

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**“SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE Ag Y NANOCRISTALES
DE Sb PRODUCIDOS MEDIANTE ABLACIÓN POR LÁSER
PULSADO EN UN MEDIO LÍQUIDO (PLALM)”**

TESIS

EN OPCIÓN PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

PRESENTA:

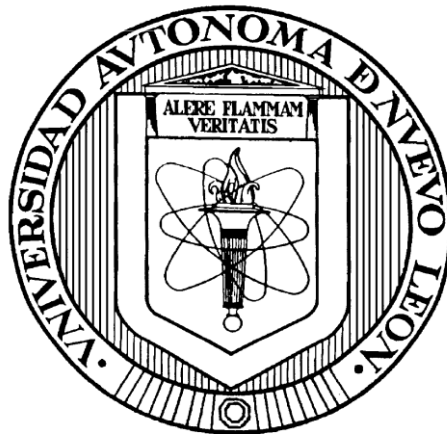
ING. MARIA ISABEL MENDIVIL PALMA

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN

JUNIO, 2011

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



“SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE Ag Y NANOCRISTALES DE Sb PRODUCIDOS MEDIANTE ABLACIÓN POR LÁSER PULSADO EN UN MEDIO LÍQUIDO (PLALM)”

TESIS

EN OPCIÓN PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

PRESENTA:

ING. MARIA ISABEL MENDIVIL PALMA

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN

JUNIO, 2011

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**“SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE Ag Y NANOCRISTALES
DE Sb PRODUCIDOS MEDIANTE ABLACIÓN POR LÁSER
PULSADO EN UN MEDIO LÍQUIDO (PLALM)”**

TESIS

**EN OPCIÓN PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

PRESENTA:

ING. MARIA ISABEL MENDIVIL PALMA

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN

JUNIO, 2011

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la tesis **“SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE Ag Y NANOCRISTALES DE Sb PRODUCIDOS MEDIANTE ABLACIÓN POR LÁSER PULSADO EN UN MEDIO LÍQUIDO (PLALM)”** realizada por la alumna **María Isabel Mendivil Palma** con número de matrícula **1148300** sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

El comité de tesis

Dr. Sadasivan Shaji
Asesor

Dr. Víctor Manuel Coello Cárdenas
Revisor

Dr. Manuel García Méndez
Revisor

Vo. Bo.

Dr. Moisés Hinojosa Rivera
Subdirector de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León
Junio del 2011

AGRADECIMIENTOS

Agradezco primeramente a Dios por permitirme estar aquí.

A **CONCACYT**, por todo el apoyo para poder desarrollar este trabajo de Tesis y por impulsar a los jóvenes a incursionar en el campo de la investigación científica.

A mi casa de estudios **FIME**, UANL.

Al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología **CIIDIT**.

A mi asesor *Dr. Sadasivan Shaji*, gracias por su apoyo, sus correcciones, por guiarme a lo largo de este trabajo de Tesis.

A *Dra. Bindu Krishnan* gracias por su sencillez y por todo su apoyo.

Al *Dr. Víctor Manuel Coello Cárdenas* y *Dr. Manuel García Méndez*, por sus acertados comentarios en la revisión de este trabajo de Tesis.

Al *Dr. Fausto Sánchez* y *Dr. Simón Martínez* por su apoyo en este proyecto de TESIS con el equipo Láser.

Al *Dr. Alan Castillo*, *Dr. Tushar Kanti Das Roy*, *Dr. David Avellaneda* gracias por sus consejos y su apoyo.

Al *Dr. Domingo I. García*, por su apoyo en el entrenamiento para el uso del equipo de Microscopía.

A mi tutora y consejera *Dra. Sofía Vázquez*.

A la *Dra. Selene Sepúlveda*, gracias estar siempre con esa disposición a ayudarme.

A mis profesores de Maestría por compartirnos sus conocimientos: *Dra. Beatriz López*, *Dr. Arturo Juárez*, *Dra. Martha Guerrero*, *Dr. Edgar García*, *Dr. Ana María Guzmán*, *Dr. Azael Martínez*, *Dr. Antonio Loera*, *Dr. Virgilio González*, *Dr. Enrique López Cuéllar*, *Dr. Ubaldo Ortiz*.

Agradezco a **DIOS** por todo lo que me ha dado, y por cuanto más me quiera dar.

A mi MADRE, por ser el pilar de mi vida, mi luz y mi mayor impulso para salir adelante.

Mi PADRE, siempre recordándome el real sentido y significado de la vida.

Mis hermanos por ser los grandes cómplices en esta carrera; Jorge que con tus ocurrencias me haces ver el lado divertido de todo, Carlitos con tus tantas preguntas que me motivan a encontrar más y más respuestas, Anita admiro tu coraje para alcanzar siempre lo que quieres.

A esta hermosa familia y Carlos Almanza, gracias por darme siempre su apoyo incondicional, no habría sido posible mi llegada a este momento sin ustedes.

A mi pequeña Isabella, que con su inocencia infantil me motiva cada día.

Al amor de mi vida Adrián por TODO.

A toda mí adorada familia, tíos, abuelos, primos y primas por todas sus porras y apoyo. Y por ser una familia MUY FELIZ.

A Lulú, por haber sido ese gran puente que me condujo hasta aquí,

A mis amigos del PDIM Gris, Karina, Gaby, Pao, Dana, Hilario, Edgar, Demetrio, Geo, Janeth, Ernesto, Claudia, Charly. Ha sido increíble haberlos conocido y compartir esta experiencia con ustedes.

Mis amigas de infancia-adolescencia Betty, Cinthya, Marisela, Chuyita, Pily. Se que comparten conmigo esta alegría.

*Dedicado a mi MADRE y mi PADRE,
Como un pequeñísimo homenaje.*

RESUMEN

La técnica de Ablación con Láser Pulsado en un Medio Líquido (PLALM), de materiales sólidos en medios líquidos vía un rápido enfriamiento de las especies expulsadas del material (por la irradiación Láser) hacia el medio líquido ha sido de gran interés para los grupos de investigación en síntesis de nanomateriales. La técnica de PLALM es uno de los métodos físicos más eficientes para la síntesis de nanomateriales, dado que no es necesario el uso de cámaras de alto vacío; no requiere el uso de agentes reductores químicos, evitando así la eliminación de los mismos de las soluciones coloidales obtenidas. La técnica de PLALM permite utilizar una gran variedad de líquidos comunes como alcohol, agua destilada, surfactantes en solución acuosa, etc. Los productos de PLALM se obtienen en general en soluciones coloidales, los cuales dependiendo de la naturaleza del líquido empleado pueden ser utilizados en aplicaciones biomédicas.

En la literatura podemos encontrar que por medio de esta técnica se han logrado sintetizar nanomateriales de diferentes elementos como Ag, Au, Ni, Zn, Al, entre otros; en diferentes líquidos como SDS (surfactante), agua, etanol, acetona, etc. Dichos grupos de investigadores han logrado así obtener nanopartículas metálicas, nanoestructuras, así como también la formación de óxidos de los elementos estudiados.

