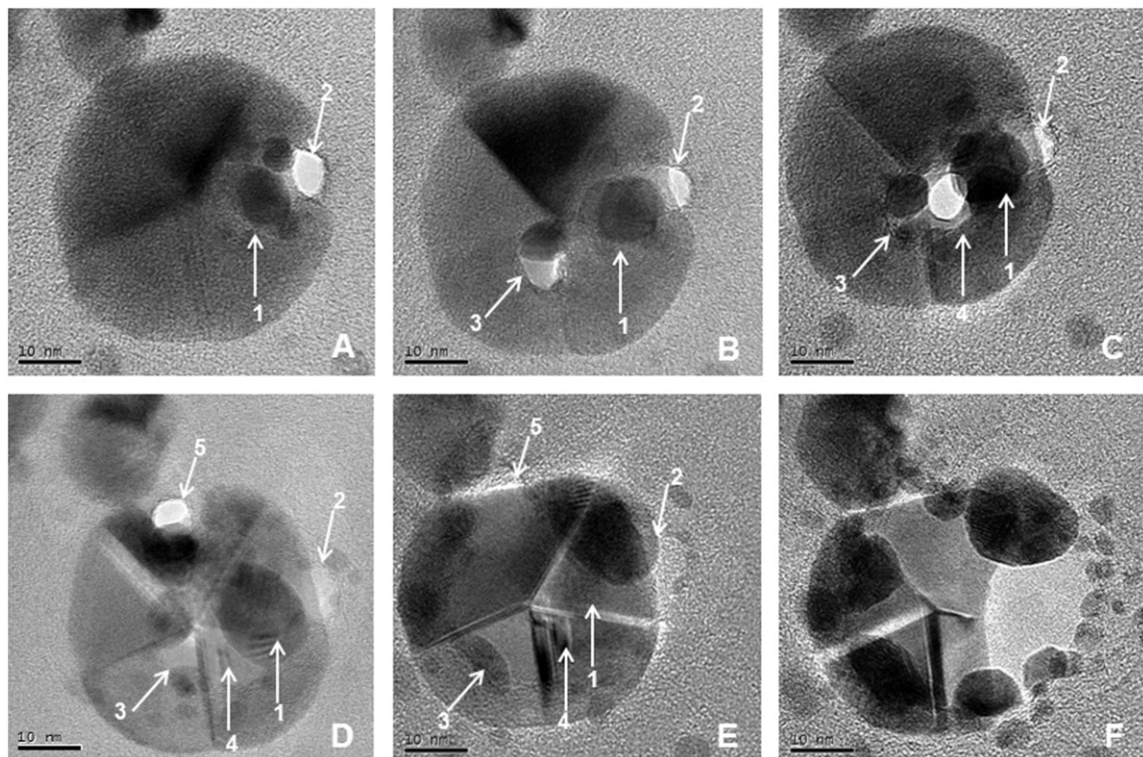


Fig. 2. Process followed by the decahedral particle shown in Fig. 1 during different time of irradiation by the CBED electron beam in different sites: (A) during second time of irradiation, the hole indicated by number 2 is produced. Note in this image that the hole (1) begins to close. (B) The hole indicated by number 3 occurs during the third time of irradiation. (C) Once again the particle is irradiated and causes the hole indicated by number 4. (D) The hole indicated by number 5 is produced when the particle is irradiated one more time. Note in this image that holes (1)–(4) are closed. (E) Hole indicated by number (5) begins to close and the particle continues to maintain its decahedral structure. (F) After many irradiations time, the particle explodes producing several fragments. Total observation time for this sequence was 125 min.

causing thermal effects (Berholz et al., 1985). This interaction generates a kind of erosion (sputtering) ending in the creation of holes in the place of incidence of the beam.

4.2. Damage heterogeneity

Regarding point 2, the damage heterogeneity means the production of the hole at the point of impact, but the nucleation and growth of clusters is not straightforward. The electron beam is uniform, the damage is uniform too, but the creation of clusters is not uniform. One possible explanation could be the existence of some kind of heterogeneity (anisotropy) within the particle itself,

mainly in terms of structure. Certainly, the presence of twinning between grains of the particle and the approximation or distance to the same grain atoms plays an important role in the nucleation and growth of the clusters observed. Similar electron damage has been observed in the quartz dislocation sites (Cherns et al., 1980). Other possibility is the creation of these clusters during the sputtering process generated in the beam incidence surface.

4.3. Recovery and recrystallization

The process of recovery and recrystallization of the decahedral particle structure (point 3) is the most surprising. Once the hole is

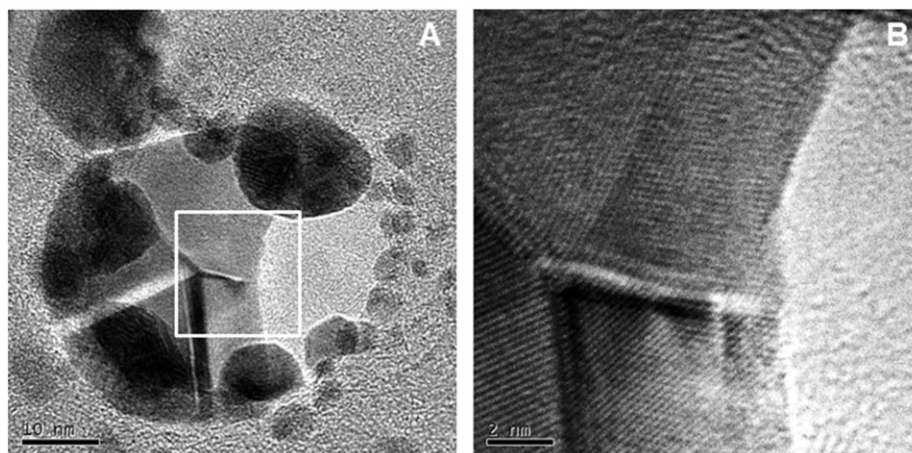


Fig. 3. (A) After the observation shown in Fig. 2E and irradiating the particle by the CBED electron beam once again, it fragmented into several pieces. (B) Magnification of the area shown in the inset in (A) indicating the crystalline arrangement in the remaining piece of the particle.

