



CERTIFICACIONES

I- Pontificia Universidad Católica de Chile

Resultados de caracterización muestra Nano-partículas de cobre con AFM.

Análisis: 28 de Junio 2016

Tiempo análisis: 1 hora

Número de muestras: 1

Número de zonas por muestra: 3

Especificaciones del equipo:

Ubicación: Laboratorio de Superficies, Instituto de Física, PUC.

AFM marca JPK Instruments, modelo NanoWizard 3.

Tipo de punta: Forma piramidal de un radio de curvatura ~ 10 nm.

Cantilever cubierto con oro con dimensiones: altura 10-15 μm , longitud 125 μm y ancho 30 μm , frecuencia de resonancia 45-115kHz, constante de fuerza 0.5-9.5N/m, obtenida de NanoAndMore, Watsonville, Ca, EE.UU.. La calibración del equipo esperiódicamente verifica con muestras de calibración, por ej. "HS-20MG Height Calibration Standard, 20nm" de NanoAndMore, Watsonville, Ca, EE.UU..

Preparación de la muestra: Se disuelven 5 μ l de la muestra entregada en 1,5 ml agua ultra pura. Se depositan 10 μ L de esta solución sobre un sustrato de silicio cristalino y ultraplano, previamente limpiado con el método Tidswell y secado con gas de Nitrógeno ultra puro. Se realiza spin coating a 2 velocidades: 3 segundos a 200 RPM y luego 10 segundos a 8.000 RPM.