Así como también se estudian los factores que intervienen en la formación de los materiales de Ablación, los cuales de manera general se pueden clasificar en dos grupos principales: 1º, los parámetros del Láser, como su longitud de onda, energía de los pulsos, duración de los pulsos, tamaño de spot, etc.; 2º, las propiedades del medio, es decir, la naturaleza del mismo determina también

las propiedades finales de los materiales sintetizados, así como las también las concentraciones en caso del uso de soluciones.

Los materiales obtenidos por PLALM han sido caracterizados en su morfología, tamaño, propiedades ópticas, análisis elemental y estructura. Utilizando técnicas como Microscopía Electrónica de Barrido. En MEB es posible analizar su morfología así como también Microscopía de Transmisión de Electrones y STEM que es una combinación de las dos técnicas anteriores. Dentro de la caracterización elemental se utilizó XEDS para analizar cualitativamente la composición de los nanomateriales producidos mediante la técnica de PLALM. Se han estudiado sus propiedades ópticas utilizando espectroscopia por Absorción de UV-Vis. A fin de confirmar la estructura de los productos de Ablación se caracterizan por Difracción de Rayos X.

En este trabajo de TESIS se ha estudiado dos elementos los cuales son Ag y Sb en diferentes medios líquidos y concentraciones de los mismos. Y se muestran los resultados obtenidos empleando la técnica de PLALM, los cuales han sido comparables con los reportados en la literatura en el caso de la Ag. No siendo así para Sb, del cual no se encuentran reportes de síntesis de nanomateriales de este elemento empleando la técnica de PLALM. En el caso de las nanopartículas de Ag se observa en el espectro de UV-Vis, el pico de absorción debido al efecto del Plasmón superficial, de acuerdo a lo reportado en la literatura. Así como nanopartículas en forma esférica, confirmadas por TEM y STEM. Y en la composición elemental por XEDS, sólo la presencia de Ag.

En el caso de los nanocristales de Sb, se ha observado un cambio importante en su morfología al utilizar SDS y agua, es decir, en ambos casos se confirmó la presencia de Sb_2O_3 (al caracterizarse por XEDS y Difracción de Rx), pero en el primer caso los nanocristales se encuentran dispersos, contrariamente al utilizar como líquido agua destilada, los nanocristales formaron fibras finas. Esto se confirmó al caracterizarlos por MEB, STEM y TEM.

ÍNDICE**CAPITULO 1**

<u>ABLACIÓN LÁSER Y LOS NANOMATERIALES</u>	11
1.1 INTRODUCCIÓN	11
1.2 BREVE HISTORIA Y CONCEPTOS BÁSICOS DEL LÁSER	12
1.2.1 LÁSER CONTINUO Y PULSADO	14
1.3 APLICACIONES DEL LÁSER	18
1.4 ABLACIÓN LÁSER	19
1.4.1 ASPECTOS GENERALES DE LA ABLACIÓN LÁSER Y LA FORMACIÓN DE NANOCLUSTERS	20
1.4.2 SÍNTESIS DE NANOMATERIALES EN MEDIO GASEOSO	22
1.5 NANOMATERIALES POR ABLACIÓN LÁSER	23

CAPÍTULO 2

<u>ABLACIÓN POR LÁSER PULSADO EN UN MEDIO LIQUIDO (PLALM)</u>	25
2.1 INTRODUCCIÓN	25
2.2 INTRODUCCIÓN GENERAL	25
2.3 ANTECEDENTES PLALM	26
2.3.1 PRIMEROS EXPERIMENTOS PLALM	26
2.3.2 NANOPARTÍCULAS POR PLALM	27
2.3.3 NANOESTRUCTURAS POR PLALM	29
2.3.4 PLALM UTILIZANDO FEMTO Y PICO SEGUNDOS	29
2.4 MECANISMOS PROPUESTOS	30
2.4.1 MECANISMO DE FORMACION DINAMICA	30
2.4.2 MECANISMO DE FRAGMENTACIÓN	31
2.5 MORFOLOGIA DE LA SUPERFICIE	32

CAPITULO 3**TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN 34**

3.1 INTRODUCCIÓN	34
3.2 MORFOLOGÍA	35
3.2.1 MICROSCOPIA DE BARRIDO DE ELECTRONES (MEB)	35
3.2.2 MICROSCOPIO DE BARRIDO CON TRANSMISIÓN DE ELECTRONES (SCANNING TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPE STEM)	37
3.2.3 MICROSCOPIO DE TRANSMISIÓN DE ELECTRONES (TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPE TEM)	39
3.3 PROPIEDADES ÓPTICAS	45
3.3.1 ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCIÓN ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-VISIBLE ABSORPTION SPECTROSCOPY)	45
3.4 ANÁLISIS ELEMENTAL	49
3.4.1 ESPECTRÓMETRO DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X (X-RAY ENERGY-DISPERSIVE SPECTROMETER, XEDS)	49
3.5 ANÁLISIS ESTRUCTURAL	50
3.5.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (X-RAY DIFFRACTION, XRD)	50

CAPITULO 4**SÍNTESIS DE NANOMATERIALES DE AG Y Sb_2O_3 , Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA SU CARACTERIZACIÓN 52**

4.1 INTRODUCCIÓN	52
4.2 CONFIGURACIÓN DE EXPERIMENTOS PLALM	52
4.3 DISEÑO DE EXPERIMENTOS	53
4.3.1 PLALM UTILIZANDO COMO BLANCO UNA LÁMINA DE AG EN SOLUCIÓN ACUOSA DE SDS	53
4.3.2 PLALM UTILIZANDO COMO BLANCO UNA BARRA DE SB SÓLIDO	54
4.3.2.1 Sb sólido en solución acuosa de SDS	54

INDICE	UANL
4.3.2.2 Sb sólido en Etanol	56
4.3.2.3 Sb en Agua destilada	56
4.4 PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA SU CARACTERIZACIÓN	58
4.4.1 MEB Y XEDS	58
4.4.2 STEM, TEM	59
<u>CAPITULO 5</u>	
<u>ANALISIS DE RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOMATERIALES DE AG Y SB SINTETIZADOS POR PLALM</u>	60
5.1 NANOPARTÍCULAS DE AG	60
5.1.1 AG EN SDS	60
5.2 NANOCRISTALES DE TRIÓXIDO DE ANTIMONIO Sb_2O_3	65
5.2.1 SB EN SDS	65
5.2.2 SB EN AGUA DESTILADA	69
5.2.3 SB EN ETHANOL	72
<u>CAPITULO 6</u>	73
<u>CONCLUSIONES</u>	73
<u>REFERENCIAS</u>	76

CAPITULO 1

ABLACIÓN LÁSER Y LOS NANOMATERIALES

1.1 Introducción

En este capítulo analizaremos como a partir de la invención del primer Láser, ha sido adoptado por numerosos campos de la ciencia tales como medicina, comunicaciones, electrónica, etc. Así también en áreas de síntesis y tratamiento de materiales. Por otro lado el gran desarrollo de la nanotecnología también se ha visto beneficiada de las características propias de Láser, por ejemplo recientemente, en Nanocompuestos (metal-dieléctrico) producidos mediante deposición por láser pulsado (PLD), fabricación de elementos micro-ópticos en polímeros usando Ablación Láser, procesamiento a escala nanométrica de componentes biológicos, Técnicas de Foto fabricación con pulsos Láser de femtosegundos, entre otros.