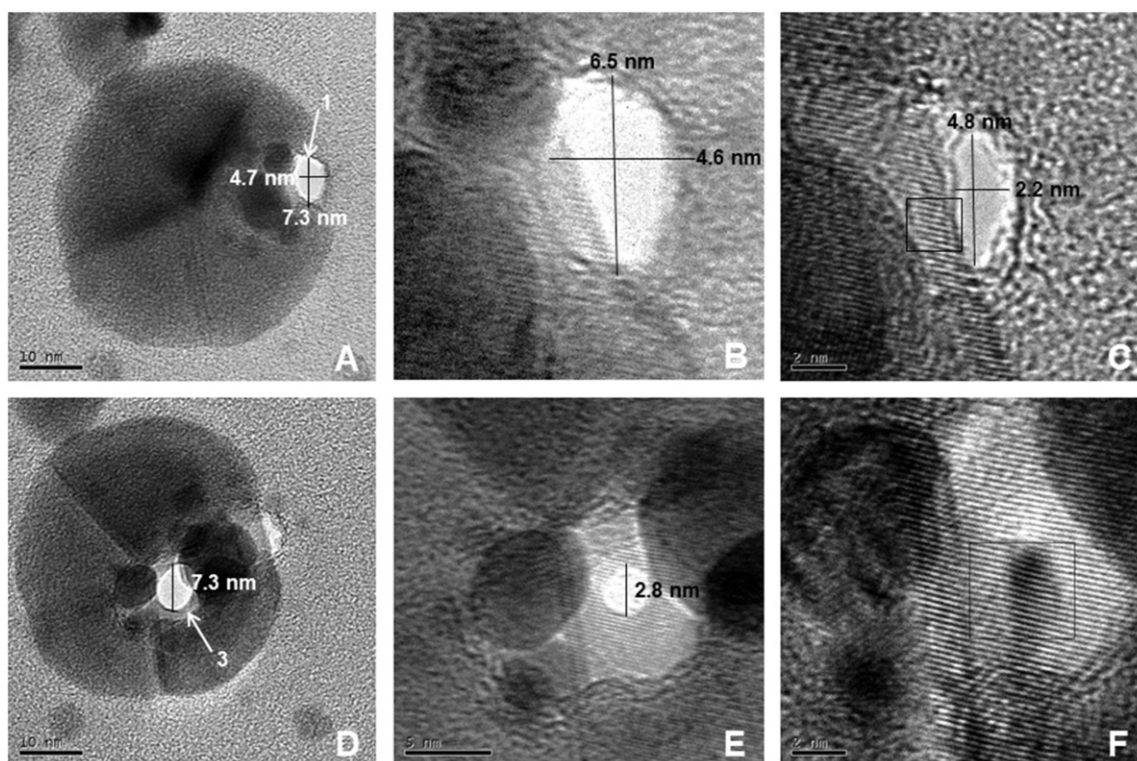


Fig. 4. HRTEM images of the recovery process followed after there was a hole in the particle. After 5 min of observation in the HRTEM mode, the hole begins to close. (A–C) Particle irradiated for the second time (corresponding to Fig. 2A). (D–F) Particle irradiated for the fourth time (corresponding to Fig. 2C). Lines indicated by the squares correspond to the (111) plane of silver. Length and width of the hole were measured for clarity of the hole size in each case.

done and the electron beam of TEM is being used in normal HRTEM mode observation, the hole has the energy and enough material to close.

Where does the material to carry out the reconstruction of the particle is coming from? One possibility is that the particle is reconstructed with the material that is around the hole, somewhat thinning the thickness of the particle. The closing of 2–3 nm in-diameter holes has also been reported by Takeda et al. (1997) in silicon thin films. They reported that at high temperatures (approximately 300 °C), and after the electron beam is defocused on the sample, the holes were filled with the material that comes from outside the beam diameter. This type of filling process is based, therefore, on the migration of atoms into the hole volume. The driving force for the recovery is found in the relaxation of

mechanical distortions created by the defects induced by the electron beam during drilling of the hole. So, migration of defects and relaxation of distortions together with a long exposure to the electron beam allows the closure of the holes. This means that the surface diffusion process is very active providing material for reconstruction of the particle.

The particle after recovery and recrystallization remains decahedral, which means that the structure is isomorphically rebuilt with the initial structure. As known, the crystalline surface has a defined orientation (if decahedral particle is thought as composed of five FCC tetrahedrons, all the planes are {111} and the edges of the tetrahedrons are $\langle 110 \rangle$ (Reyes-Gasga et al., 2006)), so the diffusion process occurs on planes of major compaction {111}. In addition to this, it is not expected that the interior walls of the

holes present smooth surfaces at the atomic level but they are rather rough. Therefore, there is a stepped surface on an atomic scale with steps along the close-packed directions. The stepped walls will result in a sufficiently large surface energy, which will allow the epitaxial arrangement of silver atoms as the only way to minimize this energy and reconstruct the particle with the same initial decahedral structure. Similar isostructural epitaxial reconstruction has also been observed in hydroxyapatite (Reyes-Gasga et al., 2009).

Thinning of the particle is such that after the drilling and closing of many holes it leads to a critical thickness value above which the particle structure does not resist the incident electron beam energy anymore, and then “exploding”, as seen in Figs. 2F and 3.

5. Conclusions

Drilling of holes in the structure of decahedral particles by the focused (convergent) 200 keV electron beam irradiation and their subsequent closing that occurs during the HRTEM observation mode is explained in the function of the surface diffusion of silver atoms on the {111} planes. The roughness at atomic-scale of the inner surface of the hole plays an important role for the particle's reconstruction in an isostructural way. This process leads to the thinning of the thickness of particle.

Acknowledgments

We thank Dr. G. Mondragon-Galicia and Dr. M. Espinosa-Pesqueira for their comments and experimental support for the completion of this work. We also appreciate the technical support from S. Tehuacanero Nuñez, M. Monrroy Escamilla, R. Reyes Hernandez, P. Mexia Hernandez and D. Quiterio. We thank C. Guarneros Aguilar and J.C. Flores Garcia for helping us in the synthesis of the samples. We thank the DGAPA-UNAM for the financial support from under Contract IN106713.