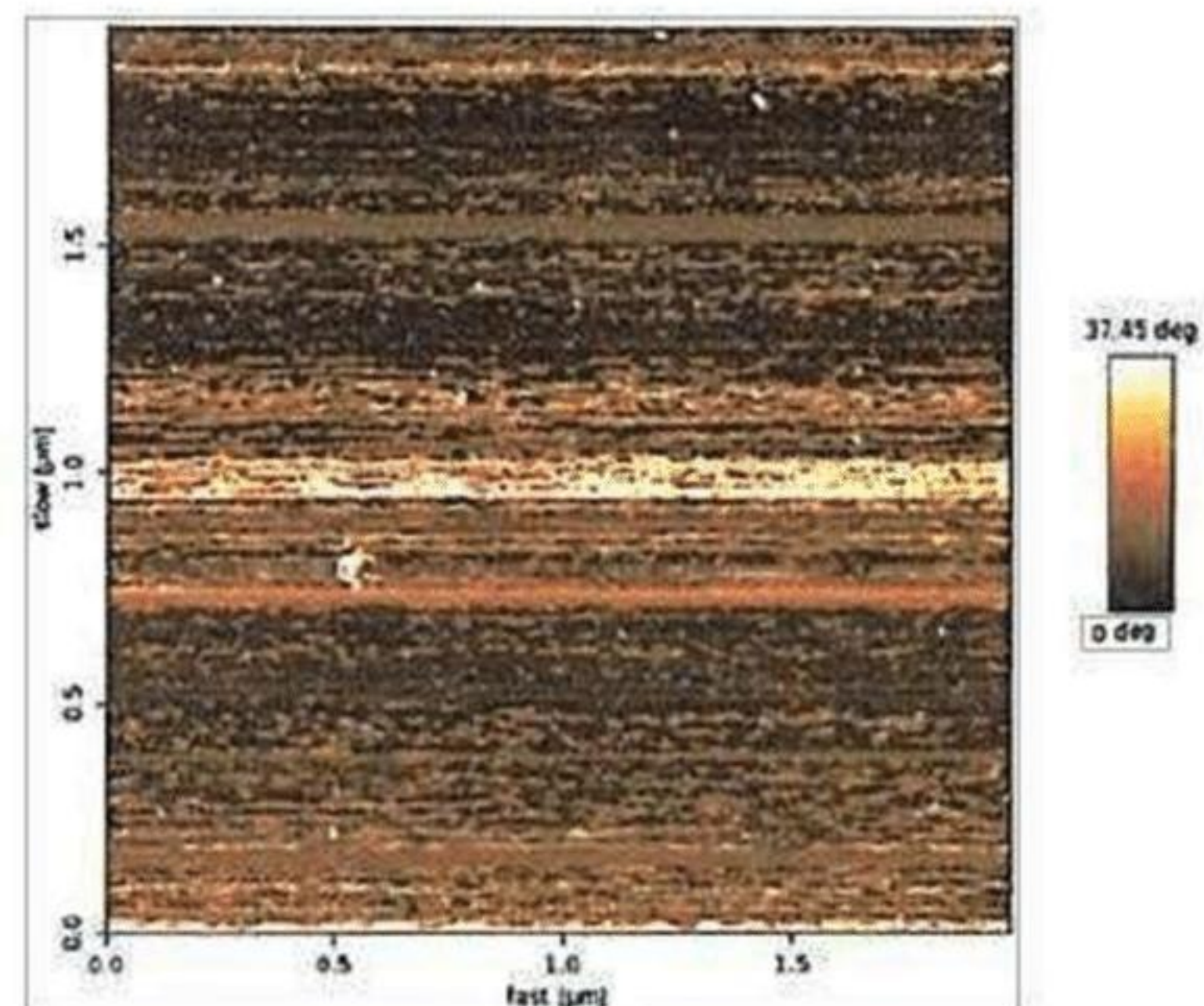
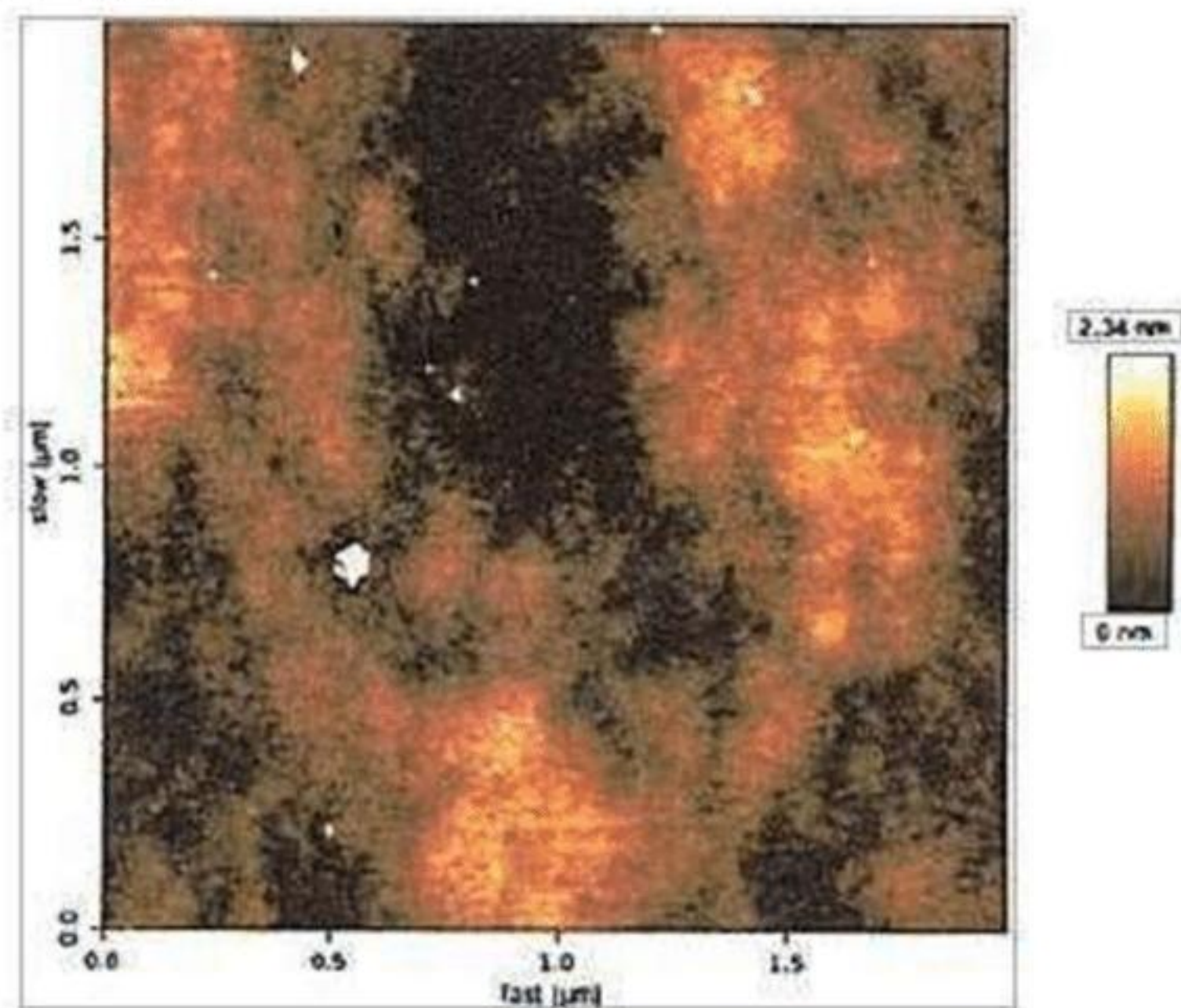
El análisis AFM se realizó justo después de preparar la muestra.