1.2 Breve Historia y conceptos básicos del Láser

En el Año 2010, se celebró el 50 Aniversario de la invención del primer láser de **Rubí**, desarrollado en los años 60's por el científico norteamericano Theodore Mainman con una longitud de onda de 694.3 nm ^[1], el cual fue seguido posteriormente por otro numeroso tipo de láseres con diferentes medios activos, longitud de onda, etc.

La palabra Láser se deriva de las siglas en inglés Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation (Amplificación de Luz por Emisión Estimulada de Radiación). Todo equipo láser contiene tres elementos esenciales: 1) un medio activo, (el cual puede ser líquido, sólido y gaseoso), que es la sustancia que emitirá la luz; 2) una fuente de energía que excitará los átomos del medio activo (ésta puede ser mediante descargas de corriente eléctrica alterna o directa, mediante descargas de potencial de ondas energéticas en la región de radio frecuencias RF, por medios ópticos, químicos, etc.) y 3) un resonador óptico que consiste en una cavidad con dos espejos paralelos en sus extremos. Lo anterior se muestra en la **Figura 1-1**.

Las características de la luz láser son su elevada coherencia, su monocromaticidad y su elevada direccionalidad. Una luz coherente es aquella donde las ondas o los fotones que la componen están todas en fase. Una luz monocromática está formada por ondas de una misma longitud de onda, o equivalentemente, fotones de la misma energía ^[2,3]. El láser funciona mediante la excitación y la emisión de luz entre dos niveles específicos de energía del medio activo. El primer paso para lograr el efecto láser es producir un estado excitado de los átomos del elemento activo. A este proceso se le conoce como inversión de la población entre dos niveles. Si tomamos como los niveles de energía los valores E_1 y E_2 con $E_2 > E_1$, decimos que hay una inversión de la población si el número de átomos en el estado de energía E_2 es mayor que el número de átomos en el estado con energía E_1 a esto se le conoce como *condición de inversión de población*.

Dentro del resonador óptico, uno de los espejos es 100 % reflejante, mientras que el otro tiene una capacidad reflejante de entre 90 y 95 %. Los espejos en los extremos permiten que la luz se refleje hacia un lado y otro de la cavidad (hacia la derecha y la izquierda). 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 de la radiación [4].



Figura 1-1 Elementos principales de un Láser

Si el espejo de la derecha tiene una capacidad reflejante de solo 95 %, entonces el 5 % de los fotones que incidan sobre él se escapara en la dirección del eje de la cavidad resonante. Este flujo de fotones que se escapan tienen la característica de ser altamente direccionado, lo cual conduce a que se forme un haz de luz rectilíneo muy delgado. Si no se tuvieran los espejos en los extremos, en el primer disparo de luz estimulada los átomos efectuarían una transición a su estado base emitiendo luz en diversas direcciones sin lograrse la amplificación buscada en el fenómeno láser. La clasificación del láser se hace de acuerdo a alguna característica particular del medio activo. Así encontramos láser de estado sólido, láser de estado líquido y láser de gas. También se tienen láser de semiconductores.

1.2.1 Láser continuo y pulsado

Por otra parte, atendiendo a su forma de operar se clasifican en láser pulsado y láser continuo. El funcionamiento **continuo** del láser y la amplificación se consiguen mediante la cavidad resonante, la cual mediante la reflexión múltiple logra un flujo muy grande de fotones que se convertirán en la luz láser al salir por el espejo parcialmente reflector.

En general, el tiempo que dura un pulso de luz láser producido por un láser pulsado depende de la duración del pulso óptico o eléctrico que produce la fuente de excitación. Para muchas aplicaciones prácticas la duración de tales pulsos láser es bastante grande y la intensidad del pulso es demasiado pequeña. Por lo tanto, se han diseñado varias técnicas que permiten obtener pulsos láser de duración muy corta y de muy alta intensidad, características que son necesarias casi para toda aplicación de un láser pulsado ^[5]. Esta técnica es conocida como "**conmutación Q**" (*Q-Switching* es el término original en inglés).

En el estudio de los sistemas oscilantes se ha definido una cantidad llamada "factor de calidad", que se denota generalmente por la letra Q . Esta cantidad se define como el cociente de la energía E almacenada por el sistema oscilante dividido entre la rapidez con que dicha energía es perdida por el sistema. Como sabemos, la rapidez con que un sistema pierde energía se denomina potencia P . La expresión matemática para el factor de calidad está dada por la Ecuación 1-1:

$$Q = \frac{\nu E}{2\pi P} \quad \text{Ecuación 1-1}$$

donde ν es la frecuencia del oscilador y $\pi = 3.1416$.

Podemos ver que el factor de calidad Q nos permite caracterizar las pérdidas de un sistema oscilante. Un oscilador con bajas pérdidas se caracteriza por tener un alto valor de Q mientras que un oscilador con altas pérdidas se caracteriza por tener un bajo valor de Q .

La Figura 1-2 muestra un oscilador óptico con altas pérdidas, es decir, con un bajo valor de Q . Las pérdidas en este caso son producidas al introducir un "objeto extraño" en el interior del resonador óptico que impide que el sistema entre en oscilación. Por otra parte, la Figura 1-3 muestra un oscilador óptico con bajas pérdidas y por tanto con un alto valor de Q . En este caso no hay nada que impida la oscilación óptica del sistema.

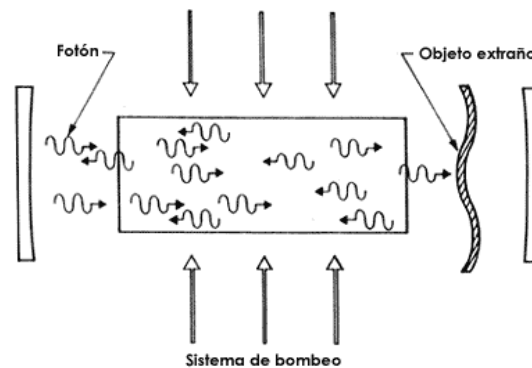


Figura 1-2 Configuración de un Oscilador óptico con altas pérdidas, producidas al introducir un "objeto extraño" en el interior del resonador óptico

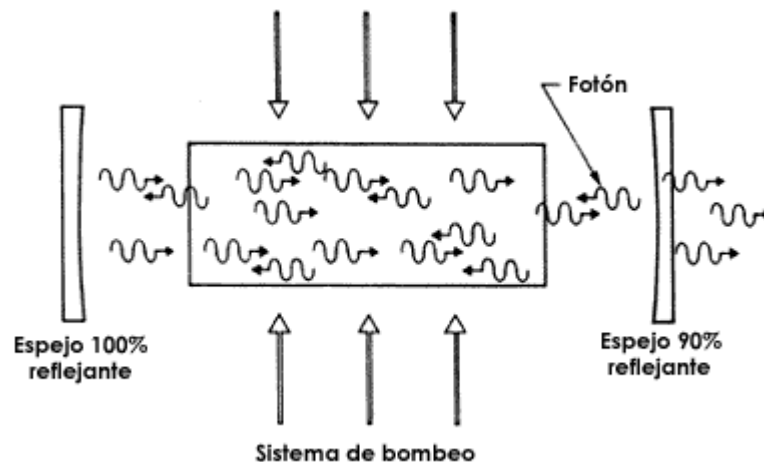


Figura 1-3: Configuración de un oscilador óptico con bajas pérdidas, ya que no hay nada que impida la oscilación del sistema

Es posible construir un oscilador óptico que contenga en el interior de su resonador un interruptor óptico que nos permita variar a voluntad el valor Q de la cavidad. Esto se muestra en la Figura 1-4: si el interruptor está encendido, un flujo de fotones puede pasar a través de él, lo cual nos da un alto valor de Q ; por otro lado, si el interruptor está apagado, el flujo de fotones no puede atravesarlo, y tenemos entonces un bajo valor de Q .