References

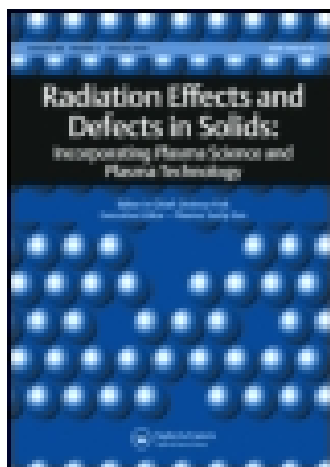
- Ascencio, J.A., Perez, M., Jose-Yacamán, M., 2000. A truncated icosahedral structure observed in gold nanoparticles. *Surf. Sci.* 447 (1–3), 73–80.
- Berholz, W., Hutchinson, J.L., Pirouz, P., 1985. Precipitation of oxygen at 485 °C: direct evidence for accelerated diffusion of oxygen in silicon? *J. Appl. Phys.* 58 (9), 3419–3424.
- Brès, E.F., Hutchinson, J.L., Senger, B., Voegel, J.C., Frank, R.M., 1991. HREM study of irradiation damage in human dental enamel crystals. *Ultramicroscopy* 35 (3–4), 305–322.
- Burda, C., Chen, X., Narayanan, R., El-Sayed, M.A., 2005. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chem. Rev.* 105 (4), 1025–1102.
- Chen, S., Carroll, D.L., 2002. Synthesis and characterization of truncated triangular silver nanoplates. *Nano Letters* 2 (9), 1003–1007.
- Cherns, D., Hutchison, J.L., Jenkins, M.L., Hirsch, P.B., White, S., 1980. Electron irradiation induced vitrification at dislocations in quartz. *Nature* 287 (5780), 314–316.
- Flores, J.C., Torres, V., Popa, M., Crespo, D., Calderón-Moreno, J.M., 2008. Variations in morphologies of silver nanoshells on silica spheres. *Colloids Surf. A* 330 (1), 86–90.
- Hao, E., Kelly, K.L., Hupp, J.T., Schatz, G.C., 2002. Synthesis of silver nanodisks using polystyrene mesospheres as templates. *J. Am. Chem. Soc.* 124 (51), 15182–15183.
- Hofmeister, H., 1998. Forty years study of fivefold twinned structures in small particles and thin films. *Cryst. Res. Technol.* 33 (1), 3–25.
- Hofmeister, H., 2009. Shape variations and anisotropic growth of multiply twinned nanoparticles. *Z. Kristallogr.* 224 (11), 528–538.
- Howitt, D.G., Chen, S.J., Gierhart, B.C., Smith, R.L., Collins, S.D., 2008. The electron beam hole drilling of silicon nitride thin films. *J. Appl. Phys.* 103 (2), 024310.
- Hughes, W.L., Wang, Z.L., 2003. Nanobelts as nanocantilevers. *Appl. Phys. Lett.* 82 (17), 2886.
- Ino, S., Ogawa, S., 1967. Multiply twinned particles at earlier stages of gold film formation on alkali halide crystals. *J. Phys. Soc. Jpn.* 22 (6), 1365–1374.
- Jin, R., Cao, Y.C., Hao, E., Metraux, G.S., Schatz, G.C., Mirkin, C.A., 2003. Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation. *Nature* 425 (6957), 487–490.
- Kim, F., Connor, S., Song, H., Kuykendall, T., Yang, P., 2004. Platonic gold nanocrystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (28), 3673–3677.
- Liz-Marzan, L.M., 2004. Nanometals: formation and color. *Mater. Today* 7 (2), 26–31.
- Marks, L.D., 1994. Experimental studies of small particle structures. *Rep. Prog. Phys.* 57 (6), 603–649.
- Mochel, M.E., Humphreys, C.J., Eades, J.A., Mochel, J.M., Petford, A.M., 1983. Electron beam written on a 20-Å scale in metal β -aluminas. *Appl. Phys. Lett.* 42 (4), 392–394.
- Mondragon-Galicia, G., Perez-Hernandez, R., Gutierrez-Wing, C.E., Mendoza-Anaya, D., 2011. A novel synthesis method to produce silver-doped CeO₂ nanotubes based on Ag nanowire templates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (37), 16756–16761.
- Mulvaney, P., 1996. Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles. *Langmuir* 12 (3), 788–800.
- Pan, Z.W., Dai, Z.R., Wang, Z.L., 2001. Nanobelts of semiconducting oxides. *Science* 291 (5510), 1947–1949.
- Reyes-Gasga, J., García-García, R., 2002. Analysis of the electron-beam radiation damage of TEM samples in the acceleration energy range from 0.1 to 2 MeV using the standard theory for fast electrons. *Radiat. Phys. Chem.* 64 (5–6), 359–367.
- Reyes-Gasga, J., Elchiguerra, J.L., Liu, C., Camacho-Bragado, A., Montejano-Carrizales, J.M., Jose-Yacamán, M., 2006. On the structure of nanorods and nanowires with pentagonal cross-sections. *J. Cryst. Growth* 286 (1), 162–172.
- Reyes-Gasga, J., Tehuacanero-Nuñez, S., Montejano-Carrizales, J.M., Gao, X., Jose-Yacamán, M., 2007. Analysis of the contrast in icosahedral gold nanoparticles. *Top. Catal.* 46 (1–2), 23–30.
- Reyes-Gasga, J., Garcia-García, R., Brès, E., 2009. Electron beam interaction, damage and reconstruction of hydroxyapatite. *Physica B* 404 (12–13), 1867–1873.
- Reyes-Gasga, J., Montejano-Carrizales, J.M., Yacamán, M.J., 2010. Electron diffraction study of pentagonal cross-sections nanowires. *Mater. Sci. Forum* 644, 91–95.
- Romeu, L.D., Reyes-Gasga, J., 2011. Interpretation of the nano-electron-diffraction patterns along the five-fold axis of decahedral gold nanoparticles. *Microsc. Microanal.* 17 (2), 279–283.
- Sun, Y., Mayers, B.T., Xia, Y., 2002. Template-engaged replacement reaction: a one-step approach to the large-scale synthesis of metal nanostructures with hollow interiors. *Nano Letters* 2 (5), 481–485.
- Sun, Y., Mayers, B., Xia, Y., 2003. Transformation of silver nanospheres into nanobelts and triangular nanoplates through a thermal process. *Nano Letters* 3 (5), 675–679.
- Takeda, S., Koto, K., Hirata, M., Kuno, T., Iijima, S., Ichihashi, T., 1997. Electron irradiation effects in silicon thin films under ultra-high vacuum environment. *Mater. Sci. Forum* 258–263, 553–558.
- Tian, M., Wang, J., Kurtz, J., Mallouk, T.E., Chan, M.H.W., 2003. Electrochemical growth of single-crystal metal nanowires via a two-dimensional nucleation and growth mechanism. *Nano Letters* 3 (7), 919–923.
- Torres, V., Popa, M., Crespo, D., Calderón-Moreno, J.M., 2007. Silver nanoprism coatings on optical glass substrates. *Microelectron. Eng.* 84 (5–8), 1665–1668.
- Wang, Z.L., 2003. Nanobelts, nanowires, and nanodiskettes of semiconducting oxides—from materials to nanodevices. *Adv. Mater.* 15 (5), 432–436.

This article was downloaded by: [Unam - Centro De Nano Ciencias]

On: 17 October 2014, At: 06:25

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Radiation Effects and Defects in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/grad20>

Holes drilling in gold and silver decahedral nanoparticles by the convergent beam electron diffraction electron beam

Samuel Tehuacanero-Cuapa^{ab}, José Reyes-Gasga^{ac}, Etienne F. Brès^c, Rodolfo Palomino-Merino^b & Ramiro García-García^a

^a Instituto de Física, UNAM, Circuito de la investigación s/n, Cd. Universitaria, Coyoacán 04510, Mexico

^b Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas BUAP, Avenida San Claudio y 18 Sur, Colonia San Manuel, Puebla C.P. 72570, Mexico

^c Sciences et Technologies, UMET, Université de Lille 1, Bâtiment C6, 59650 Villeneuve d'Ascq, France

Published online: 29 Sep 2014.

