



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

## FACULTAD DE CIENCIAS

“Obtención de nanopartículas fotoluminiscentes de carbono a partir de la fragmentación de negro de carbono utilizando pulsos láser”

TESIS QUE PRESENTA

**Luis Enrique Iniesta Piña**

PARA OBTENER EL TÍTULO DE FÍSICO

DIRIGIDA POR:

Dr. Delfino Reyes Contreras (UAE Mex)  
Dr. Marco Antonio Camach López (UAEMEX)



Toluca Estado de México

# **AGRADECIMIENTOS**

# Índice General

	Pagina
<b>Resumen</b> .....	<b>1</b>

## **Capítulo 1**

### **Nanomateriales: Propiedades y Aplicaciones**

1.1 Nanomateriales.....	3
1.2 Nanociencia y Nanotecnología.....	4
1.3 Propiedades Generales de los Nanomateriales.....	5
1.3.1 Termodinámicas.	
1.3.2 Mecánicas.	
1.3.3 Magnéticas.	
1.3.4 Eléctricas.	
1.3.5 Ópticas.	
1.4 Clasificación de los Nanomateriales.....	8
1.4.1 Nanopartículas Metálicas.	
1.4.2 Nanopartículas Semiconductoras.	
1.4.3 Puntos Cuánticos.	
1.4.4 Nanopartículas Magnéticas.	
1.4.5 Nanotubos.	
1.4.6 Nanoalambres.	
1.5 Nanomateriales Basados en Carbono.....	11
1.5.1 Fullerenos.	
1.5.2 Nanotubos de Carbono.	
1.5.3 Grafeno.	
1.5.4 Puntos Cuánticos de Carbono.	

## **Capítulo 2**

### **Fragmentación Láser de Micropartículas Para la Producción de Nanopartículas: Fundamentos**

2.1 Luz.....	18
2.1.1 Interacción de Luz con la Materia.	
2.1.2 Luminiscencia.	
2.1.3 Fotoluminiscencia en Semiconductores.	

2.2 Láser.....	26
2.2.1 Características de la Luz Láser.	
2.2.2 Principios Básicos de un Láser.	
2.2.3 Interacción de la Luz Láser con Materia.	
2.2.4 Láser Continuo y Láser Pulsado.	
2.3 Ablación Láser.....	30
2.3.1 Ablación Láser de Sólidos en Líquidos.	
2.3.2 Procesos Fundamentales de la Fragmentación Láser en Medios Líquidos.	
2.4 Fragmentación Láser de Micropartículas Suspendidas (FLMS).....	35
2.4.1 Nanomateriales Obtenidos Mediante la Técnica FLMS.	
2.4.2 Parámetros de la Fragmentación y sus Efectos.	

## **Capítulo 3**

### **Técnicas de Caracterización de Nanomateriales**

3.1. Espectroscopia de Absorción.....	39
3.1.1. Espectroscopia UV-Visible.	
3.2. Espectroscopia de Fotoluminiscencia.....	41
3.3. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).....	42

## **Capítulo 4**

### **Detalles Experimentales**

4.1 Arreglo Experimental Para la Fragmentación de las Microesferas de Carbono.....	47
4.1.1 Características Principales del Láser Nd:YAG.	
4.2 Caracterización Óptica de las Muestras Obtenidas.....	49
4.2.1 Espectro de Emisión.	
4.2.2 Espectroscopia de Absorción.	
4.3 Caracterización Estructural.....	52

## **Capítulo 5**

### **Resultados y Discusión**

5.1 Fragmentación Láser de Microesferas de Negro de Carbono.....	54
--	----

5.2 Espectroscopia de Fotoluminiscencia.....	56
5.2.1 0 Días Después del Proceso de Fragmentación	
5.2.2 15 Días Después del Proceso de Fragmentación	
5.2.3 15 Días Después del Proceso de Fragmentación + Post-Irradiación por 10 minutos	
5.2.4 Análisis Comparativo	
5.3 Espectroscopia de Absorción.....	74
5.4 Caracterización Estructural por TEM.....	76

## **Capítulo 6**

### **Conclusiones**

Conclusiones.....	79
Referencias.....	80

## RESUMEN

El carbono, el pilar básico de la química orgánica y de la vida tal como la conocemos, a pesar de su abundancia y el uso que se le ha dado, desde escribir una nota, ser un artículo de lujo, hasta de impulsar toda nuestra industria, aun es capaz de brindarnos un poco más de sus capacidades como material, al reducirlo a escalas manométricas puede ofrecernos un mundo de formas alotrópicas cuyas características son de gran interés en la ciencia e industria. Una de ellas son las nanopartículas semiconductoras o puntos cuánticos (Quantum Dots) gracias a sus excepcionales características fotoluminiscentes; este nanomaterial basado en carbono no es el único que ofrece dicha característica, pero debido a las numerosas aplicaciones que estos pueden tener en biomedicina, las nanopartículas fotoluminiscentes basadas en carbono son una gran opción, ya que la mayoría que se encuentran en el mercado son metálicas y muchas de ellas tóxicas, una alternativa a estos son las basadas en carbono debido a su biocompatibilidad que las hace presumiblemente menos tóxicas. Otro factor a tomar en cuenta cuando se habla de nanomateriales son los métodos de producción o síntesis, habiendo hasta la fecha muchísimas alternativas para hacerlo, como son los métodos químicos y físicos, perteneciendo a este último la ablación láser y el cual fue utilizado en este trabajo de tesis debido a sus múltiples características que lo hacen una gran alternativa como medio de producción.

En este trabajo se realizó la síntesis y caracterización de nanopartículas fotoluminiscentes basadas en carbono obtenidas por la técnica de fragmentación láser en medios líquidos. Para la síntesis se utilizó un láser pulsado Nd:YAG de radiación infrarroja con longitud de onda de 1064nm, una frecuencia de 10Hz y una energía por pulso de 20mJ, enfocado aproximadamente en la superficie del material a fragmentar, que en este caso eran microesferas de negro de carbono; el medio líquido utilizado para la contención del material fragmentado fue acetona, 6ml aproximadamente contenido dentro de un vial de vidrio. Se realizaron 3 muestras bajo estas condiciones, únicamente variando el tiempo de interacción con el láser pulsado, los cuales fueron 10, 20 y 30 minutos. Para el proceso de caracterización se utilizaron los métodos de espectroscopia de emisión y de absorción, también se utilizó espectroscopia electrónica de transmisión (TEM) para analizar su morfología, en esta tesis se hizo un enfoque más significativo en los procesos de emisión, demostrando que en el proceso de síntesis bajo esta técnica se generaron partículas fotoluminiscentes y mediante los procesos de maduración posteriormente realizados pudo mejorarse la emisión y morfología del material fragmentado.

# Capítulo 1

## Nanomateriales: Propiedades y Aplicaciones

En el presente capítulo se describen algunos detalles importantes sobre nanomateriales, con un énfasis particular en algunas de sus propiedades físicas, su clasificación y rutas de síntesis (químicas, biológicas y físicas) que se han implementado para su producción.

## 1.1 Nanomateriales

En las últimas décadas, el interés por el estudio de las propiedades físicas y químicas de materiales en nanoescala, ha ido creciendo exponencialmente debido a que tales sistemas, presentan propiedades ópticas, eléctricas, mecánicas, entre otras, que pueden diferir en gran medida de aquellas observadas, para el mismo material, pero en escala macroscópica [1]. Un nanomaterial es un sistema material, caracterizado por el hecho de que al menos una de sus dimensiones tiene medidas en el intervalo de nanómetros (1 nm equivale a una milmillonésima parte de un metro, es decir  $1 \times 10^{-9}$  m) [2]. Por ejemplo, existen nanotubos de carbono de menos de 100 nm de diámetro, pero de varias micras de largo [3].

Generalmente, se utiliza la dimensionalidad para clasificar los nanomateriales, lo que lleva a la siguiente clasificación: 1) Dimensión 0 (0-D), que son los materiales más pequeños que 10 nm en todas las direcciones, por ejemplo, los llamados puntos cuánticos; 2) Unidimensional (1-D), materiales que son más pequeños que 100 nm en 2 de sus direcciones, por ejemplo, nanotubos o los nanoalambres; 3) Bidimensional (2-D), materiales que son más pequeños en una dirección como por ejemplo las películas delgadas; 4) Tridimensional (3-D), un sólido tridimensional nanométrico, por ejemplo nano-pirámides, nano-cubos, nano-cebollas, etc. [4].

Conforme el tamaño de una nanopartícula disminuye, el número de átomos que lo constituyen también lo hace, no obstante, el porcentaje de los átomos presentes en la superficie aumenta, con respecto al contenido total de su volumen, es decir las nanopartículas presentan una razón de superficie/volumen elevada. La razón superficie volumen, para partículas esféricas, como función del radio de una nanopartícula presenta dependencia de  $r^{-1}$ , de acuerdo con la siguiente expresión [4]:

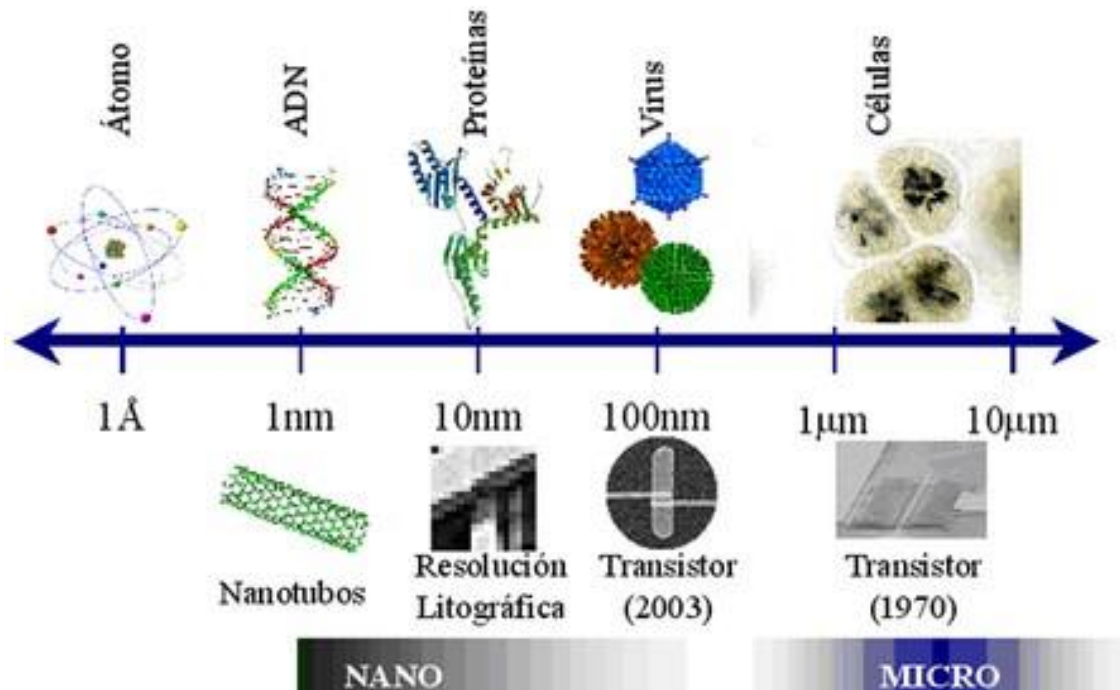
$$\text{Área superficial específica} = \text{área de superficie/masa} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho} = \frac{3}{\rho r}$$

Donde  $\rho$  es la densidad de la nanopartícula y  $r$  su radio. De la expresión anterior, se establece que, cuando las dimensiones decrecen de  $\mu\text{m}$  a  $\text{nm}$ , el área superficial específica incrementa aproximadamente 3 órdenes de magnitud, en tal situación una gran cantidad de átomos se encontraran en la superficie [5]. El hecho anterior tiene un gran impacto en sus propiedades y posibles aplicaciones, debido a que un área superficial grande implica un área de contacto mayor con el medio que les rodea.

Debido a que a escalas nanométricas los materiales pueden adquirir propiedades diferentes a las que tienen a escala macroscópica, o realzar sus características, han sido implementados en numerosas áreas, que van desde aplicaciones biomédicas, electrónicas, en ciencia de materiales, hasta su uso industrial y doméstico o cosmetológico [6, 7]. Nanopartículas de plata (Ag), por ejemplo, aumenta su actividad antimicrobiana a escala nanométrica [8,9], mientras que las nanopartículas de oro (Au) presentan fotoluminiscencia intensa [10]. Se ha reportado también que los puntos cuánticos de telurio de cadmio (CdTe) presentan



fotoluminiscencia [11], mientras que nanopartículas de óxidos de antimonio presentan mayor índice de refracción y conductividad eléctrica [12]. También se pueden encontrar estructuras nanométricas en la naturaleza, algunos ejemplos son: células, virus, proteínas y el ADN que tienen dimensiones nanométricas, así como los que se obtienen de forma artificial para un uso tecnológico o científico. En la Figura 1 se muestran diferentes estructuras, naturales y artificiales, para tener una idea del orden de magnitud tan pequeño de que se habla [13].



**Figura 1.1.** Se ilustran algunas estructuras que se encuentran dentro de los tamaños nanométricos, en la parte superior de la línea de escala se observan los materiales en forma natural y en la parte inferior las estructuras nanotecnológicas.

## 1.2 Nanociencia y Nanotecnología

El estudio de objetos, moléculas o átomos cuyo tamaño coincide con la escala nanométrica, ha ido creciendo en los últimos años, así como el interés en sus propiedades y posibles aplicaciones. El análisis, síntesis, diseño y manipulación de estos materiales ha abierto un campo de estudio multidisciplinario conocido como nanotecnología [14].

En 1959 Richard Feynman, considerado el padre de la nanociencia, trató un área de la física que en ese entonces era poco conocida o estudiada, él hablaba de manipular y controlar cosas en una escala pequeña. La siguiente cita expresa su idea central:

*“why cannot we write the entire 24 volumes of the Encyclopedia Britannica on the head of a pin?”* [15]. Feynman proponía fabricar productos en base a un reordenamiento de átomos y moléculas, prediciendo así que los materiales y dispositivos a nivel nanométrico alterarían la forma en que está estructurada la ciencia, haciendo confusos los límites entre la química, la física y la biología.

Manifestó así que la eliminación de las fronteras entre las diferentes disciplinas, traería nuevos desafíos y la forma de organizar la educación y la ciencia tomaría nuevas direcciones. En términos generales, la nanotecnología conduciría a la posibilidad de fabricar materiales y maquinas a partir del reordenamiento de átomos y moléculas [16].







La revolución nanotecnológica, se asocia, por una parte, a la “fabricación molecular” cuya viabilidad tendrían un gran impacto en nuestras vidas, en la economía de los países y de la sociedad en general, para un futuro próximo. Entre sus efectos destacan los potenciales impactos en medicina, la biología, el medio ambiente, informática y la industria de la construcción, por mencionar algunos. Es decir, la nanotecnología es una de las áreas más prometedoras de la ciencia y tecnología moderna con un gran impacto económico y social, donde el número de patentes y artículos relacionados con esta va aumentando día con día [14]. Así pues, las nanociencias y la nanotecnología son herramientas nuevas para la investigación, la innovación y el desarrollo a partir del control de la estructura fundamental y el comportamiento de la materia a nivel atómico.

### 1.3 Propiedades Generales de los Nanomateriales

Las características principales de las nanopartículas son su forma, tamaño y la subestructura morfológica. Conforme el tamaño de la nanopartícula disminuye, el número de átomos en la superficie aumenta, esto se debe a que cuando los átomos se encuentran en la superficie de un cumulo de átomos o moléculas que conforman un material, tienen pocos vecinos cercanos o un número de coordinación menor, por lo que tienen enlaces incompletos o no-saturados en la superficie. Dichos enlaces, producen una fuerza dirigida hacia el interior, por lo que la distancia de los enlaces entre los átomos o moléculas de la superficie y de su capa interior inmediata son menores que los del interior. Cuando el tamaño de la partícula disminuye, la disminución de la distancia de tales enlaces se vuelve más significativa y las constantes de red de las nanopartículas sólidas muestran una reducción importante, es decir, en el sistema de tamaño nanométricos se crea una estructura de baja energía a expensas de las regiones en la superficie, las cuales son regiones donde todas las imperfecciones de la red se concentran de tal manera que se forma una estructura fuera del equilibrio o metaestable [17].

El ensamble de los átomos en las nanopartículas tiende a formarse a partir de un cumulo de capa completa de átomos con estructura cubica o hexagonal cerrada como puede verse en la Tabla 1.1 [18]. Esta estructura puede construirse a partir de un átomo central rodeado por una primera capa de 12 átomos, una segunda de 42 átomos, una tercera de 92 átomos, etc. Siendo el número de átomos en la n-ésima capa  $10n + 2$ . En general, el arreglo geométrico está determinado tanto por la composición y las propiedades del material sintetizado, así como por el mecanismo de formación del condensado de nanopartículas [19].

**Tabla 1.1.** Relación entre el número de átomos en los cúmulos de capa completa y el porcentaje de estos en la superficie.

Cúmulos de capa completa		Número total de átomos	Átomos en la superficie (%)
Una Capa		13	92
Dos Capas		55	76
Tres Capas		147	63
Cuatro Capas		309	52
Cinco Capas		561	45
Seis Capas		1415	35

Los nanopartículas se presentan, por lo general, como un aerosol (en su mayoría sólido o líquido en el aire), una suspensión (en su mayoría sólida en líquidos) o una emulsión (dos fases líquidas). En presencia de agentes químicos (tensoactivos), las propiedades superficiales e interfaciales pueden ser modificadas. Indirectamente, tales agentes pueden estabilizarse frente a la coagulación o agregación, conservando la carga de partícula y modificando la capa externa. Dependiendo de la historia de crecimiento y la vida útil de una nanopartícula, tras la síntesis pueden obtenerse composiciones muy complejas, posiblemente con mezclas complejas de adsorbatos. En la historia típica de una nanopartícula de combustión, por ejemplo, muchos agentes diferentes son propensos a condensación mientras se enfría y se expone a diferentes atmósferas ambientales. En la interface nanopartícula-líquido, se han utilizado polielectrolitos para modificar las propiedades superficiales y las interacciones entre las partículas y su entorno. Se han utilizado en una amplia gama de tecnologías, incluyendo adhesión, lubricación, estabilización y floculación controlada de dispersiones coloidales [19].

Las propiedades de los nanomateriales tienen orígenes distintos, como son el confinamiento espacial, cuando hay una fracción grande de átomos en la superficie y la reducción de las imperfecciones. Algunas de las propiedades que sufren cambio con la disminución de tamaño se describen a continuación [20, 21, 22].

### **1.3.1 Propiedades Termodinámicas**

El cambio de la energía superficial produce:

- Aumento en la capacidad calorífica.
- Disminución de la temperatura de fusión.

- Aumento del coeficiente de expansión térmica.
- Disminución en la temperatura de transición de fase.
- La reducción de tamaño se traduce en una menor conductividad térmica y, en consecuencia, en cambios de las constantes termodinámicas con respecto al material en bulto.

### **1.3.2 Propiedades Mecánicas**

Al disminuir el tamaño, disminuye la probabilidad de encontrar imperfecciones como impurezas en los nanocristales, los cuales son responsables de la existencia de tensiones y esfuerzos en materiales macroscópicos. Reducir el tamaño impide la inducción de tales esfuerzos, los cuales ocurren debido a gradientes de temperatura e inhomogeneidades generadas durante su sintonización. La reducción de tamaño se traduce en:

- Aumento de la resistencia mecánica.
- Aumento de la dureza y del límite elástico.

### **1.3.3 Propiedades Magnéticas**

La relación superficie/interface condiciona las propiedades magnéticas. En una partícula a nanoescala la relación de átomos en superficie/masa es alta (~ 50% para un diámetro de 3 nm) efectos superficie/interface puedan dominar las propiedades magnéticas, confiriendo, por ejemplo:

- Disminución de la temperatura de Curie  $T_c$ .
- Menor coercitividad magnética.
- Superparamagnetismo.

### **1.3.4 Propiedades Eléctricas**

Los efectos del tamaño en la conductividad eléctrica de las partículas se deben a distintos mecanismos, que pueden agruparse en las siguientes categorías:

- Dispersión superficial, incluyendo la asociada a fronteras de grano y al transporte de carga de origen cuántico.
- Reducción de la conductividad eléctrica, debido a que cuando el tamaño de las nanoestructuras es menor al camino libre medio de los electrones.
- Transporte cuántico.
- Conducción por efecto túnel.

### **1.3.5 Propiedades Ópticas**

La reducción del tamaño tiene efectos muy pronunciados en sus propiedades ópticas. Estos efectos pueden clasificarse en dos grupos: uno se debe al confinamiento del sistema, el cual provoca que aumente el espaciamiento de los niveles electrónicos de energía, e inclusive la inversión de niveles. El otro corresponde a la resonancia del plasmón superficial, definida como la oscilación colectiva de los electrones contenidos en la superficie de la nanopartícula ante la presencia de un campo eléctrico.

Con respecto al confinamiento cuántico, se generan diversos procesos, por ejemplo:

- Corrimiento del azul a la banda prohibida de energía (band gap).
- Índices de refracción no lineales.
- Coeficientes de absorción de dos fotones dependientes del tamaño, esto es, absorción saturable.
- Conjugación de fase óptica.
- Foto-oscurcimiento.
- Fotoluminiscencia.

## **1.4 Clasificación de los Nanomateriales**

En la presente sección se describen algunos de los tipos básicos de nanopartículas, sin detallar las propiedades de los nanomateriales basados en carbono, los cuales, en virtud del objetivo de la presente tesis, se abordarán de manera especial en la sección 1.5.

### ***1.4.1 Nanopartículas Metálicas***

De los materiales existentes en el mercado, son los metales los que cuentan con los valores de conductividad eléctrica y térmica más altos: exhiben valores de peso y puntos de fusión muy considerables, además, tienen propiedades catalíticas; es decir, son capaces de acelerar una reacción química [23].

Las nanopartículas metálicas exhiben excelentes propiedades físicas, químicas y biológicas, que son intrínsecas a su tamaño nanométrico. Entre ellas encontramos quantum dots (puntos cuánticos o transistores de un solo electrón) o nanopartículas de metales nobles como oro, plata o de metales reactivos como el dióxido de titanio, entre otras.

Las nanopartículas de metales nobles (oro, plata, platino, paladio, etc.), exhiben actividad fotoquímica incrementada por su elevada relación superficie/volumen e inusuales propiedades electrónicas. En particular, nanoestructuras de plata y oro son de gran interés debido a su extenso rango de aplicaciones en catálisis, fotónica, electrónica, optoelectrónica y sensores biológicos. Presentan oscilación colectiva de sus electrones a una cierta frecuencia, ante la presencia de un campo eléctrico,

oscilación conocida como plasmón superficial, y su frecuencia depende esencialmente de la naturaleza del material que las conforma y el medio en el que se encuentren dispersas [24].

#### ***1.4.2 Nanopartículas Semiconductoras***

Las nanopartículas semiconductoras han sido especialmente estudiadas debido a las propiedades ópticas y eléctricas que presentan en función de su tamaño. Las propiedades que presentan estos materiales hacen que sea de interés su estudio para aplicaciones en la industria electrónica o como marcadores fluorescentes bioquímicos, por ejemplo [25]. Tales nanopartículas presentan características fotoluminiscentes dependientes del tamaño de cristal, presentando una banda ancha de excitación y una banda estrecha de emisión, así como una excelente resistencia a la fotodegradación y a la degradación química. En comparación los fluoróforos orgánicos empleados comúnmente en la bioquímica analítica, los nanocristales semiconductores, como el telurio o seleniuro de cadmio, presentan grandes desventajas, tales como anchas bandas de excitación y de emisión, lo que dificulta su detección simultánea. Además de que presentan una baja resistencia a la fotodegradación y a la degradación química [26].

#### ***1.4.3 Puntos Cuánticos***

Cuando se reduce continuamente el tamaño de un material, ya sea desde dimensiones microscópicas hasta nanoscópicas de alrededor de 100 nm, se empiezan a observar cambios bruscos en las variaciones de las propiedades del material. En este caso, si una de las dimensiones del material u objeto se reduce a un orden nanométrico mientras que las otras dos dimensiones permanecen grandes, se obtiene una estructura llamada pozo cuántico. Si dos dimensiones se reducen mientras que una tercera se mantiene grande, la estructura resultante es un hilo o alambre cuántico, y finalmente cuando se reducen las tres dimensiones y llegan a una escala nanométrica, se habla de un punto cuántico [27].

Los puntos cuánticos son cristales generalmente semiconductores, constituidos por cientos o miles de átomos ordenados en una estructura cristalina de forma habitualmente esférica. Su característica esencial es que los electrones que lo constituyen están obligados a mantenerse confinados en las tres dimensiones, lo que genera diversos fenómenos cuánticos. Para que dicho proceso tenga lugar, su tamaño ha de ser similar al radio del excitón de Bohr (10 nm para los semiconductores en general). Es decir, se comportan como un único átomo, por lo que también se les denomina “átomos artificiales”.

Una de las propiedades de los puntos cuánticos es emitir luz cuando es fotoexcitado, con la particularidad de que la longitud de onda emisión depende, esencialmente, del tamaño del punto cuántico y no tanto de su composición. Así, tamaños de 2 nm

emiten en azul, de 2,3 nm en verde, de 3,5 nm en naranja y tamaños de aproximadamente 6 nm en rojo, para el telurio de cadmio, por ejemplo [27].

#### **1.4.4 Nanopartículas Magnéticas**

Las nanopartículas del tamaño de un nanómetro presentan dos características relacionadas con las propiedades magnéticas: a) la enorme fracción de átomos de superficie que presentan una simetría local distinta y, por tanto, una anisotropía magnética de distinto valor que el volumen y b) una estructura del espectro de energía electrónica caracterizada por un mayor espaciado entre niveles. Esta modificación conlleva a variaciones de la densidad de estados al nivel de Fermi y consecuentemente de las propiedades magnéticas intrínsecas de los materiales.

La utilización de nanopartículas magnéticas puede tener una incidencia trascendental en fenómenos como la hipertermia y el transporte selectivo de fármacos, ambos de prometedor futuro en la terapia del cáncer. Fenómenos, todos ellos, basados en la endocitosis celular mediante la cual la célula capta e introduce en su interior a las nanopartículas magnéticas [28].

#### **1.4.5 Nanotubos**

Tal vez unos de los nanomateriales más interesantes y con mayor potencial de aplicación sean los nanotubos, las cuales son estructuras cilíndricas con diámetro nanométrico. Aunque pueden ser de distinto material, los más conocidos son los de silicio y los de carbono, debido a que una de las principales características de este último es su gran conductividad, así como sus propiedades térmicas y mecánicas. Existen diferentes tipos de estructuras para formar un nanotubo, siendo la estructura, la influencia principal que decida sus características finales.

En 1991 Sumio Iijima, descubrió los nanotubos de carbono y desde ese momento han revolucionado la nanociencia. Él encontró un cilindro hueco que se había formado en la punta de un electrodo de grafito, tenía un diámetro de unos pocos nanómetros y una longitud de unas cuantas micras, la estructura estaba hecha de carbono puro. Desde su descubrimiento y hasta la actualidad, las aplicaciones reales y potenciales de los nanotubos van creciendo de forma impresionante. En su conjunto el material constituido es un perfecto semiconductor por lo que es posible que los nanotubos de carbono desempeñen el mismo papel que realizó el silicio en los circuitos electrónicos en su debido momento, pero ahora a escala molecular, donde los demás semiconductores dejan de funcionar [44].

Las características mencionadas, auguran que los nanotubos representan el futuro de los dispositivos en la electrónica debido a su alta velocidad de funcionamiento y además de otros usos relacionados que se les pueden dar. De momento, con los nanotubos de carbono ya se han fabricado componentes básicos de los ordenadores, siendo el próximo paso, construir circuitos electrónicos y en pocos años se esperan fabricar ordenadores basados en nanotecnología [41, 45].

### 1.4.6 Nanoalambres

Son nanoestructuras que tienen forma de varas largas, con un diámetro de nanoescala y una longitud de dimensiones mucho más grande. Los nanohilos son otro término para los nanoalambres, especialmente nanoalambres que pueden conducir electricidad.

En particular, los nanoalambres son nanoestructuras unidimensionales cuyos portadores de carga (electrones) están confinados en las otras dos direcciones (perpendiculares). Presentan interesantes propiedades físicas (fotoluminiscencia) que difieren notablemente de las observadas en puntos cuánticos y en el cristal (bulto). Tienen particular importancia tecnológica debido a que podrían ser aplicados en celdas fotovoltaicas, en áreas como la optoelectrónica y especialmente en la miniaturización de dispositivos [29, 30, 31].

## 1.5 Nanomateriales Basados en Carbono

El carbono es uno de los elementos químicos más estudiados debido a su gran abundancia en la naturaleza y una gran variedad de isotopos, entre los cuales se encuentran el isótopo estable  $^{12}\text{C}$  adoptado como base para la masa atómica de los elementos [32], y el  $^{14}\text{C}$ , isótopo radiactivo empleado comúnmente en la datación de especies [33]. Algunas propiedades físicas del carbono se muestran en la Tabla 1.2. Durante largo tiempo se consideró que el carbono puro a temperatura y presión ambiente, existía en solo dos formas de tipos de materiales (referidas como formas alotrópicas). El primero es el grafito, utilizado, entre muchas otras cosas, en las minas de lápices, caracterizado por el hecho de que el carbono está constituido por laminas apiladas fáciles de separar; mientras que el segundo, el diamante, tiene una estructura cubica cristalina. El grafito es ligeramente más estable que el diamante.

**Tabla 1.2** Propiedades fundamentales del carbono como elemento químico.

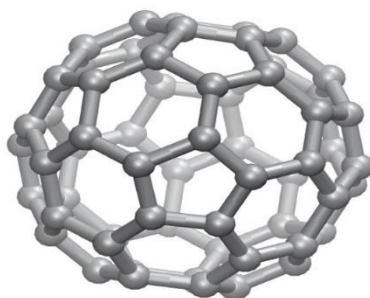
Símbolo	C
Número atómico ( $Z$ )	6
Masa molar ( $g/mol$ )	12.011
Densidad ( $g/cm^3$ ) a $20^\circ\text{C}$	2.25
Punto de fusión ( $^\circ\text{C}$ )	3550
Punto de ebullición ( $^\circ\text{C}$ )	4830
Calor específico ( $J/g \cdot ^\circ\text{C}$ ) a $25^\circ\text{C}$	0.709
Radio atómico ( $pm$ )	67
Configuración electrónica	$1s^2, 2s^2, 2p^2$

En las últimas décadas, la investigación científica ha descubierto aún más formas de carbono en la naturaleza, así como nanomateriales a partir de este, tales como fullerenos, nanotubos, puntos cuánticos y grafeno, por mencionar algunos. Algunas de las propiedades de cada uno de estos nanomateriales se describen brevemente a continuación [34].

### 1.5.1 Fullerenos.



Los fullerenos son la tercera forma más estable del carbono, tras el diamante y el grafito. El fullereno se descubrió en 1985 por los químicos Harold Kroto, Robert Curl y Richard Smalley, que descubrieron una nueva manera de organización de las moléculas de carbono en forma esférica o elipsoidal. A partir de entonces su estudio aumento drásticamente entre los químicos y materialistas, tanto por su belleza estructural como por su versatilidad para la síntesis de nuevos compuestos [35]. Los fullerenos son moléculas grandes y esféricas, entre las cuales están  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{84}$ , y otros [36]. La más común es la  $C_{60}$ , que consta de 60 átomos de carbono, los cuales forman 12 pentágonos y 20 hexágonos, conformados como se muestra en la Figura 1.2 [37]. La propiedad más importante del  $C_{60}$  es su alta simetría, en estado puro es visualmente bastante diferente de grafito y del diamante. Es un polvo amarillo que se torna rosa cuando se disuelve en solventes específicos, por ejemplo, tolueno. Al exponer moléculas de  $C_{60}$  a luz ultravioleta intensa, como la de un láser, se polimeriza formando enlaces entre esferas cercanas. En el estado de polímero, la molécula  $C_{60}$  ya no se disuelve en tolueno. El hecho de que la molécula  $C_{60}$  cambie sus propiedades al ser expuesta a la luz, lo hace fotosensible [38].