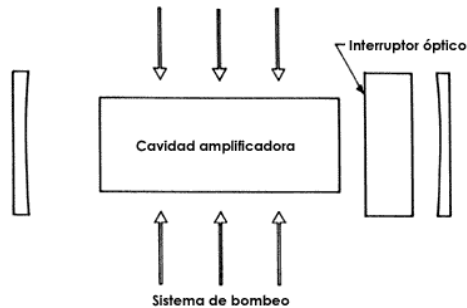


Figura 1-4: Configuración de un oscilador óptico con un interruptor óptico que permite variar el valor de Q .

Podemos ahora preguntarnos lo siguiente: ¿qué ocurre en los átomos contenidos en la cavidad amplificadora cuando se tiene el interruptor óptico apagado (o sea, un bajo valor de Q) y simultáneamente se dispara el sistema de bombeo?

En este caso, dado que el sistema no puede entrar en oscilación y por lo tanto no puede perder radiación láser hacia el. Así, casi todos los átomos pasarán a su estado excitado y muy pocos permanecerán en su estado base. Por tanto, la cantidad $N_2 - N_1$ alcanzará un valor muy grande. A esta última cantidad se le conoce como "nivel de inversión de población" o simplemente "inversión de población". Si en este momento, en que tenemos un valor muy alto de inversión de población, repentinamente encendemos el interruptor óptico (obteniéndose así un alto valor de Q) el sistema entrará violentamente en oscilación y muy pronto se generará un corto e intenso pulso de luz láser. Esto se muestra en la Figura 1-5. Allí podemos ver la línea de tiempo el bajo valor inicial de Q ; el

disparo del sistema de bombeo se inicia produciendo un incremento en el valor del nivel de inversión de población $N_2 - N_1$. En el instante t_i en que accionamos el interruptor óptico y tenemos un alto valor de Q , el nivel de inversión de población rápidamente decrece, produciéndose un corto e intenso pulso de luz láser.

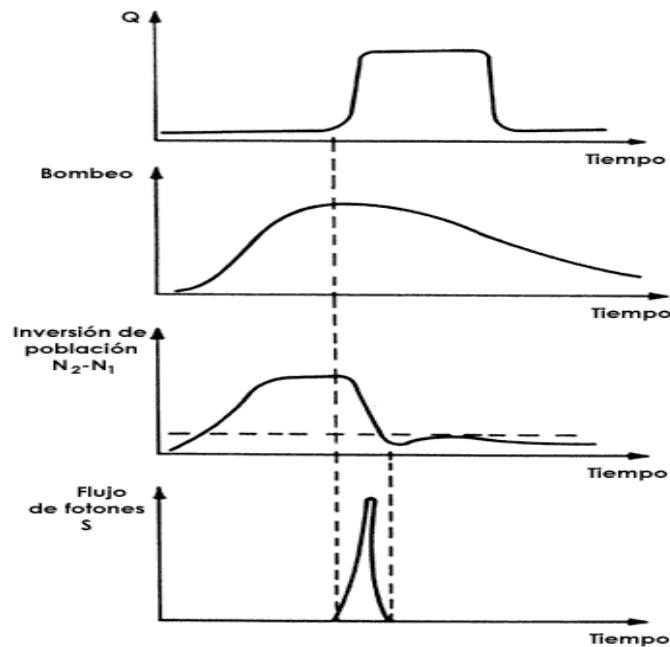


Figura 1-5: Esquema representando la línea de tiempo para generar un corto e intenso pulso de luz Láser .

Los valores típicos de duración y potencia de pulsos láser generados mediante esta técnica son del orden de 10 a 100×10^{-9} segundos de duración y de 1×10^6 a 1×10^8 watts de potencia.

1.3 Aplicaciones del LÁSER

Al principio, el láser fue observado como una solución a un problema por resolver: la interacción de la luz coherente con la materia; sin embargo, en los últimos cincuenta años las aplicaciones de los láseres y espectroscopias láser han crecido enormemente; uno puede encontrarlas en la manufactura y las aplicaciones ópticas y térmicas como taladrar, laminar, cortar y soldar metales, en las comunicaciones, en el procesamiento de documentos mediante la utilización de fibras ópticas, líneas telefónicas e impresión láser, en las aplicaciones militares (rastreo de objetos y disparo hacia ellos) en aplicaciones biomédicas: cirugía, diagnóstico, terapia, química analítica (determinación de componentes de los medicamentos), enriquecimiento isotópico (excitación selectiva de gases y moléculas), fusión nuclear (producción de energía), holografía (códigos de seguridad), detección remota (aplicada al análisis de la contaminación ambiental) y entretenimiento (discos compactos, luz para espectáculos), sólo por mencionar algunas aplicaciones. El láser se ha establecido como una herramienta por excelencia en la moderna espectroscopia, pues su potencia, direccionalidad y mono-cromaticidad nos permite hacer espectroscopia multifotónica de muy alta resolución espectral (medición precisa de los componentes de las sustancias)

El tratamiento de materiales con láseres de potencia es utilizado también por diversos sectores tecnológicos como son: aeronáutico, espacial, nuclear, automotriz, petroquímico y biomédico, entre otros. En forma particular, el tratamiento mediante ondas de choque generadas por láser (LSP, por sus siglas en inglés: *Laser Shock Processing*), utilizando un láser de estado sólido pulsado de neodimio y granate de aluminio e itrio (conocido como láser Nd:YAG), es aplicado para incrementar la vida útil de los componentes fabricados y, con ello, mejorar sus propiedades mecánicas, evitando así reparaciones costosas, logrando, además, incrementar en gran medida la confiabilidad y la seguridad en el uso en dispositivos sujetos a flexión,

compresión, desgaste por fricción, fatiga, corrosión [6]. Actualmente se desarrolla una investigación en el laboratorio de tratamiento de materiales con láser, dentro del cuerpo académico de física de materiales del Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías (CUCEI), de la Universidad de Guadalajara [7].