Resultados:

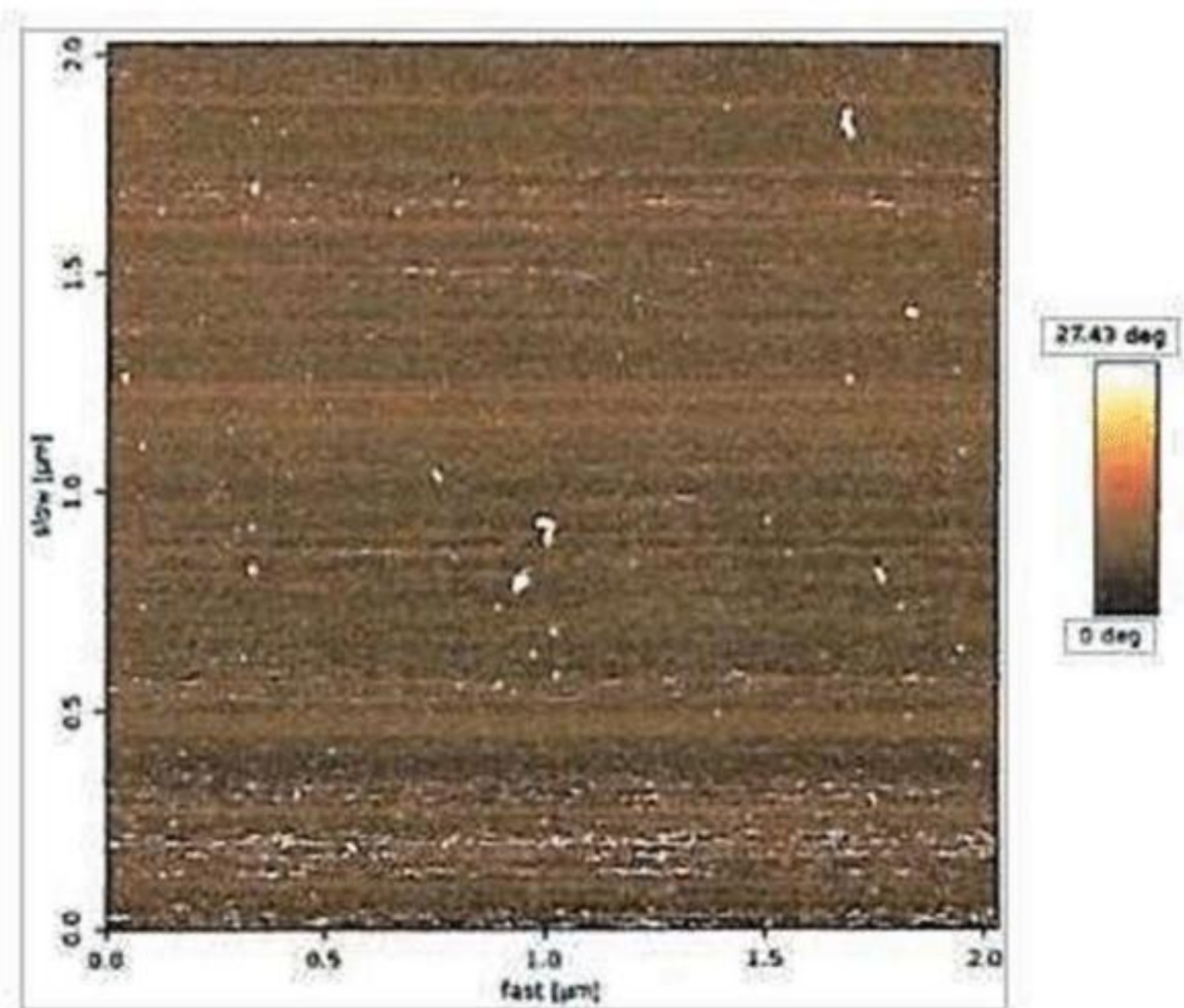
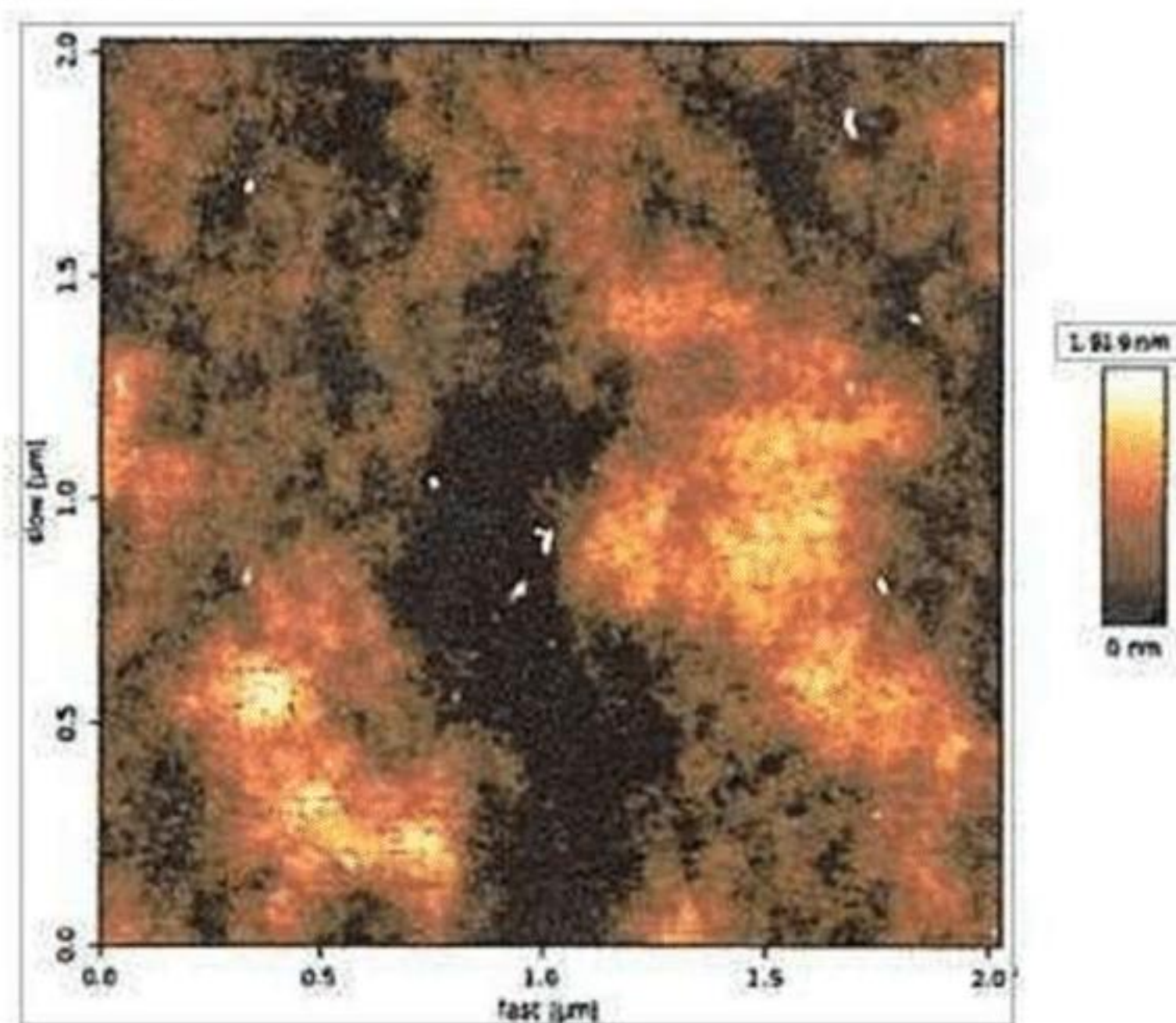
La rugosidad de fondo (sustrato del cristal de silicio (100)) es de 408,52 pm, con una desviación estándar de 29,95 pm.