**Figura 1.2.** Estructura 3D del fullereno  $C_{60}$  [39].

Se ha mostrado que los fullerenos también pueden presentarse en forma de elipsoides o cilindros. Los fullerenos esféricos reciben el nombre a menudo de *Buckyesferas* y los cilindros de *Buckytubos* o nanotubos. Reciben este nombre debido a Buckminster Fuller, quien empleó con éxito la cúpula geodésica en la arquitectura [36]. Debido a su forma y a sus propiedades pueden tener las siguientes aplicaciones [40, 41]:

- La estructura y la dureza de los fullerenos permite la fabricación de nuevos materiales sólidos. Por ejemplo, se ha preparado cristales de  $C_{60}$  llamado fullenitas, en los cuales las moléculas forman enrejados hexagonales, como paquetes compactos de pequeños balones de fútbol que constituyen una película sólida amarillenta. También se han creado arreglos tubulares de fullerenos  $C_{70}$  que son verdaderos nano-tubos que se pueden elongar casi infinitamente.
- En la estructura de átomo de carbono es posible introducir impurezas de diferentes elementos del sistema periódico, para conseguir nuevas propiedades fisicoquímicas. Por ejemplo, al combinarlo con flúor para formar  $C_{60}F_{60}$  se obtiene uno de los mejores lubricantes que se conocen y que ya se está sintetizando.
- Al combinar un fullereno con potasio, cesio o rubidio, se convierte en un súper conductor a bajas temperaturas. Si se combina estas características

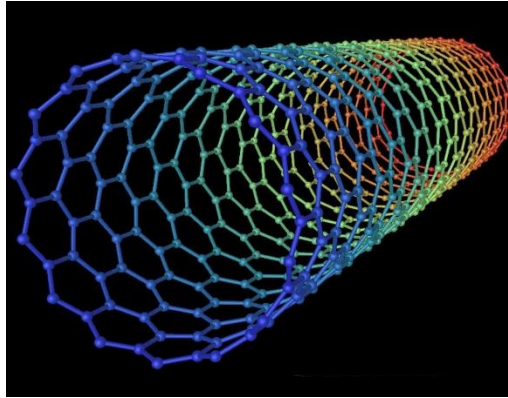
con la capacidad de formar nano-tubos, se pueden construir nano-cables que le darían un nuevo grado de miniaturización a la industria de los semiconductores y microchips.

- Los fullerenos cambian sus propiedades ópticas bajo la acción de luz ultravioleta. Esta propiedad poder ser utilizada en la fotolitografía.
- Recientemente, se ha observado que algunos derivados de las buckyesferas son biológicamente activos, razón por la que se está estudiando la posibilidad de utilizarlos para combatir el cáncer. Se piensa que las moléculas en forma de balón de fútbol pueden ubicarse en los sitios activos de las enzimas y, de esta forma bloquear su actividad.

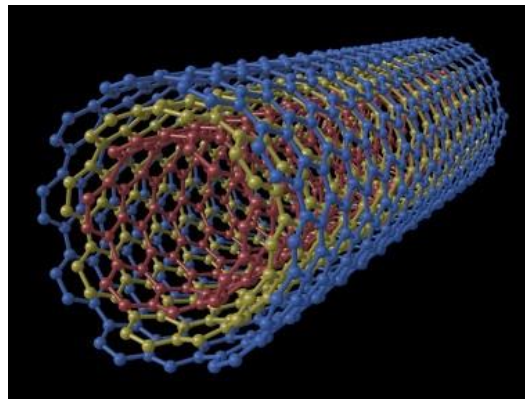
El fullereno fue sintetizado inicialmente mediante la técnica de vaporización de grafito, que consiste en calentar el grafito en una ampolla de cuarzo en un horno a 1200 °C. Los fullerenos se forman cuando el carbón vaporizado se deposita y condensa en una atmosfera inerte, generalmente se utiliza una mezcla de argón, ya que es un gas noble; el proceso de vaporización puede llevarse a cabo mediante un haz láser específico (láser de CO<sub>2</sub> desarrollado para este montaje). Cuando los átomos van perdiendo energía se forman aglomerados. El material se recolecta enfriando un ánodo de cobre [42]. En la actualidad se usan otras técnicas para sintetizarlo, desde químicas como síntesis de combustión, deposición termoquímica de vapor [43], hasta físicas como la vaporización láser antes mencionado y expansión supersónica.

### ***1.5.2 Nanotubos de Carbono***

Los nanotubos de carbono son estructuras tubulares cuyo diámetro es del orden de nanómetros. Se han reportado varios tipos de nanotubos compuestos de diferentes materiales, por ejemplo, el silicio o nitruro de Boro, pero generalmente el termino se aplica a nanotubos de carbono (CNTs, por sus siglas en inglés, Carbon Nanotubes) [44]. Son una forma alotrópica del carbono; su estructura puede considerarse como una lámina de grafito enrollada sobre sí misma. Dependiendo de la forma en que estos nanotubos están enrollados y la manera en cómo se conforma la lámina original, el resultado puede llevar a nanotubos de distinto diámetro y geometría interna. Los nanotubos conformados por una sola capa en forma de tubo se le conocen como nanotubos monocapa o SWNTs (por sus siglas en inglés, Single-Walled Nanotubes) y aquellos cuya estructura se asemeja a la de una serie de tubos concéntricos incluidos unos dentro de otros se les conoce como nanotubos multicapa o MWNTs (Multi-Walled Nanotubes) [41]. Las Figuras 1.3 y 1.4 representan cada uno de los nanotubos descritos [45].



**Figura 1.3.** Representación de un nanotubo monocapa.



**Figura 1.4.** Representación de un nanotubo multicapa.

Las interesantes propiedades de los nanotubos han sido muy útiles para sus aplicaciones en diversos campos. Al tener en cuenta la complejidad electrónica de los nanotubos, además de las reglas cuánticas que rigen la conductividad, su conducción eléctrica se transforma a un tipo de conducción cuántica, en ocasiones los nanotubos incluso pueden presentar superconductividad. Normalmente, en un dispositivo común si se representa voltaje frente a intensidad de corriente se obtiene una línea recta, o sea,  $V=IR$ . En el caso de los nanotubos de carbono, la conducción cuántica que muestra no es directamente proporcional, sino que ahora su gráfica presenta una línea escalonada; la conductividad de los nanotubos es 3 órdenes de magnitud mayor que la de los materiales actualmente usados (respecto al cobre que es el material más usado). Su conductividad depende de relaciones geométricas, o sea, del número de capas, su torsión o diámetro. Otro aspecto importante a resaltar es que estos valores además de la resistencia del nanotubo no dependen de su longitud, a diferencia de lo que ocurre con los cables normales en donde su resistencia es directamente proporcional a su longitud [44].

La conductividad térmica, que es comparable con la del diamante a lo largo del eje del tubo, Son enormemente estables térmicamente, tanto para valores en el vacío como para mediciones en el aire, estas mediciones están referenciadas a valores estándar utilizados para la medición de materiales de cualquier tipo. Además, las propiedades de los nanotubos pueden modificarse atrapando metales o inclusive gases en su interior. En las últimas décadas la investigación científica a

descubierto aún más formas de carbono en la naturaleza, como se describirá a continuación [43,44].

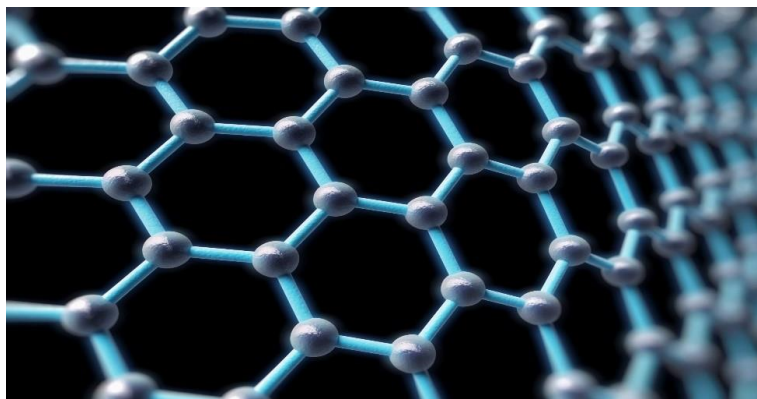
De igual forma, las propiedades mecánicas de los nanotubos, hacen que actualmente sea la fibra más resistente que se puede fabricar, esta capacidad se debe a la estabilidad y robustez de los enlaces entre los átomos de carbono. En cuestiones de deformación, también este nanomaterial posee grandes ventajas ya que frente a esfuerzos de deformación muy intensos son capaces de hacerlo enormemente y de mantenerse en un régimen elástico. En general, ante pequeños esfuerzos los nanotubos pueden funcionar como resortes extremadamente firmes o pueden deformarse drásticamente y volver posteriormente a su forma original frente a cargas mayores. Estas propiedades permite que los nanotubos tengan muchas aplicaciones, por mencionar algunas están polímeros conductores, cerámicas altamente tenaces, apantallamientos electromagnéticos, componentes para membranas y células solares, nano-osciladores en orden de giga-Hertz, puntas nanoscópicas, músculos artificiales [41, 46].

### **1.5.3 Grafeno**

Muchos investigadores estudiaron al grafeno de manera teórica durante más de 50 años previos a su descubrimiento. La estructura del grafito puede considerarse una pila de un gran número de láminas de grafeno superpuestas, cada lamina forma un panal de abejas hexagonal, donde hay un átomo en cada vértice (Figura 1.5) [47]. Con excepción del dimanante, el grafeno puede visualizarse como el bloque constructor a partir del cual se forman todos los demás alótropos; este plano bidimensional puede ser envuelto a manera de forro de un balón proporcionando fullerenos; enrollado cilíndricamente para formar nanotubos; o superpuesto tridimensionalmente para producir grafito [48]. Su descubrimiento se debe a los Konstantin Novoselov y Andre Geim en el año 2004, ambos ganadores del Premio Nobel de Física en 2010 [49]. La estabilidad en su estructura laminar, el arreglo hexagonal casi libre de defectos o impurezas y las interacciones de los electrones desplazándose a través de esta planicie bidimensional se han visto reflejadas en un conjunto de propiedades, sobre todo electrónicas, que hacen del grafeno un material único.

Entre algunas de sus propiedades es posible destacar que el grafeno es el material más fuerte jamás registrado, la investigación en el contexto de los nanotubos de carbono revela que éstos poseen una elevada fuerza intrínseca. Tiene una resistencia 200 veces superior al acero y, sin embargo, es el material más fino que se conoce con un grosor de uno o dos átomos de carbono [50]. Se han medido, por ejemplo, las propiedades elásticas de una monocapa de grafeno libremente suspendida mediante nanoindentación en un microscopio de fuerza atómica [51]. Los resultados condujeron a establecer que el grafeno exhibe un módulo elástico o módulo de Young de aproximadamente 1 TPa lo que lo revela como un material altamente rígido, es decir, admite tensiones muy elevadas antes de romperse y, sin embargo, simultáneamente presenta elevada flexibilidad que se evidencia en la

formación de pliegues y dobleces en sus hojas [52]. Su conductividad térmica (propiedad que caracteriza la habilidad de un material para transferir calor) es mayor que la de cualquier material conocido [53].



**Figura 1.5.** Representación bidimensional de la estructura del grafeno.

Al igual que su conductividad térmica el grafeno también posee la mayor conductividad eléctrica debido a que presenta un comportamiento poco convencional. Definido como un semiconductor con banda prohibida cero, comparte con los metales un gap electrónico nulo; esto se debe a la inusual forma de cono de sus bandas donde, en las proximidades del nivel de Fermi la banda de conducción se une en un solo punto con la cima de la banda de valencia. En cuanto a los materiales semiconductores, comparte con ellos ambos tipos de transportadores de carga: electrones y huecos. Este material híbrido entre metal y semiconductor debe muchas de sus propiedades a esta estructura electrónica de bandas [54].

Debido a sus características, se ha mostrado que actúa como un alambre electrónico, que facilita la unión entre el centro activo de una enzima o proteína y la superficie de un electrodo, mejorando la rapidez de transferencia electrónica y, por tanto, aumentando la detección selectiva de biomoléculas [55]. La estabilidad mecánica, la flexibilidad y la elevada conductividad eléctrica combinada con la alta transparencia, han permitido estudiar al grafeno como electrodo en celdas solares superando las desventajas de alto costo y fragilidad que el óxido de indio/estaño (ITO) presenta [56]. Es prácticamente transparente y presenta alta movilidad de sus electrones, propiedad que eleva sus potenciales usos en nanodispositivos electrónicos de alto rendimiento. En base a ello, los dispositivos electrónicos basados en grafeno, no serán rígidos como hasta ahora sino elásticos: se podrán doblar, plegar y cambiarles la forma. De igual forma, el grafeno se está estudiando para la fabricación de músculos y huesos de grafeno. A la par con lo mencionado, el grafeno tiene efectos antibacterianos, con lo que pueden confeccionarse vendajes para evitar el contagio de enfermedades bacterianas [57,58].

Por todo esto el grafeno se ha vuelto objeto principal de estudio en muchos investigadores, sintetizarlo y procesarlo juega un rol fundamental. El grafeno en estado libre fue obtenido por vez primera en 2004 mediante exfoliación micromecánica. La técnica de exfoliación micromecánica consiste en someter la

superficie limpia, nueva, tersa, de un cristal de grafito, a un raspado fino, de arriba abajo, mediante el empleo de cualquier objeto de superficie sólida, o bien, al descascaramiento repetido utilizando una cinta adhesiva hasta que las hojuelas más delgadas son extraídas. La mayoría de las hojuelas extraídas son tridimensionales, es decir, son grafito; sin embargo, entre ellas se hayan también bidimensionales, o sea, grafeno. Para identificar tentativamente a éstas últimas, se utiliza microscopía óptica, aprovechando la característica de los cristalitos bidimensionales de volverse visibles en la parte superior de una hoja delgada-oblea-de óxido de silicio, y producir un débil contraste de interferencia de color con respecto a una oblea vacía [59]. Debido a lo interesante que es este material se han desarrollado muchos otros métodos de síntesis que podrían clasificarse como de arriba hacia abajo (top-down) y de abajo hacia arriba (bottom-up) [60, 61].

### ***1.5.4 Puntos Cuánticos de Carbono***

Los puntos cuánticos han sido de gran interés desde que fueron descubiertos en 1980 por Alexy Ekimov en una matriz de vidrio y por Luis E. Brus en soluciones coloidales [62]. Lo especial en los puntos cuánticos es que, en ellos, los electrones están obligados a permanecer atrapados, confinados en las tres dimensiones, y son considerados nanomateriales 0D o dimensión cero debido a este confinamiento, esto genera curiosos fenómenos cuánticos, ya que al ser nanocristales formados por semiconductores poseen una banda de valencia y una banda de conducción, separadas por una diferencia de energía llamada banda prohibida, esta banda se hace más grande cuanto más pequeño es el punto cuántico, así mismo las bandas de valencia y conducción se van dividiendo en niveles energéticos discretos, pareciéndose a los niveles de energía de átomos y moléculas, también con el decrecimiento aumenta el grado de confinamiento cuántico de las cargas eléctricas. En concreto, los electrones se disponen en el punto como en un único átomo, de ahí tales estructuras se conozcan como “átomos artificiales” [63,64].

En específico, para los puntos cuánticos basados en carbono presentan ciertas propiedades, una de ellas es que, al ser iluminados, emiten luz en una longitud de onda muy específica que depende del tamaño del punto cuántico. Cuanto más pequeños sean los puntos, menor es la longitud de onda y más acusadas las propiedades cuánticas de la luz que emiten [65,66].

Los puntos cuánticos de carbono muestran menor toxicidad y daño medioambiental y cuentan con la ventaja de ser más baratos que los puntos cuánticos de metales o semiconductores. Los puntos cuánticos de carbono fluorescentes podrían ser una alternativa viable a los puntos cuánticos convencionales basados en sulfuros o calcogenuros de metales de transición que en los casos más ampliamente estudiados tales como CdS, CdSe, CdTe y PbS, presentan alta toxicidad [11, 67, 68,]. Entre las posibilidades previstas por los investigadores están: diminutos diodos emisores de luz, dispositivos médicos de formación de imágenes, sensores biológicos mejorados, sensores desechables baratos que puedan detectar explosivos ocultos y armas biológicas como el ántrax,

telecomunicaciones, la computación cuántica, la seguridad o la biomedicina, la optoelectrónica.

Sus métodos de síntesis al igual que las demás alotropías del carbón son de gran interés y también se clasifican de la siguiente forma: De arriba abajo (top-down) y de abajo hacia arriba (bottom-up), han sido aplicadas para la síntesis de estos puntos cuánticos. Entre estas rutas de síntesis están la carbonización de precursores moleculares o poliméricos en condiciones hidrotermales [69], también por otros tratamientos como descarga por arco eléctrico [70] y las que han atraído más atención debido a su simplicidad han sido por ablación por láser, [71, 72, 73].

## **Capítulo 2**

# **Fragmentación Láser de Micropartículas Para la Producción de Nanopartículas: Fundamentos**

En este capítulo describiremos de manera breve fenómenos de la radiación electromagnética, su interacción con la materia, su uso en la construcción de un láser, así como los principios básicos de este, el uso y aplicaciones, siendo una de ellas la fragmentación láser.



## 2.1 Luz

La luz es un fenómeno electromagnético que propaga o transporta energía en función de campos eléctricos y magnéticos, presenta propiedades tanto ondulatorias como corpusculares, no necesita un medio para propagarse y esta viaja en el vacío a una velocidad de 299,792,458 m/s (por simplicidad se le da el valor de  $3 \times 10^8$  m/s).

Comúnmente se suele referir como luz, al espectro electromagnético que percibimos con nuestros ojos, aunque cabe mencionar que no existe nada fundamental que distinga a la luz visible de otro tipo de ondas electromagnéticas.— La diferencia fundamental radica en los medios de producción y en la forma en que se observan o detectan; de manera concreta lo esencial para distinguir la radiación electromagnética es por su longitud de onda ( $\lambda$ ) o frecuencia ( $\nu$ ), relacionándose por la siguiente expresión  $\lambda = \frac{c}{\nu}$ , siendo  $c$  la velocidad de la luz en el vacío. Los posibles fenómenos a observar durante la interacción de la radiación electromagnética (luz) con la materia están determinada por propiedades ópticas, eléctricas y termodinámicas del material, así como por la energía y duración de interacción [74]. En la Figura 2.1 se presenta la amplia gama de radiaciones que componen al espectro electromagnético [75].

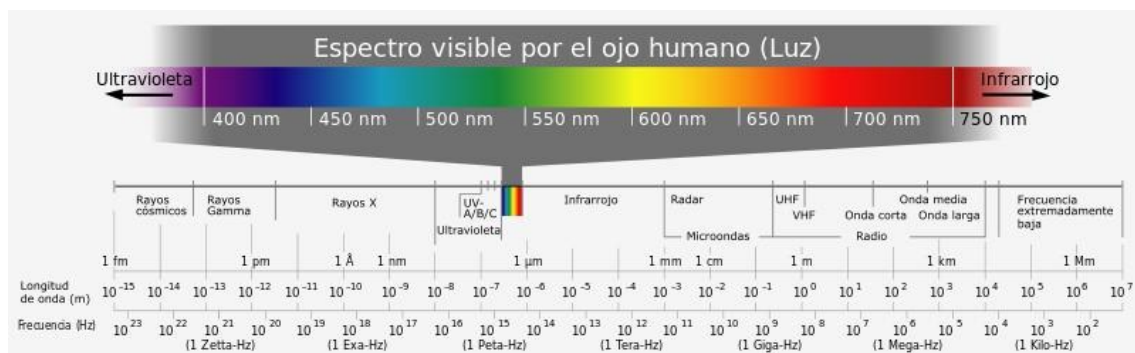


Figura 2.1. Espectro Electromagnético.

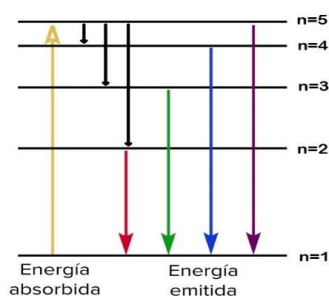
### 2.1.1 Interacción de Luz con la Materia

En las interacciones de radiación electromagnética con materia ocurren diferentes procesos, algunos de los cuales son: reflexión, refracción, difracción, dispersión, transmisión y absorción, que son de los fenómenos ópticos más recurrentes en la naturaleza, debido a estos es como percibimos el mundo. En este capítulo nos enfocaremos más en dar algunas de las características principales en los procesos de absorción (más específicamente, en los rangos del ultravioleta-visible), a este fenómeno puede asociársele otro, conocido como “emisión”, que es característico de átomos, moléculas y algunos sólidos.

En general todos los materiales absorben radiación electromagnética en algún determinado rango de frecuencias, aquellos que absorben en todo el rango de la luz visible son llamados materiales opacos, mientras que si dejan pasar dicho rango de

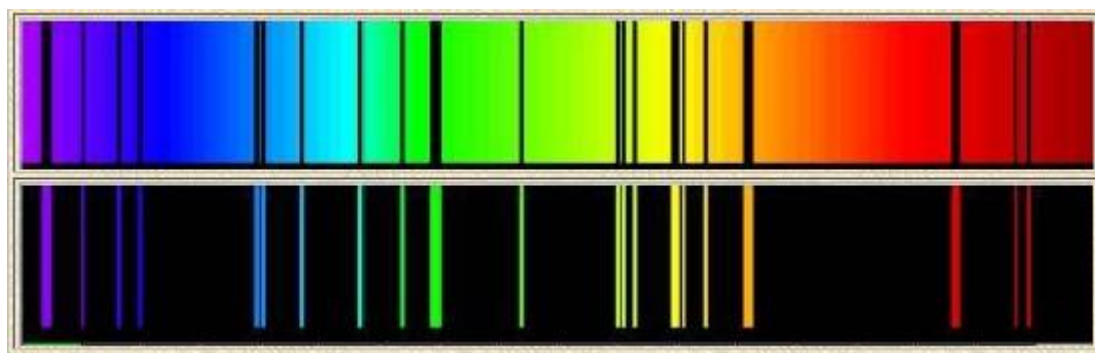
frecuencias se les conoce como transparentes, por otro lado, aquellos que no absorben radiación en el rango del visible son materiales blancos, ya que estos reflejan todo este espectro, entonces, la absorción en los materiales se dará en ciertas longitudes de onda y el resto se reflejará o dispersará, siendo la reflexión la culpable del color en la materia [76]. En los procesos tanto de absorción como de emisión están involucrados los electrones, partículas con carga y ligados a los átomos, estos se encuentran distribuidos en nubes de probabilidad alrededor del núcleo. Las geometrías que forman estas nubes son conocidas como orbitales atómicos y en ellos se acoplan los electrones, estos orbitales son capas de energía discreta, también conocidos como niveles de energía, en cada uno de estos niveles solo pueden albergarse máximo 2 electrones y con espines opuestos, debido al principio de exclusión de Pauli, que establece que dos fermiones (partículas con espín  $\frac{1}{2}$ ) no pueden tener el mismo estado cuántico (números cuánticos idénticos) dentro del mismo sistema cuántico.

La configuración que adoptan los electrones en el átomo es el de mínima energía, es decir, ocupan los niveles de energía más bajos que le sean permitidos, siendo esta configuración la más estable en el átomo y este se encuentra en lo que se le denomina configuración del estado fundamental, quedando ahí indefinidamente si no se perturba. Cuando al átomo se suministra la suficiente energía alterara su estado fundamental y este puede reaccionar pasando de un nivel más bajo de energía a uno más alto, en esta transición se dice que el átomo está en un estado excitado. El electrón al estar confinado al átomo solo puede ocupar ciertos niveles de energía característicos de cada átomo, son niveles discretos, y se dice que la energía del electrón esta "cuantizada" en el átomo. Cuando uno o más electrones pasan a ocupar un nivel de energía más elevado que su estado fundamental, se dice que el átomo esta excitado, condición intrínsecamente inestable y temporal, es decir, el átomo tendera a regresar a su estado base y los electrones que se encuentran en un nivel superior regresan a los estados de menor energía, emitiendo con cada salto un pulso de radiación electromagnética llamada fotón (partícula de luz) con energía  $E=h\nu$ , donde " $\nu$ " es su frecuencia y " $h$ " la constante de Plank ( $6.62617 \times 10^{-34}$  J.s) [77]. El electrón puede descender del nivel superior hasta su estado fundamental mediante niveles de energía intermedios, como si de una escalera se tratase, y al hacerlo emitir a diferentes longitudes de onda, como se muestra en el ejemplo de la figura 2.2.



**Figura 2.2.** El átomo absorbe energía y es excitado, pasando de un nivel de energía  $n=1$  a uno de mayor energía,  $n=5$ ; este regresara a su estado fundamental ( $n=1$ ) directamente o mediante niveles intermedios, emitiendo radiación con una longitud de onda distinta en cada salto.

Cada átomo solo absorbe en ciertos intervalos de energía por lo que emite un espectro de longitudes de onda característico de este. Los espectros de emisión de los átomos pueden verse en pantallas detectoras como líneas bien definidas de energía, típicas de cada átomo, conocidas como líneas espectrales y caracterizadas por tener una longitud de onda o frecuencia específica (esta línea espectral puede ensancharse debido al movimiento atómico, choques, etc., es decir, no es monocromática), en la figura 2.3 podemos ver tanto el espectro de emisión como el de absorción del átomo de carbono [78].



**Figura 2.3.** Espectro de absorción (arriba) y emisión (abajo) del átomo de carbono. Como se observa en la figura el espectro de absorción produce un continuo de luz con líneas opacas en él, estas líneas son las líneas de absorción y están ubicadas en el mismo lugar energético en las que emite este átomo.

### 2.1.2 Luminiscencia

Cuando la emisión de luz o radiación electromagnética es debida a altas temperaturas se le conoce como emisión “incandescente” u objetos incandescentes, pero cuando este fenómeno ocurre en condiciones de baja temperatura o a temperatura ambiente se le conoce como “luminiscencia” (luz emitida por objetos “fríos”). Los materiales luminiscentes pueden clasificarse según la duración de emisión y por los mecanismos mediante los cuales vuelven a su estado base como:

**-Fosforescente:** En este tipo de luminiscencia el objeto persiste en la emisión de luz (más de  $10^{-8}$ s) una vez eliminada la fuente de excitación

**-Fluorescente:** Se les denomina fluorescentes a los objetos cuya emisión cesa inmediatamente ( $<10^{-8}$ s) después de suspender la excitación.

La luminiscencia también puede clasificarse según el tipo de energía que se utilice en la excitación del material. Algunos tipos de luminiscencia según su origen de excitación son los siguientes [79]:

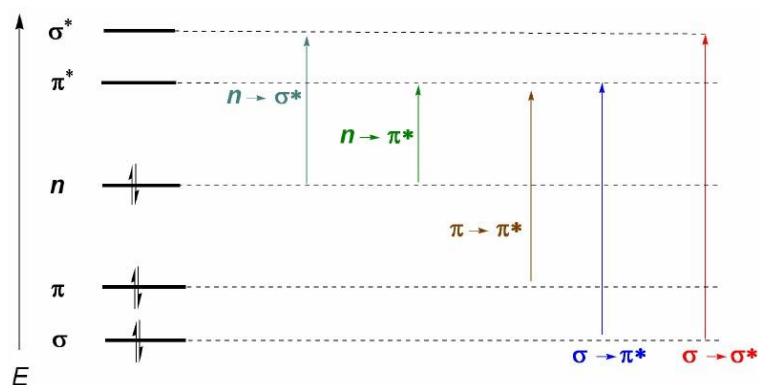
- **Fotoluminiscencia:** Cuando el material es irradiado con fotones.
- **Quimioluminiscencia:** Cuando la energía para la excitación es obtenida de una reacción química.
- **Bioluminiscencia:** Si la reacción química se produce en un organismo vivo.

- **Triboluminiscencia:** Cuando la fricción mecánica excita al material, como cuando se rompen algunos cristales (como el azúcar).
- **Termoluminiscencia:** Energía absorbida por un estímulo térmico, provocado por un calentamiento notablemente inferior al que produciría la incandescencia.
- **Electroluminiscencia:** Cuando el material es excitado por un campo eléctrico (corriente eléctrica).

En este trabajo se utilizó la fotoluminiscencia como fuente de excitación y como un medio en la caracterización de las nanopartículas de carbono sintetizadas, en este capítulo presentaremos algunos aspectos fundamentales de este fenómeno, así como los procesos ópticos que dan origen a la luminiscencia en materiales semiconductores y nanométricos.

### 2.1.3 Fotoluminiscencia en Semiconductores

Para llevar al átomo a un estado excitado se requiere que este sea perturbado con la energía necesaria, una vez excitado este tenderá a regresar a su estado base o fundamental donde es más estable, emitiendo en el proceso energía electromagnética con determinada longitud de onda [77]. Cuando 2 átomos se juntan el resultado es un leve cambio en sus niveles de energía respectivos (forman una molécula mediante enlaces covalentes), ya que al enlazar los átomos sus orbitales se fusionan y dan origen a otro tipo de orbitales, sus energías resultan diferentes a las de los átomos individuales, los orbitales resultantes de esta interacción son conocidos como orbitales moleculares y pueden clasificarse como enlazantes ( $\sigma$  y  $\pi$ ) que son los de menor energía y antienlazantes ( $\sigma^*$  y  $\pi^*$ ) de mayor energía, y se formaran tantos orbitales moleculares como orbitales atómicos se combinen.

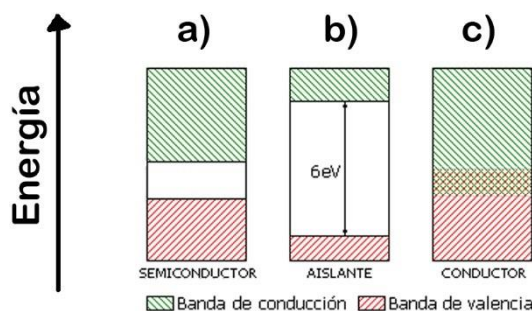


**Figura 2.4.** Al absorber energía radiante los electrones de los niveles  $\sigma$ ,  $n$  ó  $\pi$ , resultaran excitados y pasaran a ocupar un nivel energético superior en los orbitales moleculares antienlazantes  $\sigma^*$  y  $\pi^*$ . La transición que requiere de mayor energía es la que se da en  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  y la de menor energía en su transición es  $n \rightarrow \pi^*$ .

Las transiciones energéticas de las moléculas suceden en transiciones de estados enlazantes, no enlazantes y antienlazantes, cuando la energía de excitación se encuentra en el rango UV-Visible, pueden suceder las siguientes transiciones ( $\sigma \rightarrow$

$\sigma^*$ ), ( $\sigma \rightarrow \pi^*$ ), ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ), ( $n \rightarrow \sigma^*$ ), ( $n \rightarrow \pi^*$ ), siendo “n” un estado no enlazante, que se produce cuando en la molécula hay electrones que no participan en la formación de enlaces covalentes. En la figura 2.4 se muestran las posibles transiciones energéticas de una molécula desde estados enlazantes hasta estados antienlazantes [80, 81].

En la Figura 2.5, puede observarse un esquema de bandas; la banda de conducción es más energética que la banda de valencia, esta última se forma debido a los electrones externos de los átomos (electrones de valencia), que regularmente está llena (todos sus niveles energéticos ocupados por electrones) y en algunos casos semillena, teniendo un límite energético (nivel de energía más alto ocupado en la banda de valencia), donde los electrones de valencia podrán distribuirse de tal forma que se encuentren en su estado base o fundamental [82]. La banda de conducción colocada encima de la banda de valencia se encuentra vacía y sus niveles de energía están disponibles según su densidad de estados energéticos y la probabilidad de que estos estén desocupados. En los materiales conductores la banda de conducción y la de valencia están muy cercanas o solapadas entre sí, haciendo que los electrones en la banda de valencia con poca energía e incluso desde temperaturas muy cercanas al 0 kelvin salten a la banda de conducción, una vez estando ahí son considerados electrones libres y son los responsables de que exista transporte de corriente en el material [83, 84].



**Figura 2.5** a) Material semiconductor, las bandas de energía están separadas por un pequeño estrecho de energía; b) Material aislante, sus bandas se encuentran separadas por un amplio estrecho energético; c) Material conductor, sus bandas de energía están juntas o solapadas.

El proceso de absorción de energía proveniente de fotones por parte de un material semiconductor, se puede resumir mediante tres mecanismos [82]:

1. **Absorción Intrínseca:** Correspondiente a las transiciones interbanda e intrabanda.
2. **Absorción Excitónica:** Es producida por el estado ligado electrón-hueco, que a bajas temperaturas forman un excitón (cuasi partícula con carga neutra y espín entero), ya que al tener cargas opuestas se atraen por fuerzas de Coulomb, de forma que quedan ligados el uno al otro. Los excitones pueden existir en una serie de estados fundamentales en la banda prohibida, siendo esto posible solo a bajas temperaturas, cuando  $kT$  (donde  $k$  es la constante de Boltzmann,  $k=1,3806488 \times 10^{-23}$  J/K) es menor que la energía de ligadura del excitón ( $kT < E_{\text{excitón}}$ ). Este mecanismo deja de ser importante a altas temperaturas, donde predominan otros mecanismos como la recombinación

electrónica de pares libres electrón-hueco (que no están ligados formando un excitón), o transiciones entre niveles que se encuentran en el interior de la banda prohibida (introducidos por defectos de la red cristalina).

3. **Absorción de Impurezas:** La radiación electromagnética es absorbida por material que no es del mismo elemento que la muestra, estas impurezas o imperfecciones en la red generan niveles energéticos dentro de la banda prohibida, dependiendo del material dopante, este formara estados energéticos dentro de la banda prohibida, que son conocidos como estados donadores o aceptores y las transiciones energéticas pueden suceder aquí.