To cite this article: Samuel Tehuacanero-Cuapa, José Reyes-Gasga, Etienne F. Brès, Rodolfo Palomino-Merino & Ramiro García-García (2014): Holes drilling in gold and silver decahedral nanoparticles by the convergent beam electron diffraction electron beam, Radiation Effects and Defects in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology, DOI: [10.1080/10420150.2014.958747](https://doi.org/10.1080/10420150.2014.958747)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/10420150.2014.958747>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Taylor & Francis makes every effort to ensure the accuracy of all the information (the "Content") contained in the publications on our platform. However, Taylor & Francis, our agents, and our licensors make no representations or warranties whatsoever as to the accuracy, completeness, or suitability for any purpose of the Content. Any opinions and views expressed in this publication are the opinions and views of the authors, and are not the views of or endorsed by Taylor & Francis. The accuracy of the Content should not be relied upon and should be independently verified with primary sources of information. Taylor and Francis shall not be liable for any losses, actions, claims, proceedings, demands, costs, expenses, damages, and other liabilities whatsoever or

howsoever caused arising directly or indirectly in connection with, in relation to or arising out of the use of the Content.

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms & Conditions of access and use can be found at <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

Holes drilling in gold and silver decahedral nanoparticles by the convergent beam electron diffraction electron beam

Samuel Tehuacanero-Cuapa^{a,b}, José Reyes-Gasga^{a,c*}, Etienne F. Brès^c,
Rodolfo Palomino-Merino^b and Ramiro García-García^a

^aInstituto de Física, UNAM, Circuito de la investigación s/n, Cd. Universitaria, Coyoacán 04510, Mexico;
^bFacultad de Ciencias Físico-Matemáticas BUAP, Avenida San Claudio y 18 Sur, Colonia San Manuel,
Puebla C.P. 72570, Mexico; ^cSciences et Technologies, UMET, Université de Lille 1, Bâtiment C6, 59650
Villeneuve d'Ascq, France

(Received 6 May 2014; final version received 23 August 2014)

The 200 kV focused electron beam in the convergent beam electron diffraction patterns mode in a transmission electron microscope (TEM) with field emission gun is able to drill holes in gold and silver decahedral nanoparticles. However, although they are done under the same circumstances, the holes are shapeless in the silver and faceted in gold nanoparticles. In addition to this, the holes are closed during their high-resolution TEM observation in both materials. To comment their differences, displacement energy considerations are taken into account as function of the sputtering energy in order to modify the displacement cross-section of the processes.

Keywords: nanoparticles; electron beam irradiation; convergent beam electron diffraction; high-resolution electron microscopy

Highlights

- Convergent beam electron diffraction (CBED) electron beam drills holes both in the Ag and Au decahedral nanoparticles.
- In silver, holes are shapeless with dark spots around them.
- In gold, holes are “clean” and faceted along the {200}, and {11-1} planes.
- In both materials, holes are closed during their high-resolution transmission electron microscope (HRTEM) observation.

1. Introduction

Substantial progress in modern electron microscope techniques has enabled the diffraction technique of nanometer- and even angstrom-sized areas. However, recently Tehuacanero-Cuapa et al. (1) have shown that holes are produced at the site of incidence when silver decahedral particles are irradiated with the electron beam in the CBED condition. Returning to observe the hole in the high-resolution image HRTEM mode, it is closed.

*Corresponding author. Email: jreyes@fisica.unam.mx

We checked out the same procedure in gold decahedral nanoparticle and observed similar results, although with differences in the shape and size of the produced holes: they are of 8 nm and shapeless in the silver nanoparticles and of 3 nm and faceted in gold.

In this work, we present and comment on the drilling and closing of holes observed in both the silver and gold decahedral particles, of approximately 40 and 30 nm in diameter, respectively, when they are irradiated by the 200 kV electron beam in the CBED condition and observed by HRTEM.

Drilling and closing of nano-holes assisted by electron beam is not exclusive of decahedrales nanoparticles. The same phenomenon has also been reported in foil samples of magnesium (2) and magnesium alloys (3).

2. Experimental procedure

The silver decahedral nanoparticles were synthesized by a silver colloidal solution obtained in a reflux system using methoxy-ethanol. The synthesis method was described elsewhere (4). The gold decahedral nanoparticles were synthesized by the Brust method as reported elsewhere (5). The particles were deposited onto a 200-mesh copper grid previously covered by plastic collodion and carbon films for the transmission electron microscope (TEM) observation. A JEOL-2010F FASTEM electron microscope (Jeol, Japan) was used.

TEM observations were performed in two stages. First, the particle was irradiated with the convergent electron beam in CBED conditions. This is the moment where the hole is done. Second, the particle is observed in HRTEM conditions. This is the moment where the hole is closed.

The experimental parameters for the CBED mode were: accelerating voltage 200 kV, beam diameter 2.4 nm, convergence half angle α of 3 mrad, emission current of 148 μ A, camera length L of 50 cm. For digital image processing, the Digital Micrograph software from GATAN (Gatan, USA) was used.

3. Results

After 3 min under the CBED electron beam, a hole of 8 nm in diameter approximately is observed in the silver decahedral particles at the incidence site (Figure 1). Around the hole, dark spots are observed. The fast Fourier transforms of the dark spots indicate that they correspond to the silver face centered cubic (FCC) structure (1).

The same result was obtained in the gold decahedral nanoparticles, but with some differences. After 5 min of CBED irradiation time, a hole is also produced (Figure 2). However, these holes present any dark clusters around them, and they are of 3 nm in diameter approximately. Another difference is that the hole is highly faceted.

Both silver and gold decahedral nanoparticles are closed during the HRTEM observation (Figure 3).

4. Discussion

The drilling and closing of holes in the silver and gold decahedral nanoparticles includes important items such as the electron probe energy, the electron beam damage by the CBED electron beam, and the recovery and recrystallization processes.

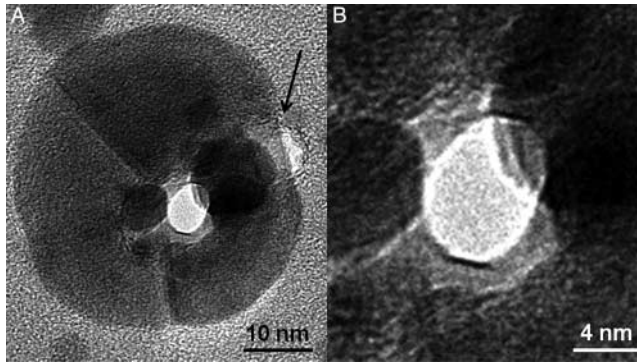


Figure 1. (a) TEM image of a 43-nm-in-diameter silver decahedral particle after irradiation with the CBED electron beam. This particle was also previously irradiated at the site indicated by the arrow. (b) Magnification of the center hole shown in (A). The drilled hole has a diameter of 8 nm approximately.