Las topografías (izquierda) junto con su imagen de fase (derecha) obtenidas fueron:

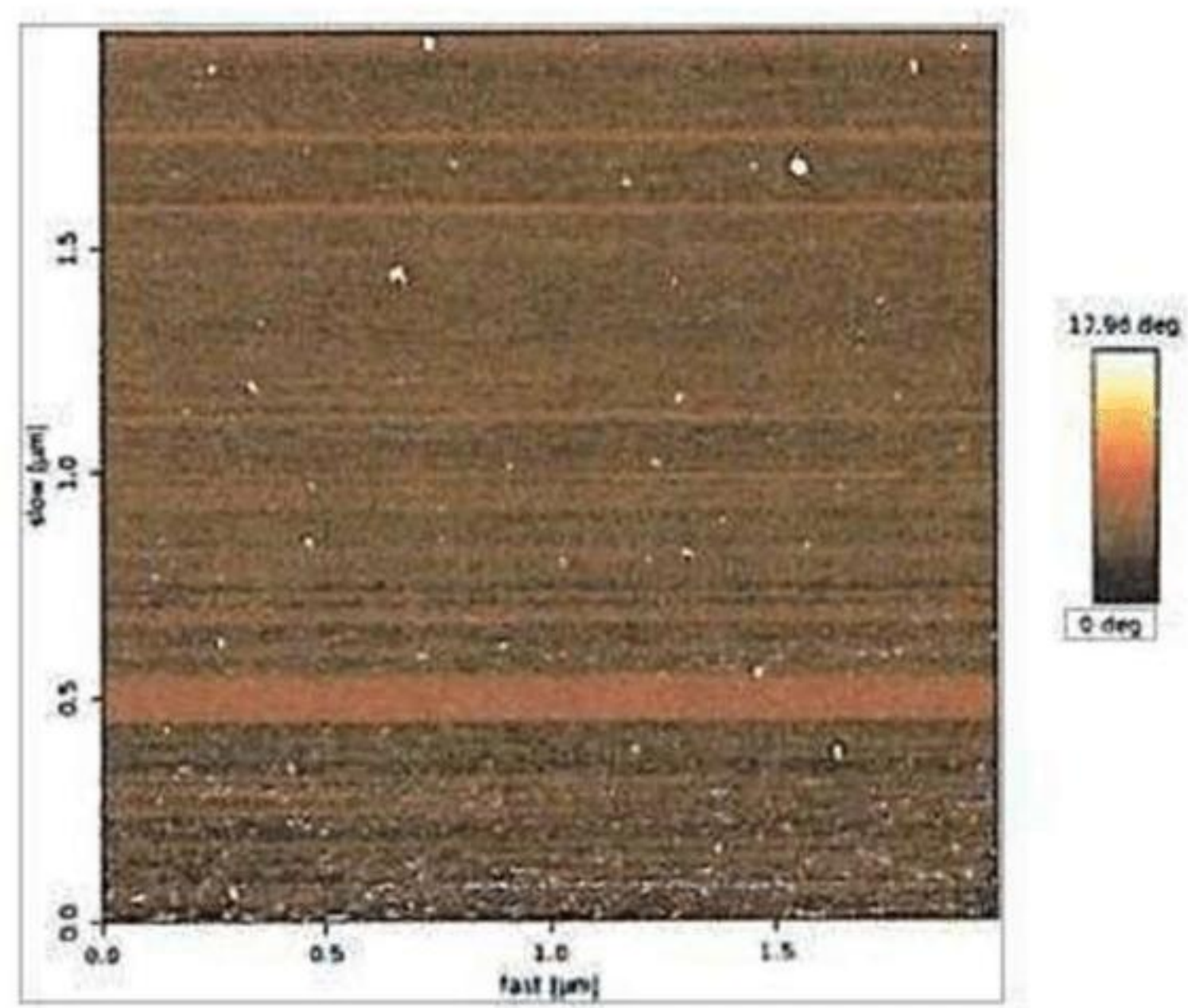
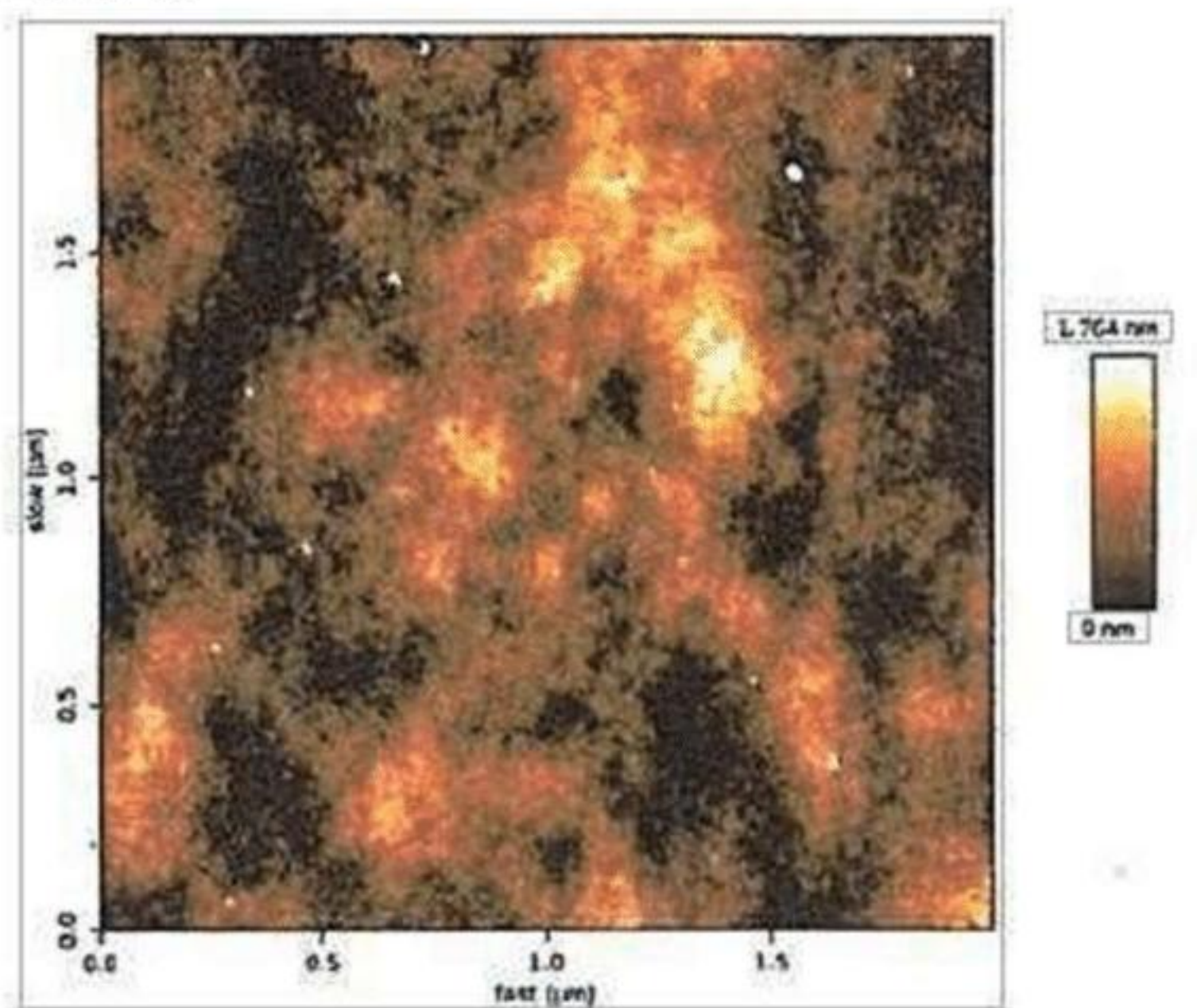
Zona 1:



Zona 2:



Zona 3:



La topografía muestra las diferencias en alturas que existen sobre la muestra. La imagen de fase muestra la diferencia en el tipo de material sobre la muestra. En otras palabras: la fase muestra si la punta se topa con materiales más blandos o duros, lo cual se traduce en un cambio de la fase.

En este caso, los cambios de fase coinciden perfectamente con los cambios en la topografía. Por eso se puede deducir que hay partículas distintas al sustrato de silicio. Estas partículas corresponderían a las nanopartículas entregados por el cliente. Según informaciones del cliente se trata de nanopartículas de cobre.

El tamaño de las partículas se calculó midiendo la altura registrada y el ancho registrado de las nanopartículas. Del ancho registrado $w_{\text{registrado}}$, podemos calcular el ancho real ΔW al calcular el ancho ideal w_{ideal} que debiese registrar el AFM. La altura d de la partícula y el radio R de la punta del cantiléver se relacionan con el ancho ideal mediante $d = w_{\text{ideal}}^2 / 8R$. (Los cantilever utilizados, modelo Pointprobe® garantizan un radio de punta menor a 12 nm, típicamente R va de 8 a 12 nm). El ancho real, será la diferencia ΔW entre el ancho que vemos y el ancho que debiésemos ver $\Delta W = w_{\text{registrado}} - w_{\text{ideal}}$

Resultado de un total de 34 partículas analizadas:

La altura promedio de las partículas fue de 4,25 nm con una desviación estándar de 2,902 nm.

El ancho promedio de las partículas fue de 18,308 nm con una desviación estándar de 11,228 nm.

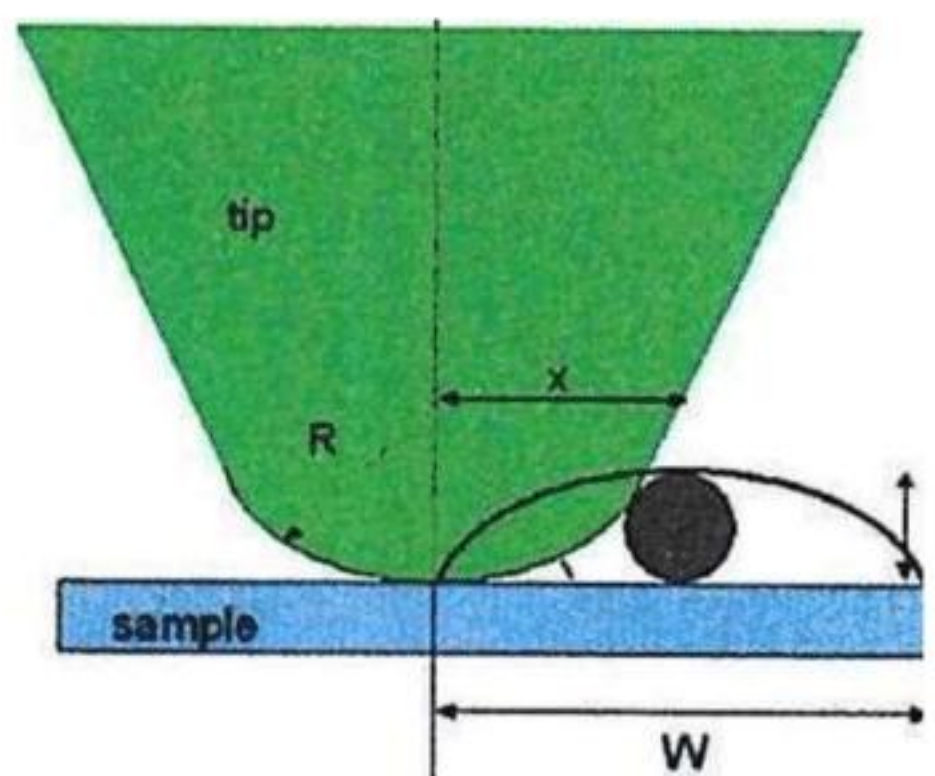
Observaciones:

El ancho que se obtiene está determinado por la punta del cantiléver, además de que puede verse afectado por una eventual torsión del cantiléver; por lo que los datos que se obtienen para el ancho de las partículas, son menos confiables que los obtenidos para la altura de éstas.

Estas mediciones son válidas para las nanopartículas extraídas de la muestra entregada por el cliente y a la fecha y hora de la realización de la medición y pueden depender de la preparación de la muestra. El método de Microscopía de Fuerza Atómica (**AFM**) es un método más directo que otros métodos que operan a escala nanométrica y permite la **medición de nanopartículas individuales**. Métodos de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) no tienen la resolución nanométrica de un AFM. La resolución mínima de un SEM convencional es limitado a partículas de un tamaño mayor a aprox. 60 o 80 nm. Con un AFM es posible detectar Nanopartículas de un tamaño del orden de 1 nm, considerando la altura de la partícula. El AFM rastrea áreas más pequeñas que el SEM, es decir el AFM puede ver las partículas o aglomeraciones más de cerca. El AFM no puede entregar información acerca de la composición química de las partículas. El SEM en cambio, en combinación con un detector **EDX o EDS**, puede entregar información de la composición **de la superficie** de las nanopartículas. Medición con **Rayos-X** puede entregar información acerca de la composición química y de la estructura cristalina **de un aglomerado de nanopartículas**.