Cuando el electrón es excitado se encuentra libre en la banda de conducción y seguirá ahí hasta que caiga a un hueco en la red, esto es a lo que se le llama recombinación y ocurre de 2 maneras, puede dar como resultado a la emisión de luz (un fotón) o la energía puede ser usada para producir vibraciones en la red (emisión de un fonón), que posteriormente es disipada en calor.

Los procesos de emisión radiativa en un semiconductor los podemos ver de la siguiente manera [79]:

- a) Un proceso intrabanda (dentro de la banda), donde un electrón excitado muy por encima en la banda de conducción se conduce hacia abajo y alcanza el equilibrio térmico con la red. Este proceso térmico puede llevar a la emisión de un fonón, que a su vez puede asistir a la emisión de un fotón, debido a que el fonón le transfiere su momento a otro fotón incidente y este puede alcanzar un estado excitado en el que al recombinarse pueda emitir un fotón.
- b) Un proceso interbanda, en este caso la recombinación electrón-hueco resulta un fotón con energía muy próxima a la de la banda prohibida, esta emisión regularmente ocurre en el borde de las bandas.
- c) Emisión por transiciones en los estados energéticos dentro de la banda prohibida debidos a impurezas, estos estados energéticos son conocidos como estados donadores y aceptores.
- d) Debido al decaimiento del excitón en alguno de sus estados excitónicos, ya que a bajas temperaturas se generan estados energéticos dentro de la banda prohibida llamados estados excitónicos.

Cuando no hay emisión en los procesos de desexcitación se les conoce como procesos no raditivos y pueden ser de la siguiente forma [84, 85]:

- a) Emisión de un fonón, que es la conversión directa de la energía de un electrón en calor.
- b) Efecto Auger, aquí la energía que adquiere un electrón es absorbida por otro, el cual alcanza un estado de energía más alto dentro de la banda y disipa su exceso de energía emitiendo fonones, también puede adquirir energía suficiente como para salir de la red (se ioniza).
- c) Recombinación en los estados energéticos debido a defectos o impurezas.

## 2.2 Láser

El láser hizo su aparición en 1960, desarrollado por el norteamericano Theodore Mainman, con un medio activo de Rubí y con una longitud de onda 694.3 nm [86]; después de eso se construyeron láseres con diferentes medios activos y longitudes de ondas de emisión. La palabra laser es un acrónimo de sus siglas en inglés: *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* (amplificación de la luz por emisión estimulada de radiación).

### **2.2.1 Características del Láser**

Un haz de luz láser está conformado por fotones con la misma longitud de onda y energía, que pueden viajar distancias largas sin ser dispersados. Algunas de las principales características del haz láser se describe a continuación [74, 87, 88]:

1. *Es principalmente monocromático*: La luz láser se caracteriza por conformarse de fotones un solo tipo de longitud de onda, es decir, su radiación emitida contiene ondas electromagnéticas de una sola energía.
2. *Es muy coherente*. La relación de fase de las ondas que constituye la luz láser no cambia con el tiempo.
3. *Presenta gran direccionalidad*. El haz de luz láser solo es desviado de este paralelismo por los efectos de difracción e interferencia.
4. *Alto enfocamiento*. Se pueden alcanzar fácilmente densidades de flujo (energía por unidad de tiempo por unidad de área) de  $10^{15}$  W/cm<sup>2</sup> con luz láser enfocada.

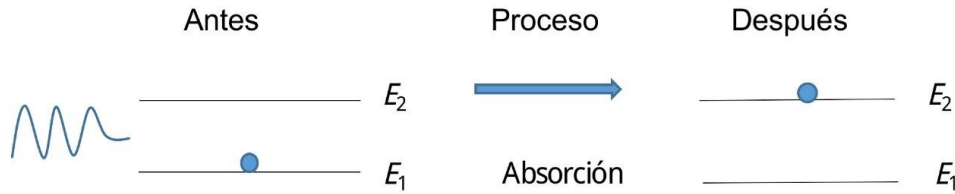
### **2.2.2 Principios Básicos de un Láser**

Los procesos de emisión de luz ocurren en átomos individuales, es decir, su emisión es independiente uno de otro, por lo que la emisión conjunta es poco coherente. Para entender el funcionamiento de un láser se deben examinar los procesos que suponen la interacción entre la radiación y la materia, partiendo del concepto de fotón y la relación con sus propiedades ondulatorias [74, 87, 88].

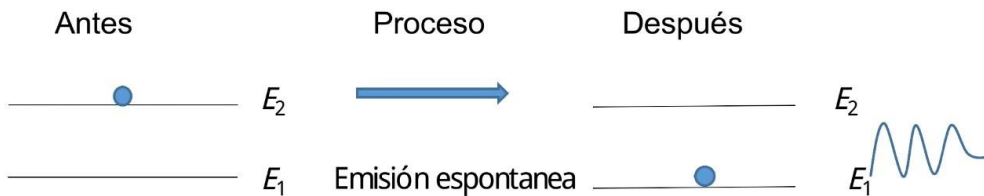
-*Absorción*. Se supone un sistema atómico en su estado base, con dos energías de dos estados posibles,  $E_1$  y  $E_2$  ( $E_1 < E_2$ ). En un determinado momento un fotón de frecuencia  $\nu$  y energía  $h\nu = E_2 - E_1$ , interactúa con el átomo, el resultado es que el fotón es absorbido y el sistema atómico es dirigido a un estado superior de energía (Figura 2.6).

-*Emisión Espontánea*. El sistema se encuentra en un estado excitado o superior; tras un tiempo medio  $\tau$ , este sistema atómico pasa en forma espontánea al estado de menor energía, emitiendo con ello un fotón de energía  $h\nu (= E_2 - E_1)$ , como se muestra en la Figura 2.7. A este proceso se le llama emisión espontánea y está caracterizada por el hecho de que ninguna influencia externa lo desencadena. En

condiciones normales la vida media  $\tau$  para la emisión espontánea por átomos excitados es del orden de  $10^{-8}$ s.



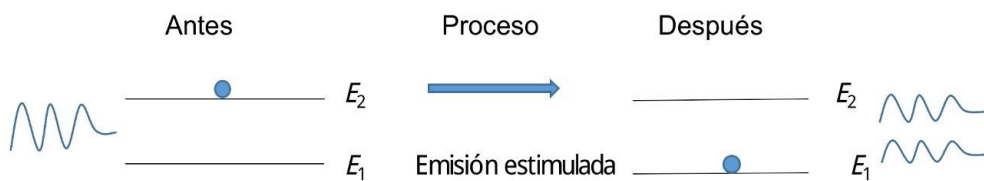
**Figura 2.6.** Esquema del proceso de absorción. Un fotón de energía  $h\nu$  incide en el átomo, este lo absorbe y queda en un estado excitado.



**Figura 2.7.** El átomo pasa de un estado excitado a un estado de menor energía emitiendo un fotón de energía  $E_2 - E_1$ .

Cabe mencionar que hay algunos estados donde  $\tau$  es mucho más largo, quizá  $10^{-3}$  s. A estos estados se les conoce como metaestables, en materiales con esta propiedad se favorece el acumulamiento de electrones en el estado de energía superior debido a su “lenta” emisión, estos desempeñan una función esencial en el funcionamiento de un láser.

- *Emisión estimulada.* En este proceso el electrón se encuentra en un estado excitado, al incidir un fotón en este sistema con energía igual a la diferencia de energía entre el nivel actual del electrón y un nivel inferior, puede “estimular” al electrón para que lleve a cabo la transición a ese nivel más bajo, produciendo un segundo fotón con la misma energía que el incidente, como se muestra en la Figura 2.8. A este proceso se le conoce como emisión estimulada. Dicho proceso ayuda en cierta forma, a que la relación de fase entre los fotones emitidos sea definida y por lo tanto la luz emitida sea coherente.

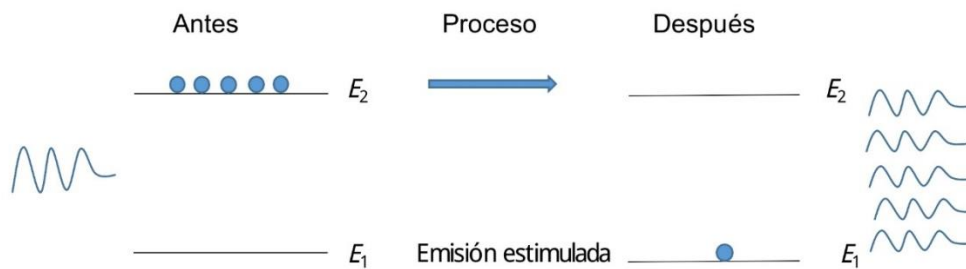


**Figura 2.8.** Un fotón emitido por otro átomo con energía  $E_2 - E_1$  incide en un átomo excitado provocando de alguna manera que se desexcite emitiendo otro fotón con la misma energía que el fotón incidente.

Cuando muchos electrones se encuentran en niveles superiores, se establece una condición conocida como “inversión de población”, un escenario en el cual se da lugar a una emisión estimulada de varios fotones, dicha condición es la que presenta en la amplificación de la luz dentro de un sistema láser. Si existe una inversión de población significativa, entonces la emisión estimulada puede producir también una amplificación de la luz significativa. Pero para que esto sea posible, es necesario que

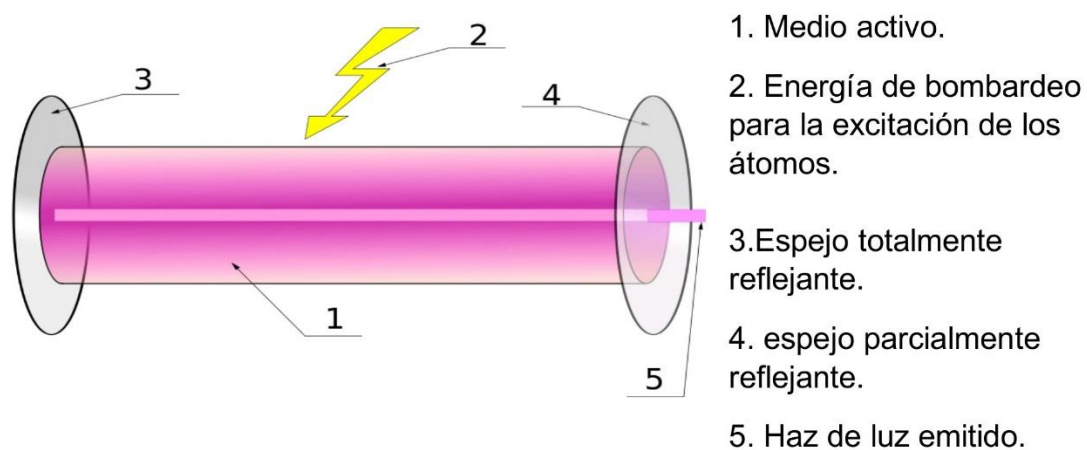


en el medio haya un número mayor de electrones en el nivel de energía superior que en el inferior, en caso contrario predominaría la absorción y el medio amortiguaría la energía en lugar de amplificarla. La Figura 2.9 muestra un esquema sencillo del suceso.



**Figura 2.9.** Emisión estimulada de varios fotones debido a la prevalencia de un número mayor de electrones en el nivel superior que en el inferior.

Los procesos descritos ocurren dentro del dispositivo láser, el cual se conforma esencialmente por un medio activo que puede ser sólido, líquido o gaseoso, y es la sustancia que emite el haz de fotones mediante dichos procesos. Una fuente de energía que excite a los átomos del medio activo, que puede ser mediante descargas eléctricas alterna o directa, mediante descargas de potencial, con ondas energéticas en la región de radiofrecuencia, por medios ópticos, químicos, entre otros. Por último, un resonador óptico, que consiste en una cavidad con 2 espejos, con uno de ellos 100% reflejante y otro entre el 90% y 95% reflejante. Los espejos permiten que la luz viaje de un lado a hacia otro. Este fenómeno es la base de la amplificación de la luz, debido a que se logra que una gran cantidad de fotones permanezcan encerrados en la cavidad, produciendo a su vez emisión estimulada [91]. En la Figura 2.10 se muestra el esquema básico que conforma a un láser [92].



**Figura 2.10.** Componentes básicos de un láser.

Si el espejo de la derecha se considera 95% reflejante, se tiene que solo el 5% de los fotones que interactúan con él no se reflejarán y estos se escaparán en la dirección de eje de la cavidad resonante. Este flujo de fotones que llega a escaparse, tiene la característica de ser altamente direccionado, formándose un haz de luz rectilíneo muy delgado, característico de todos los láseres. Si no hubiera espejos dentro de la

cavidad resonante, los átomos emitirían fotones en todas las direcciones sin conseguir la amplificación deseada [74,90].

### **2.2.3 Interacción de Luz Láser con Materia**

Cuando un haz de luz láser interactúa con la materia (blanco) y pasa de un medio a otro, una fracción de su energía es reflejada, otra absorbida y otra transmitida (efectos de dispersión también pueden ser considerados). Durante el tiempo de exposición, hay conducción de calor, desde la superficie hasta el interior del blanco, a una cierta profundidad. La longitud de penetración de la luz depende del material del blanco y de la longitud de onda incidente, si la energía en el haz es grande el material puede llegar a evaporarse, incluso si es suficientemente grande puede haber rompimiento dieléctrico, dando lugar a la formación de un plasma, que es una nube similar al estado gaseoso que contiene partículas cargadas libres, y cuyo comportamiento colectivo está dominado por interacciones electromagnéticas de largo alcance; el tiempo de interacción de la luz con la materia también influye en el proceso de estos fenómenos. El haz de luz puede ser un flujo continuo o que interaccione en ciertos intervalos de tiempo, es decir, un haz láser pulsado [89].

### **2.2.4 Laser Continuo y Láser Pulsado**

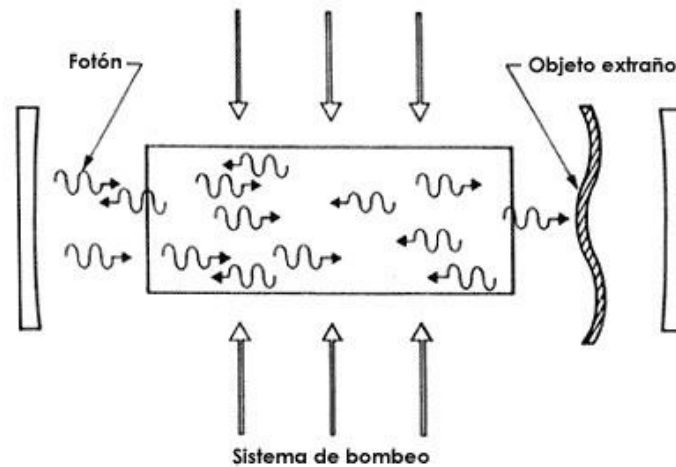
Se puede clasificar el láser de acuerdo a su modo de operar, ya sea continuo o pulsado. Por un lado, se puede considerar al láser continuo como un láser donde la duración de excitación es muy grande, la interacción con el medio activo y la amplificación en la cavidad resonante se da continuamente, teniendo como resultado un haz de luz láser altamente direccionado y continuo que sale a través del espejo parcialmente reflector. Este tipo de láser tiene aplicaciones que van desde aparatos de uso doméstico hasta industriales y tecnológicos [93]. Por otro lado, tenemos el láser donde la excitación del medio se da en intervalos de tiempo, estos pulsos ópticos o eléctricos aplicados en el medio activo son los que determinan la duración de un pulso en el láser. Una técnica que se utiliza para obtener dichos pulsos es la conocida como Q-Switching, donde se define una cantidad  $Q$  llamada factor de calidad y la podemos ver representada en la siguiente ecuación.

$$Q = \frac{vE}{2\pi P}$$

Donde  $E$  es la energía almacenada por el sistema oscilante,  $P$  es la potencia (rapidez con la que el sistema pierde energía),  $v$  la frecuencia del oscilador. El factor  $Q$  permite caracterizar las pérdidas de un sistema oscilante y también se puede observar que si  $P$  es muy grande, es decir, que las pérdidas de energía en el

sistema son grandes,  $Q$  es muy pequeña y por el contrario si  $P$  es muy pequeña  $Q$  es muy grande. Un sistema con  $Q$  pequeña donde las pérdidas son grandes se puede conseguir introduciendo un objeto en la cavidad resonante que impida que el sistema entre en oscilación (Figura 2.11). En el sistema donde las pérdidas son

pequeñas ( $Q$  grande) no hay nada que impida que el sistema entre en oscilación óptica.



**Figura 2.11.** El sistema tiene altas pérdidas al ser introducido un objeto que impide la oscilación óptica.

Se han diseñado dispositivos que pueden introducirse dentro del resonador óptico y que este actúe como un interruptor, pudiendo variar a voluntad el valor de  $Q$ , es decir, cuando este interruptor está desactivado se impide el flujo de fotones y  $Q$  es muy pequeño, al contrario de si se activa el interruptor, permitiendo el flujo de los fotones dando como resultado que el sistema oscile libremente y que  $Q$  sea muy grande. Cuando el primer suceso ocurre junto con el sistema de bombeo de excitación activo, se presenta un fenómeno donde los átomos en estado excitado son mayores a los átomos que se encuentran en su estado base, es decir, hay inversión de población (fenómeno anteriormente descrito). Si en este momento, en el que se tiene un valor alto de inversión de población, repentinamente se enciende el interruptor obteniendo un valor alto de  $Q$ , el sistema entrara violentamente en oscilación y se generara un corto e intenso pulso de luz láser.

Los valores típicos de duración de estos pulsos están alrededor de  $10^{-8}$  y  $10^{-7}$  segundos y tienen una potencia de entre  $10^6$  y  $10^8$  Watts [94]. Con el desarrollo de este tipo de láser se pueden conseguir pulsos de duración muy corta desde nano, pico y hasta femtosegundos y con intensidades muy grandes, característica que es utilizada en la fragmentación de un material.

## 2.3 Ablación Láser

El proceso de ablación láser es un procedimiento donde se extrae parte de la superficie de un material sólido e incluso líquido, durante la interacción de pulsos láser con blancos sólidos. Dicho proceso es de gran complejidad y es difícil formular un modelo que interprete todo el mecanismo de ablación. Si la intensidad del pulso láser sobrepasa un cierto valor (umbral de ablación) se produce la ablación del material, dando como resultado una pluma de eyección de especies como átomos, moléculas, agregados, nanoclusters, nanopartículas e incluso macropartículas. Los

mecanismos de ablación dependen del material y los parámetros del láser, así como del medio que rodea al blanco a ablacionar [95, 96, 97].

La extracción de material mediante pulsos láser de corta duración y alta intensidad se denomina ablación con láser pulsado, PLA por sus siglas en inglés (*Pulsed Laser Ablation*). La deposición de nanoestructuras mediante ablación de materiales con láseres pulsados ha sido aplicada con éxito a la síntesis de materiales de importancia tecnológica, como nanotubos de carbono [98], partículas nanoestructuradas basadas en silicio [99] o diodos electroluminiscentes de nanoclusters basados igual en silicio [97]. El proceso de ablación de laser pulsado puede llevarse a cabo en vacío, en un medio gaseoso o en líquidos, es decir, el material a ablacionar, puede estar rodeado por un sistema u otro. Las especies producidas en vacío como átomos, moléculas y clústeres, pueden recombinarse para formar clústeres mayores o se pueden depositar en un substrato colocado a cierta distancia del blanco, llevando a esto a la formación de películas delgadas nanoestructuradas [100].

La formación de clústers es favorecida en presencia de colisionantes, como puede ser en un medio gaseoso, donde las presiones pueden ir de 1 a varias centenas de mb (milibares), favoreciendo la condensación en la fase vapor de los clústeres que pueden tener entre  $10^2$  y  $10^6$  átomos y tamaños de entre 1 y 20 nm [96]. Se ha reportado, por ejemplo, la síntesis de nanotubos de carbono en un medio gaseoso tomando como blanco grafito con partículas de metal utilizado como catalizador, con un porcentaje atómico de 0.5 de níquel y cobalto. Esta técnica de síntesis logra una alta producción, al transformar del 70% al 90% del grafito ablacionado en nanotubos de carbono [101].

### **2.3.1 Ablación Láser de Sólidos en Líquidos**

La ablación de laser de sólidos en líquidos (ALSL), es una técnica muy versátil que ha ido creciendo desde la década de los 90's. En 1987 se empleó un láser pulsado para ablacionar un blanco de hierro puro en agua para formar óxidos de hierro con fases metaestables [102], abriendo así paso a los primeros artículos publicados para la obtención de nanopartículas relacionados a esta técnica [103, 104]. Con la presencia del líquido se facilita la formación de las nanopartículas sin pérdida del material, ya que este queda suspendido en el medio formando soluciones coloidales.

El método ALSL es muy simple en relación con otros métodos para la obtención de nanopartículas; los elementos indispensables para llevar a cabo la síntesis son: un láser pulsado, una lente convergente, un blanco y un solvente. La lente es utilizada con el fin de alcanzar valores de densidad de potencia (energía por unidad de tiempo por unidad de área [ $\text{J}/\text{s}\cdot\text{m}^2$ ] o [ $\text{W}/\text{m}^2$ ]) por encima del umbral de ablación, permitiendo la extracción del material del blanco sumergido. En la ruta ALSL, los parámetros a considerar y que son determinantes en las características de las nanopartículas son la naturaleza del blanco sólido y el solvente, las características del láser (energía  $\lambda$ , duración del pulso, frecuencia, número de pulsos y la condición de enfoque) [105-109]. Dicha técnica ha permitido la síntesis de una enorme cantidad de nanoestructuras, desde nanopartículas metálicas [110-111], cerámicas

[112], nanopartículas metálicas con propiedades magnéticas [113], semiconductores [114, 115], nanoestructuras basadas en carbono [116], entre muchos otros.

La técnica ALSL presenta las siguientes ventajas respecto a otros métodos de síntesis, por ejemplo, los métodos químicos [105, 117, 118].

- No es indispensable el uso de reactivos químicos.
- Es amigable con el medio ambiente.
- La cantidad de blancos que se pueden utilizar es muy extensa y se pueden sumergir en diferentes tipos de líquidos.
- La producción mediante este método tiene bajos costos.
- El material extraído queda completamente contenido en la solución, evitando pérdidas del material y así mismo la emisión al medio ambiente.
- Los tamaños promedios de las partículas obtenidas dependen de los parámetros de la técnica.
- Existe la posibilidad de modificar químicamente las nanoestructuras obtenidas durante el proceso de ablación.

Sin embargo, de igual forma, a pesar de ser muy eficiente presenta algunas desventajas, por ejemplo:

- Hay muy poco control en el tamaño y la forma de las nanopartículas obtenidas, siendo muy pocos los reportes donde se tengan estructuras con geometría diferentes a la esférica, para los cuales se han utilizado configuraciones muy particulares [119, 120].
- Su producción es muy baja en comparación con otros métodos de síntesis [121].

### ***2.3.2 Procesos Fundamentales de la Fragmentación Láser en Medios Líquidos***

Durante la síntesis de nanoestructuras mediante ALSL, se presentan varios fenómenos tan pronto el láser entra en contacto con el blanco y el solvente. Fenómenos como la fragmentación del material, formación de un plasma, aparición de ondas de choque y evolución de la burbuja de cavitación, son sólo algunos de los fenómenos observados. A la par con la fragmentación, es posible conseguir que las partículas reduzcan gradualmente su tamaño o cambien su forma, lo que vuelve relativamente versátil a dicha técnica [95].

La fragmentación láser de un blanco es iniciada por un pulso láser que genera un plasma y una subsiguiente onda de choque dentro del material, esto causa su descomposición (fragmentación y vaporización), seguida de la condensación de las nanopartículas detrás de la onda de choque [95, 96]. Cuando el láser interacciona con el material los mecanismos de fragmentación están definidos por las características termodinámicas del material blanco, así como de la duración de los pulsos laser.

Para el caso en que el pulso del láser tiene una duración de nanosegundos, la fragmentación del material es muy probable que este dominada por procesos térmicos, donde la temperatura del subsistema electrónico y de la red cristalina son aproximadamente iguales; se cumple de igual forma que los electrones después de transferir energía a la red cristalina, parte de la energía del pulso láser se disipa dentro del blanco, generando calor. En este proceso hay suficiente tiempo para que la onda térmica se propague dentro del blanco lo cual lleva a la fusión del material y posteriormente la evaporación en la interface solido-liquido [124]. En el material suspendido, los electrones, principalmente continúan absorbiendo la radiación del pulso, incrementando así su energía cinética y esto provoca una fuerte ionización del material extraído debido a las colisiones interatómicas, una temperatura y presión elevadas. Estos fenómenos dan lugar a la formación del plasma [125, 126].

Cuando la interacción del pulso laser con el blanco es extremadamente corto, se presenta un mecanismo de ablación diferente al de nanosegundos, donde el calentamiento, formación de la pluma del plasma y la formación de nanopartículas ocurren tiempo después del pulso [127,128]. También se caracterizan por la expulsión de especies más energéticas debido a la alta intensidad de radiación por unidad de tiempo [129, 130].

La ALSL también es llevada a cabo en vacío o en un gas a baja presión [131], la principal diferencia de compararlo con la ablación de un blanco sumergido en liquido es el confinamiento, el cual restringe el movimiento del plasma que se expande en dicho líquido. Esto es debido a que los líquidos presentan mayores densidades y por lo tanto menores comprensibilidades en comparación con los gases. Cuando el plasma se expande en el medio líquido da lugar a otro mecanismo en el proceso de ablación, ondas de choque que se propagan hacia el líquido y hacia el blanco [132]. La onda de choque generada, se propaga en el líquido ligeramente a una rapidez mayor que la del sonido en este líquido, esta onda de choque con rapidez supersónica decrece hasta alcanzar la velocidad del sonido, según el experimento y el medio, y lo hace aproximadamente en un tiempo de  $2 \mu s$  en una distancia muy corta de 2 mm, aproximadamente [133, 134]. La onda de choque generada por la expansión supersónica del plasma ocasiona un aumento de presión en el mismo plasma, aumentando también su temperatura, estos hechos indican que tanto la onda de choque como el confinamiento del plasma, son los responsables de que la fragmentación láser de las partículas inmersas en el líquido se lleve a cabo a temperaturas superiores a los 1000 K y presiones de entre 1 y 10 GPa [126, 135, 136].

Debido la existencia de altas temperaturas y presiones, en la interface blanco-plasma se da lugar a una mayor fragmentación del material y por lo tanto hay una alta densidad de especies extraídas, iones, átomos, agregados, etc. [137]. En el proceso de enfriamiento del plasma se produce la formación de las nanopartículas; tal descenso de temperatura se da capa por capa, empezando por la interface plasma-liquido, todo este proceso sugiere que la formación de las nanopartículas se origine decenas de nanosegundos después de la interacción del láser con el blanco [125]. Otro fenómeno a considerar en la formación del plasma es su interacción de

este con el líquido, ya que durante su expansión se presenta transferencia de energía, del plasma al líquido. Dicha transferencia da lugar a la evaporación del líquido al entrar en contacto con el plasma y se genera una capa de vapor produciendo un confinamiento del plasma, confinado entre el blanco y la capa de vapor, la cual se encuentra a una alta temperatura y presión, razón por la que esta se expande en todas las direcciones hacia el líquido y hacia el blanco dando lugar a la formación de una burbuja de cavitación [126, 132].

La burbuja de cavitación se forma en frente del plasma y confina al material extraído entre este y el volumen de cavitación formado por la burbuja, la cual se expande inicialmente a una rapidez mucho mayor que la rapidez de difusión de las nanopartículas y por esto mismo la mayoría del material extraído se encuentra dentro de la burbuja [126]. La forma de la burbuja es semicircular, debido a que el vapor está restringido en una dirección a causa del blanco. La evolución espacial y temporal de la burbuja de cavitación depende de los parámetros del láser [133, 138]. La burbuja alcanza su volumen máximo cuando la presión en su interior iguala a la presión de saturación del líquido en ese punto. Cuando la burbuja alcanza su volumen máximo, las nanopartículas se difunden en su interior y, dado que están dentro de su volumen máximo su concentración dentro de ellas puede considerarse mínima [133, 139]. Las nanopartículas en la burbuja son consideradas como una nube de nanopartículas parcialmente cargadas con una densidad que es mayor que la capa de vapor, esto significa que la nube de nanopartículas es menos compresible que la capa de vapor, por esto, la capa de vapor atraviesa la nube produciendo la implosión y por consiguiente que las nanopartículas se dispersen en el líquido [126]. Se dice la implosión de la burbuja de cavitación también puede dar lugar a la extracción o fragmentación del material [140-142].

Otro factor a tomar en cuenta en el proceso de fragmentación laser está asociada al hecho de que, en las suspensiones de nanopartículas sin ningún agente de estabilización, se conduce a un precipitado voluminoso floculante, lo que indica que las nanopartículas fragmentadas por el láser sin estabilización in situ tienden fuertemente a aglomerarse. Si la estabilización por el disolvente es insuficiente las nanopartículas resultantes tienden a aglomerarse con otras nanopartículas o micropartículas residuales. Por lo tanto, la elección de un agente estabilizador adecuado, es decir un medio líquido que sea eficiente, es el paso esencial hacia la estabilidad orgánica de las nanopartículas [122].

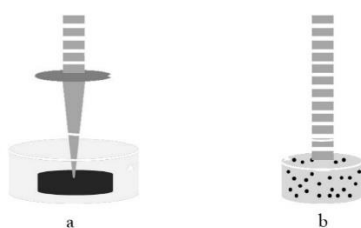
Se ha mostrado que la naturaleza del plasma es crucial en los productos finales del proceso de ablación/fragmentación laser, por lo que se ha utilizado, por ejemplo, espectroscopia de emisión óptica para su estudio [143, 144]. Así mismo, a través de imágenes de fotografía rápida, se ha podido medir el volumen de un plasma de grafito sumergido en agua generado por un láser de 1064nm y 10 J/cm<sup>2</sup>, así como el cráter ocasionado por la interacción de la irradiación del láser con el blanco. Tales mediciones reportaron una densidad de átomos de carbono de  $6.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . También se hizo la comparación de la duración del plasma en el agua y en el aire, obteniendo que la duración del plasma en el agua fue de 100ns, siendo 10 veces menor en comparación con la duración del plasma en el aire [145]. De igual forma,

se ha utilizado fotoacústica pulsada para identificar las ondas de choque [142,146], fotografía rápida de sombras para el estudio de la cinemática del plasma, de la burbuja de cavitación y de las ondas de choque [133,147,148], deflexión de haz láser para estudiar la onda de choque y la burbuja de cavitación [134, 139], esparcimiento de la luz láser, configuración de doble pulso láser y dispersiones rayos X para ubicar espacial y temporalmente a las nanopartículas obtenidas [149,150,151]. Cabe mencionar que, estos y muchos otros medios para la observación y estudio de los procesos de ablación y/o fragmentación de sólidos en líquidos, hacen posible entender el mecanismo por el cual se producen las nanoestructuras de interés.

Este proceso de ablación regularmente se hace en blancos fijos, de tamaños considerables, siendo la interacción del láser con este blanco en un punto específico del material, obteniendo así las nanopartículas deseadas, pero también se ha optado por utilizar blancos más pequeños con tamaños de micras que pueden estar en el fondo del recipiente o suspendidas en el líquido haciendo la interacción láser blanco un proceso diferente.

## 2.4 Fragmentación Láser de Micropartículas Suspendidas (FLMS)

Como ya se mencionó, la síntesis de nanopartículas asistida por técnica ALSL es una ruta versátil y simple, aplicable a diversos materiales como metales, cerámicas o semiconductores. Sin embargo, la mayoría de los compuestos orgánicos están disponibles como polvos microcristalinos en lugar de blancos sólidos adecuados para ALSL. Para este propósito hay una variante de la técnica ALSL, denominada ablación láser o fragmentación láser de microesferas o micropartículas suspendidas en líquido (FLSM, por sus siglas en inglés). Se ha demostrado que la técnica FLMS es un método eficiente y universal, aplicable para generar nanopartículas tanto en un medio gaseoso como líquido, con variantes a la técnica ALSL [122, 123].



**Figura 2.12.** a) Ablación láser de un sólido inmerso. b) Fragmentación de macropartículas suspendidas.

En la Figura 2.12 se muestran los esquemas de la técnica ALSL (a) y FMLS (b), en la figura a) puede observarse que el haz de luz láser es enfocado mediante un lente y este incide en un sólido completamente inmerso dando lugar a la fragmentación del material; en la figura b) puede observarse que el haz de luz láser incide directamente en el líquido donde se encuentran suspendidas las micropartículas, este haz de luz láser fragmenta y reduce el tamaño de las micropartículas suspendidas con las que entra en contacto.



### 2.4.1 Nanomateriales Obtenidos Mediante la Técnica FLMS

Algunos informes sobre la síntesis de diferentes nanomateriales por las técnicas FLMS se muestra en la siguiente tabla 2 [154, 157, 158]. La técnica FLMS es muy versátiles para producir una amplia selección de nanoestructuras de metal, semiconductores, cerámicas y óxidos.