1.4 Ablación Láser

Inmediatamente después del desarrollo del primer láser de rubí, los investigadores empezaron a desarrollar teorías y realizar experimentos, a fin de explicar las interacciones entre la intensa radiación de luz láser con superficies sólidas [8,9], líquidos [10] y materiales gaseosos [11]. Las primeras teorías de la interacción entre el láser y el blanco, han sido estudiadas desde los primeros experimentos. Al poco tiempo del descubrimiento del Láser, se encontró que la interacción láser-sólidos es un proceso extremadamente complejo y difícil de formular un modelo completo que interprete todo el mecanismo de ablación.

El proceso de ablación Láser se conoce como uno de los métodos físicos más eficientes para la nanofabricación de materiales. Este método consiste en la Ablación de un blanco (la mayoría sólidos) por una intensa radiación Láser, llevando esto a la expulsión de sus constituyentes y la formación de nanoclusters y nanoestructuras.

Cuando un blanco es expuesto a un proceso de Ablación al vacío o con atmosfera controlada, los nanoclusters pueden ser depositados en un substrato, colocado a cierta distancia del blanco, llevando esto a la formación de películas delgadas nanoestructuradas. En contraste, la Ablación Láser de un material sólido en un medio líquido (PLALM) lleva a la formación de soluciones coloidales de nanopartículas metálicas. En ambos casos, las propiedades de las nanoestructuras sintetizadas pueden ser eficientemente controladas por los parámetros de Ablación Láser y las propiedades del medio.

El método de Ablación Láser ha sido empleado como procesos bottom-up, para la nanofabricación en ambientes gaseosos y líquidos.

Estos métodos toman ventaja de la propiedad natural del proceso de Ablación Láser a expulsar material en forma de nanoclusters y tiene al menos las siguientes tres ventajas sobre otros métodos convencionales químicos de síntesis.

1. Baja selectividad de materiales de Ablación. El proceso de Ablación Láser puede desempeñar efectiva nanoestructuración para una gran variedad de materiales.
2. La posibilidad de una síntesis de nanoestructuras en limpio, controlando el medio en que se lleve a cabo la síntesis.
3. La posibilidad de una modificación química de nanoestructuras durante el proceso de Ablación.

1.4.1 Aspectos generales de la Ablación Láser y la formación de nanoclusters

Cuando la superficie de blanco sólido es expuesto a una intensa radiación láser pulsada, altamente enfocada, ésta puede ser absorbida a través de varios mecanismos de transferencia de energía, llevando a un calentamiento térmico y no térmico, fusión, y finalmente Ablación del material (blanco). Aquí, independientemente del mecanismo y la velocidad de la energía de radiación en la deposición, el material es mayormente “expulsado” en forma de átomos, iones.

Sin embargo, los parámetros de las especies de Ablación dependen fuertemente de las características de la radiación Láser (energía, duración de los pulsos, longitud de onda). La intensidad del Láser, es medida en W/cm^2 , determina la intensidad de la interacción radiación-materia. En las mayoría de las referencias que utilizan ablación láser, la intensidad varia de 10^8 a 10^{13} W/cm^2 , dependiendo de los parámetros de radiación. Bajo la misma intensidad de láser, la masa de las especies de ablación depende de la energía total de radiación absorbida por la superficie. La radiación en el orden de micro y

nanosegundos tienen mucha mayor energía por pulso comparado a la radiación en el orden de picosegundos (ps) y femtosegundos (fs) que hacen pulsos largos de ablación más eficiente para producir mayor cantidad de material de ablación. Sin embargo, la ablación por pulsos ultracortos (ps, fs) están caracterizados por la expulsión de especies más energéticas ^[12] debido a la alta intensidad de radiación por unidad de tiempo. ^[13-16]

Notar que el proceso de ablación láser puede estar acompañado por la producción de grandes microfragmentos o gotas. Las gotas son generalmente debidas a una fusión y desprendimiento de micropícaras, formadas en la superficie del material como un resultado de un multi-pulso por parte de la irradiación del mismo spot láser ^[14,15]. Este efecto, ha sido reportado en muchos artículos de ablación láser con nanosegundos ^[16,17]

El proceso de ablación láser del material puede también estar acompañado por una producción de plasma caliente. Cuando se forma en la superficie del material, este plasma además de reducir la eficiencia en la transmisión de la energía láser a través de la superficie, causa una ablación secundaria a través del calentamiento térmico del material ^[18] ó un fenómeno de cavitación ^[19]. Normalmente los efectos relacionados al plasma son mucho más fuertes por la irradiación infrarroja, dado que esta radiación es fuertemente absorbida por el mismo plasma a través de un mecanismo llamado "inversión de Bremsstrahlung" ^[20]. Por otro lado, con el uso de radiación UV, débilmente absorbida por el plasma, se habilita la minimización de pérdida de energía de radiación en la superficie del material. El impacto fenómeno relacionado con el plasma es por mucho mejorado durante la ablación en un medio denso, como con una alta presión de gas o líquido. En estas condiciones, un fenómeno de rompimiento del medio líquido inducido por el láser puede tomar lugar. El rompimiento es una auto detonación de una onda, la cual se propaga en el medio a través de los lentes de enfoque y absorben casi toda la energía ^[20]. Este fenómeno está normalmente considerado como dañino dado que esto lleva a promover una pérdida de radiación de la energía en la superficie del material [blanco] y una indeseable ablación por plasma en el blanco ^[18].

Después del proceso de ablación, la evolución de las propiedades de las nanoestructuras formadas, principalmente dependen de las especies expulsadas con el medio.

1.4.2 Síntesis de nanomateriales en medio gaseoso

A continuación se describirá la técnica de PLD de manera general: sus modelos, condiciones y mecanismos propuestos para la interacción entre la radiación Láser y el blanco. En principio, son mecanismos muy similares al tema principal de este trabajo de TESIS que es Ablación con Láser Pulsado en un Medio Líquido.

El modelo mas simple esta basado en un **efecto térmico**, el cual describe exactamente la interacción entre el haz incidente y el sólido con una densidad baja de potencia. Básicamente el modelo asume un retardo entre el comienzo de la absorción Láser y la vaporización. La duración de este retardo está determinada por la velocidad de la difusión térmica hasta alcanzar una temperatura crítica en el sólido. Se necesita cierto umbral de energía del Láser para lograr esta condición. Este modelo es principalmente usado para estudiar el efecto de la radiación Láser en superficies metálicas. Cuando es aplicado para estudiar las interacciones entre el haz Láser y el sólido bajo densidades de potencias por encima de 10^8 W/cm^2 , lo cual se utiliza normalmente por ejemplo en PLD, este modelo suele ser ya inadecuado. Otros modelos han sido desarrollados elaborando aproximaciones con complejos modelos matemáticos [21], algunos basándose en descripciones físicas, mientras otros son fenomenológicos. Sin embargo, no pueden explicar todas las observaciones relacionadas con la interacción entre el Láser y el blanco.