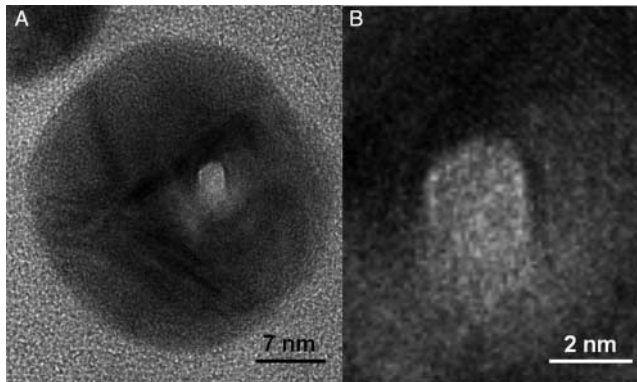


Figure 2. (a) TEM image of a 30-nm-in-diameter gold decahedral particle after irradiation with the CBED electron beam. (b) Magnification of the hole shown in (A). The drilled faceted hole has a diameter of 3 nm approximately.

4.1. Electron probe

Holes in silver and gold decahedral nanoparticles were done under the same conditions: using a JEOL-2010F FASTEM electron microscope, with a Schottky field emission gun (FEG) source and 200 kV of accelerating voltage, a 2.4-nm-in-diameter electron beam, emission beam current of 148 μA , and the convergence half angle α of 3 mrad.

To measure the current density in a small high-intensity electron probe is not easy because its distribution falls continuously from the center of the probe as a result of spherical aberration of the condenser lenses and objective pre-field. It is well known that the power density distribution of the electron beam cross-section follows Gaussian distribution and that the 3D-shape of the electron beam resembles an hourglass (6), where the beam waist plays an important role in analyzing the features of the electron beam.

The electron beam intensity, therefore, depends on its position in the focal plane of the condenser and objective pre-field system. The current density (fluence) for a 100-kV Schottky source with virtual source diameter 15 nm is of around 500 A/cm^2 (7). At 200 kV and after electron beam demagnification to 1.5 nm, the current density should be of the order of $1 \times 10^5 \text{ A}/\text{cm}^2$, but the spherical aberration predominates in the TEM microscope. According to Egerton and Crozier (8), the current fraction lying outside a radius r is $f = (r/r_s)^{2/3}$, where $r_s = C_s \alpha^3 = 1.2 \text{ nm}$.

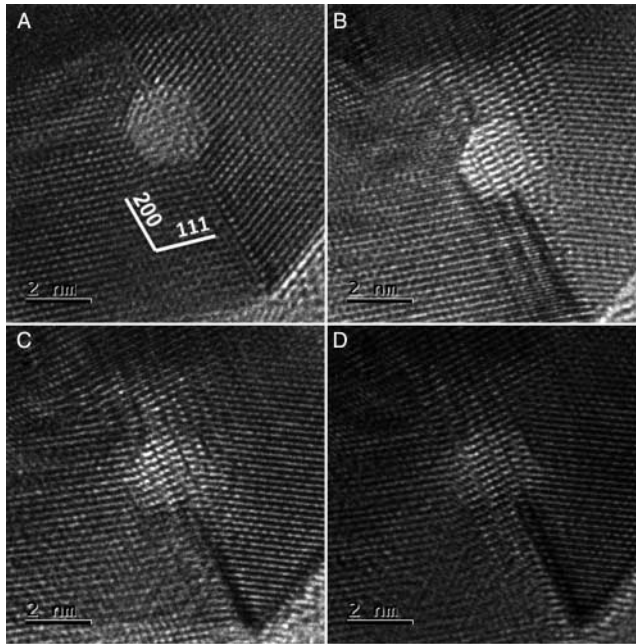


Figure 3. HRTEM images of the recovery process followed by the hole produced with the CBED electron beam in the gold decahedral particle. (a) The hole just after produced by the CBED electron beam. (b–d) Recovery sequence until the hole was completely covered. Total time: 15 min.

With the parameters of $C_s = 0.5$ mm and $\alpha = 3$ mrad, we obtain a current fraction of $f = 19.9$ for $r = 1.2$ nm and a current density of 1.99×10^6 A/cm².

4.2. Hole drilling

Because electrons are completely delocalized in metals, radiolysis (*i.e.* ionization damage) does not occur, and direct displacement (knock-on) together with surface sputtering are the only mechanisms explaining the drilling of holes in the silver and gold decahedral nanoparticles. Sputtering is a surface process which occurs when momentum is transferred from the incident electrons to an atomic nucleus by Coulomb interaction, and it is observed as an average effect.

Knock-on damage comes from the elastic scattering of the primary electron, which transfers energy directly to an atomic nucleus. The maximum energy E_{\max} is the maximum possible sample-electron-beam energy exchange. It is in function of the atomic weight (mass number) A of the scatter atom (9), and is given by

$$E_{\max}(\text{eV}) = \frac{2}{A} \left(\frac{m_o}{u} \right) E_o \left(2 + \frac{E_o}{m_o c^2} \right) = \frac{1.1}{A} \left(2 + \frac{E_o}{m_o c^2} \right) E_o(\text{keV}),$$

where u is the atomic mass unit (1.66×10^{-27} kg), and $m_o c^2 = 511$ keV is the electron rest energy. The threshold incident energy E_{th} below which displacement damage is absent if $E_{\max} < E_d$ (where E_d is the bulk or surface displacement energy of the scattering atom) is given in practical terms by

$$E_{\text{th}} = (511 \text{ keV}) \{ \sqrt{1 + A E_d / (561 \text{ eV})} - 1 \}.$$

The surface binding energy E_d of elements is finding as their sublimation energy, E_{sub} , although values for E_d between E_{sub} and $2E_{\text{sub}}$ have been also contemplated. For a reasonable fit with their experiments, Egerton et al. (9) have suggested an $E_d = (5/3)E_{\text{sub}}$.

Let us take $E_{\text{sub}} = 2.95$ eV for Ag ($Z = 47$). If $E_d = E_{\text{sub}}$, a E_{th} of 109 keV is required for the electron beam probe to produce the atom displacement, but it would be 202 keV for $(5/3)E_{\text{sub}}$. For Au ($Z = 79$), $E_{\text{sub}} = 3.80$ eV. If $E_d = E_{\text{sub}}$, then E_{th} is of 270 keV, but it would be 407 keV for $(5/3)E_{\text{sub}}$. Experimentally a E_{th} of around 450 keV was reported for a hole formation in (111) gold films (10). However, we have used a 200 keV microscope to drill holes in silver and gold decahedral nanoparticles. Egerton et al. (11) commented that silver can undergo sputtering by electrons of kinetic energy above 130 keV.