**Tabla 2.1.** Nanomateriales producidos por FLMS.

<b>Material objetivo</b>	<b>Nanoestructuras producidas</b>	<b>Características principales</b>
Aglomerados, polvos, copos, nanopartículas mas grandes	Oro	Reducción de tamaño de 78 a 15 nm dispersada en dodecil sulfato de sodio.
	Plata	Combinación de ablación láser y fragmentación láser para producir una solución de plata bien dispersa.
Copos, capas de estaño, nanopartículas mas grandes	Cadmio	Nanopartículas esféricas de 4-20 nm de diámetro. Fotoluminiscencia azul-verde.
	Oxido de indio y estaño	La fragmentación láser produce una reducción del tamaño de partícula en función de la energía del pulso.
	Óxido de Zinc	Síntesis de puntos cuánticos de ZnO a través de la fragmentación láser de nanoesferas huecas de ZnO.
Nanotubos de carbono multicapa (MWCNTs)	MWCNTs fragmentados	Blanqueamiento de suspensión de MWCNTs en N, N-dimetilformamida debido a la fragmentación láser.
Micro Dipropionato de Beclometasona (BDP)	Nanopartículas de BDP	Nano-dimensionamiento de BDP por fragmentación inducida por láser para tratamientos pulmonares.
Micro polvos	Titanio	Aumento del número de nanopartículas producidas aumentando la energía del láser.
	Cobre	Refinar y aumentar la concentración del número de nanopartículas cambiando el medio de suspensión de las micropartículas.
Micropartículas orgánicas	Cianurato de melanina	Las nanopartículas resultantes se pueden estabilizar in situ electrostéricamente por un agente de estabilización.

### 2.4.2 Parámetros del Láser en la Fragmentación y sus Efectos

Se han realizado estudios acerca de la longitud de onda del láser pulsado en un blanco de plata, en donde los demás parámetros permanecieron fijos, y se ha llegado a la conclusión que al reducir su longitud de onda del láser incidente se incrementa la masa extraída de plata, debido a la absorción de la radiación por parte de las nanopartículas y el esparcimiento de la radiación laser fueron mayores conforme se

disminuyó la longitud de onda del haz de luz láser. En base a esto se dice que a una mayor absorción de la radiación incidente también aumenta la probabilidad de extracción de nanopartículas durante la síntesis. Todo esto indica que dependiendo el resultado en la producción de nanopartículas, ya sea una mayor productividad o reducir el tamaño de las nanopartículas extraídas, se debe elegir con cuidado las dimensiones de la longitud del de onda de la radiación laser que va incidir en el blanco [152].

Durante la extracción de nanoestructuras existen procesos básicos que se presentan durante la síntesis; el material extraído en la primera parte del pulso láser, interactúa con el resto del pulso y absorbe parte de su energía, también las nanopartículas que se forman por un pulso pueden absorber y esparcir la energía de los siguientes pulsos [110]. Utilizando oro (Ag) como blanco y al incrementar la energía del pulso incidente, sin variar la separación de la lente de enfoque con el blanco, de manera que solo se aumente la fluencia de la densidad de potencia (de 1 a 3 J/cm<sup>2</sup>) se logró disminuir el diámetro de las nanopartículas de Ag. Así mismo, se mostró que en dicho intervalo de fluencias se logró mayor fragmentación de nanopartículas conforme se aumenta la fluencia [153]. Con este parámetro de energía nosotros podemos reducir aún más el tamaño de las nanopartículas suspendidas en el líquido, de alguna manera se puede controlar su tamaño por así decirlo. También se ha observado que, parte de la energía del pulso láser da lugar a la formación de ondas mecánicas [142]. Entonces podemos decir que, durante la síntesis, la radiación del láser pulsado interactúa óptica, resónica y térmicamente con los materiales y superficies, dando como resultado la distribución de la energía del pulso en todos estos fenómenos. [154].

## Capítulo 3

# Técnicas de Caracterización de Nanomateriales

El presente capítulo tiene el objetivo de describir algunas técnicas utilizadas en la caracterización de las propiedades ópticas y estructurales de nanopartículas, particularmente las utilizadas en la presente tesis.

### 3.1 Espectroscopia de Absorción

La espectroscopia de absorción se basa en la absorción de fotones por una o más sustancias presentes en una muestra (que puede ser un sólido, líquido, o gas) y la promoción subsiguiente del electrón (o electrones) desde un nivel de energía a otro en esa sustancia. La muestra puede ser una sustancia pura, homogénea o una mezcla compleja. La longitud de onda en la cual el fotón incidente se absorbe es determinada por la diferencia en los niveles de energía disponibles de las diferentes

sustancias presentes en la muestra. En la espectroscopia de absorción los procesos de emisión no son considerados (como en la fluorescencia) ya que la energía absorbida por un electrón puede disiparse de manera radiante y no radiante, siendo esta última en donde los fotones absorbidos no son emitidos de nuevo sino que la energía que se transfiere al compuesto se pierde por medios donde no hay emisión de radiación electromagnética y esta se transfiere a otras moléculas o al medio en forma de calor (vibraciones en la red).

La cantidad de radiación electromagnética que puede absorber o transmitir una muestra, en función de la cantidad de sustancia presente, implica que en esta técnica la interacción de la radiación con la materia es el principal proceso a tener en cuenta, debido a que se compara la intensidad de un haz de luz medida antes y después de la interacción con una muestra. En este tipo de espectroscopía, se presentan dos procesos esenciales: la transmisión y la re-emisión de fotones que son, respectivamente, la luz transmitida que pasa por el material y se dispersa y la luz que es reflejada ya sea en el mismo ángulo de incidencia (reflexión especular) o en diferentes ángulos (reflexión difusa).

La variedad de longitudes de onda de radiación que se usa en el haz de luz incidente son muy variadas, como pueden ser desde el infrarrojo o microondas hasta otras longitudes de onda referencias como en la espectrometría de rayos X y la espectrometría ultravioleta-visible, entre otras [159].

### ***3.1.1 Espectroscopia UV-Visible***

En la espectroscopía UV-Visible como su nombre lo indica se utilizan longitudes de onda que van desde el ultravioleta hasta el espectro visible (de 200nm a 800nm aproximadamente) como medios de excitación, en esta técnica la “luz” puede obtenerse de un espectrofotómetro que cuente con una fuente de luz visible y una UV. En algunos de ellos el método utilizado consiste en separar la luz en sus longitudes de onda por un prisma o rejilla de difracción. Cada haz de luz monocromático a su vez se divide en dos haces de igual intensidad por medio de un dispositivo de espejos. Un haz, el haz de la muestra, pasa a través de un contenedor transparente (celda) que contiene el compuesto a estudiar en un solvente transparente. El otro haz, que es el haz de referencia, pasa a través de un contenedor similar, pero solo contiene el solvente empleado. Al equipo asociado se le conoce como espectrofotómetro de doble haz. Las intensidades de estos haces de luz son medidas por detectores electrónicos y comparados. La intensidad del haz de referencia que no debe sufrir absorción, es definida como  $I_0$ , mientras que la intensidad del haz después de pasar por la muestra a analizar es definida como  $I$ . Después de un periodo corto de tiempo, el espectrómetro analiza automáticamente todas las longitudes de onda de forma descrita. La región ultravioleta analizada va normalmente de 200 a 400 nm y la porción visible va de 400 a 800 nm aproximadamente; aunque existen equipos que poseen un rango que abarca parte del Infrarrojo.

Cuando fotones de luz ultravioleta o visible es absorbida por los electrones de valencia del material, se induce una transición electrónica del estado fundamental a estados excitados de mayor energía. Las energías de los orbitales correspondientes a transiciones electrónicas tienen valores fijos, si el compuesto (la muestra) no absorbe la luz de una longitud de onda dada,  $I=I_0$ , se dice entonces que la muestra es transparente a ciertos fotones. Sin embargo, si la muestra absorbe el haz de luz incidente,  $I$  es menor que  $I_0$ ; esta diferencia puede ser desplegada en un espectro de absorbancia contra longitud de onda. La absorción puede ser presentada como transmitancia (T) o absorbancia (A), cuyas expresiones se encuentran en las ecuaciones 1 y 2, derivadas de la ley de Beer-Lambert:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{Ec. 1}$$

$$A = -\log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad \text{Ec. 2}$$

Si no ocurre absorción  $T= 1$  y  $A=0$ . La mayoría de los espectrómetros visualizan la absorbancia en el eje vertical y comúnmente el rango observado va de 0 (100% de transmitancia) a 2 (1% de transmitancia) [160, 161]. En la Figura 3.1 se muestra un espectro típico de absorción [162].

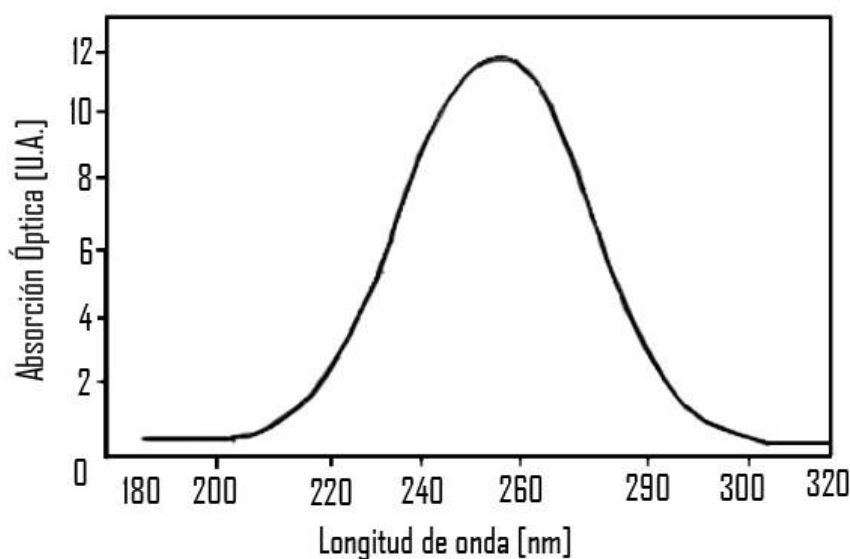
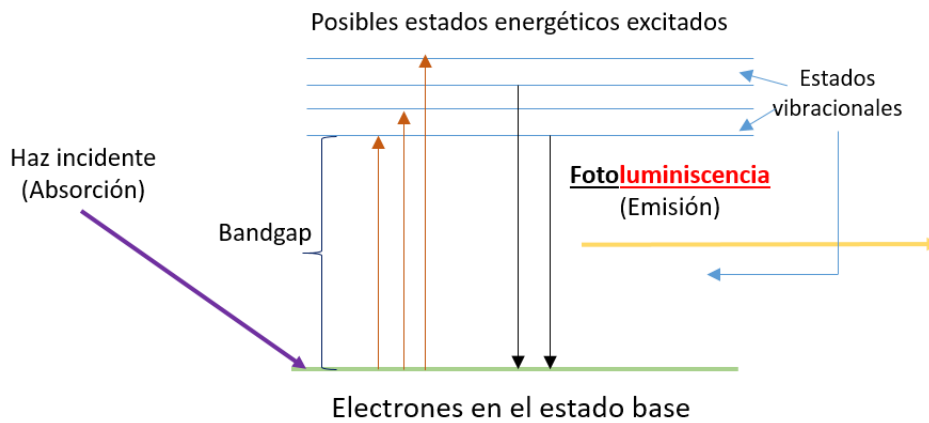


Figura 3.1. Espectro típico de absorción.

### 3.3 Espectroscopia de Fotoluminiscencia

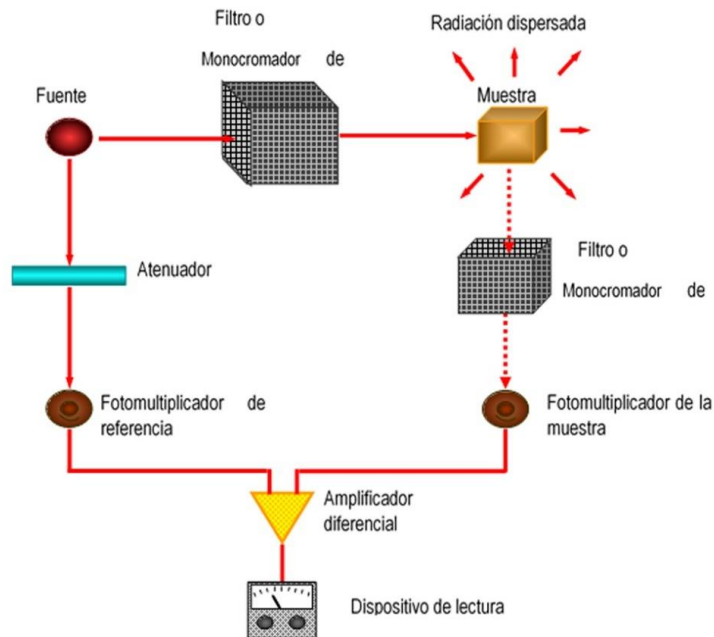
La espectroscopia de fotoluminiscencia es un método que permite conocer la estructura electrónica de los materiales, en este método se hace incidir luz sobre una muestra, donde se absorbe y puede ocurrir un proceso conocido como fotoexcitación. En esencia, cuando un átomo es irradiado con una onda electromagnética, la energía incidente es absorbida y los electrones pasan de un estado de equilibrio (estado base) a un estado electrónico excitado, de mayor energía. En ocasiones esta energía absorbida se disipa en forma de calor mediante

colisiones con átomos o moléculas vecinas; otras veces se disipa emitiéndose en radiación electromagnética. Al proceso por el cual la radiación emitida previamente absorbida por un átomo se le conoce como luminiscencia. Si la excitación se lleva a cabo por la absorción de fotones a este proceso de emisión se le denomina *fotoluminiscencia*. La fotoluminiscencia presenta dos variantes de emisión, la fluorescencia que es una emisión instantánea de luz con un tiempo de retraso menor a 100 ns y la fosforescencia donde la emisión de luz se produce con un retraso mayor a los 100 ns. La emisión de la luz es un estado de no equilibrio, en el cual los electrones se encuentran en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia, por lo que la generación de fotones está determinada por la densidad de estados ocupados de mayor energía en la banda de conducción y de los estados no ocupados de menor energía en la banda de valencia; también por la probabilidad de que un electrón realice la transición del estado de mayor energía a una de menor energía, es decir, de que se lleve a cabo un proceso de recombinación [163]. En la Figura 3.2 se muestra un esquema del proceso de foto-excitación.



**Figura 3.2.** Al absorber la energía de un fotón incidente el electrón tiene la posibilidad de pasar a diferentes niveles de estado excitado dependiendo en parte por la estructura electrónica del material.

La fotoluminiscencia de una sustancia, se analiza generalmente en un fluorómetro. La Figura 3.3 muestra una configuración característica de los componentes de un fluorómetro [169]. Casi todos los instrumentos de fluorescencia utilizan ópticas de doble haz tal como se muestra, para compensar las fluctuaciones en la potencia de la fuente.



**Figura 3.3.** Configuración característica de un fluorómetro.

El haz de la muestra pasa primero a través de un filtro o un monocromador de excitación, que transmite la radiación que provocará la fluorescencia, pero excluye o limita la radiación de la longitud de onda de la emisión fluorescente.

La fluorescencia se propaga desde la muestra en todas las direcciones, pero lo más conveniente es observar la que forma un ángulo de  $90^\circ$  con el haz de excitación; a otros ángulos, la dispersión producida en la disolución y en las paredes de las cubetas aumenta y se pueden cometer grandes errores en la medida de la intensidad. La radiación emitida llega a un fotodetector después de haber pasado por un segundo filtro o monocromador que aísla la fluorescencia para su medida.

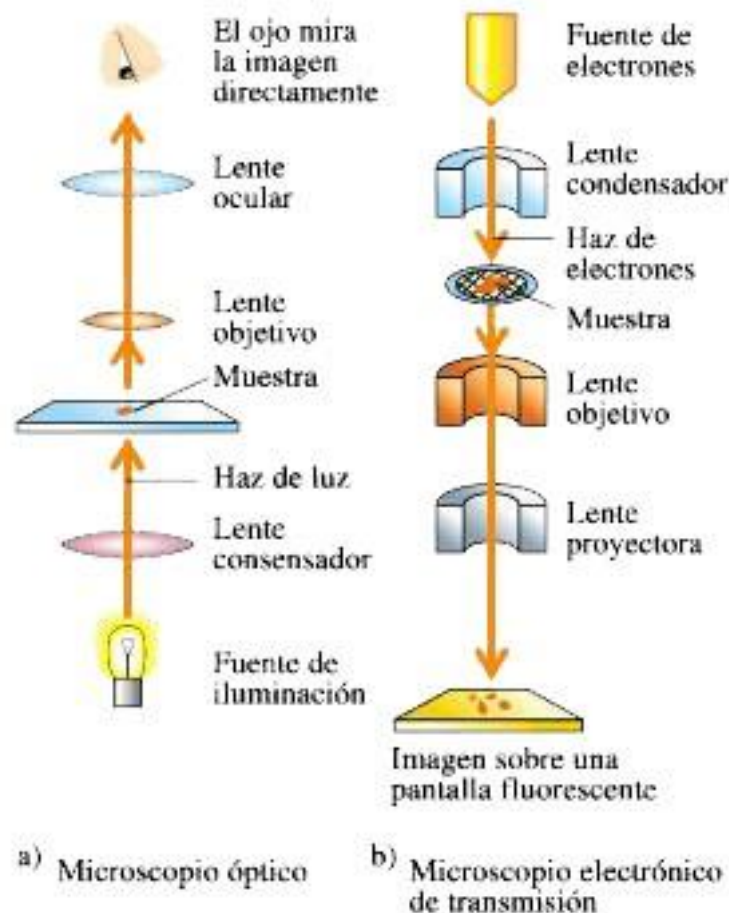
El haz de referencia pasa a través de un atenuador que reduce su potencia a aproximadamente la de la radiación fluorescente (normalmente la potencia se reduce en un factor de 100 o más). Las señales procedentes del fotomultiplicador de la muestra y del de referencia se dirigen a un amplificador diferencial cuya salida se visualiza en un medidor o en un registro. Algunos instrumentos de fluorescencia son de tipo nulo; esta condición se consigue con atenuadores ópticos o eléctricos. Los instrumentos más modernos utilizan un circuito divisor analógico o un sistema de adquisición de datos digital seguido de tratamiento de los datos para obtener la relación entre la intensidad de la emisión fluorescente y la intensidad de la fuente de radiación [164, 165].

### 3.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La Microscopía Electrónica de Transmisión, TEM por sus siglas en inglés (Transmission Electron Microscope), opera con los principios básicos de un microscopio óptico, pero usando un haz de electrones en lugar del haz de luz visible,

esto se debe a que éstos tienen una longitud de onda mucho menor, lo que hace posible alcanzar resoluciones mucho mayores que un microscopio óptico. Tiene la habilidad de examinar las características estructurales de los materiales tales como la forma y tamaño de grano, cristalinidad y variaciones químicas a una resolución por debajo de la escala nanométrica. Con un diseño avanzado, los microscopios electrónicos de transmisión modernos permiten ver defectos de red, átomos e incluso su movimiento.

El primer TEM fue construido entre los años 1931-1934 por Max Knoll y Ernst Ruska y su desarrollo toma lugar debido a que los electrones son más pequeños que los átomos, un microscopio que use un haz de electrones en lugar de un haz de luz podría ver detalles por debajo del nivel atómico, cuando un haz de electrones irradia una muestra, diversos tipos de fenómenos pueden suceder, por ejemplo, los electrones pueden ser transmitidos a través de la muestra, con lo cual darían información sobre la estructura interna de la misma [170, 171]. En la Figura 3.4 se muestra un esquema sencillo del microscopio óptico convencional (a) y un TEM (b) [172].



**Figura 3.4.** Comparación de un microscopio óptico y un microscopio electrónico de transmisión.

El TEM ha tenido un desarrollo considerable y se ha vuelto una herramienta versátil de caracterización en la ciencia de materiales y en biología. Debido a esto el TEM ha ido mejorando constantemente con el paso del tiempo, desde de la calidad de los



lentes principales en el microscopio, la estabilidad de alto voltaje, la corriente en las lentes y un incremento en el conocimiento teórico de las aberraciones en las lentes y su posible corrección.

El equipo TEM típicamente consiste estos componentes básicos [162,172]:

**1) Fuente de iluminación (cañón de electrones).** Su principal propósito es proveer un flujo constante de electrones con energía cinética constante (haz de electrones monocromático). Idealmente los electrones pueden aparecer al emanar de un punto de la superficie, tal que el cañón puede ser descrito como el punto de origen. Una fuente de electrones, comprende un filamento, el cual emite electrones tanto por calentamiento térmico (llamado también filamento termoiónico) o a través de la aplicación de un alto campo eléctrico a un filamento de punta metálica generando electrones por emisión de campo (llamado también filamento de emisión de campo).

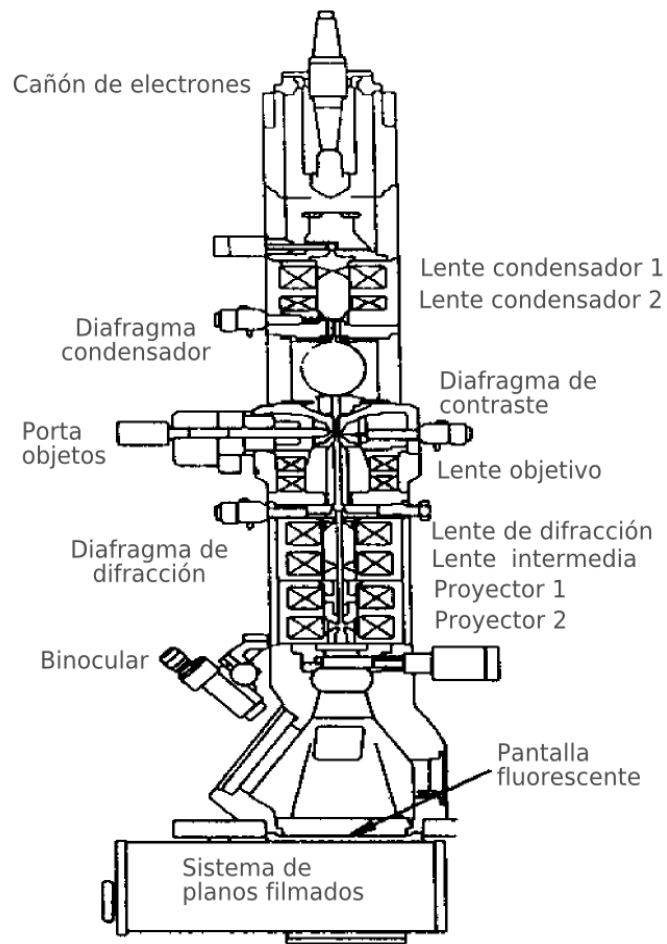
**2) Sistema óptico.** El haz de electrones viaja a través de un sistema de lentes condensadores. Los TEM modernos tiene dos lentes condensadores. Este sistema es usado para controlar la iluminación de electrones en el espécimen y en la pantalla de observación para funciones como visualización, enfoque y fotografía. El primero es un lente de alto poder, que controla el tamaño del spot, puede condensar el haz de electrones de 50  $\mu\text{m}$  tan pequeño como 1  $\mu\text{m}$ . El segundo lente condensador controla el tamaño del haz de 1  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ . La corriente a través de estos lentes puede afectar la coherencia del haz, lo que define la calidad de la imagen.

**3) Cámara de la muestra.** Aquí es donde la muestra es colocada, y está directamente encima del lente objetivo. Es importante que la cámara sea lo suficientemente espaciosa para permitir que las muestras sean vistas con un amplio rango de inclinación necesario para el análisis de orientación cristalina, así como para el análisis químico.

**4) Magnificación.** El campo de los lentes objetivos colocados después de la muestra es usado para una segunda magnificación de la imagen típicamente por un factor de 30-50 veces. La mayoría de los microscopios tienen al final 3 lentes más, seguidos de los lentes objetivos. Usualmente se conocen como lentes de difracción, lentes intermedios y lentes proyectores (en orden descendente). La corriente que pasa a través de los lentes objetivos puede ser variada para enfocar la imagen.

**5) Sistema de Proyección.** Se emplea una pantalla fluorescente, en la cual se proyecta el haz de electrones después de haber pasado por la muestra, para después poder capturarse con un dispositivo CCD (cámara de dispositivo de carga acoplada) el cual recoge una imagen digital que puede ser guardada en una computadora.

Para utilizar este microscopio la muestra debe ser muy delgada con el fin de que los electrones puedan ser transmitidos, se requiere que normalmente tenga unos cuantos milímetros de diámetro y un espesor en el área de interés suficientemente delgado para permitir el paso de los electrones. En la figura 3.5 se describen las componentes principales de un microscopio electrónico de transmisión [173].



**Figura 3.5.** Componentes básicas de un microscopio electrónico de transmisión.

## **Capítulo 4**

### **Detalles Experimentales**

En el presente capítulo se describe el procedimiento experimental diseñado para obtener nanopartículas de carbono a partir de microesferas de carbono mediante la técnica de fragmentación láser de micropartículas suspendidas (FMLS), los equipos y técnicas utilizadas para caracterización de morfología, y sus propiedades ópticas.

#### **4.1 Arreglo Experimental Para la Fragmentación de las Microesferas de Carbono**

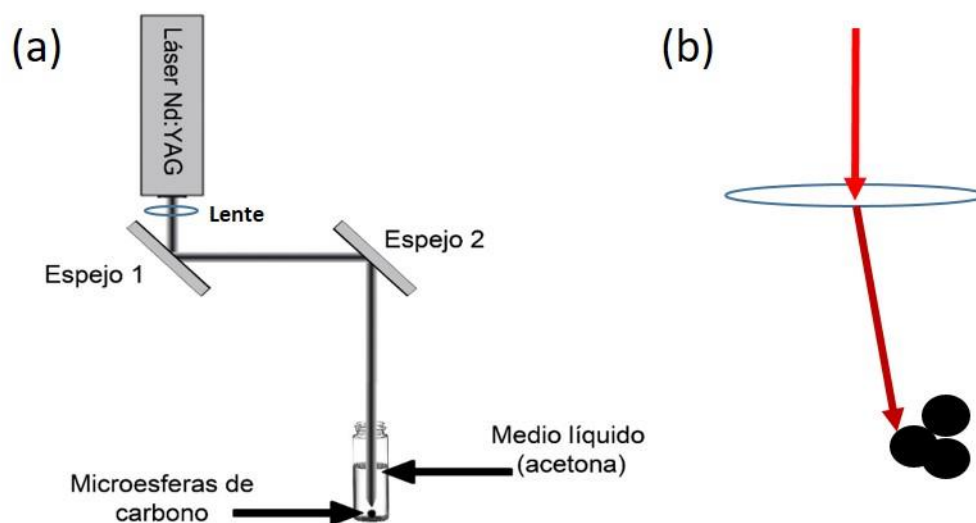
En el proceso de síntesis de las nanopartículas de carbono el primer paso realizado fue la fragmentación de las microesferas de carbono, para este proceso se utilizó la técnica de FMLS debido a sus ventajas que nos ofrece, como una síntesis rápida, configuración sencilla y obtención de soluciones coloidales en diversos líquidos.

Para la síntesis de las nanoestructuras de carbono, se utilizaron un láser pulsado, un blanco sólido y un medio líquido (acetona). El láser pulsado que se utilizó fue un Nd:YAG proporcionado por la Facultad de Medicina de la Universidad Autónoma del Estado de México, de la marca *Expla*, cuyas características principales se describen en la sección 4.1.1. El blanco sólido de carbono estuvo conformado por microesferas de negro de carbono (*Vulcan XC72*), adquirido en la *Cabot. Co.*, con un diámetro promedio de 1.3 mm. El solvente acetona, proporcionado por *Sigma Aldrich*. Tanto el negro de carbono como la acetona, fueron utilizados sin ningún tratamiento previo. Los parámetros experimentales y así como las características de los materiales utilizados se muestran en la Tabla 4.1

**Tabla 4.1** Parámetros experimentales y materiales empleados durante el proceso de FMLS

<b>Láser pulsado</b>	Nd:YAG (1064nm)	Energía por pulso láser	20 mJ
		Frecuencia de repetición	10 Hz
		Duración del pulso láser	30 ps
<b>Blanco sólido</b>	Microesferas de negro de carbono (NC)	Características	Muestra en forma esférica
		Dimensiones de la muestra utilizada	Diámetro aproximado de "1.3 mm"
		Cantidad utilizada	5 microesferas
<b>Medio líquido</b>	Acetona	Características	Excelentes propiedades disolventes
		Cantidad utilizada	22.5 ml aproximadamente, 7.5 ml por muestra
<b>Recipiente</b>	Vial de cuarzo	Capacidad	30mL

El set experimental empleado en el proceso de fragmentación se muestra en la Figura 4.1-(a). 5 microesferas del negro de carbono (0.0001 g aproximadamente), fueron colocados en el fondo de un contenedor (vial) de vidrio, utilizando una espátula. Posteriormente, se le agregaron 6 ml de acetona, mediante una pipeta graduada; el líquido fue agregado cuidadosamente, de tal forma que las microesferas permanecieran siempre en el fondo. Los pulsos láser fueron dirigidos hacia el contenedor mediante dos espejos, de tal forma que los pulsos alcanzaran la parte superior del líquido, como se muestra en 4.1-(a). Cabe mencionar que el haz de pulsos láser fue enfocado mediante una lente ubicada antes del primer espejo, por lo que se buscó que la distancia focal (230 mm), coincidiera con el centro del contenedor, aproximadamente 15 mm por debajo del nivel del líquido y 20 mm por encima del fondo.



**Figura 4.1.** Esquema general del proceso de fragmentación láser.

Los pulsos láser incidieron aproximadamente en el centro del menisco formado por el líquido, buscando que el punto focal estuviera en el punto descrito arriba, sin embargo, debido al cambio en el índice de refracción, el haz es desviado, como se esquematiza en la Figura 4.1-(b). Por tal motivo, y con la finalidad de conseguir un mayor contacto entre los pulsos láser y las microesferas de carbono, el contenedor fue movido manualmente, de tal forma que el haz láser siempre alcanzara el material a fragmentar. Es preciso mencionar que conforme el proceso de fragmentación se llevó a cabo, los productos de fragmentación quedaron suspendidos, evitando que los pulsos siguientes llegaran a su blanco. Este proceso fue observado durante aproximadamente 3 minutos; después de un tiempo el material y el líquido comenzaban a formar un coloide, conteniendo nanopartículas de carbono, y el láser comenzó a tener menos contacto con el blanco, sin embargo, este siguió re-fragmentando las partículas suspendidas en el líquido producto de los primeros pulsos reduciendo aún más su tamaño. El coloide formado se tornó de un color café, tornándose cada vez más claro. Después de aproximadamente 6 minutos, se observó que la mayoría de los pulsos láser fueron absorbidos por el material suspendido, sin alcanzar los restos del negro de carbono sin fragmentar. El proceso descrito se llevó a cabo en 3 muestras a 3 diferentes tiempos de irradiación, pero sin cambiar los parámetros del láser, los tiempos utilizados en las 3 muestras fueron **10 minutos**, **20 minutos** y **30 minutos** respectivamente.

Para los tres casos con las condiciones establecidas se obtuvo la fragmentación del material y la formación de un coloide, debido a los diferentes tiempos de contacto con el láser la cantidad de material fragmentado en cada muestra era diferente, en un principio esto se esperaba, siendo la muestra de 10 minutos la que obtuvo menos cantidad de material fragmentado seguida de la muestra de 20 minutos y por último

la muestra de 30 minutos con la que se consiguió la mayor fragmentación del material.

#### **4.1.1 Características Principales del Láser Nd:YAG**

El Nd:YAG (neodymium-doped yttrium aluminium garnet) es un dispositivo de emisión láser de la familia de los láseres de estado sólido, cuyo medio activo es un granate de óxido de itrio y aluminio dopado con neodimio, este tipo de láseres pueden operar tanto en modo de pulsos, como en modo continuo emitiendo comúnmente radiación electromagnética con longitud de onda de 1064nm (infrarrojo), aunque también puede emitir en otras longitudes de onda menores, en el caso del Nd:YAG que emite en pulsos láser, es operado normalmente en el modo llamado *Q-switch*, en esta técnica un dispositivo actúa como un obturador de ganancia, es decir, se coloca un interruptor óptico en la cavidad del láser esperando por un máximo de inversión de población en los iones de neodimio antes de que la cavidad se abra, una vez abierta, la onda de luz atraviesa dicha cavidad despoblando el medio activo de emisión láser que se encontraba excitado a la máxima inversión de población. En este modo *Q-switch* pueden ser alcanzadas potencias de salida de 20 MW y duraciones de pulso menores a 10 ns. Otra de las ventajas que nos ofrece este láser es que se puede modificar la energía de emisión, ya sea cambiando el voltaje de alimentación de la lámpara del láser o también el intervalo de tiempo entre el disparo de la lámpara y el dispositivo *Q-switch*, o ambas. Por las características que ofrece el Nd:YAG se encuentra entre los dispositivos láser de mayor uso en la industria y medicina estética.