La extensión de los diferentes procesos de absorción depende de las propiedades del material y las características del Láser. Por ejemplo, las superficies metálicas absorben predominantemente por electrones libres. Para los dieléctricos, los portadores libres están ausentes y la absorción de la

radiación por debajo de la banda prohibida “band-gap” se lleva a cabo dentro de la red cristalina. La absorción en semiconductores es un mecanismo mixto. Para el método de PLD, se describe un proceso por pasos; cuando el Láser interacciona con el blanco, los fotones son absorbidos por la superficie, formando una capa “fundida”. Esta capa es llamada “capa Knudsen”. El proceso de vaporización, el cual sucede en un lapso muy corto de tiempo, pero con una considerable cantidad de transporte de masa, ejerce una importante pérdida de presión en la capa líquida y expulsa gotas fundidas. Además de los procesos antes mencionados de expulsión de material del blanco, otro aspecto importante es una interacción secundaria entre la radiación Láser y el “plume”. Una alta interacción entre el “plume” y la radiación Láser puede afectar significativamente las características de los productos evaporados. La temperatura del plasma es elevada y los productos evaporados se vuelven más energéticos, lo cual puede afectar la depositación de la película en una forma positiva debido al incremento de la movilidad de los átomos adsorbidos (“*adatomos*”) a la superficie ^[22]

1.5 Nanomateriales por Ablación Láser

Es conocido que las propiedades de los materiales dependen fuertemente de su naturaleza química y la estructura de sus constituyentes. En particular, debido a la superposición de sus orbitas moleculares o atómicas, algunos materiales a nivel macro, compuestos de un gran número de átomos, se caracterizan por la presencia de bandas de energía, las cuales son responsables de la mayoría de sus propiedades físicas y químicas de los sólidos. Sin embargo, para los nanomateriales cuyas dimensiones están entre unos cuantos nanómetros, el número de átomos empieza a ser tan pequeño que las bandas de energía son significativamente modificadas, afectando fuertemente también todas las propiedades físicas de los materiales. Es por eso que los Nanomateriales han captado gran atención entre los diferentes grupos de investigación y también en aplicaciones industriales, dada su relación

superficie-volumen y el efecto cuántico de su tamaño en sus propiedades [23, 24]. En principio, la preparación de nanopartículas metálicas puede ser clasificada en dos categorías: métodos físicos y químicos. Entre los metales nobles a nivel nano como las nanopartículas de Ag y Au han mostrado exhibir novedosas propiedades ópticas que están fuertemente dependientes de su tamaño. J.P. Wilcoxon y col. reportan en nanopartículas de Au una intensa fotoluminiscencia, pero esto solamente cuando sus tamaños son mucho menores que aproximadamente 5nm de diámetro [25]. Las nanopartículas de plata tienen una ventaja sobre otros metales de los cuales también se sintetizan nanopartículas (como por ejemplo Au y Cu) en que su energía superficial de resonancia de plasmón de la Ag está localizada lejos de la energía de transición de interbandas, lo cual significa que en compuestos en los cuales contengan nanopartículas de Ag, se pueden investigar los efectos de la no-linealidad óptica solamente basándose en la contribución de la superficie de plasmón [26]

En particular, conjuntos de nanopartículas metálicas muestran espectaculares cambios de color, así como también cambios en el espectro de transmitancia y reflectancia, cuando el tamaño y la forma de las nanopartículas o la distancia promedio entre ellas cambia. Estos efectos del color están relacionados a la absorción efectiva de resonancia de la luz por nanopartículas individuales y la excitación localizada de las superficies de plasmón, acopladas a una serie de oscilaciones colectivas de los electrones en los metales

Las nanopartículas de óxidos de antimonio OA, también se encuentran reportadas con excelentes propiedades, comparadas con óxidos de antimonio a nivel macro. Entre las cuales son: mayor índice de refracción [27,28], mayor resistencia a la abrasión, mayor conductividad de protones [29,30], una excelente resistencia mecánica [31] y una mayor capacidad de absorción [32].

CAPÍTULO 2

ABLACIÓN POR LÁSER PULSADO EN UN MEDIO LIQUIDO (PLALM)

2.1 Introducción

En este capítulo trataremos la técnica de Ablación por Láser Pulsado en un Medio Líquido PLALM (por sus siglas en inglés **Pulse Laser Ablation in Liquid Media**), como técnica para la síntesis de nanomateriales vía un rápido enfriamiento de las especies expulsadas del material empleado como blanco, tras entrar en contacto con el medio líquido. Formándose así una gran variedad de nanoestructuras, las cuales están en función de los parámetros del Láser, así como de las propiedades del medio líquido.

2.2 Introducción General

Comparada con métodos de ablación Láser en vacío, la Ablación de sólidos en un ambiente líquido, ha sido menos estudiado. PLALM es una técnica prometedora para la preparación de nanopartículas de metales y óxidos metálicos, así como de diferentes nano-estructuras como nano-tubos, etc. [33,34,35,36] en soluciones coloidales. La síntesis de nanopartículas por PLALM no necesita de un equipo de alto vacío, se lleva a cabo a atmósfera ambiente, con

una gran diversidad de líquidos. Una de las ventajas de éste método en comparación con métodos químicos es evitar la necesidad de usar agentes reductores para la síntesis de las nanopartículas, por lo tanto se puede lograr obtener nanopartículas con un nivel de pureza mayor. La pureza de los materiales nano-estructurados es valiosa para numerosas aplicaciones fundamentales y prácticas. Además de que las nanopartículas, por PLALM, pueden ser producidas en soluciones coloidales las cuales pueden ser favorables para la fabricación de nanocompósitos y/o la dispersión de dichas nanopartículas en matrices poliméricas, e incluso en aplicaciones biológicas (soluciones biocompatibles)

Intensivas investigaciones en nanopartículas de metales suspendidas en soluciones, han sido extensivamente estudiadas ya que sus propiedades se ven modificadas con su tamaño [37,38,39,40].

2.3 Antecedentes PLALM

2.3.1 Primeros Experimentos PLALM

Entre los primeros reportes de la técnica de PLALM se reportan en los años **1990** por Parker y Boudjouk [41] quienes lograron sintetizar nanopartículas de Cu por el método de ablación láser en metanol y Ni en tetrahydrofurano THF, donde estas ultimas presentaron ser menos reactivas comparadas con aquellas que son sintetizadas por reducción química asistida por ultrasonido. Al ser una técnica relativamente nueva, empieza a tener auge entre los diversos grupos de investigadores entre los cuales han logrado sintetizar elementos como Ag [42,43,44,45], Au [46,47,48], Ni [49], Al [50], Zn [51], óxidos así como también compuestos cerámicos como Al_2O_3 [52], entre otros bajo diferentes medios líquidos como agua, acetona, SDS y etanol, por mencionar algunos. También se están

desarrollando modelos para explicar el mecanismo que se lleva a cabo durante la experimentación de PLALM.