The results in this work indicate that the sputtering process is more efficient when the CBED mode is used because the high-angle electron collisions can transfer enough momentum to eject a surface atom of the silver and gold decahedral particles. However, it is worth mentioning that the Feshbach–McKinley approximation does not work well in this interpretation because the calculation is reserved for target atoms with $Z < 40$ (12). Corrections of this formulation require Dirac equation for collision theory, and calculation of cross-sections of the process is cumbersome. We have replaced that procedure by using the sputtering experimental effect of sublimation energy (as suggested by Egerton et al. (9)) instead of displacement energy.

4.3. The hole's shapes

Although they were produced under the same circumstances, the holes drilled in the silver decahedral nanoparticles are shapeless while those in gold are faceted. In fact, in gold they show a polyhedron bounded by $\{200\}$ and $\{11-1\}$ surfaces.

Drilling of the holes in these particles is also doing at different rates. By timing the appearance of a hole in a film, Egerton et al. (9) estimated the sputtering rate R in the surface of a sample using the sputtering cross-section σ_d by applying the formula

$$R = \frac{J\sigma_d}{e} \sqrt[3]{\frac{uA}{\rho}},$$

where u is the atomic mass unit, ρ is the density of the material and J is the current density at the center of the probe. Including the corresponding data for silver and gold, a rate of 3.90×10^{-8} m/s and of 5.92×10^{-6} m/s are found, respectively. Then, the sputtering process is more efficient in gold at 200 keV.

In addition to this, the number of surface atoms sputtered per incident electron Y (the sputtering yield) is given by (9)

$$Y = \sigma_d N_s,$$

where N_s is the number of surface atoms per unit area. Taking N_s as of the order of $10^{15}/\text{cm}^2$, the sputtering yield resulted for silver is of 1.22×10^{-8} m², and of 1.85×10^{-6} m² for gold. Then gold has a larger surface to produce the phenomenon of sputtering.

The difference in shape for the holes in these particles has to be with the response of the atoms to the electron beam probe. Gold and silver decahedral nanoparticles have, for example, different modes of vibration when the electron beams inside on them. Myroshnychenko et al. (13) have reported that gold decahedral nanoparticles of 58 nm in size show two surface-plasmon-resonance (SPR) modes when the electron beam passes through them; but the silver decahedral nanoparticles of 60 nm in size present five lower-energy SPRs (14–16). In addition, it is well known the red color of the gold nanoparticles in solution, while silver nanoparticles appear yellow.

4.4. Recovery and recrystallization

Once produced the hole in both the silver and gold decahedral nanoparticles, the hole has enough material and energy to be closed, with the 200 keV HRTEM parallel electron probe assistance.

Where does the material for the reconstruction of the particle is coming from? In the case of silver particles, Tehuacanero-Cuapa et al. (1) suggested that the viability of the material observed around the hole. The driving force would be based on relaxation of mechanical distortions created by the defects induced by the electron beam during drilling the hole.

There is no material around the hole in gold nanoparticles. A possibility is that the hole could be by itself a filled-material chamber, which after activation with a particular fluence, the recrystallization of this material takes place.

In both cases, the surface diffusion processes would be very active (2, 3, 11). Therefore, it is reasonable to expect surface diffusion driven by the local morphology of the surface produced by sputtering. The interior walls of the holes must be rough enough that a stepped surface exists on an atomic scale. This would result in an epitaxial arrangement of atoms and reconstruct the particle with the same initial decahedral structure.

5. Conclusions

The 200 kV-FEG electron beam intensity focused in the CBED mode is able to drill holes in silver and gold decahedral nanoparticles. The shape and size differences of the holes produced (8-nm-shapeless in silver and 3-nm-faceted in gold) and the subsequent closing of the holes during the HRTEM observation are subjects that require of further explanation. At first approximation, it is suggested that these differences are directly related to the different response that the silver and gold surface atoms do to the incident electron beam, such as, for example, the SPR vibration modes observed in silver (five modes) and in gold (two modes) decahedral nanoparticles. The closing of holes could be explained as function of the dynamic of surface diffusion of atoms which optimizes the geometry of the damage process.

Acknowledgements

We thank to Dr G. Mondragon-Galicia, Dr Velumani Subramaniam, Dr M. Espinosa-Pesqueira and Ing. S. Tehuacanero Nuñez for the experimental supporting during the development of this work. We also thank the technical support from M. Monroy, R. Hernandez, P. Mexia, A. Angeles and D. Quiterio. We thank to C. Guarneros Aguilar and J. C. Flores Garcia for the synthesis of silver samples. J.R.G. also thanks the CONACYT and the PASPA-DGAPA-UNAM for supporting his sabbatical stay at the University of Lille, France.

References

- (1) Tehuacanero-Cuapa, S.; Palomino-Merino, R.; Reyes-Gasga, J. *Radiat. Phys. Chem.* **2013**, *87*, 59–63.
- (2) Xu, W.; Zhang, Y.; Cheng, G.; Jian, W.; Millett, P.C.; Koch, C.C.; Mathaudhu, S.N.; Zhu, Y. *Nat. Commun.* [Online] **2013**. www.nature.com/naturecommunications. DOI:10.1038/ncomms3288 (accessed April 1, 2014).
- (3) Zheng, H.; Liu, Y.; Cao, F.; Wu, S.; Jia, S.; Cao, A.; Zhao, D.; Wang, J. *Sci. Rep.* [Online] **2013**. www.nature.com/scientificreports. DOI:10.1038/srep01920 (accessed April 1, 2014).
- (4) Flores, J.C.; Torres, V.; Popa, M.; Crespo, D.; Calderón-Moreno, J.M. *Colloids Surf. A* **2008**, *330*, 86–90.
- (5) Brust, M.; Fink, J.; Bethell, D.; Schiffring, D.J.; Kiely, C. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1995**, *16*, 1655–1656.
- (6) Shen, C.; Peng, Y.; Wang, K.; Zhou, Q. *Radiat. Phys. Chem.* **2013**, *83*, 8–14.
- (7) Reimer, L. *Transmission Electron Microscopy*, 4th ed.; Springer: Heidelberg, **1997**; p. 81.
- (8) Egerton, R.F.; Crozier, P.A. *Micron* **1997**, *28*, 117–124.
- (9) Egerton, R.F.; McLeod, R.; Wang, F.; Malac, M. *Ultramicroscopy* **2010**, *110*, 991–997.
- (10) Chems, D.; Finnis, M.W.; Matthews, M.D. *Phil. Mag.* **1977**, *35*, 693–714.
- (11) Egerton, R.F.; Wang, F.; Crozier, P.A. *Microsc. Microanal.* **2006**, *12*, 65–71.
- (12) Khandelwal, G.S.; Merzbacher, E. *Phys. Rev.* **1963**, *130*, 1822–1825.