## **4.2 Caracterización Óptica de las Muestras Obtenidas**

Las muestras obtenidas tras el proceso de fragmentación, fueron caracterizadas ópticamente mediante dos técnicas: Espectroscopia de Fluorescencia y Espectroscopia de Absorción. La segunda fue la más utilizada, debido al interés de conocer y analizar las propiedades de emisión de luz de las nanopartículas de carbono obtenidas utilizando la técnica FLMS.

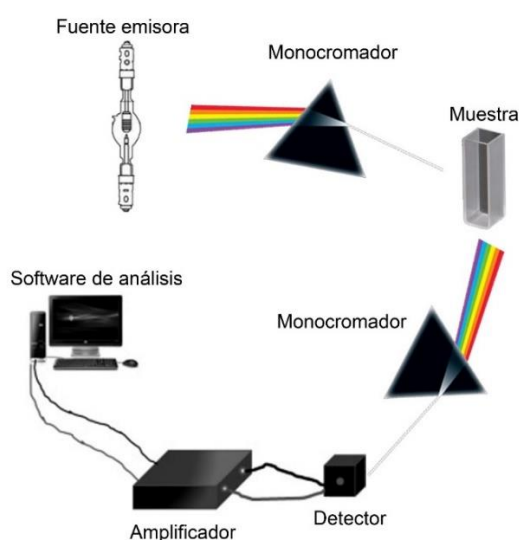
### **4.2.1 Espectros de Emisión**

Para obtener el espectro de emisión de cada una de las tres muestras realizadas se utilizó un espectrofluorómetro de la marca FlouroMax-P (figura 4.2), este equipo nos permite medir y registrar la fluorescencia de una muestra mediante un proceso de excitación y emisión.



**Figura 4.2.** Fotografía del equipo utilizado en el espectro de emisión.

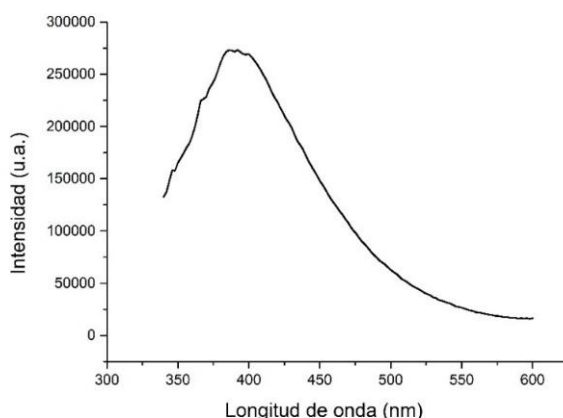
El funcionamiento principal del equipo es el siguiente: la muestra utilizada es irradiada con luz proveniente de una fuente que es una lámpara de arco de xenón de 150 W, la luz continua que esta emite pasa a través de un monocromador que selecciona luz de una longitud de onda en específico (cada monocromador tienen ranuras por las cuales sale y entra la luz a las cuales se les puede ajustar el tamaño en mm, la medida que se utilizó en este experimento fue de 2mm), el haz resultante es monocromático, que es el que posteriormente interactúa con la muestra. Como consecuencia de esto, la muestra emite luminiscencia en todas las direcciones, con una longitud de onda mayor que la del el haz incidente, esta emisión llega a un segundo dispositivo (detector) colocado a  $90^\circ$  respecto a la muestra (para evitar en mayor cantidad los fenómenos de dispersión), que selecciona una banda de longitudes con las que posteriormente es iluminado un detector, este cumple la función de mandar las señales detectadas a un controlador de computadora, que mediante un programa software registra los datos de dichas señales para su posterior manipulación. Se muestra un esquema sencillo del funcionamiento en la Figura 4.3.



**Figura 4.3.** Esquema del sistema óptico utilizado en la medición de la fotoluminiscencia.

Antes de analizar las muestras al espectrofluorómetro, estas se dejaron reposar alrededor de 30 minutos con la finalidad de que la mayor parte del material no fragmentado o material suspendido de gran tamaño, se asentara en la base del vial,

esto con el fin de obtener la respuesta fotoluminiscente, únicamente del material suspendido. El coloide resultante se vertió en otro recipiente, con el fin de retirar el material sedimentado. La solución obtenida fue colocada en un vial de cuarzo el cual es parte del equipo FlouoroMax-P, este nos permite introducir el coloide en el equipo para su posterior análisis y obtener los espectros de emisión de cada muestra. El vial de cuarzo es de 10x10 mm, y se colocaron 4 ml de la solución obtenida. Todas las muestras utilizadas se irradiaron a diferentes longitudes de onda, 330 nm, 350 nm y 370 nm, barriendo el espectro hasta 700 nm, los primeros datos se obtenían 10nm arriba de la longitud de onda de incidencia, es decir, si la radiación de incidencia tenía longitudes de onda de 330nm los datos empezaban a arrojararse partir de los 340 nm y en intervalos de 2nm en todo el barrido del espectro. 15 días después de obtener los espectros de emisión de las tres muestras se repitió el proceso, esto con la finalidad de darle un mayor tiempo de asentamiento al material fragmentado, el volumen del coloide disminuyó debido a la evaporación, pero en una cantidad mínima por lo que el material restante era suficiente para realizar el análisis bajo las mismas condiciones en las que se obtuvieron los primeros espectros de emisión; posteriormente cada muestra paso por un nuevo proceso de irradiación, esta vez con el láser pulsado, de igual manera y bajo las mismas condiciones en las que se realizaron en un principio las 3 muestras, el tiempo al que se sometió cada muestra bajo la energía del láser pulsado fue de 10 minutos, esperando así fragmentar aún más el material en el coloide ya formado, de igual manera se le realizó a cada muestra obtenida la caracterización óptica de fotoluminiscencia en igual condiciones experimentales a las que ya habíamos realizado. Las diferentes circunstancias experimentales a las que se sometieron las muestras para este y los demás procesos de caracterización nos permitirán observar y analizar el efecto de los distintos parámetros utilizados, determinando las propiedades ópticas del nanomaterial en cada coloide obtenido y conoceremos la eficiencia de producción de nanomateriales basados en carbono en cada una de las muestras. En la figura 4.4 podemos observar un ejemplo de espectro de emisión de fotoluminiscencia que se pudo obtener en este experimento.



**Figura 4.4.** Espectro de emisión de una muestra analizada en el espectrofluórometro, se observa la respuesta óptica como la intensidad emitida (expresada en unidades arbitrarias) en función de la longitud de onda (expresada en nanómetros).

#### **4.2.2 Espectroscopia de Absorción**



Las propiedades de absorción de luz de las soluciones coloidales se obtuvieron en un espectrofotómetro de doble haz (Lambda7 Perkin-Elmer, Figura 4.5) en un intervalo de 330 a 800 nm. Cabe mencionar que por debajo de 330 nm, el colide absorbe considerablemente y el detector se satura, hecho que se debe a la presencia del solvente acetona. Las muestras a analizar fueron preparadas como se describe. En vial de cuarzo, de 5 ml, se colocaron 3 ml de cada muestra. El vial fue previamente lavado con agua destilada y acetona, con el objetivo de eliminar cualquier sustancia contaminante. El vial tiene 2 caras pulidas y dos transparentes; las caras transparentes deben colocarse perpendicularmente a la dirección de propagación de haz. El objetivo de tener 2 caras pulidas es por efectos de manipulación.



**Figura 4.5** Espectrofotómetro de doble haz para experimentos de absorción.

### **4.3 Caracterización Estructural**

Con el objetivo de obtener información sobre las propiedades estructurales de las nanopartículas de carbono obtenidas, tras el proceso de fragmentación del negro de carbono, las muestras fueron analizadas mediante Microscopía Electrónica de Transmisión, TEM por sus siglas en inglés. Las muestras fueron enviadas a la Universidad Autónoma Metropolitana, unidad Iztapalapa.

El proceso de preparación de muestras se llevó a cabo al colocar 3 gotas de las soluciones coloidales de nanopartículas sobre una rejilla comercial de cobre, para posteriormente dejar secar a temperatura ambiente. El equipo utilizado fue un microscopio JEOL 2010, operado a un voltaje de aceleración de 200 kV.

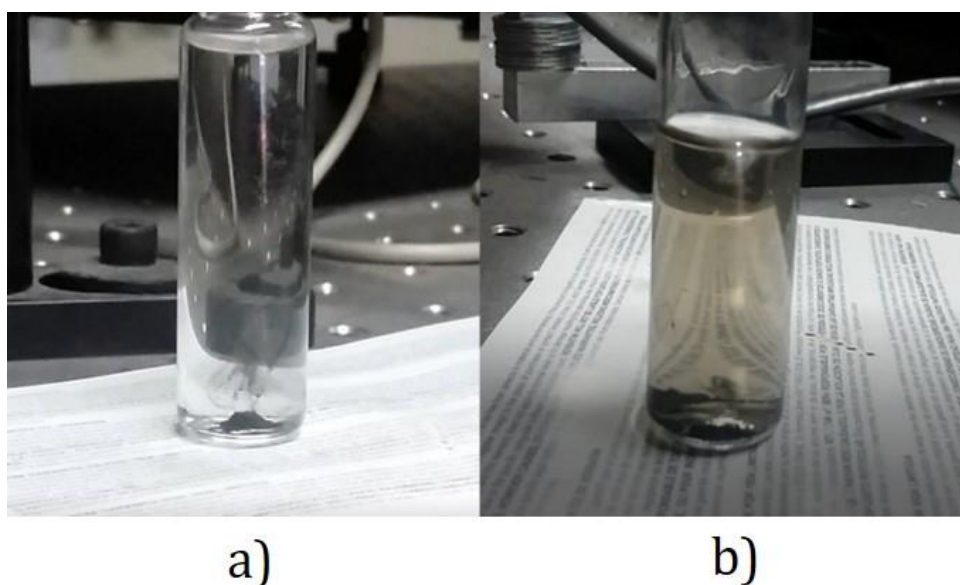
# Capítulo 5

## Resultados y Discusión

En esta sección se muestran los resultados, el análisis y caracterización de las nanopartículas basadas en carbono, obtenidas a partir de las técnicas ya antes mencionadas.

### 5.1 Fragmentación Láser de Microesferas de Negro de Carbono

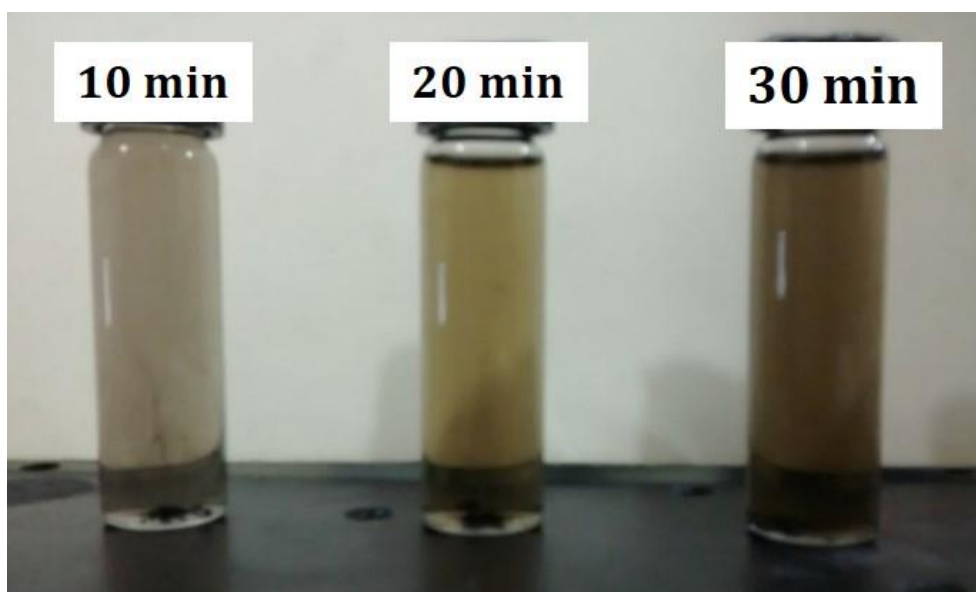
Como se describió en el capítulo anterior, se utilizaron pulsos láser para el proceso de fragmentación de las microesferas de negro de carbono, mientras se encontraban en el fondo de un vial conteniendo 7 ml de acetona. Tras el proceso de fragmentación, las partículas formadas permanecen suspendidas en el líquido, en su mayoría en las proximidades del blanco, después de un cierto tiempo estas se distribuyen en todo el líquido, formando una mezcla coloidal como se muestra en la figura 5.1. En 5.1-a), se muestra una fotografía del vial justo al inicio del proceso de irradiación láser, mientras que en 5.1-b) es la correspondiente después del proceso de fragmentación, donde puede verse que la muestra se torna café, indicando que las nanopartículas que se obtienen están dispersas en el solvente, como se mencionó anteriormente. Así mismo, puede observarse que la cantidad de solvente disminuye, como producto de su evaporación, inducida esencialmente, por el calentamiento provocado por la absorción de la energía de los pulsos láser.



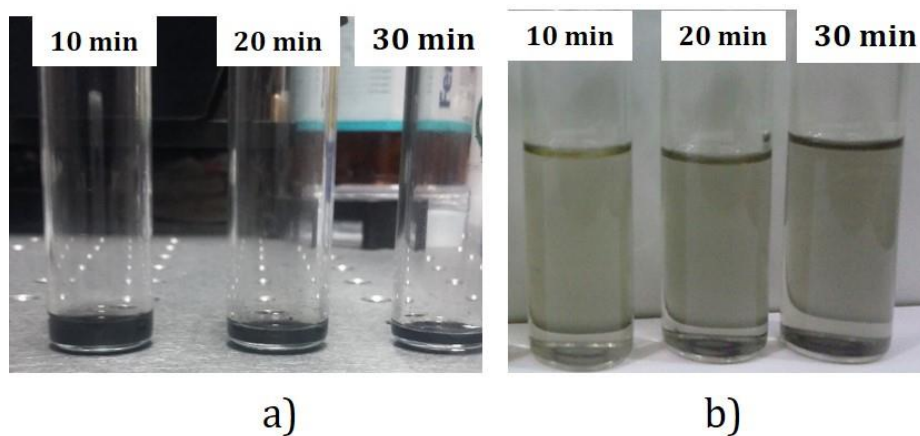
**Figura 5.1.** a) Se observa la fragmentación del material y la formación de pequeñas partículas, b) un tiempo después estas partículas se esparcen por toda la acetona líquida, disolviéndose para formar un colide.

Como se mencionó anteriormente, los parámetros del láser no variaron para las 3 muestras obtenidas, las cuales fueron irradiadas durante 10 minutos, 20 minutos y 30 minutos. Estas variaciones temporales se realizaron a fin de analizar los cambios en las características de las soluciones de nanopartículas obtenidas. En la Figura 5.2 se observan las soluciones obtenidas bajo los diferentes tiempos de irradiación. En la fotografía se puede observar que cada muestra adquirió un tono diferente, haciéndose cada vez más oscura entre más tiempo se irradiaba. Esto es un indicio visual de que, a mayor tiempo de exposición a la radiación láser, mayor cantidad de material es fragmentado. Lo anterior se explica debido a que, a mayor tiempo de contacto entre los pulsos láser, se provoca mayor fragmentación de las micropartículas, las cuales están involucradas en la formación de la solución, volviéndola más concentrada y a su vez más oscura. Cabe mencionar que, durante el proceso de fragmentación, la muestra irradiada durante 30 minutos, al volverse más concentrada, se volvió altamente absorbente, por lo que los pulsos láser dejaron de alcanzar el material a fragmentar, debido a que se absorbían en la primera mitad del

líquido. Este hecho, redujo la eficiencia en el proceso de fragmentación, sin embargo, la interacción de los pulsos láser con el material suspendido, permitía que éste último fuese fragmentado nuevamente, conduciendo a una posible disminución del tamaño de las nanopartículas obtenidas durante la fragmentación original.



**Figura 5.2.** Fotografía de las tres muestras realizadas. Del lado izquierdo se encuentra la muestra que fue sometida a 10 minutos de irradiación láser, en la parte central está la muestra que se irradia 20 minutos y la muestra de la derecha se irradia con el láser durante 30 minutos.



**Figura 5.3.** Deposición del material después de 15 días. Cada muestra fue expuesta a diferentes tiempos de irradiación por el láser pulsado, 10 minutos, 20 minutos y 30 minutos respectivamente (de izquierda a derecha).

Las muestras anteriores se dejaron reposar alrededor de 30 minutos, con el objetivo de que el material suspendido en el líquido, de mayor tamaño, que no fue fragmentado, se asentara en la base del vial. A continuación, las 3 muestras fueron vertidas en un vial diferente, logrando que el material no fragmentado quedara en el primer vial. El material remanente quedó completamente en el fondo de los viales, tal como se muestra en la Figura 5.3-a) (muestra bajo 10 minutos de irradiación láser). Posterior a éste proceso, las muestras se analizaron ópticamente,

como se describirá más adelante, particularmente en el caso del análisis de su fluorescencia.

Las muestras se dejaron reposar durante 15 días posteriores a la síntesis. Pasado éste tiempo, se obtuvieron nuevamente espectros de emisión. Cabe mencionar que en el fondo de los viales se observó una cierta cantidad de material depositado. Posteriormente, se indujo un proceso de irradiación, durante 10 minutos, lo que condujo a la fragmentación de la pequeña porción de material sedimentado. La apariencia de las soluciones coloidales se muestra en la Figura 5.3-b). A las muestras obtenidas, se les analizó su respuesta fluorescente, con se describe con más detalle en la siguiente sección.

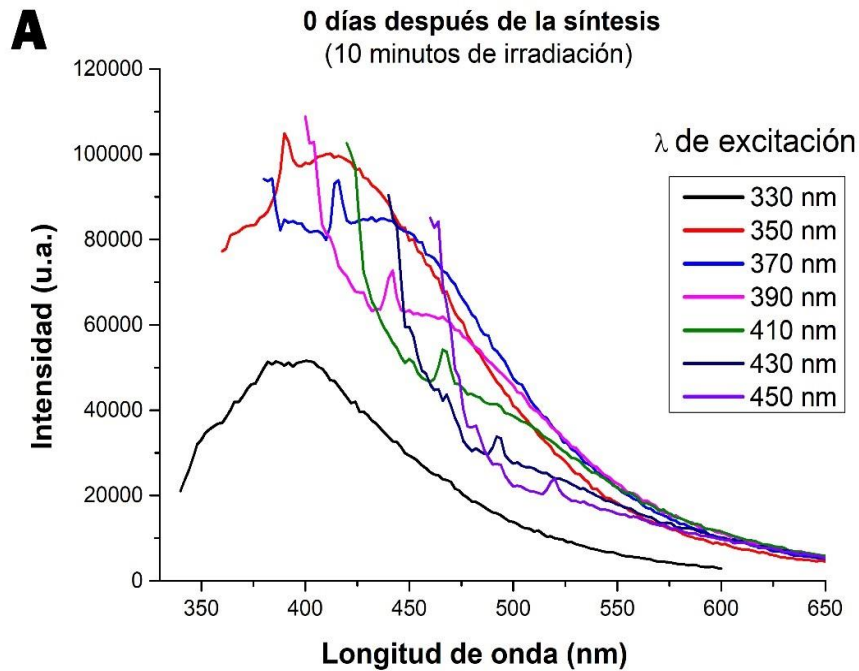
## **5.2. Espectroscopia de Fotoluminiscencia**

### ***5.2.1 0 Días Después del Proceso de Fragmentación***

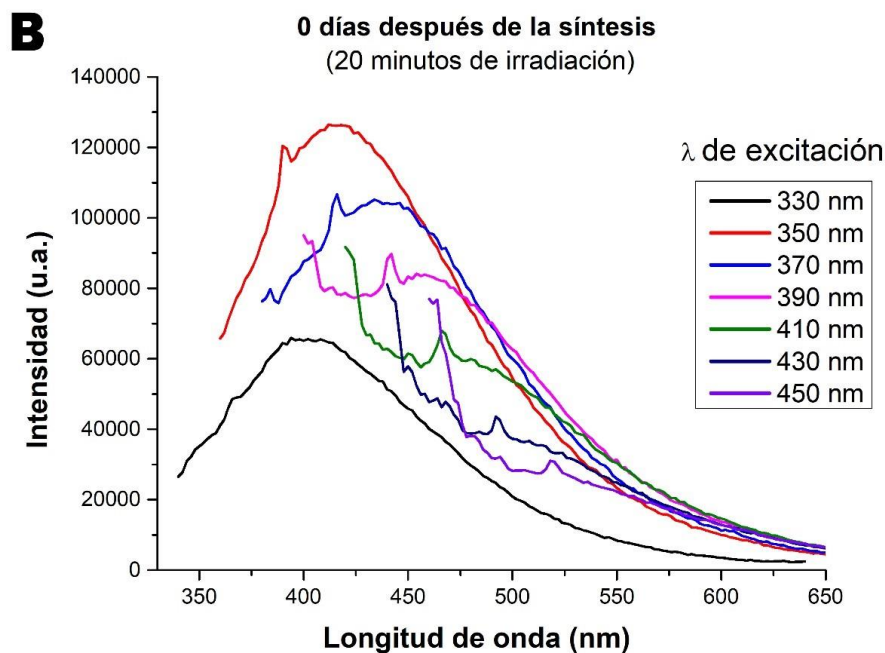
Como se mencionó en la sección anterior, las 3 muestras obtenidas tras el proceso de fragmentación, bajo los tiempos de irradiación de 10, 20 y 30 minutos, fueron excitadas con 330nm, 350nm, 370nm, 390nm, 410nm, 430nm y 450nm, con el fin de analizar sus propiedades fotoluminiscentes. Cabe mencionar que se analizaron bajo las mismas condiciones, el ancho espectral fue de 2nm y en un intervalo de tiempo de adquisición de 0.5 segundo, y a temperatura ambiente de 20°C aproximadamente.

Los primeros espectros de emisión, fueron obtenidos, como se mencionó anteriormente, después de eliminar el remanente de material no fragmentado (ver Figura 5.3), identificada como 0 días después al proceso de fragmentación. En la Figura 5.4, se muestran los espectros de emisión de la muestra que fue irradiada durante 10 minutos al ser excitada con diferentes longitudes de onda: 330, 350, 370, 390, 410, 430 y 450nm.

De los espectros, puede observarse que únicamente al excitar con 330 y 350nm, el espectro tiene una forma aproximadamente definida, siendo 350nm la longitud de onda de excitación, la que maximiza la emisión (100000 u.a.) y 330nm la que induce un espectro más definido en comparación con las otras longitudes de onda. Para 410, 430 y 450nm, sólo se observa emisión mínima, sin embargo, se presentan dichos espectros, debido a que más adelante, dichas longitudes de onda serán más eficientes en el proceso de emisión. En todas las curvas se hace notar un pico característico de emisión, este pico es una contribución de la lámpara del espectrofotómetro, ya que para cada longitud de onda de excitación aparece con un corrimiento de 20nm, por lo que no tiene su origen en las nanoestructuras de carbono obtenidas.



**Figura 5.4.** Espectroscopia de fluorescencia de las partículas sintetizadas durante 10 minutos de ablación láser, sometida a diferentes longitudes de onda de excitación el mismo día de la síntesis.

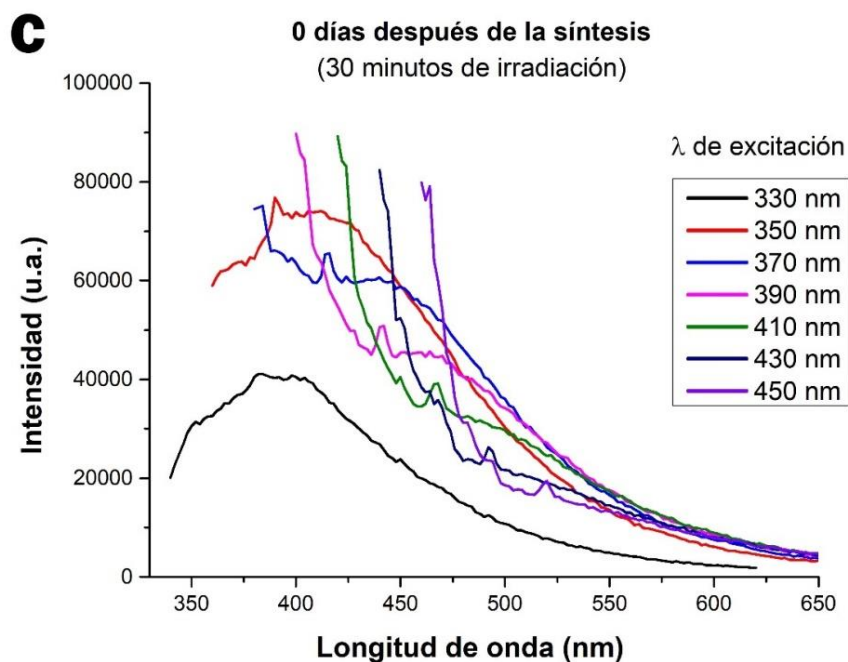


**Figura 5.5.** Espectroscopia de fluorescencia de las partículas sintetizadas durante 20 minutos de ablación láser, sometida a diferentes longitudes de onda de excitación el mismo día de la síntesis.

En la Figura 5.5, se presentan los espectros de la muestra sometida a 20 minutos de irradiación. 350nm sigue siendo la longitud de onda que maximiza la emisión (la intensidad de emisión aumenta en un 20 % aproximadamente), sin embargo, puede observarse claramente que la forma del espectro se torna más definida, incluso para la longitud de excitación de 370nm. Cabe mencionar que la forma ancha del espectro, está relacionada con la polidispersidad de las partículas obtenidas, es

decir, nanopartículas con diferentes tamaños; éste resultado es característico de soluciones obtenidas mediante la técnica FLMS. 410, 430 y 450nm muestran un comportamiento similar, aun así, es posible observar que los espectros se suavizan. Lo anterior se puede atribuir al hecho de que se han generado más nanopartículas fotoluminiscentes en el proceso de fragmentación; una mayor cantidad de partículas contribuye a que los espectros aumenten en su máximo de emisión. Así mismo, puede estarse generando una suspensión coloidal de nanopartículas con mejor polidispersidad, debido a que la constante incidencia de los pulsos láser, puede re-fragmentar el material suspendido o, en su defecto cambiar su forma.

En la Figura 5.6, se presentan los espectros de emisión de la muestra irradiada durante 30 minutos. Contrario a lo que se esperaba, ni la intensidad de emisión, ni la forma de los espectros se vio mejorada: puede apreciarse que son espectros muy similares a los obtenidos a la muestra irradiada durante 10 minutos (Figura 5.4). Este comportamiento, puede explicarse si se observa la Figura 5.2, que contiene la imagen de las soluciones, donde puede apreciarse que aquella obtenida bajo 30 minutos de irradiación, es muy turbia, es decir, está muy concentrada. Un gran número de nanopartículas contenidas en la solución, conlleva a que, cuando los fotones de excitación inducen el proceso de fotoluminiscencia, una gran cantidad de los fotones emitidos, pueden ser re-absorbidos o dispersados por las nanopartículas, lo que disminuye la cantidad de fotones alcanzando el detector de espectrofluorómetro [165,174], lo que se traduce en una disminución de la intensidad registrada.



**Figura 5.6.** Espectroscopia de fluorescencia de las partículas sintetizadas durante 30 minutos de ablación láser, sometida a diferentes longitudes de onda de excitación el mismo día de la síntesis.

Es preciso destacar que excitando con 350 nm, se alcanza la máxima intensidad en las 3 muestras, sin embargo, esta es mayor para la muestra irradiada durante 20 minutos, de donde puede concluirse que este es el tiempo de irradiación que

optimiza las propiedades fotoluminiscentes de las suspensiones coloidales obtenidas mediante FLMS.

**Tabla 5.1** Longitudes de onda donde se observa el máximo de emisión de las 3 soluciones obtenidas, 0 días después de la síntesis

$\lambda_{exc}$ (nm)	$\lambda_{max}$ (nm)-10 min	$\lambda_{max}$ (nm)-20 min	$\lambda_{max}$ (nm)-30 min
330	400	394	382
350	412	412	406
370	432	434	424
390	---	460	---
410	---	---	---
430	---	---	---
450	---	---	---

En la tabla 5.1, se muestra la longitud de onda donde se ubica el máximo de emisión para las 3 muestras y bajo los diferentes tiempos de irradiación. Cuando  $\lambda_{exc}$  fue 330nm, las muestras 3 muestras (10, 20 y 30min.) presentan un ligero corrimiento en su longitud de onda conforme el tiempo de interacción con el láser aumenta, para  $\lambda_{exc}$  de 350nm y 370nm ocurre algo similar, solo que para las muestras de 10 y 20 minutos los máximos de emisión permanecen igual, siendo en la muestra de 30 minutos donde ocurre el corrimiento. Para las demás longitudes de onda, no es posible determinar la longitud de onda donde se encuentra el máximo de emisión, salvo para la muestra bajo 20 minutos de irradiación, donde se encontró que éste se maximiza en 460nm. El corrimiento a la región de ondas cortas, observado en 330, 350 y 370nm, puede atribuirse a una disminución en el tamaño de las nanopartículas debido a un posible proceso de re-fragmentación del material fragmentado originalmente.

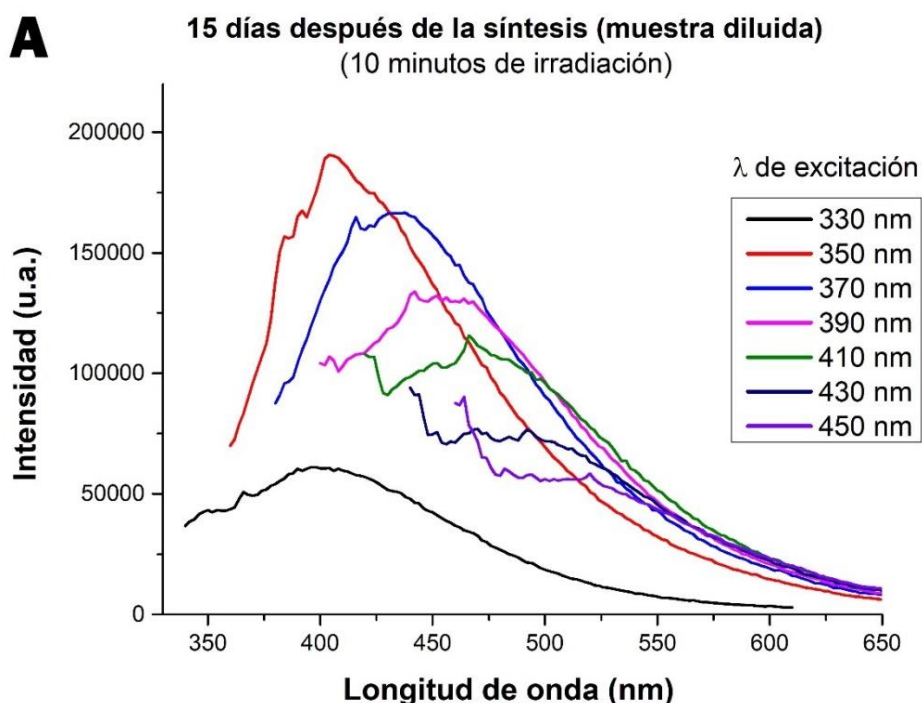
### **5.2.2 15 Días Después del Proceso de Fragmentación**

Como se mencionó en el Capítulo anterior, 15 días después del proceso de fragmentación, se volvieron a tomar los espectros de emisión las muestras con las mismas longitudes de onda de excitación. En este tiempo de reposo, parte del material suspendido en la solución se asentó en el fondo del vial, se asume que fue el material de tamaño considerable y que la solución no pudo diluir por completo. Las soluciones fueron cambiadas a un nuevo contenedor, para retirar el material depositado; cabe mencionar que no fue posible retirar todo el material, debido a que, al realizar el cambio de contenedor, parte del depósito fue vertido en el nuevo en el contenedor. Así mismo, fue necesario agregar aproximadamente 1 ml de acetona, para conservar el volumen de irradiación.