| | Altura (nm) | Ancho Registrado (nm) | Ancho Ideal (nm) | Ancho Real (nm) |
|------------|-------------|-----------------------|------------------|-----------------|
| 1 | 2,836 | 42,29 | 15,063 | 27,227 |
| 2 | 4,603 | 26,98 | 19,190 | 7,790 |
| 3 | 5,34 | 46,97 | 20,669 | 26,301 |
| 4 | 2,905 | 23,17 | 15,245 | 7,925 |
| 5 | 3,723 | 24,61 | 17,258 | 7,352 |
| 6 | 2,636 | 22,26 | 14,522 | 7,738 |
| 7 | 3,777 | 21,13 | 17,383 | 3,747 |
| 8 | 1,548 | 18,86 | 11,128 | 7,732 |
| 9 | 5,175 | 37,36 | 20,347 | 17,013 |
| 10 | 3,387 | 22,77 | 16,461 | 6,309 |
| 11 | 15,22 | 53,86 | 34,894 | 18,966 |
| 12 | 3,398 | 30,09 | 16,488 | 13,602 |
| 13 | 3,49 | 30,57 | 16,709 | 13,861 |
| 14 | 6,458 | 73,95 | 22,730 | 51,220 |
| 15 | 3,583 | 33,63 | 16,930 | 16,700 |
| 16 | 3,212 | 28,96 | 16,030 | 12,930 |
| 17 | 1,774 | 23,42 | 11,913 | 11,507 |
| 18 | 5,271 | 33,05 | 20,535 | 12,515 |
| 19 | 3,575 | 35,05 | 16,912 | 18,138 |
| 20 | 6,208 | 65,75 | 22,285 | 43,465 |
| 21 | 6,256 | 46,34 | 22,371 | 23,969 |
| 22 | 3,457 | 64,77 | 16,630 | 48,140 |
| 23 | 3,636 | 30,47 | 17,055 | 13,415 |
| 24 | 1,65 | 22,72 | 11,489 | 11,231 |
| 25 | 3,935 | 40,09 | 17,743 | 22,347 |
| 26 | 2,138 | 40,54 | 13,078 | 27,462 |
| 27 | 13,82 | 49,63 | 33,251 | 16,379 |
| 28 | 3,221 | 43,01 | 16,052 | 26,958 |
| 29 | 2,869 | 31,26 | 15,150 | 16,110 |
| 30 | 3,211 | 32,84 | 16,027 | 16,813 |
| 31 | 1,985 | 29,47 | 12,602 | 16,868 |
| 32 | 2,831 | 31,89 | 15,049 | 16,841 |
| 33 | 4,574 | 40,32 | 19,129 | 21,191 |
| 34 | 2,786 | 27,46 | 14,929 | 12,531 |
| Promedio | 4,250 | 36,045 | 17,743 | 18,303 |
| Desviación | 2,902 | 13,422 | 5,093 | 11,228 |

Cálculo del diámetro de las nanopartículas a partir del ancho registrado



$$x^2 = R^2 - (R - d)^2$$

Para $R \gg d$

$$W = \sqrt{8dR}$$

Nota importante: Nanopartículas de diversos metales, incluyendo Nanopartículas de cobre, tienden a formar óxidos, a partir del instante de su fabricación. El grado de su oxidación aumenta en función con el tiempo. Dependiente de la forma de almacenamiento, nanopartículas pueden cambiar su estructura, empezar procesos de sinterización, aglomeración, formación de dendritas y cristalización, procesos que pueden ser acelerados por cambios de temperatura, presión y exposición a radiación (por ejemplo radiación cósmica durante transporte en avión).

Estas mediciones son válidos para las nanopartículas extraídas de la muestra entregada por el cliente y a la fecha y hora de la realización de la medición y pueden depender de la preparación de la muestra.

Estos resultados no pueden ser extendidos al lote completo de fabricación o a otros productos de nanopartículas de esta u otras empresas.

Dr. rer. nat. Ulrich Volkmann
Profesor Titular Facultad de Física UC
SurfLab, Instituto de Física UC

Nicolás Moraga
Licenciado en Física UC
Cand. Master en Física UC