- (13) Myroshnychenko, V.; Nelayah, J.; Adamo, G.; Geuquet, N.; Rodríguez-Fernandez, J.; Pastoriza-Santos, I.; MacDonald, K.F.; Henrard, L.; Liz-Marzan, L.M.; Zheludev, N.I.; Kociak, M.; García de Abajo, F.J. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 4172–4180.
- (14) Eccles, J.W.L.; Bangert, U.; Bromfield, M.; Christian, P.; Harvey, A.J.; Thomas, P. *J. Phys. Conf. Ser.* **2010**, *241*, 012090.
- (15) Ringe, E.; Zhang, J.; Langille, M.R.; Mirkin, C.A.; Marks, L.D.; Van Duyne, R.P. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 444005. doi:10.1088/0957-4484/23/44/444005.
- (16) Ringe, E.; Langille, M.R.; Sohn, K.; Zhang, J.; Huang, J.; Mirkin, C.A.; Van Duyne, R.P.; Marks, L.D. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1479–1483.

Artículos Publicados:

1.- (2014) HOLES DRILLING IN GOLD AND SILVER DECAHEDRAL NANOPARTICLES BY THE CONVERGENT BEAM ELECTRON DIFFRACTION ELECTRON BEAM

Tehuacanero Cuapa Samuel, Reyes Gasga José, Etienne F. Bres, Rodolfo Palomino Merino, Ramiro García García, **Radiation Effects and Defects in Solids**, Vol.169, Pag.838-844.

2 .- (2013) CBED ELECTRON BEAM DRILLING AND CLOSING OF HOLES IN DECAHEDRAL SILVER NANOPARTICLES.

Tehuacanero Cuapa Samuel, Rodolfo Palomino Merino, Reyes Gasga José,, **Radiation Physics and Chemistry**, Vol.87, Pag.59-63.

Citas: (1)

S. Tehuacanero-Cuapa et. al. Radiation Effects and Defects in Solids, Vol.169, Pag.838-844

Citado en:

2014

1.- Ding, Yong and Liu, Ying and Niu, Simiao and Wu, Wenzhuo and Wang, Zhong Lin, Pyroelectric-field driven defects diffusion along c-axis in ZnO nanobelts under high-energy electron beam irradiation, *Journal of Applied Physics*, 116, 154304 (2014).

Premios:

- 2012 ***Segundo lugar en la Primera Reunión de Jóvenes Investigadores CONACYT-CONCYTEP.***
-

Presentaciones en Congresos Internacionales:

- 2015 **HOLES DRILLING IN GOLD AND SILVER DECAHEDRAL NANOPARTICLES BY THE CONVERGENT BEAM ELECTRON DIFFRACTION ELECTRON BEAM. 4th Workshop on Advanced Electron Microscopy, del 11 al 13 de Febrero en la Universidad de San Antonio, Texas, USA.**
SAMUEL TEHUACANERO CUAPA, M. RODOLFO PALOMINO MERINO, RAMIRO GARCÍA GARCÍA, JOSÉ REYES GASGA.
- 2014 **SHAPE AND SIZE OF DRILLING HOLES BY ELECTRON BEAM IN GOLD AND SILVER NANOPARTICLES. XXIII Internacional Materials Reseach Congress, del 17 al 21 de Agosto en Cancún México.**
SAMUEL TEHUACANERO CUAPA, JOSÉ REYES GASGA M. RODOLFO PALOMINO MERINO, ISSAC HERNÁNDEZ CALDERÓN, RAMIRO GARCÍA GARCÍA,
- 2013 **ANALYSIS OF VOIDS PRODUCED BY ELECTRONS IN CBED CONDITION IN DECAHEDRAL NANOSTRUCTURES. XII Inter-American Microscopy Congress, del 23-27 de septiembre en Cartagena, Colombia.**
SAMUEL TEHUACANERO CUAPA, JOSÉ REYES GASGA M. RODOLFO PALOMINO MERINO.
- 2013 **DRILLING AND CLOSING OF HOLES BY ELECTRONS IN CBED CONDITION IN DECAHEDRAL SILVER NANOPARTICLES. XXII International Materials Research Congress, del 11 al 15 de Agosto en Cancún, México.**
SAMUEL TEHUACANERO CUAPA, JOSÉ REYES GASGA M. RODOLFO PALOMINO MERINO.
-

Presentaciones en Congresos Nacionales:

- 2015 **HOLES DRILLING IN GOLD AND SILVER DECAHEDRAL NANOPARTICLES BY THE CONVERGENT BEAM ELECTRON DIFFRACTION ELECTRON BEAM. VI Taller sobre Metamateriales, Cristales Fotónicos, Cristales Fonónicos y Estructuras Plasmónicas, del 11 al 14 de Enero en San Miguel de Allende, Guanajuato, México**
SAMUEL TEHUACANERO CUAPA, JOSÉ REYES GASGA, M. RODOLFO PALOMINO MERINO, RAMIRO GARCÍA GARCÍA .

- 2014 **ANÁLISIS DE HUECOS PRODUCIDOS EN NANOESTRUCTURAS DE ORO Y PLATA POR DIFRACCIÓN DE ELECTRONES POR HAZ CONVERGENTE, 4a reunion de la red temática. Estudio de la relación propiedad-estructura de materiales, del 6 al 7 de Noviembre en Instituto de Ciencias de la BUAP, Puebla México.**
SAMUEL TEHUACANERO CUAPA, JOSÉ REYES GASGA, M. RODOLFO PALOMINO MERINO, RAMIRO GARCÍA GARCÍA.
- 2012 **SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA POR EL MÉTODO DE POLIOL CON REFLUJO.**
XI Congreso Nacional de Microscopia, del 23-27 de septiembre San Luis Potosí.
SAMUEL TEHUACANERO CUAPA, JOSÉ REYES GASGA, M. RODOLFO PALOMINO MERINO.
- 2010 **SYNTHESIS AND OPTICAL CHARACTERIZATION OF SILICA MESOPOROUS.**
LIII congreso nacional de física del 25 al 29 de Octubre, Boca del Río Veracruz
SAMUEL TEHUACANERO CUAPA M. RODOLFO PALOMINO MERINO EFRAIN RUBIO ROSAS M. LUIS ARROYO CARRASCO.
-

Presentación en Seminarios y Talleres:

- 2015 **PERFORACIÓN Y REESTRUCTURACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DECAEDRALES MEDIANTE LA CONDICIÓN DE CBED.**
Dirección de Innovación y Transferencia de Conocimiento Sociedad Mexicana de Materiales A.C. 1er encuentro de estudiantes en ciencia e ingeniería de Materiales BUAP, del 20-21 de Mayo.
SAMUEL TEHUACANERO CUAPA
- 2014 **PRODUCCIÓN Y CIERRE DE HOYOS EN NANOPARTÍCULAS DECAEDRALES DE AU Y AG.**
1er TALLER DE USUARIOS DEL LABORATORIO AVANZADO DE NANOSCOPIA ELECTRÓNICA.
Auditorio “José Adem”, 25 de Noviembre, Cinvestav-Zacatenco.
SAMUEL TEHUACANERO CUAPA, JOSÉ REYES GASGA.
- 2014 **DISPERSIÓN DE ELECTRONES EN TEM.**
Seminario del cuerpo académico de física de materiales (CAFM), 27 de Agosto en FCFM BUAP.
SAMUEL TEHUACANERO CUAPA
- 2014 **ANÁLISIS DE LA PERFORACIÓN Y REESTRUCTURACIÓN DE HUECOS EN NANOPARTÍCULAS POR LA CONDICION DE CBED.**
Seminario del cuerpo académico de física de materiales (CAFM), 5 de Febrero en FCFM BUAP.
SAMUEL TEHUACANERO CUAPA.
- 2013 **PERFORACIÓN Y RECRISTALIZACIÓN DE HUECOS EN NANOESTRUCTURAS DECAEDRALES BAJO LA CONDICIÓN DE DIFRACCIÓN DE ELECTRONES POR HAZ CONVERGENTE.**
Seminario estudiantil de la Universidad del Papaloapan, UNPA. 4 de Octubre en Oaxaca México.
SAMUEL TEHUACANERO CUAPA.

- 2013 **PERFORACIÓN Y RECRISTALIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DECAEDRALES BAJO LA CONDICIÓN DE DIFRACCIÓN DE ELECTRONES POR HAZ CONVERGENTE.**
Seminario del cuerpo académico de física de materiales (CAFM), 15 de Agosto en la FCFM BUAP.
SAMUEL TEHUACANERO CUAPA.
- 2013 **PERFORACIÓN Y RECRISTALIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DECAEDRALES BAJO LA CONDICIÓN DE DIFRACCIÓN DE ELECTRONES POR HAZ CONVERGENTE.**
Seminario de estudiantes del Cuerpo Académico de Física Estadística, Instituto de Física "Manuel Sandoval Vallarta" de la UASLP. 28 de Julio San Luis Potosí, Mexico.
SAMUEL TEHUACANERO CUAPA.
- 2013 **Nanopartículas de plata y difracción de electrones por haz convergente.**
Seminario del cuerpo académico de física de materiales (CAFM), 15 de Agosto en la FCFM BUAP.
SAMUEL TEHUACANERO CUAPA.
- 2013 **DAÑO EN NANOPARTÍCULAS DE PLATA POR RADIACIÓN ELECTRÓNICA EN EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO USANDO LA CONDICIÓN DE CBED.**
Seminario del cuerpo académico de física de materiales (CAFM), 21 de Enero en la FCFM BUAP.
SAMUEL TEHUACANERO CUAPA.
- 2012 **MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN**
Seminario del cuerpo académico de física de materiales (CAFM), 25 de Enero en la FCFM BUAP.
SAMUEL TEHUACANERO CUAPA.
-

Participación en Divulgación Científica:

- 2014 **CONCURSO DE FOTOGRAFÍA CIENTÍFICA, CIC-DGDC, UNAM 2014.**
Título de la imagen: Love is in the SEM, diciembre. México DF.
- 2014 **FOTOGRAFÍA CIENTÍFICA IFUNAM 2014.**
Título de la imagen: Love is in the SEM, diciembre. México DF.
- 2013 **CONCURSO DE FOTOGRAFÍA CIENTÍFICA, CIC-DGDC, UNAM 2013.**
Título de la imagen: Bienvenidos a la quinta dimensión, 10 de diciembre. México DF.
- 2013 **FOTOGRAFÍA CIENTÍFICA IFUNAM 2013.**
Título de la imagen: Bienvenidos a la quinta dimensión, diciembre. México DF.

Participación como jurado:

2014

XXIV CONCURSO ESTATAL DE APARATOS Y EXPERIMENTOS DE FÍSICA

La división regional de Puebla de la Sociedad Mexicana de Física, Área; Aparato Didáctico, 8 Mayo del 2014, Puebla, Puebla.

Asistencias a Cursos de Microscopia:

2015

4TH WORKSHOP ON ADVANCED ELECTRON MICROSCOPY,
Universidad de San Antonio Texas, del 11 al 13 de Enero.

2014

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y DE TRANSMISION Y SUS APLICACIONES EN EL SECTOR PRODUCTIVO,
Sociedad Mexicana de Cristalografía y el Instituto de Investigaciones de Materiales UNAM, del 30 de Junio al 4 de julio de 2014

2013

3RD ADVANCED ELECTRON MICROSCOPY WORKSHOP,
Universidad de San Antonio Texas, del 22 al 24 de Enero.

2013

CURSO TEM: FUNDAMENTOS Y APLICACIONES AVANZADAS.
XII Inter American Microscopy Congress, del 23-27 de Septiembre Cartagena, Colombia.

2012

TALLER DE NOVEDADES EN ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN Y ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES,
UNAM, impartido los días 29 y 30 de Noviembre, México DF.

2013

ELECTRON MICROSCOPY FOR MATERIAL FROM THE BASIS TO ATOMIC RESOLUTION.
International Materials Research Congress, del 11 al 15 de Agosto en Cancún, México.

2012

CURSO PRINCIPIOS BÁSICOS DE DIFRACCIÓN POR PRECESIÓN DE ELECTRONES.
Congreso nacional de microscopia, CONAMI, duración 8 horas, 21 y 22 de septiembre San Luis Potosí.

2012

WORKSHOP SEMINARIO DE MOLIENDA Y ANÁLISIS DE TAMAÑO DE PARTÍCULA.
FRITSCH, Alta Tecnología en Laboratorios S.A. de C.V., 24 de Abril, México DF.

2012

AVANCES RECIENTES EN MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO,
Instituto de Física, UNAM, los días 1 y 2 de Marzo, con duración de 14 horas, México DF.

2011

2ND. ADVANCED ELECTRON MICROSCOPY SCHOOL.
XII Inter-American Microscopy Congress CIASEM, Duración 20 horas, septiembre 2011, Yucatan Mexico.

Agradecimientos:

Artículos:

2013 **OBTAINING $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, MONOCALCIUM PHOSPHATE MONOHYDRATE, VIA MONETITE FROM BRUSHITE BY USING SONICATION**
Sánchez-Enríquez J., Reyes-Gasga J., Ultrasonics Sonochemistry 20 (2013) 948–954

2013 **XRD AND FTIR CRYSTALLINITY INDICES IN SOUND HUMAN TOOTH ENAMEL AND SYNTHETIC HYDROXYAPATITE. José Reyes-Gasga, Esmeralda L. Martínez-Piñeiro, Galois Rodríguez-Álvarez, Gaby E. Tiznado-Orozco, Ramiro García-García, Etienne F. Brès.** Materials Science and Engineering C 33 (2013) 4568–4574

Tesis de Maestría:

2013 **SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOTUBOS DE TITANIA (TiO_2) Y POSIBLES APLICACIONES EN FOTOCATÁLISIS. Por José Abraham Lima Flores.** Posgrado en Física Aplicada de la FCFM BUAP.