En la Figura 5.7, se muestra el espectro de emisión de la muestra irradiada durante 10 minutos, tomados 15 días después del proceso de fragmentación, y después de retirar el material depositado en el fondo. En los espectros, pueden observarse diferencias considerables, con respecto a aquellos obtenidos para la misma muestra, pero justo después del proceso de fragmentación. Por un lado, la longitud de onda

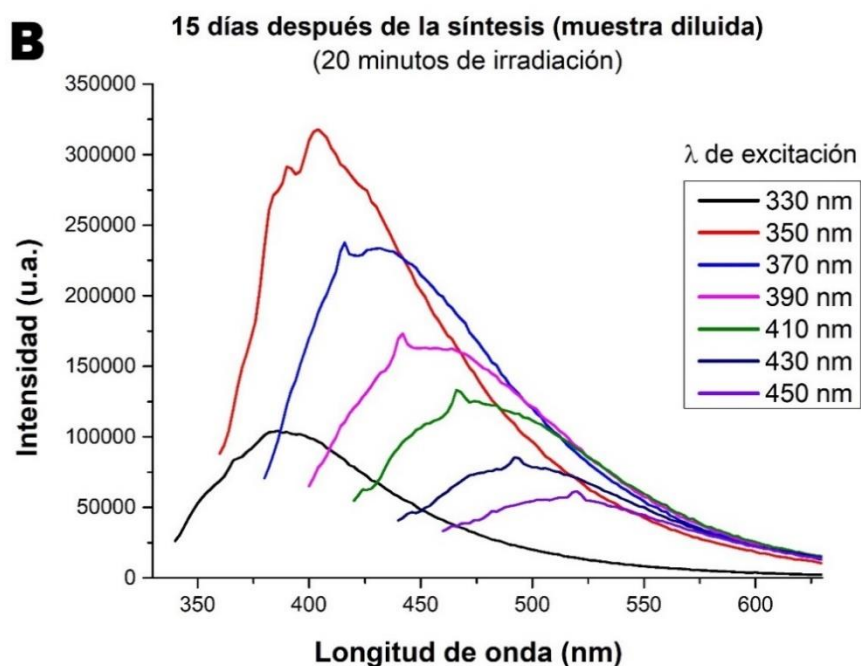


que maximiza la intensidad sigue siendo 350nm, sin embargo, la intensidad aumenta aproximadamente 2 veces. Por otro lado, se observa que, salvo para las longitudes de onda de excitación 430 y 450nm, la forma de los espectros para las otras longitudes de onda, se vuelven más suaves y toman una forma aproximadamente gaussiana, particularmente para 330, 350, 370 y 390nm. Este resultado es importante y se atribuye al hecho de que el material que sedimentó pudo funcionar como centros absorbentes para los fotones emitidos. Así mismo, el hecho de que los espectros se tornen gaussianos, está relacionado con una mejor polidispersidad de las soluciones coloidales, así como con una posible estabilización de las nanopartículas obtenidas. Cabe mencionar que debido al material que se asienta, la concentración de nanopartículas de carbono suspendidas es menor, por lo que se eliminan posibles efectos de re-absorción de fotones emitidos, hecho que contribuye al aumento en la intensidad de emisión en todas las longitudes de onda de excitación.

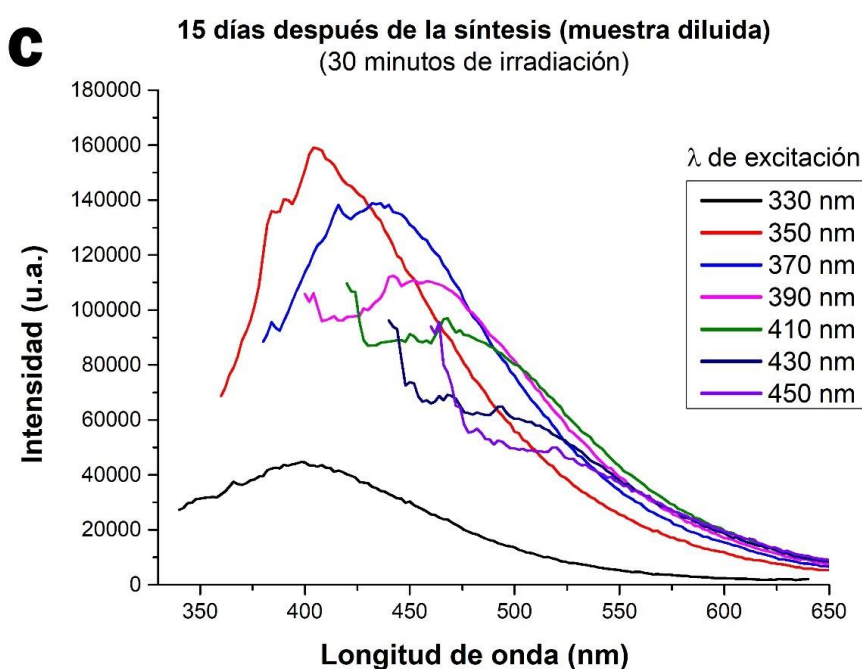


**Figura 5.7.** Espectroscopia de fluorescencia de las partículas sintetizadas durante 10 minutos de ablación láser, sometida a diferentes longitudes de onda de excitación 15 días después de la síntesis.

La Figura 5.8 contiene el mismo análisis, pero para la muestra fragmentada durante 20 minutos. De igual forma, pueden verse cambios considerables; esencialmente, todos los espectros obtenidos, toman una forma gaussiana, a la par con un incremento de 2.5 veces la intensidad de emisión. La longitud de onda que maximiza la emisión, continúa siendo la longitud de onda de 350nm.



**Figura 5.8.** Espectroscopia de fluorescencia de las partículas sintetizadas durante 20 minutos de ablación láser, sometida a diferentes longitudes de onda de excitación 15 días después de la síntesis.



**Figura 5.9.** Espectroscopia de fluorescencia de las partículas sintetizadas durante 20 minutos de ablación láser, sometida a diferentes longitudes de onda de excitación 15 días después de la síntesis.

En la Figura 5.9, se presentan los espectros de la muestra fragmentada por 30 minutos, bajo el mismo análisis. De igual forma que las anteriores, presenta un aumento en la intensidad de emisión y los espectros se definen aún más que los que encontramos en la figura 5.6. El patrón se repite y de igual manera es atribuido al mismo fenómeno de atenuación en el que participan las partículas de tamaños considerables que se encontraban suspendidas en las muestras analizadas el primer

día de la síntesis, debido al tiempo de reposo en la mezcla solo quedaron diluidas las partículas de menor tamaño, esto hace de la acetona una gran alternativa en la contención de partículas de carbono fotoluminiscentes, podemos ver en las figuras 5.7, 5.8 y 5.9 como se benefició la emisión de fluorescencia debido a este fenómeno.

**Tabla 5.2** Longitudes de onda donde se observa el máximo de emisión de las 3 soluciones obtenidas, 15 días después de la síntesis

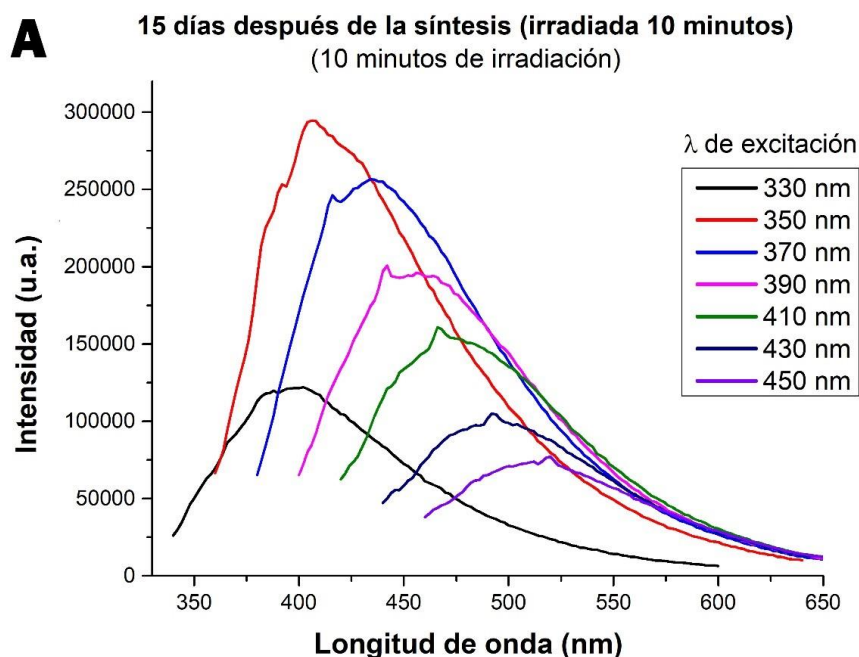
$\lambda_{exc}$ (nm)	$\lambda_{max}$ (nm)-10 min	$\lambda_{max}$ (nm)-20 min	$\lambda_{max}$ (nm)-30 min
330	398	386	398
350	404	404	404
370	438	432	432
390	452	452	452
410	---	474	---
430	---	484	---
450	---	502	---

En la tabla 5.2 se muestran los máximos de emisión para las tres muestras con 15 días de reposo, en este caso solo hay un ligero corrimiento en la longitud de onda y se encuentra en la muestra irradiada durante 20 minutos en el caso de  $\lambda_{exc}$  de 330nm, para de  $\lambda_{exc}$  350nm y 390nm los máximos de emisión se encuentran en el mismo punto y  $\lambda_{exc}$  de 370nm presenta un pequeño corrimiento en su longitud de onda en los tiempos de 20 y 30 minutos presentando su máximo ambas en 432nm. Para la muestra de 20 minutos podemos apreciar los máximos de emisión de todas sus longitudes de onda debido a curvas más definidas en el espectro, como se mencionó anteriormente debido a una mejora en la polidispersidad de la nanopartículas generadas

### **5.2.3 15 Días Después del Proceso de Fragmentación + Post-Irradiación por 10 Minutos**

Posterior a estos análisis en las muestras estas fueron sometidas nuevamente al láser pulsado con un tiempo de 10 minutos para cada una de ellas y bajo los mismos parámetros con las que fueron sintetizadas con el láser pulsado. Ese mismo día se procedió a obtener sus espectros de emisión, los resultados obtenidos se observan en las siguientes figuras.

Los espectros obtenidos después de los 10 minutos adicionales con el láser pulsado se muestran en la imagen **A**, estos espectros son de la muestra sintetizada durante 10 minutos con el láser.

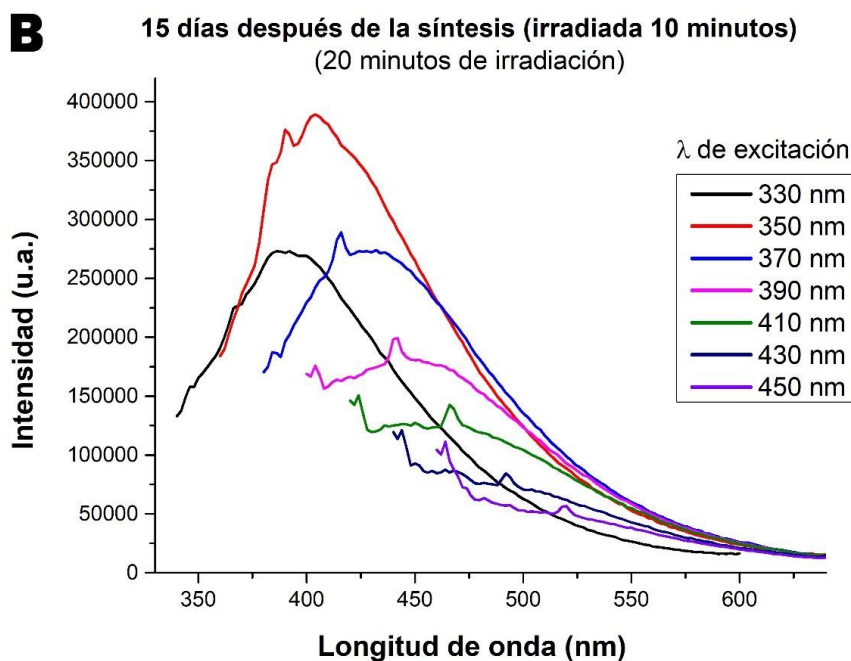


**Figura 5.10.** Espectroscopia de fluorescencia de las partículas sintetizadas durante 10 minutos de ablación láser, irradiada 10 minutos adicionales con el láser y sometida a diferentes longitudes de onda de excitación 15 días después de la síntesis.

En esta muestra observamos que los espectros adquieren formas más definidas para todas las longitudes de onda de excitación, la detección de emisión aumento, indicando que el efecto de los 10 minutos adicionales de interacción con el láser tuvo una respuesta positiva en la emisión fluorescente del material. Podemos deducir que las partículas suspendidas generaron nuevas especies fluorescentes debido a la post-irradiación, se especula que el material polidisperso en la solución homogenizo los tamaños de las partículas de carbono en el coloide de manera considerable, se presentan curvas más suaves respecto de las analizadas anteriormente, evidentemente la intensidad de radiación detectada fue favorecida, podemos decir que se produjeron más partículas fotoluminiscentes, posiblemente obtenidas de partículas de mayor tamaño aun suspendidas en la muestra, así mismo estas pudieron ser las responsables de atenuar la emisión de la radiación en las muestras anteriores, a (imágenes A de las figuras 5.4 y 5.7).

En esta imagen B se encuentran los espectros de la muestra de 20 minutos de síntesis que 15 días después fue sometida a 10 minutos más de irradiación láser. De esta muestra se obtuvo la mayor cantidad de emisión detectada, aunque sus espectros perdieron un poco de definición si los comparamos con la muestra anterior (figura 5.8), los cambios en su emisión pueden deberse a la diversidad de tamaños, morfología e interacción entre las partículas generadas en este proceso. Es evidente que este es el coloide con las mejores propiedades fluorescentes; el tiempo de ablación inicial, el tiempo de reposo, así como someterlo de nuevo al pulso láser, hicieron de esta muestra la más eficiente para la emisión fotoluminiscente. Cabe resaltar que para todas la muestras cuando la longitud de onda de excitación se hace más corta (mayor energía), aumenta la intensidad de emisión, esto hasta llegar a  $\lambda_{exc}$  de 330nm donde disminuye drásticamente su emisión, curiosamente para esta

muestra esta longitud de onda aumento su intensidad de emisión siendo similar a la que presenta  $\lambda_{exc}$  de 370nm, esto puede ser un indicio de que se generó una mayor cantidad de especies de menor tamaño en esta solución, ya que su máximo de emisión es de  $\lambda$  más corta (corrimiento hacia el azul), motivo también por el cual los espectros de energía de las longitudes de onda mayores perdieron su suavidad, posiblemente a la re-fragmentación de especies de mayor tamaño.

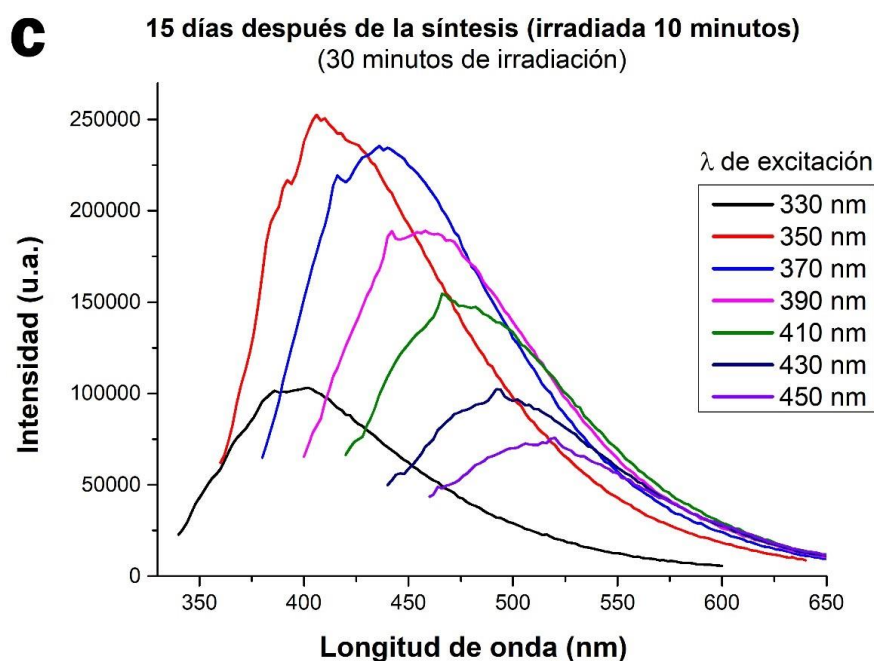


**Figura 5.11.** Espectroscopia de fluorescencia de las partículas sintetizadas durante 20 minutos de ablación láser, irradiada 10 minutos adicionales con el láser y sometida a diferentes longitudes de onda de excitación 15 días después de la síntesis.

En la figura 5.12 se obtuvieron los espectros de la muestra irradiada con el láser pulsado durante 30 minutos y nuevamente irradiada 10 minutos más 15 días después para su posterior análisis fotoluminiscente.

Podemos ver en los espectros de esta imagen que se tiene una respuesta óptica favorable en comparación con sus anteriores (ver imágenes **C** de las figuras 5.6 y 5.9), especialmente si la comparamos con la imagen de la figura 5.6, claramente existe una mejora en la eficiencia fotoluminiscente para todas las longitudes de onda de excitación, al igual que las muestras anteriores podemos decir que la polidispersidad del material suspendido al ser post-irradiada 10 minutos más con el láser pulsado, se pudieron obtener una mayor cantidad de especies fotoluminiscentes atribuidas a la re-fragmentación. Esta muestra en especial es la que contiene mayor cantidad de soluto, debido al tiempo de interacción con el láser, aun así no es la que presenta la mayor cantidad de emisión detectada, de hecho su emisión registrada es la menor de todas, esto se le atribuye a los procesos de atenuación dentro de la muestra, como resultado de la absorción de radiación emitida por partículas vecinas y colisiones entre moléculas excitadas del analito, ya que a mayor concentración, mayor probabilidad de colisiones. Sin embargo, gracias al reposo de 15 días y a los 10 minutos adicionales con el láser pulsado, se logró

mejorar su fluorescencia para las longitudes de onda a las que fue sometida, en especial para la longitud de onda de 350nm, que, en todos los casos de tiempo con el láser pulsado, fue la que registro la mayor cantidad de emisión, dejando en claro que es la energía a la que nuestras partículas luminiscentes se mostraron más sensibles. En la tabla 5.3 observamos los máximos de emisión para las 3 muestras post-irradiación de 10 minutos con el láser pulsado, se presenta un ligero corrimiento de en la longitud de onda solo para la muestra de 20 minutos, nótese también que para el espectro de 10 y 30 minutos debido a curvas más definidas en el espectro se aprecia un máximo en la emisión para longitudes de onda de excitación de 390, 410, 430 y 450nm. En la siguiente sección compararemos los espectros emitidos en las diferentes muestras y con las longitudes de onda de excitación más energéticas, con el propósito de un análisis más profundo de los efectos luminiscentes de las partículas generadas durante la síntesis de ablación láser.



**Figura 5.12.** Espectroscopia de fluorescencia de las partículas sintetizadas durante 30 minutos de ablación láser, irradiada 10 minutos adicionales con el láser y sometida a diferentes longitudes de onda de excitación 15 días después de la síntesis.

**Tabla 5.3** Longitudes de onda donde se observa el máximo de emisión de las 3 soluciones obtenidas, 15 días después de la síntesis

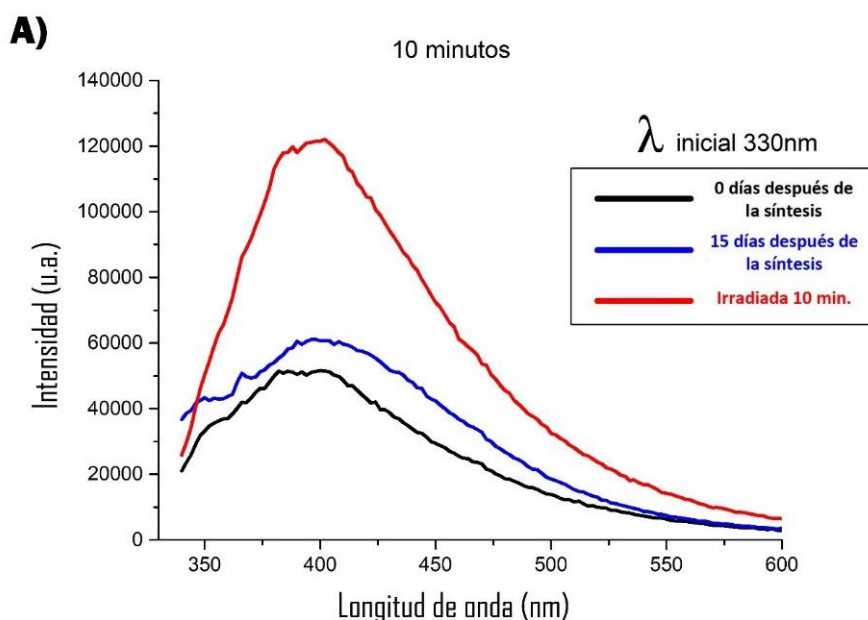
$\lambda_{exc}$ (nm)	$\lambda_{max}$ (nm)-10 min	$\lambda_{max}$ (nm)-20 min	$\lambda_{max}$ (nm)-30 min
330	402	392	402
350	406	404	406
370	434	432	436
390	456	---	458
410	482	---	482
430	504	---	502

450	512	---	506
-----	-----	-----	-----

### 5.2.4 Análisis Comparativo

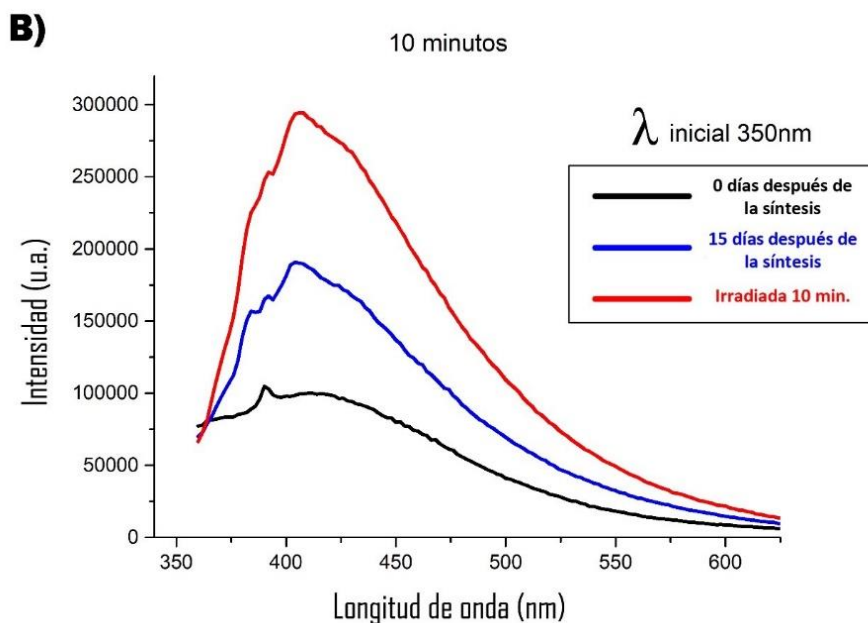
Para fines prácticos y con el objetivo de hacer un mejor análisis de los resultados, se comparan los espectros de las muestras en su proceso de evolución y para las longitudes de onda que maximizan la intensidad de emisión (330nm, 350nm y 370nm), así mismo, debido a que dichos espectros, son más definidos y se puede distinguir de mejor manera sus espectros de emisión.

La Figura 5.13, contiene los espectros de la que se sintetizó durante 10 minutos de irradiación, durante el proceso de evolución de la muestra, desde que se sintetizo y posteriormente 15 días después en los que se sometió nuevamente al láser. La longitud de onda de excitación en éste caso, es de 330nm (3.75 eV).

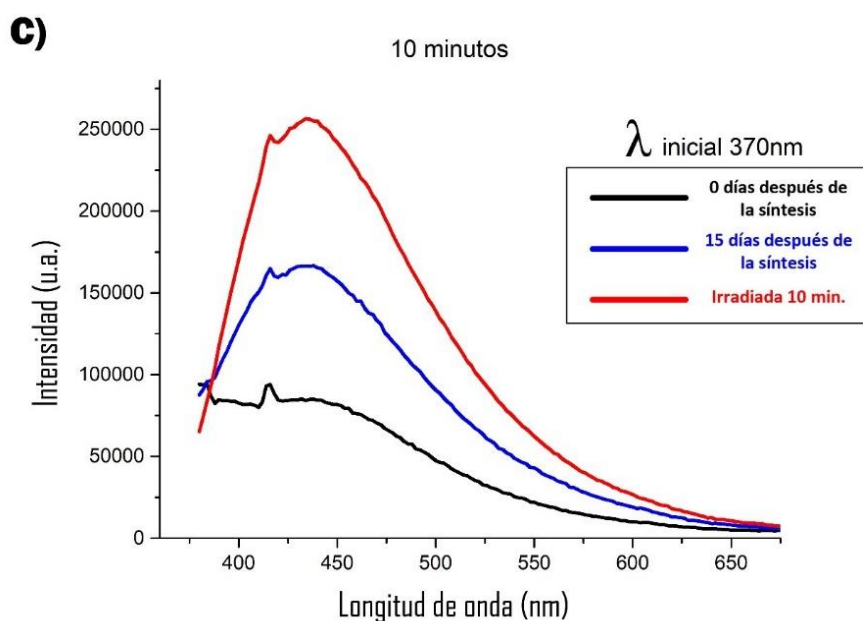


**Figura 5.13.** Espectros obtenidos con una longitud de onda de excitación de 330nm en la muestra sometida a 10 minutos de fragmentación láser.

La emisión es perfectamente visible en los 3 casos, 0 días después de la síntesis (curva negra), 15 días después de la síntesis (curva azul) y 15 días después de la síntesis sometida a 10 minutos más con el láser pulsado (curva roja). El espectro de emisión tiene forma gaussiana, aproximadamente en 405nm, así mismo presenta un pico característico en 366nm, el cual es un pico característico de la lámpara del espectrofotómetro. Las Figuras 5.14 y 5.15 contienen resultados similares, para la misma muestra, pero excitando con 350 y 370nm, respectivamente. Puede apreciarse claramente, en los 3 casos, como la forma del espectro cambia considerablemente tras el proceso de envejecimiento (15 días después de la síntesis), mientras que, con el proceso de post-irradiación, se ve un claro aumento en la intensidad de emisión.



**Figura 5.14.** Espectros obtenidos con una longitud de onda de excitación de 350nm en la muestra sometida a 10 minutos de fragmentación láser.



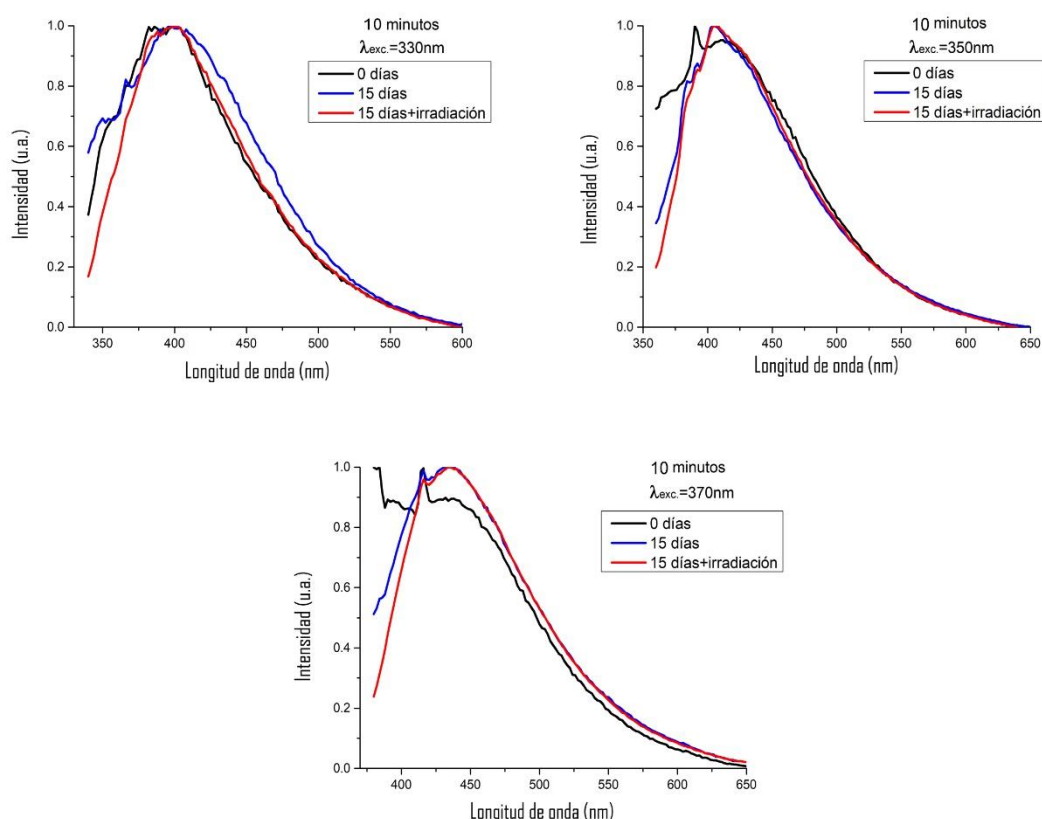
**Figura 5.15.** Espectros obtenidos con una longitud de onda de excitación de 370nm en la muestra sometida a 10 minutos de fragmentación láser.

En la Tabla 5.4 se resumen las longitudes de onda donde se presenta el máximo de emisión, excitando con las 3 longitudes de onda mencionadas (330, 350 y 370nm). Puede apreciarse que después de 15 días del proceso de fragmentación y posterior a los 10 minutos de post-irradiación, el espectro se centra en 414nm en promedio, siendo mayor su intensidad en la muestra post-irradiada. El corrimiento del pico hacia el azul, es un indicativo que hace alusión a la posible disminución en el tamaño de las nanopartículas generadas, mientras que el aumento en la intensidad, puede correlacionarse con una mejor polidispersidad de las nanoestructuras.



**Tabla 5.4.** Máximos de emisión de las muestras, en las 3 etapas al ser excitadas con 330, 350 y 370nm.

Muestra	330nm	350nm	370nm
0 días después de la síntesis	400	412	432
15 días después de la síntesis	398	404	438
10 minutos de post-irradiación	402	406	434

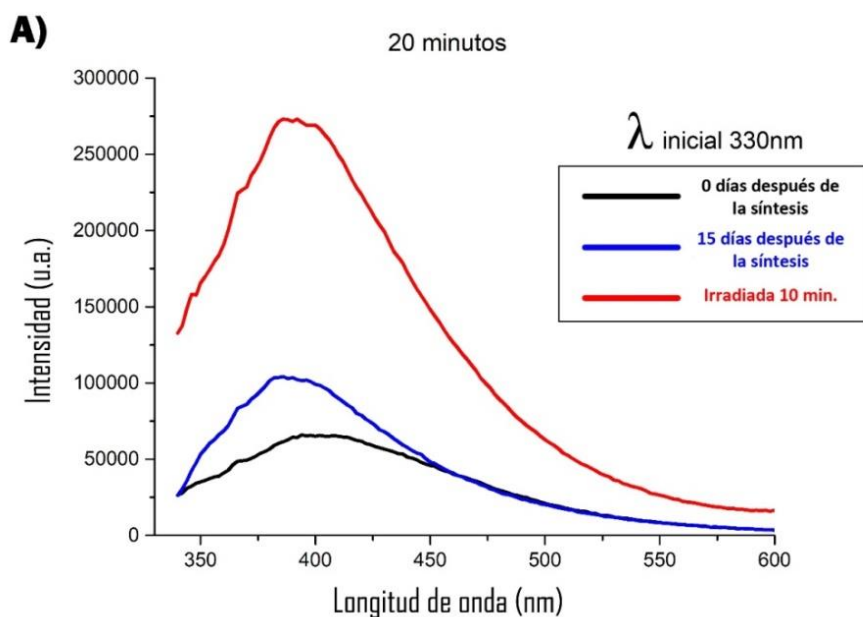


**Figura 5.16** Intensidad normalizada para la muestra bajo 10 minutos de irradiación excitada con 330, 350 y 370nm.

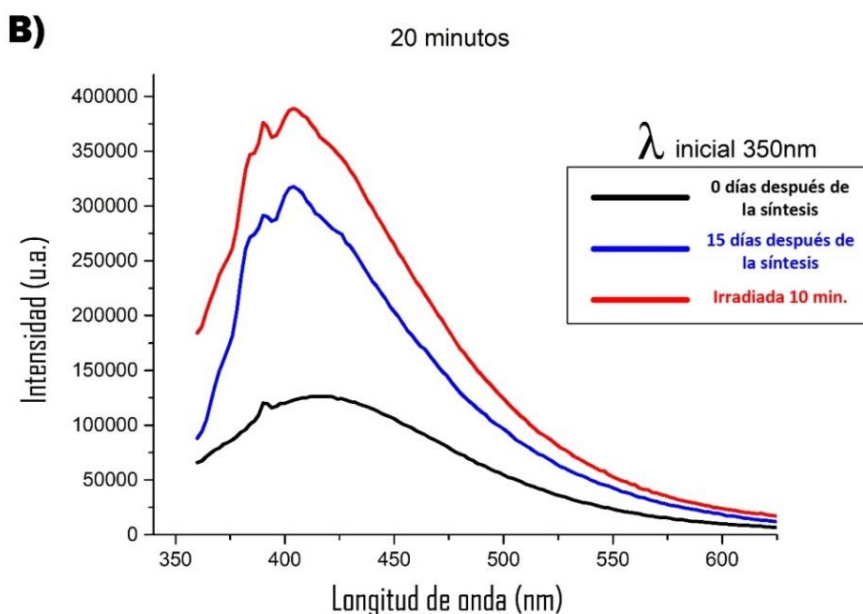
En la Figura 5.16 se muestran los espectros de emisión de las soluciones al ser excitadas con 330, 350 y 370nm, en sus 3 etapas, sin embargo, los valores de las intensidades, se han normalizado. Puede observarse que la forma del espectro es muy similar 15 días y 15 días más el proceso de post-Irradiación durante 10 minutos (15 días+Irradiación), para las 3 longitudes de onda de excitación analizadas.