2.3.2 Nanopartículas Por PLALM

En **1993** Henglein y Fojtik su grupo de investigadores ^[53] lograron sintetizar partículas de Si, usando un láser de Rubí, con una $\lambda=694$ nm, observando un pico en su espectro de luminiscencia a los 720 nm. Naoki Satoh y col. ^[54] en **1994** estudiaron el efecto de la irradiación de luz visible (420 nm) y UV (640 nm) a soluciones coloidales de partículas finas de Au en solventes orgánicos, notando un cambio en el tamaño de las mismas, reflejado en la dispersión, coagulación y coalescencia de éstas soluciones. Y. Takeuchi, y col ^[43] en **1997** siguieron en la misma línea, y aplicaron irradiación láser Ar-ion (488 y 514 nm) para seguir estudiando el efecto de irradiación sobre nanopartículas en solventes orgánicos y relacionan el potencial ζ al fenómeno de coagulación/dispersión de las nanopartículas con el efecto que causa sobre las fuerzas de repulsión de Coulomb por reacciones fotoquímicas.

Yi-Pei y col., en **1998** obtuvieron nanopartículas de Ag ^[55], coloides de Cu estables a partir de polvos de CuO ^[56,57], usando Ablación Láser en varios solventes. En **1999**, este mismo grupo de investigación trabajó con Al ⁽²²⁾ usando un Láser Nd:YAG con una longitud de onda de 532 nm y sin el uso de una lente para enfocar el haz láser, y lograron obtener Al(OH)₃ y AlOOH en agua triplemente destilada, tales como bayerita, gibsita y bohemita, con tamaños en cientos de nanómetros, el cual dependía básicamente del pH y temperatura de la solución. Ellos describen un proceso en el cual al ser excitado un metal con un pulso Láser, puede llevar a un calentamiento de los electrones. La termalización de estos electrones con alta energía y temperatura es lograda por la dispersión electrón-electrón, entonces los electrones transfieren la

energía a la red metálica vía acoplamiento electrón-fotón. La relajación electrón-electrón y electrón-fotón usualmente ocurre en tiempos <1 picosegundo, lo cual es mas corto que el pulso de 5 nanosegundos usado en esta referencia. Por lo tanto la red irradiada es calentada hasta el punto de fusión en la superficie del material. Notando que la fusión del metal inducido por el pulso de Láser es dependiente de algunas variables, como la duración del pulso, longitud de onda y absorbancia del material metálico. Por lo que la fusión se espera que se logre a cortas longitudes de onda porque las absorciones metálicas generalmente tienen una tendencia a incrementarse hacia las regiones de visible y ultravioleta. También proponen un proceso fotoquímico envuelto en la expulsión de fotones, como posible mecanismo de la desintegración de las partículas de aluminio.

Fumitaka Mafuné y col. entre **2000-2003** ^[58,48,59,60] han investigado el método de ablación láser con diferentes metales como Ag, Au, Pt, en diferentes solventes como SDS (Sodium Dodecyl Sulfate), y agua. En ellos observaron 3 aspectos importantes (entre otros): 1) el tamaño de la nanopartículas se incrementa con la molaridad del surfactante, y previenen que siga creciendo lentamente hasta un punto de precipitación en lapsos de años, 2) en cuanto a la potencia del pulso Láser, a medida que disminuye, igualmente disminuye el tamaño de las nanopartículas de Ag y 3) teniendo en cuenta que la potencia del Láser se incrementa linealmente con el área de spot Láser, este incremento también se ve reflejado en el incremento de la formación de nanopartículas, ya que el numero de sitios aumenta con el tamaño del spot. También proponen un mecanismo basado en un rápido crecimiento de una partícula embrionaria de Ag y un consecutivo crecimiento lento que tiene que ver con el recubrimiento del surfactante SDS en la partícula.

2.3.3 Nanoestructuras Por PLALM

En **2009**, Simon J. Henley y colaboradores ^[61], aplicaron el método de PLALM, utilizando como blanco polvos finos de Hierro en diferentes líquidos (agua, metanol, etanol e isopropanol) para producir rápidamente una variedad de nanoestructuras de óxidos de **Hierro** (nano-alambres y nano-laminillas). En los cuales adjudican la dimensionalidad de estas nanoestructuras como consecuencia de dos mecanismos: una rápida oxidación de las especies de Ablación y la coalescencia de los productos de Ablación. Empleando dos longitudes de onda (248 y 532 nm) demostraron que el crecimiento de estos óxidos (nano-alambres y nano-laminillas) en metanol es posible como consecuencia de un segundo mecanismo de auto ensamble dado por la interacción entre los pulsos ultravioletas y los productos de Ablación.

2.3.4 PLALM Utilizando Femto Y Pico Segundos

En **2003** Andrei V Kabashin y M. Meunier y colaboradores ^[62] lograron sintetizar nanopartículas de Au en solución acuosa de α -cyclodextrins(CD), β CD o γ -CD como estabilizador y control de tamaño de las nanopartículas. Dichas nanopartículas exhibieron un espectro de absorción con un máximo a 520 nm, similar a las producidas por métodos químicos. Con una distribución de tamaño de nanopartícula analizada en un Microscopio de transmisión de electrones (TEM) entre 2-2.4 nm. se utilizó un láser Ti:Sapphire, duración de pulso de 110 fs, $\lambda = 800$ nm, y un máximo de energía de 1 mJ/pulso, $f = 1$ kHz. Dentro de sus resultados, coincide con el autor Mafune y col ^[36], al señalar que las nanopartículas solo pueden ser producidas por encima de un valor determinado de potencia del láser y que su densidad se incrementa proporcionalmente con la potencia del láser. Ese mismo año, el equipo de colaboradores de A V Kabashin, reportan la síntesis de nanopartículas en

solución coloidal ^[62], usando el mismo equipo láser con pulsos de femtosegundos en agua desionizada; en dicho artículo estudian los mecanismos físicos para el control de tamaño de las nanopartículas durante el experimento de ablación láser en este medio líquido con pulsos de femtosegundos.

En **2007**, G. A. Torchia y colaboradores ^[47], sintetizaron nanopartículas esféricas de Au utilizando ablación láser con pulsos de 120 femtosegundos de duración (Láser Ti:Sapphire, $\lambda = 796$ nm), en agua des-ionizada, obteniendo nanopartículas de Au entre los 3- 15 nm.

2.4 Mecanismos Propuestos

2.4.1 Mecanismo De Formacion Dinamica

Fumitaka M. y colaboradores explican en términos de una rápida formación de embriones de partículas de Ag, seguido de un crecimiento de la partícula en competencia con la estabilización de las partículas por un recubrimiento de SDS sobre éstas. Considerando la formación de la partícula en orden cronológico:

- Inmediatamente después de la Ablación Láser, una densa nube de átomos de Ag se forma sobre la superficie del blanco, donde está incidendo la luz Láser.
- Como la interacción interatómica es mucho mayor que la interacción entre un átomo de Ag y una molécula de SDS o una molécula del solvente, los átomos de Ag se agrupan con tantos átomos de plata se generen. Esta rápida agregación inicial continúa hasta que los átomos de Ag cercanos sean “consumidos” completamente.
- Como resultado, una partícula embrionaria de Ag forma un vacío en la región de átomos de Ag (cavidad). Sin embargo, el suministro de átomos

de Ag fuera de la región a través de la difusión, causa que la partícula crezca lentamente aun después de que el rápido crecimiento inicial termine.