En las Figuras 5.17-5.19, se muestra un análisis similar al realizado en las Figuras 5.13-5.15. En 5.17, se muestran los espectros de emisión de las soluciones irradiadas durante 20 minutos, al ser excitadas con 330nm, en las 3 etapas de análisis; puede verse nuevamente que, tras el proceso de irradiación la intensidad de emisión se maximiza. En el caso de 350 y 370nm, la diferencia en intensidades tras el proceso de post-irradiación no es considerable con respecto al de 15 días después de la

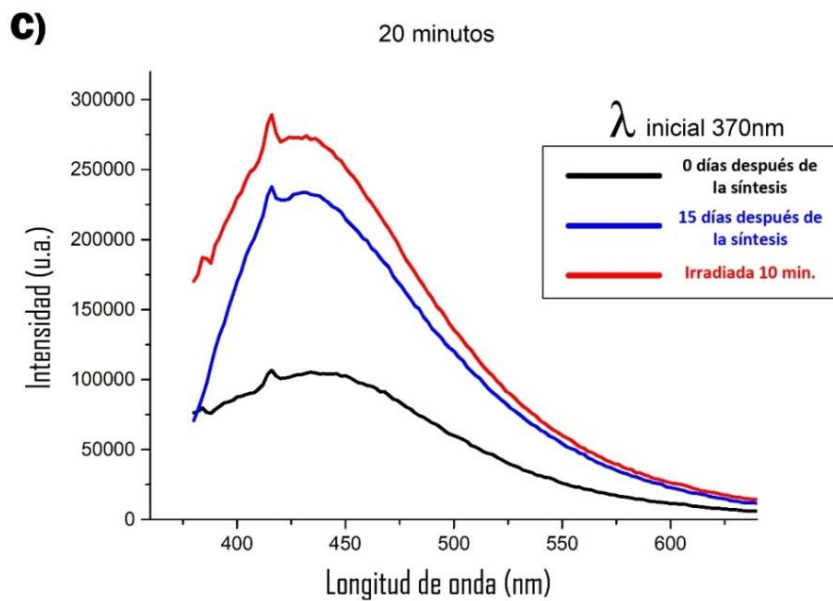
síntesis. Este hecho puede, nuevamente, ser atribuido a la reducción de tamaño de las nanoestructuras obtenidas, debido principalmente a que, la emisión con longitudes de excitación de onda corta, es más óptima cuando los centros de emisión, en éste caso las nanopartículas de carbono, tienen un tamaño menor. Lo anterior es también un indicativo de que, durante las 3 etapas de análisis, la eficiencia en su emisión fue considerablemente mejorada.



**Figura 5.17.** Espectros obtenidos con una longitud de onda de excitación de 330nm en la muestra sometida a 20 minutos de fragmentación láser.

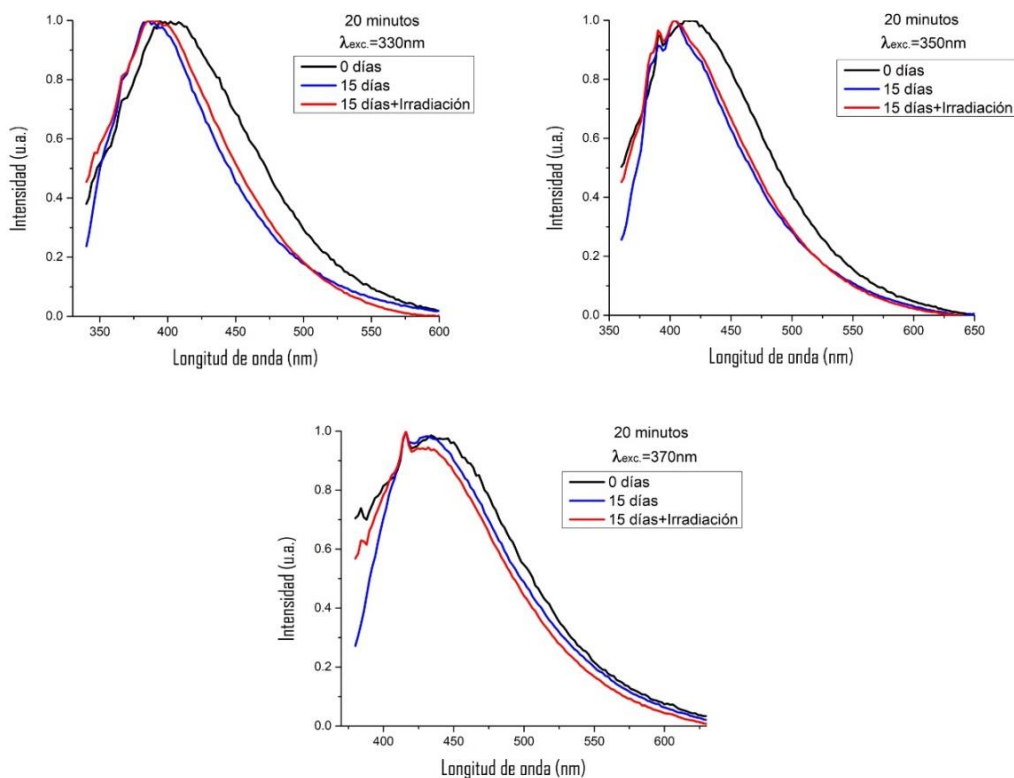


**Figura 5.18.** Espectros obtenidos con una longitud de onda de excitación de 350nm en la muestra sometida a 20 minutos de fragmentación láser.



**Figura 5.19.** Espectros obtenidos con una longitud de onda de excitación de 370nm en la muestra sometida a 20 minutos de fragmentación láser.

En la figura 5.20 se muestran las gráficas normalizadas de la muestra sometida 20 minutos con el láser pulsado y expuesta a las longitudes de 330, 350 y 370nm posteriormente; podemos notar que sus máximos de emisión no se recorren mucho en cuanto a la longitud de onda emitida, sobre todo 15 días después de la síntesis, donde la única muestra que obtuvo un cambio notable fue la irradiada a 330nm.



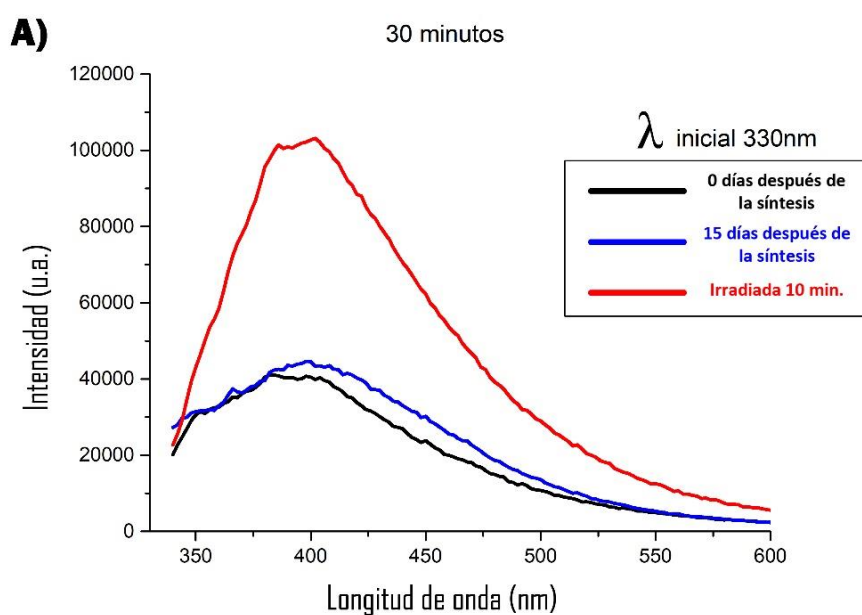
**Figura 5.20** Intensidad normalizada para la muestra bajo 20 minutos de irradiación excitada con 350, 370 y 390nm

**Tabla 5.5.** Máximos de emisión de las muestras, en las 3 etapas al ser excitadas con 330, 350 y 370nm.

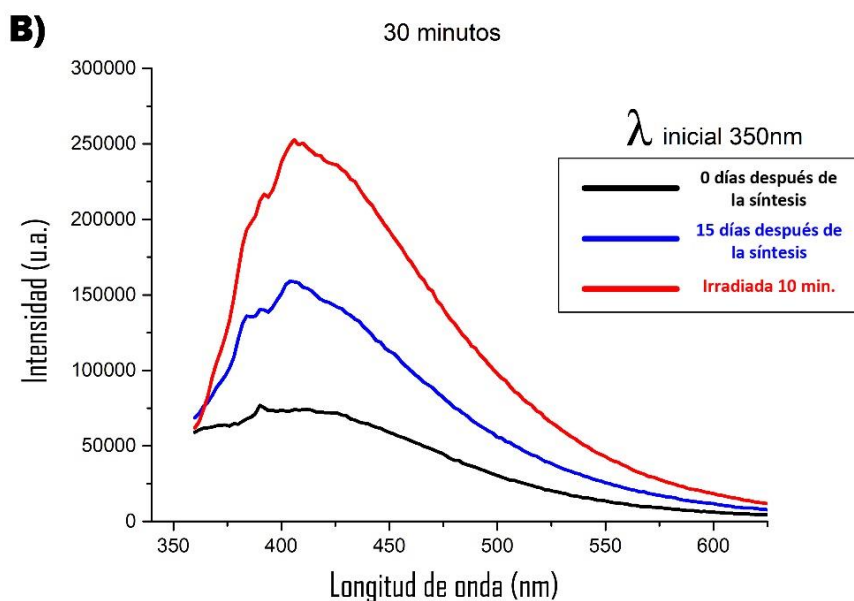
Muestra	330nm	350nm	370nm
0 días después de la síntesis	394	412	434
15 días después de la síntesis	386	404	432
10 minutos de post-irradiación	392	404	432

En las Figuras 5.21-5.23, observamos los espectros de emisión de la muestra sometida durante 30 minutos a los pulsos láser. A pesar de ser la muestra con más cantidad de soluto los espectros obtenidos presentan un menor registro de emisión, esto puede atribuirse a su mayor saturación de partículas de diversos tamaños con respecto a los otros dos coloides, hecho que contribuye a la atenuación de la radiación, beneficiando la absorción, pero no así a la emisión. En la figura 5.22 encontramos la muestra sometida a una longitud de onda de 350nm, los espectros de esta muestra son los que ofrecen una mejor respuesta óptica, aumentando considerablemente la fluorescencia para los tres casos de análisis.

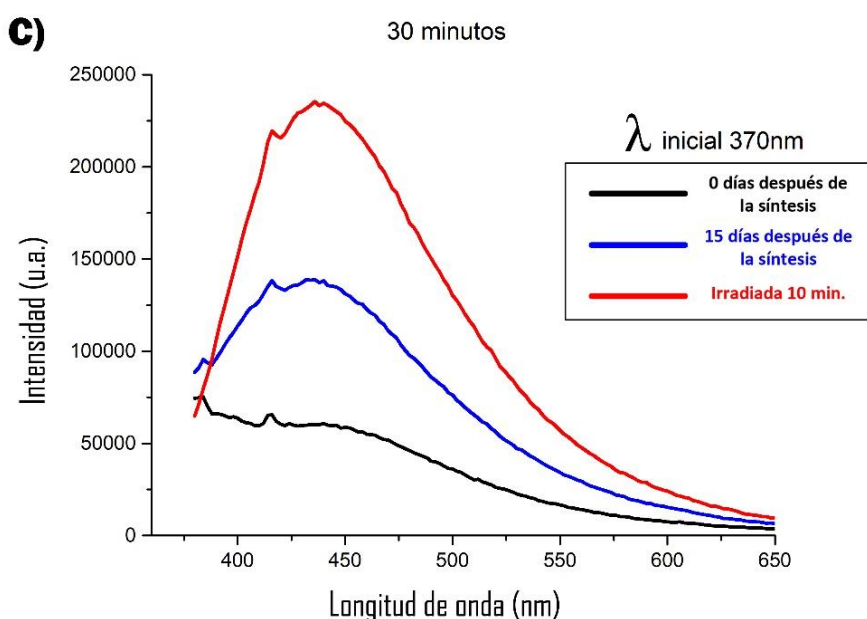
Para los tres casos de excitación continua detectándose emisión en el espectro visible y de igual manera que las muestras anteriores se mantiene la mayor eficiencia fluorescente en la muestra analizada 15 días después de la síntesis e irradiada 10 minutos más con el láser pulsado. En algunas curvas se puede notar un pico característico el cual como se mencionó antes es contribución de la lámpara del espectrofluorómetro.



**Figura 5.21.** Espectros obtenidos con una longitud de onda de excitación de 330nm en la muestra sometida a 30 minutos de fragmentación láser.



**Figura 5.22.** Espectros obtenidos con una longitud de onda de excitación de 350nm en la muestra sometida a 30 minutos de fragmentación láser.



**Figura 5.23.** Espectros obtenidos con una longitud de onda de excitación de 370nm en la muestra sometida a 30 minutos de fragmentación láser.

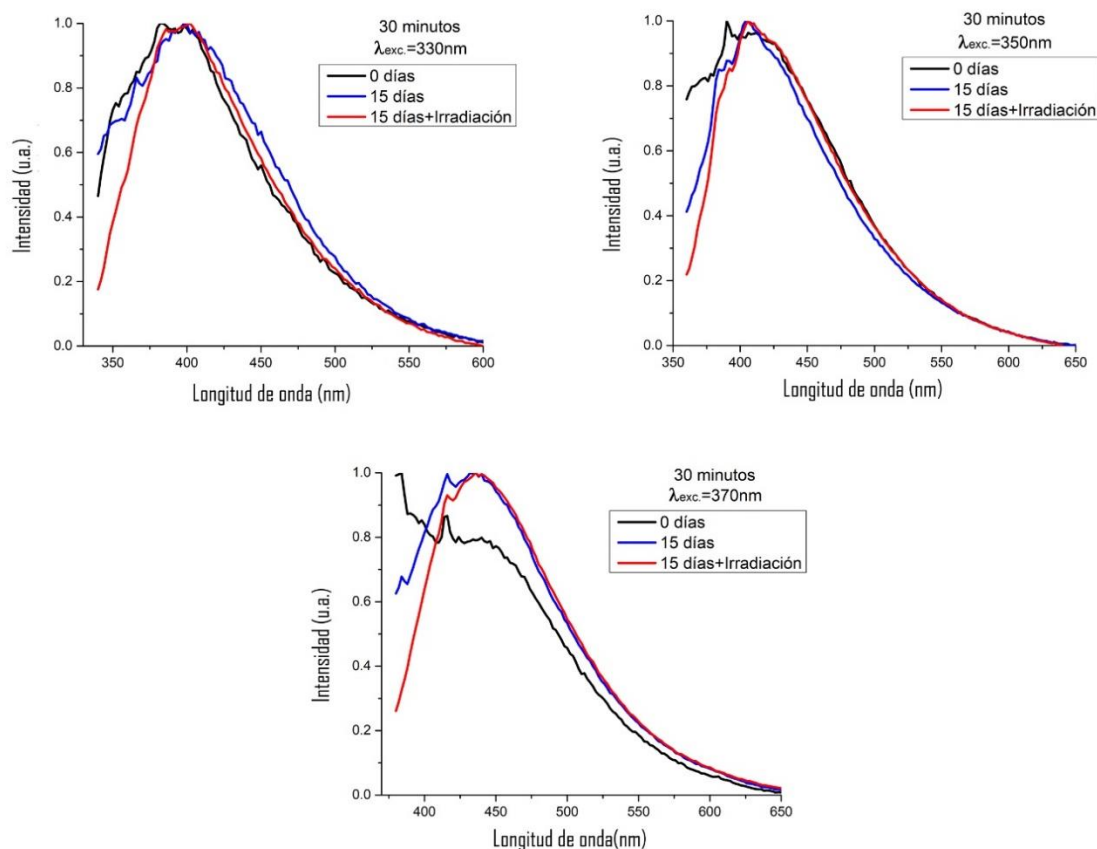
En este último espectro continua el patrón de emisión, donde la muestra analizada 0 días después de la síntesis es la que ofrece poca respuesta óptica, teniendo una mejoría 15 días después y al someterse 10 minutos más al láser maximiza su emisión fluorescente; los picos de emisión característicos de la lámpara para las longitudes de onda de excitación 330, 350 y 370nm, se encuentran en 366, 390 y 416nm respectivamente, debido a sus características se descarta que sean provocados por las nanopartículas en el fluido.

La tabla 5.6 muestra los máximos de emisión para cada curva. En los espectros descritos en color negro (0 días después de la síntesis) no se distingue claramente un máximo de emisión, el descrito en la tabla solo es una aproximación sobre la que hay respuesta óptica.

**Tabla 5.6.** Máximos de emisión de las muestras, en las 3 etapas al ser excitadas con 330, 350 y 370nm.

Muestra	330nm	350nm	370nm
0 días después de la síntesis	382	406	424
15 días después de la síntesis	398	404	432
10 minutos de post-irradiación	402	406	436

En la figura 5.24 se muestran las gráficas normalizadas de la muestra sometida 30 minutos con el láser pulsado y expuesta a las longitudes de 330, 350 y 370nm posteriormente; nuevamente los máximos de emisión no se recorren mucho en cuanto a la longitud de onda emitida, en algunos casos se hace más corta y en otros tiende a crecer conforme el proceso de síntesis, aunque no es de manera muy significativa.



**Figura 5.24.** Intensidad normalizada para la muestra bajo 30 minutos de irradiación excitada con 350, 370 y 390nm.

En la tabla anterior 5.7 se describen los anchos de cada espectro en función de la longitud de onda de emisión para todos los casos en las tres muestras sintetizadas, estos espectros con anchos característicos pueden ser atribuidos a diversos factores como son: la temperatura del material (distribución de Fermi) y la solución (colisiones moleculares), la densidad de estados energéticos en el material y las posibles transiciones electrónicas tanto en la banda de valencia como de conducción, siendo la recombinación par electrón-hueco más común en los extremos de las bandas, donde podemos atribuirle el máximo de emisión. Otro factor que contribuye a que la emisión sea un espectro ancho, así como la absorción y emisión se dé a distintas energías es la polidispersidad en el soluto, es decir, los diversos tamaños de las nanopartículas suspendidas en el solvente. Cuando este ancho de emisión se reduce a una gama más estrecha de longitudes de onda a las que emite dicho material, puede ser un indicativo de una polidispersidad más homogénea en las especies fragmentadas, para nuestro caso en este proceso de síntesis podemos atribuir que este factor es el que más influye en los cambios de ancho de banda de nuestros espectros de emisión.

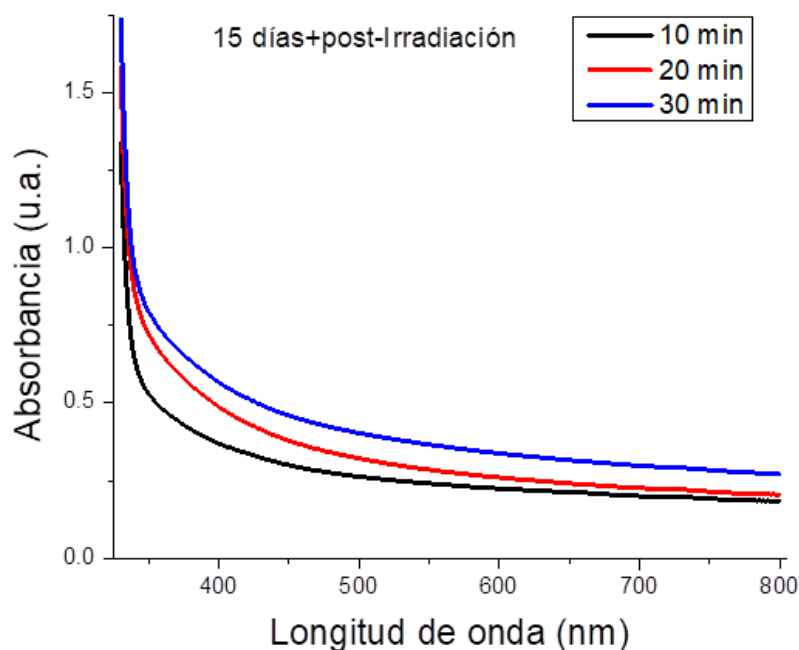
**Tabla 5.7.** Ancho de los espectros de emisión de las muestras sintetizadas durante 10, 20 y 30 minutos con la técnica FLMS.

	<b>Longitud de excitación (nm)</b>	<b>10 minutos</b>	<b>20 minutos</b>	<b>30 minutos</b>
		<b>Ancho del espectro</b>		
<b>0 minutos después de la irradiación</b>	<b>330</b>	<b>106 nm</b>	<b>124 nm</b>	<b>110 nm</b>
	<b>350</b>	<b>122 nm</b>	<b>126 nm</b>	<b>122 nm</b>
	<b>370</b>	<b>-----</b>	<b>126 nm</b>	<b>----</b>
<b>15 días después de la síntesis</b>	<b>330</b>	<b>130 nm</b>	<b>96 nm</b>	<b>128 nm</b>
	<b>350</b>	<b>104 nm</b>	<b>92 nm</b>	<b>106 nm</b>
	<b>370</b>	<b>124 nm</b>	<b>108 nm</b>	<b>124 nm</b>
<b>10 minutos de post-irradiación</b>	<b>330</b>	<b>102 nm</b>	<b>106 nm</b>	<b>104 nm</b>
	<b>350</b>	<b>102 nm</b>	<b>106 nm</b>	<b>104 nm</b>
	<b>370</b>	<b>112 nm</b>	<b>112 nm</b>	<b>112 nm</b>

### 5.3 Espectroscopia de Absorción

En ésta sección, se presentan los resultados de absorción óptica de las soluciones coloidales de nanopartículas de carbono. Es preciso destacar que, aunque el plan original era monitorear la evolución en los diversos estados de las muestras, 0 días y 15 días posteriores a la síntesis, así como tras la post-irradiación, no se logró dicho objetivo, debido a problemas relacionados con el uso y mantenimiento del espectrofotómetro. Aun así, los resultados obtenidos, muestran el efecto esperado y que se correlacionan con las observaciones previas sobre fotoluminiscencia. Los resultados de absorción que se muestran son únicamente para el caso de las muestras después de 15 días de síntesis y el proceso de post-irradiación, las cuales se ajustan a lo registrado visualmente en la Figura 5.3-b.

La Figura 5.25 contiene los espectros de absorción de las 3 soluciones, obtenidas bajo 10, 20 y 30 minutos de fragmentación láser, después de 15 días de síntesis y el proceso de post-irradiación. Puede observarse que la muestra con menor absorción es la que se obtuvo con el menor tiempo de fragmentación (línea negra, 10 min) siendo la intermedia la de 20 minutos (línea roja), mientras que la más absorbente es la que se obtuvo con el mayor tiempo de fragmentación, 30 minutos (línea azul).



**Figura 5.25.** Espectros de absorción de las soluciones de nanopartículas obtenidas bajo los diferentes tiempos de fragmentación.

El incremento considerable en la absorción de las 3 muestras en la región de longitudes de onda menores a 450 nm es típico de soluciones coloidales conteniendo carbono, mientras que la diferencia en la intensidad de absorción está relacionada con diferencias en concentraciones de nanopartículas [27,54]. Lo anterior permite confirmar lo que en la sección anterior se ha propuesto, que, a mayor tiempo de fragmentación, mayor es la cantidad de nanopartículas generadas.

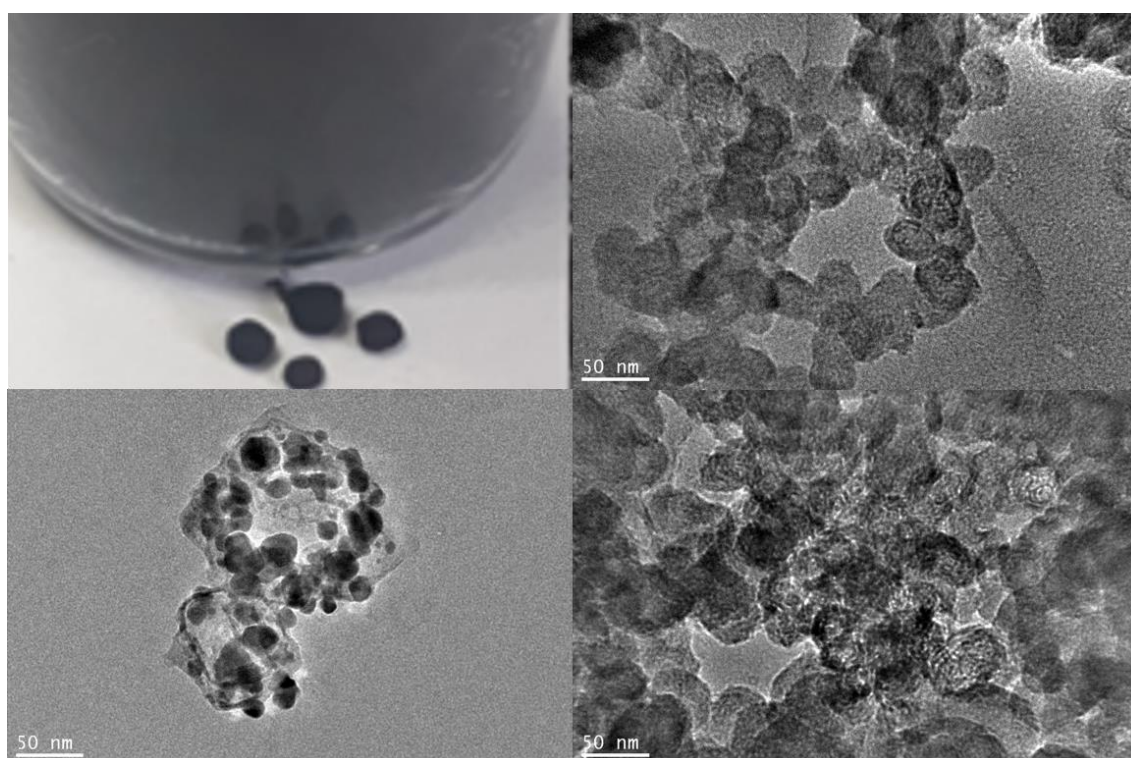
Si se toma la intensidad de absorción a 350 nm, que es la longitud de onda que generalmente optimizó la fotoluminiscencia registrada en los espectros de emisión, la absorción medida fue de 0.52, 0.76 y 0.81 u. a. Al observar la intensidad de emisión de las muestras excitadas con 350 nm, mostradas en las Figuras 5.14, 5.18 y 5.22, puede deducirse que la máxima intensidad se alcanza para la muestra obtenida con 20 minutos de tiempo de fragmentación, siendo la de menor intensidad la de 30 minutos. El hecho de que la menor emisión se observe para la muestra que presenta la mayor absorción (muestra de 30 minutos de fragmentación) indica que la concentración de nanopartículas (centros emisores) también cumplen la función de reabsorber la radiación emitida por otras nanopartículas, hecho que hace que la intensidad disminuya, como se ha mencionado en la sección anterior, se puede



atribuir a procesos de reabsorción de fotones emitidos por parte de las nanopartículas presentes.

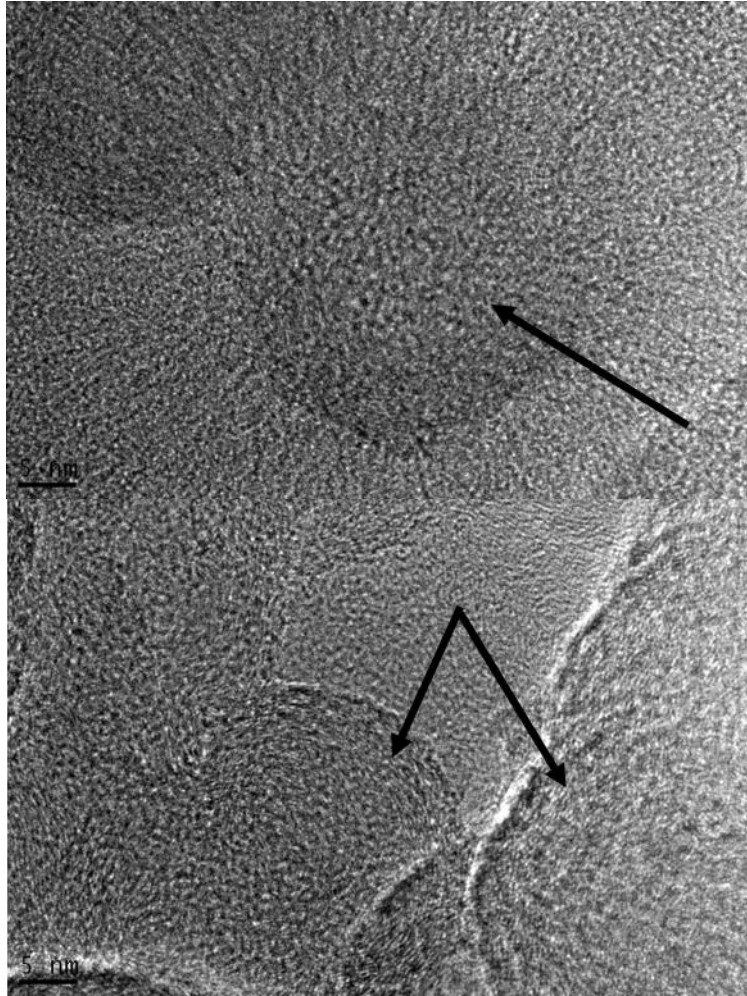
## 5.4 Caracterización Estructural por TEM

De forma similar a la caracterización mediante espectroscopia de absorción, la caracterización mediante microscopía, tuvo complicaciones debido al acceso al equipo, por lo que sólo se muestran imágenes TEM de las nanopartículas obtenidas bajo 30 minutos de fragmentación láser, 15 días después de su síntesis y la post-irradiación. Este hecho no permitió realizar un seguimiento de tamaño, forma y concentración, de las nanopartículas obtenidas en los diferentes estados del análisis, como en el caso de la fotoluminiscencia.



**Figura 5.26** Imágenes TEM de las nanopartículas obtenidas bajo 30 minutos de fragmentación láser, 15 días después de su síntesis y la post-irradiación

En la Figura 5.26 se puede observar, en la parte superior izquierda, un vial conteniendo negro de carbono, con algunas esferas del material en su base, donde puede apreciarse su tamaño aproximado (1 nm). Las fotografías restantes, muestran zonas diversas de la rejilla de cobre, donde pueden apreciarse diversos cúmulos de nanopartículas. Puede observarse que la barra de escala en éste caso es de 50 nm, mostrando esencialmente que existen nanopartículas de aproximadamente 40 nm y otras más pequeñas. La Figura 5.26 claramente muestra que el proceso de fragmentación induce nanopartículas de carbono aproximadamente esféricas y elipsoidales.



**Figura 5.27** Imágenes TEM de las nanopartículas obtenidas bajo 30 minutos de fragmentación láser

En la Figura 5.27 se muestran imágenes de TEM de alta resolución (HRTEM) donde pueden apreciarse perfectamente nanopartículas esféricas de aproximadamente 20 nm, señaladas con flechas negras.

# Capítulo 6

## Conclusiones

## CONCLUSIONES

- El producto de la síntesis por fragmentación láser de micropartículas suspendidas (FMLS) son estructuras tipo esférica y elipsoidal de tamaño manométrico.
- Dependiendo del tiempo de ablación es posible obtener mayor cantidad de material suspendido, notándose en la concentración de la disolución y esta aumenta entre más tiempo interaccione con el láser.
- Se aumentó la eficiencia en la emisión de cada una de las muestras al llevar a cabo el proceso de evolución de tiempo de reposo y posteriormente post-irradiándolas con el láser pulsado.
- Los resultados obtenidos nos indican un aumento tanto en la emisión como en la obtención de material nanoestructurado con propiedades fotoluminiscentes.
- Se encontró una respuesta más favorable para cierta concentración y a determinada energía de excitación siendo una base para futuros proyectos.
- La solución utilizada la cual fue acetona, resulto ser óptima para el proceso de retención de la muestra suspendida, al no generar aglomerados significativos con el paso del tiempo y perder el nanomaterial sintetizado, así como atenuar la emisión de este.
- El espectro de absorción obtenido indica que a mayor tiempo de contacto con el láser se registra una mayor absorción, evidencia de que en el proceso de fragmentación se generó una mayor cantidad de agentes absorbentes en el coloide; se aumentó su concentración, misma que a su vez aumento su absorbancia.
- La emisión aumenta con la concentración, pero hasta llegar a un punto donde sucede lo contrario, indicándonos que hay una concentración más eficiente en la medida de la fotoluminiscencia debido al auto apagamiento que produce el material en mayor cantidad al reabsorber emisión de partículas vecinas.
- En este trabajo se demostró que mediante la técnica de fragmentación láser de micropartículas suspendidas (FLMS), se lograron obtener soluciones fotoluminiscentes de nanopartículas basadas en carbono, a partir de microesferas de negro de carbono suspendidas en acetona.

## REFERENCIAS

- [1] C. J. Murphy, T. K. Sau, A. M. Gole, C. J. Orendorff, J. Gao, L. Gou, S. E. Hynyadi, T. Li, "Anisotropic metal nanoparticles: synthesis, assembly, and optical applications", *J. Phys. Chem.* **109**(2005), 13857-13870.
- [2] M. M. Rahman, "Nanomaterials", Intech. E.U.A. (2011).
- [3] G. Oskam, "Metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization and application", *J. Sol-Gel Cci. Techn.* **37**(2006), 161-164.
- [4] C. de Mello Donegá, "The Nanoscience Paradigm: "Size Matters!". Nanoparticles", Springer, (2014), 1-12.
- [5] S.V.N.T. Kuchibhatta, A.S. Karakoti, D. Bera y S. Seal, "One dimensionl nanostructured materials", *Progress in materials science*, *Progress in Materials Science*, **52**(2007), 699–913.
- [6] X. Lu, C. Wang, Y. Wei, "One-dimensional composite nanomaterials: synthesis by electrospinning and their applications", *Small*, **5**(2009), 2349-2370.
- [7] K. Grieve, P. Mulvaney, F. Grieser, "Synthesis and electronic properties of semiconductor nanoparticles/quantum dots", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **5**(2000), 168-172.
- [8] M. Mongoe, "Nanopartículas de plata: Métodos de síntesis en disolución y propiedades bactericidas", *Annales de Química*, **105**(2014), 33-41.
- [9] J. Liu, J. Guibin, "Silver Nanoparticles in the Environment", Springer-Verlog Berlin, (2015).
- [10] J.P. Wilcoxon, J.E. Martin, "Photoluminescence from nanosize gold clusters", **108**(1998), 9137.
- [11] M.A. Camacho López, M. Camacho López, D. Reyes Contreras, A. Arrieta Castañeda, R. Vilchis Néstor, S. Camacho López, "Síntesis de Puntos Cuánticos de CdTe mediante la técnica de ablación laser de sólidos en líquidos", (2014).
- [12] M. Nalin, Y. Messadeq, S.J.L. Ribeiro, "Photosensitivity in antimony based glasses", *Journal optoelectronics and advanced materials*, **3**(2001), 553-558.
- [13] M. León, "Nanotecnología en la Arquitectura"  
[http://adbmn.blogsport.mx/2015\\_06\\_01\\_archive.html](http://adbmn.blogsport.mx/2015_06_01_archive.html).
- [14] C. P. Poole Jr., F.J. Owens, "Introducción a la nanotecnología", Barcelona, España, Reverte, S.A. (2007).
- [15] R. P. Feynman "Plenty of Room at the Bottom", [www.its.caltech.edu/~feynman/](http://www.its.caltech.edu/~feynman/)
- [16] R. Feynman, "Six Easy Pieces", Addison-Wesley Pub. Co.: Menlo Park CA, (1963).
- [17] G. Schmidt, "Nanoscale Materials in Chemistry", Ed. K. J. Kablunde, John Wiley & Sons, NY, (2001).
- [18] K. Lu, "Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties", *Materials Science and Engineering*, **16**(1996), 161-221.
- [19] G. Cao, "Nanostructures and Nanomaterials", Imperial Collage Press, Singapore, (2004).
- [20] H. Gleiter, "Nanocrystalline Materials, *Progress in Materials Science*", **4**(1989), 223-315.
- [21] S.C. Tjong, H. Chen, "Nanocrystalline Materials and coatings", *Materials Science and Engineering*, **1**(2004), 1-88.
- [22] A.D. Yoffe, "Low-dimensional systems: Quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallities (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems", *Advances in Physics*, **2**(2002), 173-262, 799-890.

- [23] E. Cottancin, M. Pellarin, F. Calvo, *“Optical Probes of Chemical Structure in Metallic Nanoalloys, Nanoalloys: From Fundamentals to Emergent Applications”*, Elsevier Amsterdam, (2013), 203-245.
- [24] U. Kreibig, M. Vollmer, *“Optical Properties of Metal Clusters”*, Springer, (1991).
- [25] C.N.R. Müller & Co *“The chemistry of Nanomaterials”*, **2**(2004), 15-17.
- [26] F. Wang, W. Beng, Y. Zhang, X. Fan, M. Wang, *“Luminicent nanomaterials for biological labeling”*, *Nanotechnology*, **17**(2006), 1-13.
- [27] D.R. Larson, W.R. Zipfel, R.M. Williams, S.W. Clark, M.P. Bruchez, F.W. Wise, W.W. Webb, *“Water-Soluble Quantum Dots for Multiphoton Fluorescence Imaging in Vivo”*, *Science*, **300**(2003), 1434-1436.
- [28] A. Hernando Grande, *“Nanotecnología y Nanopartículas Magnéticas: La Física Actual en Lucha Contra la Enfermedad”*, *Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fís. Nat. España*, **101**(2007), 321-32
- [29] Y. Maeda, N. Tsukamoto y Y. Yazawa, et al., *“Visible photoluminescence of Ge microcrystals embedded in SiO<sub>2</sub> glassy matrices”*, *Appl. Phys. Lett.* **59**(1991), 3168.
- [30] Y. Kanemitsu, H. Uto y Y. Masumoto, et al., *“Quantum confinement in germanium nanocrystals”*, *Appl. Phys. Lett.* **62**(1992), 2187.
- [31] Y. Maeda, *“Visible photoluminescence from nanocrystallite Ge embedded in a glassy SiO<sub>2</sub> matrix: Evidence in support of the quantum-confinement mechanism”*, *Phys. Rev.*, **51**(1995), 1658.
- [32] G.J. Leigh, *“Nomenclature of Organic Chemistry”*, Oxford Blackwell Publications, (1990), 3-540.
- [33] W. Plastino, L. Kaihola, P. Bartolomei, F. Bella, *“Cosmic background reduction in the radiocarbon measurement by scintillation spectrometry at the underground laboratory of Gran Sasso”*, *Radiocarbon*, **43**(2001), 157-161.
- [34] R. Resnick, D. Holliday, K. S. Krane, *Física*, Ed. Patria, **2**(2011), Apendice D.
- [35] L.A. Zheng, B.M. Lairson, E.V. Barrera, R.D., *“Formation of nonmagnetic thin films by dispersed fullerenes”*, *Applied Physics Letters*, **20**(2000), 3242-3244.
- [36] N. Kurita, K. Kobayashi, H. Kumahora, *“Non-local density functional calculations of binding energies of carbon fullerenes C<sub>n</sub>”*, *Chemical Physics Letters*, **188**(1992), 181.
- [37] V.H. Gert, H. Ming-The, R. Paul, *“Structures of Carbon clusters ions from 2 to 60 atoms: Linears to rings to fullerenes”*, *The Journal Chemical Physics*, **5**(1991), 3835.
- [38] A. Mittelbach, W. Honle, H.G. Von Schnering, *“Optimization of the Production and Separation of Fullerenes”*, *Angewandte Chemise*, **12**(1992), 1640.
- [39] [www.carbonalfa.com](http://www.carbonalfa.com).
- [40] O. Vasilievna Kharissova, U. Ortiz Méndez, *“La estructura del fullereno C<sub>60</sub> y sus aplicaciones”*, *Ciencia UANL*, **4**(2002), 475-479.
- [41] P. Byszewsri, Z. Klusek, *“Some properties of fullerenes and carbon nanotubes”*, *Optoelectronics Review*, **9**(2001), 203-210.
- [42] R. Smalley, B. Yacobson, *“Fullerene Nanotubes: C<sub>1000000</sub> and Beyond”*, *American Scientist*, (1997).
- [43] C. Jin Lee, J. Park, *“Growth and structure of carbon nanotubes produced by thermal chemical vapor deposition”*, *School of Electrical Engineering, Kusan National University*, (2000), 573-701.
- [44] J.A. Alonso, A. Rubio, *“Nanotubos de Carbono. Nuevos Sensores Químicos”*, *Revista Investigación y Ciencia*, **295**(2001).
- [45] [Nanotubosdecarbono.wordpress.com](http://Nanotubosdecarbono.wordpress.com).

- [46] S. Iijima, "Hybrid Structures of fullerenes and single-wall carbon nanotubes", Springer Proceedings in Physics, **87**(2001), 24.
- [47] <http://www.libertaddigital.com/temas/grafeno/>.
- [48] H. Kim, A.A. Abdala, C.W. Macosko, "Graphene/Polymer Nanocomposites", Macromolecules Perspective, **43**(2010), 6515-6530.
- [49] The Nobel Prize in Physics 2010. Nobel Foundation, 2010.
- [50] V.M. Pereira, A.H.C. Neto, "A tight-binding approach to uniaxial strain in graphene", Physical Review, **80**(2008), 1-8.
- [51] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, "Measurement to the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene", Science, **321**(2008), 385-388.
- [52] A.K. Geim, "Graphene: Status and Prospects", Science, **324**(2009), 1530-1534.
- [53] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldbrhan, F. Miao, C.N. Lau, "Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene", Nano Letters, **8**(2008), 902-907.
- [54] C. Neto, "The carbon new age", Materials today, **13**(2010)12-17.
- [55] T. Kuilaa, S. Bosea, P. Khanraa, A.K. Mishrab, N.H. Kimc, J.H. Leea, "Recent advances in graphene-based biosensors", Biosensors and Bioelectronics, **26**(2011), 4637- 4648.
- [56] L. Grandea, V.T. Chundia, D. Weib, C. Bowerb, P. Andrewb, T. Ryhänenb, "Graphene for energy harvesting/storage devices and printed electronics", Particuology, **10**(2012), 1-8.
- [57] B. Marc, B. Richard, "The graphene challenge", Chemistry World, (2008).
- [58] R. Prasher, "Graphene Spreads the Heat", Science, **328**(2010), 185-186.
- [59] C. Rodríguez-González, O.V. Kharissova, "Propiedades y aplicaciones del grafeno", Ingenierías **11**(2008), 17-23.
- [60] G. Cao, "Nanostructures & Nanomaterials Synthesis, Properties & Applications", Imperial College Press, U.S.A., (2006), 7-9.
- [61] R.W. Kelsall, I.W. Hamley, M. Geoghegan, "Nanoscale Science and Techonology", Wiley, Gran Bretaña, (2005), 32-33.
- [62] E.V. Kolobkova, N.V. Nikonorov, V.A. Aseev, "Optical Technologies Silver Nanoclusters Influence on Formation of Quantum Dots in Fluorine Phosphate Glasses", Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics, **5**(2012), 12.
- [63] L. Cao, et al., "Carbon dots for multiphoton bioimaging", Journal of the American Chemical Society, (2007), 11318.
- [64] Esteves da Silva, H.M.R. Goncalves, "Analytical and bioanalytical applications of carbon dots", Trac-Trends in Analytical Chemistry, **8**(2011), 1327-1336.
- [65] J. Shen, et al., "Graphene quantum dots: emergent nanolights for bioimaging, sensors, catalysis and photovoltaic devices", Chemical Communications, **48**(2012), 3686- 3699.
- [66] Y.P. Sun, et al., "Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence", Journal of the American Chemical Society, **128**(2006), 7756-7757.
- [67] Y.P. Sun, et al., "Doped Carbon Nanoparticles as a New Platform for Highly Photoluminescent Dots", Journal of Physical Chemistry C, **112**(2008), 18295-18298.
- [68] F. Wang, et al., "White light-emitting devices based on carbon dots' electroluminescence morphology via a soft-hard template approach", Chemical Communications, **49**(2013), 4920-4922.

- [69] Y. Liu, et al., "One-step microwave-assisted polyol synthesis of green luminescent carbon dots as optical nanoprobes", *Carbon*, **68**(2014), 258-264.
- [70] Y. Su, et al., "Facile synthesis and photoelectric properties of carbon dots with upconversion fluorescence using arc-synthesized carbon by-products", *Rsc Advances*, **4**(2014), 4839-4842.
- [71] P. Atienzar, et al., "Preparation of Graphene Quantum Dots from Pyrolyzed Alginate", *Langmuir*, **29**(2013), 6141-6146.
- [72] Y. Wang, et al., "Practical access to bandgap-like N-doped carbon dots with dual emission unzipped from PAN@PMMA core-shell nanoparticles", *Journal of Materials Chemistry C*, **46**(2013), 7731-7735.
- [73] K. Habiba, et al., "Luminescent graphene quantum dots fabricated by pulsed laser Synthesis", *Carbon*, **64**(2013), 341-350.
- [74] R. Resnick, D. Holliday, K. S. Krane, *Física*, Ed. Patria, **2**(2011), 883-1010, 1092-1096.
- [75] [es.wikipedia.org/wiki/Espectro\\_visible](http://es.wikipedia.org/wiki/Espectro_visible).
- [76] P. G. Hewitt, "Física Conceptual", Pearson Educación, **10**(2007), 582-592.
- [77] E. Hetch, "Óptica", Addison Wesley, Madrid, **3**(2000), 134-140.
- [78] J. Ewert, M. García, "Introducción a la Física Moderna", Universidad Nacional de Colombia, **3**(2003).
- [79] R. E. López Estoper, "Estudio de Cátodoluminiscencia de Materiales Dieléctricos con Exceso de Silicio", Tonantzintla, Puebla, Tesis de Doctorado, INAOE, (2010), 7-8.
- [80] Skoog, Holler, Nieman, "Principio de Análisis Instrumental", Mc Graw Hill, **5**(2001).
- [81] J. A. Gómez Tejedor, J. J. Olmos Sanchis, "Cuestiones y Problemas de Electromagnetismo y Semiconductores", España, Universidad Politécnica de Valencia, (2002).
- [82] L. Pueyo, "Estructura Electrónica de los Sólidos", Facultad de Química, Universidad de Oviedo, (2005).
- [83] P. Y. Yu, M. Cordona, "Fundamentals of Semiconductors", Physical and Material Properties, Germany, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, (1996).
- [84] P. K. Basu, "Theory of Optical Process in Semiconductor: Bulk and Microstructure", Institute of Radio Physics and Electronics University of Calcutta, Clarendon Press Oxford, (1997).
- [85] C. Kittel, "Introduction to Solid State", Physics, Wiley, **7**(1996).
- [86] Mainman, Theodore Harold. *Nature*, **187**(1960), 493.
- [87] J. Ibarra, R. Morones, "Laser: 50 años", *Ingenierías*, **8**(2002), 9.
- [88] V. Aboites, "El láser, una cronología", *Ciencia y Desarrollo*, **243**(2010).
- [89] P. R. Willmott, J. R. Hupler, "Pulsed laser vaporization and deposition", *Rev. Mod. Phys.* **72**(2000), 315.
- [90] R. N. Carl, HyperPhysic, Department of Physics and Astronomy, (2010).
- [91] Eugene, Hetch, *Optica*, ed. Addison Wesley, (2000).
- [92] [es.wikipedia.org/wiki/Láser](http://es.wikipedia.org/wiki/Láser).
- [93] S. Lugomer, "Laser Technology", Prentice-Hall, NY, (1990).
- [94] V. Aboites, "El Láser", Fondo de Cultura Económica, México, (2007).



- [95] J. C. Miller, R. F. Haglund, *"Laser ablation and desorption"*, Academic Press, NY. (1998).
- [96] D. Bäuerle, R. Rössler, J. Pedarning, S. H. Yun, N. Arnold, *"Pulsed Laser Deposition"*, Appl. Phys A, **545**(1999).
- [97] C.R. Wang, R.B. Huang, Z.Y. Liu, L.S. Zheng, *"Statistical size distribution and structural studies of laser generated carbon clusters"*, Chem. Phys. Letters **227**(1994), 109-114.
- [98] F. Kokai, K. Takahashi, M. Yudasaka, S. Iijima, *"Growth dynamics of carbon-metal particles and nanotubes synthesized by CO<sub>2</sub> laser vaporization"*, Appl. Phys. A, **69**(1999), S229-S234.
- [99] L.A. Movtchan, R.W. Dreyfus, W. Marine, M. Sentis, M. Autric, G. Le Lay, N. Merk, *"Luminescence from a Si-SiO<sub>2</sub> nanocluster-like structure prepared by laser ablation"*, Thin Solid Films, **255**(1995), 286-289.
- [100] X.H. Liu, X.G. Zhang, Y. Li, X.Y. Wang, N.Q. Lou, *"Cluster formation by direct laser vaporization: evidence for the twofold mechanism"*, Chem. Phys. letters, **288**(1998), 804.
- [101] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *"Physical properties of carbon nanotubes"*, Imperial Collage Press, London (1998).
- [102] P.P. Patil, D.M. Phase, S.A. Kulkarni, S.V. Ghaisas, S.K. Kulkarni, S.M. Kanetkar, S.B. Ogale, V.G. Bhide, *"Pulsed Laser Induced reactive quenching at liquid-solid interface: Aqueous oxidation of iron"*, Physical Review Letters, **58**(1987), 238-241.
- [103] J. Neddersen, G. Chumanov, T.M. Cotton, *"Laser ablation of metals: a new method for preparing SERS active colloids"*, Applied Spectroscopy, **47**(1993), 1959-1964.
- [104] Y. Lida, A. Tsuge, Y. Uwamino, H. morikawa, T. Ishizuka, *"Laser ablation in a liquid medium as a technique for solid sampling"*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, **6**(1991), 541-544.
- [105] V. Amendola, M. Meneghetti, *"Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles"*, Physical Chemistry Chemical Physics, **11**(2009), 3805-3821.
- [106] S.V. Rao, G.K. Podagatlapalli, S. Hamad, *"Ultrafast laser ablation in liquids for nanomaterials and applications"*, Journal of nanoscience and nanotechnology, **14**(2014), 1364-1388.
- [107] F. Mafuné, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, H. Sawabe, *"Formation and size control of silver nanoparticles by laser ablation in aqueous solution"*, The Journal of Physical Chemistry, (2000), 9111-9117.
- [108] A. Pyatenko, K. Shimokawa, M. Yamaguchi, O. Nishimura, M. Suzuki, *"Synthesis of a silver nanoparticles by laser ablation in pure water"*, Applied Physics A, **79**(2004), 803-806.
- [109] A. Nikolov, N. Nedyalkov, R. Nikov, P. Atanasov, M. Alexandrov, *"Characterization of Ag and Au nanoparticles created by nanosecond pulsed laser ablation in double distilled water"*, Applied Surface Science, **257**(2011), 5278-5282.
- [110] T. Tsuji, K. Iryo, Y. Nishimura, M. Tsuji, *"Preparation of metal colloids by a laser ablation technique in solution: influence of a laser wavelength on the ablation efficiency (II)"*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **145**(2001), 201-207.
- [111] V. Damian, I. Apostol, D. Apostol, M. Bojan, I. Iordache, S. Manoiu, A. Militaru, C. Udrea, *"Correlation between irradiation conditions and nanoparticles obtained in cse of laser ablation of aluminum targets in liquids"*, Optics & Laser Technology, **59**(2014), 93-98.
- [112] C.L. Sajti, R. Sattari, B.N. Chichkov, S. Barcikowski, *"Gram scale synthesis of pure ceramic nanoparticles by laser ablation in liquid"*, The Journal of Physical Chemistry C, **114**(2010), 2421-2427.
- [113] V. Amendola, P. Riello, M. Meneghetti, *"Magnetic nanoparticles of iron carbide, iron oxide, Metal iron synthesized by laser ablation in organic solvents"*, The Journal of Physical Chemistry C, **115**(2010), 5140-5146.

- [114] K. Abderrafi, R.I. García Clzada, M.B. Gongalsky, I. Suárez, R. Abarques, V.S. Chirvony, V.Y. Timoshenko, R. Ibáñez, J.P. Martínez-Pastor, "Silicon nanocrystals produced by nanosecond laser ablation in an organic liquid", the Journal of Physical Chemistry C, **115**(2011), 5147-5151.
- [115] H. Usui, Y. Shimizu, T. Sasaki, N. Koshizaki, "Photoluminescence of ZnO nanoparticles prepared by laser ablation in different surfactant solutions", The Journal of Physical Chemistry B, **109**(2005), 120-124.
- [116] M. Camacho López, D. Reyes Contreras, M.A. Camacho López, E. Viguera Santiago, S. Camacho-López, "Obtaining of carbon nanostructures in solution utilizing both laser ablation and fragmentation techniques".
- [117] S. Barcikowski, G. Compagnini, "Advanced nanoparticle generation and excitation by lasers in liquids", Physical Chemistry Chemical Physics, **15**(2013), 3022-3026.
- [118] R. Intartaglia, K. Bagga, F. Brandi, "Study on the productivity of silicon nanoparticles by picosecond laser ablation in water: towards gram per hour yield", Optics express, **22**(2014), 3117-3127.
- [119] Q. Liu, C. Wang, W. Zhang, G. Wang, "Immiscible silver-nickel alloying nanorods growth upon pulsed-laser induced liquid/solid interfacial reaction", Chemical physics letters, **382**(2003), 1-5.
- [120] X. Lin, P. Liu, J. Yu, G. Yang, "Synthesis of CuO nanocrystals and sequential assembly of nanostructures with shape-dependent optical absorption upon laser ablation in liquid", The Journal of Physical Chemistry C, **113**(2009), 17543-17547.
- [121] H. Zeng, X.W. Du, S.C. Singh, S.A. Kulinich, S. Yang, J. He, W. Cai, "Nanomaterials via laser ablation/irradiation in liquid: a review", Advanced Functional Materials, **22**(2012), 1333-1353.
- [122] P. Wagener, S. Barcikowski, "Laser fragmentation of organic microparticles into colloidal nanoparticles in a free liquid jet", Appl. Phys. A, **101**(2010), 233-439.
- [123] R. Sattari, C. Dieling, S. Barcikowski, B. Chichkov, "Laser-based Fragmentation of Microparticles for Nanoparticle Generation", Journal of Laser Micro/Nanoengineering, **2**(2008).
- [124] N. Semaltianos, "Nanoparticles by laser ablation", Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, **35**(2010), 105-124.
- [125] A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, A. Santagata, R. Gaudiuso, O. De Pascale, P. Wagener, G. Messina, G. Compagnini, S. Barcikowski, "Cavitation dynamics of laser ablation of bulk and wire-shaped metals in water during nanoparticles production", Physical Chemistry Chemical Physical, **15**(2013), 3083-3092.
- [126] M. Dell'Aglio, R. Gaudiuso, O. De Pascale, A. De Giacomo, "Mechanism and processes of pulsed laser ablation in liquids during nanoparticle production", Applied Surface Science, **348**(2015), 4-9.
- [127] T. Sakka, K. Takatani, Y. H. Ogata Y M. Mabuchi, "Laser ablation at the solid-liquid interface: transient absorption of continuous spectral emission by ablating aluminum atoms", Journal of Physics, Appl. Physics, **1**(2002), 65.
- [128] K. Saito, K. Takatani, T. Sakka y Y. H. Ogata, "Observation of the light emitting region produced by pulsed laser irradiation to a solid-liquid interface", Appl. Surface, **60**(2002), 56.
- [129] J. Perrière, E. Millon, W. Seiler, C. Boulmer-Leborgne, V. Craciun, O. Albert, J.C. Loulergue, "Comparison between ZnO films grown by femtosecond and nanosecond laser ablation", Applied Physics, **690**(2002).
- [130] A.V. Kabashin, M. Meunier, C. Kingston, "Fabrication and Characterization of Gold Nanoparticles by Femtosecond Laser Ablation in an Aqueous Solution of Cyclodextrins", J. Phys. Chem. B., **107**(2003), 4527-4531.

- [131] W.T. Nichols, G. Malyavanatham, D.E. Henneke, J.R. Brock, M.F. Becker, J.W. Keto, H.D. Glicksmann, "Gas and pressure dependence for the mean size of nanoparticles produced by laser ablation of flowing aerosols", *Journal of Nanoparticle Research*, **2**(2000), 141-145.
- [132] V. Amendola, M. Meneghetti, "What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution?", *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15**(2013), 3027-3046.
- [133] S. Siano, R. Pini, R. Salimbeni, M. Vannini, "Imaging and analysis of photomechanical effects induced in water by high-power laser-target interaction", *Applied Physics B*, **62**(1996), 503-510.
- [134] X. Chen, R.Q. Xu, J.P. Chen, Z.H. Shen, L. Jian, X.W. Ni, "Shock-wave propagation and cavitation bubble oscillation by Nd: YAG laser ablation of a metal in water", *Appl. Opt.*, **43**(2004), 3251-3257.
- [135] G. Yang, "Laser ablation in liquids: applications in the synthesis of nanocrystals", *Progress in Materials Science*, **52**(2007), 648-698.
- [136] N.G. Semaltianos, "Nanoparticles by laser ablation of bulk target materials in liquids", Springer International Publishing, (2016), 67-92.
- [137] S. Zhu, Y. Lu, M. Hong, X. Chen, "Laser ablation of solid substrates in water and ambient air", *Journal of Applied Physics*, **89**(2001), 2400-2403.
- [138] B. Kumar, R.K. Thareja, "Growth of titanium nanoparticles in confined plasma", *Physics of Plasmas*, **19**(2012), 3516.
- [139] X. Chen, R. Xu, Z. Shen, J. Lu, X. Ni, "Optical investigation of cavitation erosion by laser-induced bubble collapse", *Optics & Laser Technology*, **36**(2004), 197-203.
- [140] J.P. Sylvestre, A. Kabashin, E. Sacher, M. Meunier, "Femtosecond laser ablation of gold in water: influence of the laser-produced plasma on the nanoparticle size distribution", *Applied Physics A*, **80**(2005), 753-758.
- [141] N. Takada, A. Fujikawa, N. Koshizaki, K. Sasaki, "Effect of ultrasonic wave on the synthetics of Au and ZnO nanoparticles by laser ablation in water", *Applied Physics A*, **110**(2013), 835-839.
- [142] K. Rink, G. Delacretaz, R. Salathe, "Fragmentation process induced by nanosecond laser pulsed", *Applied physics letters*, **61**(1992), 2644-2646.
- [143] B. Kumar, R.K. Thareja, "Synthesis of nanoparticles in laser ablation of aluminum in liquid", *Journal of applied physics*, **108**(2010), 064906.
- [144] T. Sakka, S. Masai, K. Fukami, Y. H. Ogata, "Spectral profile of atomic emission lines and effects of pulse duration on laser ablation in liquid", *Spectrochimica A Part B: Atomic Spectroscopy*, **64**(2009), 981-985.
- [145] K. Saito, K. Takatani, T. Sakka, Y. H. Ogata, "Observation of the light emitting region produced by pulsed laser irradiation to a solid-liquid interface", *Applied Surface Science*, **197**(2002), 56-60.
- [146] S.J. Shaw, W.P. Schiffers, T.P. Gentry, D.C. Emmony, "A study of the interaction of a laser-generated cavity with a nearby solid boundary", *Journal of Physics D*, **32**(1999), 1612-1617.
- [147] T. Tsuji, Y. Okazaki, Y. Tsuboi, M. Tsuji, "Nanosecond time-resolved observations of laser ablation of silver in water", *Japanese journal of applied physics*, **46**(2007), 1533-1535.
- [148] R. Tanabe, T.T. Nguyen, T. Sugiura, Y. Ito, "Bubble dynamics in metal nanoparticle formation by laser ablation in liquid studied through high-speed laser stroboscopic videography", *Applied Surface Science*, **351**(2015), 327-331.
- [149] W. Soliman, N. Takada, K. Sasaki, "Growth process of nanoparticles in liquid-phase laser ablation studied by laser-light scattering", *Applied Physics Express*, **3**(2010), 035201.

- [150] M. Dell'Aglio, R. Gaudio, R. ElRashedy, O. De Pascale, G. Palazzo, A. De Giacomo, "Collinear double pulse laser ablation in water for the production of silver nanoparticles", *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15**(2013), 20868-20875.
- [151] S. Ibrahimkuty, P. Wagener, A. Menzel, A. Plench, S. Barcikowski, "Nanoparticle formation in a cavitation bubble after pulsed laser ablation in liquid studied with high time resolution small angle x-ray scattering", *Applied Physics Letters*, **101**(2012), 103104.
- [152] T. Tsuji, K. Iryo, N. Watanabe, M. Tsuji, "Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: influence of laser wavelength on particle size", *Applied Surface Science*, **202**(2002), 80-85.
- [153] A. Menéndez-Manjón, S. Barcikowski, "Hydrodynamic size distribution of gold nanoparticles controlled by repetition rate during pulsed laser ablation in water", *Applied Surface Science*, **257**(2011), 4285-4290.
- [154] M. Camacho López, D. Reyes Contreras, M. A. Camacho López, E. Viguera Santiago, S. Camacho-López, "Obtaining of carbon nanostructures in solution utilizing both laser ablation and fragmentation techniques".
- [155] W.T. Nichols, J.F. Keto, D.E. Hennecke, J.R. Brock, G. Malyavanatham, M.F. Becker, H.D. Glicksman, "Large-scale production of nanocrystals by laser ablation of microparticles in a flowing aerosol", *Applied Physics Letter*, **78**(2001), 1128.
- [156] Y. Tamaki, T. Asahi, H. Masuhara, "Nanoparticle Formation of Vanadyl Phthalocyanine by Laser Ablation of Its Crystalline Powder in a Poor Solvent", *J. Phys. Chem. A*, **106**(2002), 2135.
- [157] P. Wagener, S. Barcikowski, "Laser fragmentation of organic microparticles into colloidal nanoparticles in a free liquid jet", *Applied Physics A*, **101**(2010), 435-439
- [158] R. Sattari, C. Dieling, S. Barcikowski, B. Chichkov, "Laser-based Fragmentation of Microparticles for Nanoparticle Generation", *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, **2**(2008).
- [159] [www.espectrometria.com/espectrometradeabsorcion](http://www.espectrometria.com/espectrometradeabsorcion).
- [160] N. Abril Díaz, J.A. Bárcena Ruiz, E. Fernández Reyes, A. Galván Cejudo, J. Jorrín Novo, "Espectrometría: Espectros de absorción y cuantificación calorimétrica de biomoléculas", Departamento de Bioquímica y Biología Molecular, Facultad de Medicina, (2002), 1-8.
- [161] E. Velarde Granados, "Obtención y caracterización de partículas de Bismuto y óxido de Bismuto por ablación láser en medio líquido", Toluca, México, Tesis profesional de Ingeniería, Facultad de Química UAEM, (2013).
- [162] J.A. Segura Zavala, "Síntesis y estudio de estabilidad de nanopartículas de Ag producidas por ablación láser en líquidos", México, DF., Tesis de Licenciatura, Facultad de Química UNAM, (2014).
- [163] H. Ariza, "Fabricación y caracterización óptica de materiales semiconductores para aplicaciones en optoelectrónica", *Rev. Acad. Colomb. Cienc.*, **27**(2003), 357-368.
- [164] A. Skoog, F. James Holler, S.R. Crouch, "Principio de Análisis Instrumental", Mc Graw Hill, **5**(2008), 335-455.
- [165] K.A. Rubinson, J.F. Rubinson, "Análisis Instrumental", Prentice Hall. Madrid, (2001), 300-311.
- [166] R. Horn, "Modern Methods in Heterogeneous Catalysis", Script to lecture Raman Spectroscopy, Berlin, Germany: Fritz-Haber-Institute of the MPG, (2009).
- [167] C. V. Raman, K. S. Krishnan, A New Type of Secondary Radiation, *Nature*, **121**(1928), 501-502.
- [168] L. I. Jaquelina, "Deposito y Caracterización de Películas Delgadas de Materiales con Aplicaciones en Cátodos para Microbacterias Recargables de Litio", Toluca, México, Tesis de Maestría, Facultad de Química UAEM, (2007).

- [169] Skoog, Holler, Nieman, *"Principio de Análisis Instrumental"*, Mc Graw Hill, **5**(2001).
- [170] M. Knoll, E. Ruska, *"The Electron Microscope"*, Z. Physik, **78**(1932), 318339
- [171] M. Knoll, E. Ruska, *"Geometric Electron Optics"* Ann Physik, **12**(1932), 607640
- [172] M.I. Mendivil Palma, *"Síntesis de Nanopartículas de Ag y Nanocristales de Sb Producidos Mediante Ablación por Láser Pulsado en un Medio Líquido (PLALM)"*, Nuevo León, Tesis de Maestría, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León, (2011).
- [173] <http://www.fotoseimagenes.net/citoquimica>.
- [174] T. Owen, *"Fundamentos de la espectroscopía UV-visible moderna"*, Copyright. 2000.