- Por consiguiente, el lento crecimiento tiende a ser terminado por el recubrimiento de la superficie de la partícula con moléculas de SDS, que se difunden a través de la solución hacia la partícula

2.4.2 Mecanismo De Fragmentación

Fumitaka M. ^[59] y colaboradores lograron producir soluciones coloidales de nanopartículas de Au por el método de Ablación Láser ($\lambda=1064$, Nd:YAG, 1064 y 532, 800 mJ/pulso cm^2) en solución acuosa de SDS. Llevando después éstas soluciones a una Fragmentación inducida por Láser a una longitud de onda de 532 nm. Por lo que analizaremos el mecanismo que se lleva a cabo durante el proceso de fragmentación inducido por Láser. Cuando la banda del plasmón de las nanopartículas de Au en una solución acuosa de SDS es excitada por irradiación Láser a $\lambda=532$ nm, la energía de los fotones es rápidamente convertida en calor, dada la eficiencia en la transmisión de la energía absorbida a energía interna de las nanopartículas debido a la fuerte interacción electrón-fotón. Durante un solo pulso, una nanopartícula se considera que absorbe consecutivamente más de 1000 fotones y se calienta hasta su punto de ebullición. Como resultado la nanopartícula empieza a fragmentarse y esos pequeños fragmentos (clusters de Au) se producen y se dispersan en la solución. La velocidad de fragmentación puede incrementarse con un incremento en la fluencia Láser, porque la energía interna de las nanopartículas irradiadas se incrementa también.

Por otro lado, las nanopartículas presentan en solución crecimiento al agruparse estos pequeños fragmentos. La velocidad de coagulación se incrementa con el incremento de la concentración de estos pequeños fragmentos. Concretamente, estos procesos de fragmentación y coagulación están equilibrados bajo la irradiación Láser. Después de que el Láser se apaga

la fragmentación cesa tal que solamente procede el proceso de coagulación, hasta que los pequeños fragmentos sean consumidos o se estabilicen.

2.5 Morfología De La Superficie

William T. Nichols y colaboradores ^[63] estudiaron el efecto de la longitud de onda del Láser en una superficie de platino, utilizando un Láser Nd:YAG operando a tres frecuencias armónicas (1064, 532 y 355 nm). Al comparar la morfología de la superficie del Pt a las diferentes λ s y energías indicadas, fueron agrupadas en dos categorías. Se encontró que a longitudes de onda de 1064 y 355 nm producían diferentes características en la superficie del Pt. Resultando que para una longitud de onda de 532 nm mostrara una combinación de las dos anteriores. Por lo que veremos el comportamiento de la Ablación Láser IR (1064 nm) y ultravioleta (355 nm).

- Ablación Láser Ultravioleta ($\lambda=355$ nm). La morfología de la superficie del Pt, muestra un patrón de ondas con un espaciamiento entre cresta y cresta de 3-5 μm , en la zona irradiada (8 J/cm²). Estos patrones de onda se conocen formados por la inestabilidad de Rayleigh de la superficie fundida. La orientación de las ondas parece corresponder a la orientación de los granos del Pt formados por la recristalización después de la fusión transitoria, esto para bajos valores de fluencia del Láser, ya que dicho patrón se ve afectado por los límites de grano. Tal efecto parece desaparecer a niveles más altos de fluencia del Láser.
- Ablación Láser Infrarroja ($\lambda= 1064$ nm). La superficie bajo radiación IR evoluciona de manera muy diferente. En estas superficies se observa la formación de cráteres del orden de los 20 μm , valor mucho menor que el tamaño del spot Láser. Se especula que la formación de los cráteres es

debido a un fenómeno de ebullición explosiva en dichos spots localizados con alto calor en el blanco. Las regiones alrededor de las impurezas se funden y la reflectividad de la superficie disminuye dramáticamente causando un rápido calentamiento. El incremento en volumen de sólido a líquido en el spot caliente puede entonces conllevar a expulsar el material fundido, resultando en una expulsión de un gran volumen de material fundido de la superficie.

CAPITULO 3

TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.1 Introducción

Los nanomateriales producidos por PLALM, los cuales por naturaleza propia de esta técnica ha producido soluciones coloidales de nanopartículas metálicas. Las propiedades ópticas de las mismas han sido medidas por Absorción de UV-Visible, ya que a escala de nanómetros las propiedades de los materiales se ven modificadas por el cambio en su área superficial lo que puede generar plasmones superficiales (en el caso de las nanopartículas de metales nobles como la Ag y el Au). La morfología de las nanopartículas ha sido caracterizada por microscopía de electrones, MEB para analizar sus formas y tamaños, TEM para analizar su estructura cristalina, tamaño de nanopartícula, XEDS para caracterizar su composición química, y Difracción de Rayos X a fin de estudiar la estructura que se ha formado durante el proceso de Ablación Láser.

3.2 Morfología

3.2.1 Microscopía de Barrido de Electrones (MEB)

El Microscopio de Barrido de Electrones (MEB, Figura 3-6) es una herramienta que nos permite obtener información de la morfología y composición química de un sólido rápidamente. Frecuentemente utilizado en biología, química, ciencia de los materiales, geología, medicina, etc. A diferencia de un microscopio óptico, el MEB utiliza un haz de electrones en lugar de utilizar fotones. La longitud de onda de un haz de electrones es 100,000 veces mas pequeño que la luz y la apertura del ángulo de este haz es menor. Como resultado, el MEB logra hasta 100,000 magnificaciones para la mayoría de los metales sólidos.

El MEB está compuesto de las siguientes partes principalmente: una columna óptica electrónica, construida en la cámara donde se coloca la muestra, un circuito de bombeo utilizado para obtener un alto vacío, detectores para obtener las señales que arroja la muestra, una pantalla de video para examinar las imágenes, un dispositivo electrónico para manipular todas las funciones. El haz de electrones se genera por un alambre de tungsteno, el cual es calentado por una corriente. El haz es acelerado a un alto voltaje (arriba de los 30 kV) creado entre el alambre y el ánodo. Este haz es enfocado en la muestra por 3 lentes electromagnéticas en un sensor de menos de 40 nm. Cuando el haz toca la muestra, éste puede penetrarla generando fenómenos físicos lo cual nos da diferentes tipos de señales dependiendo de la interacción entre el haz de electrones y la muestra, y éstas son algunas de las señales que pueden producirse.

- **Electrones secundarios**

Éstos son emitidos cuando un haz primario ha perdido parte de su propia energía, excitando átomos de la muestra. Los electrones secundarios tienen

una energía pequeña (alrededor de 50 eV). Debido a su baja energía pueden ser fácilmente atraídos (con una diferencia de potencial) recolectar una gran cantidad de electrones en el detector obteniendo una imagen con una buena relación señal/ruido (s/n). No pueden abarcar una gran área de la muestra, por que son rápidamente perdidos, por lo tanto cubren un área muy cercana al haz, y su posición nos da imágenes con una muy buena resolución (con un haz cuyo diámetro sea de 30 Å, la resolución es alrededor de 40 Å). Las imágenes que se obtienen con la detección de electrones secundarios en su mayoría representan la topografía de la muestra (muy poco contraste entre las fases).

- **Electrones retrodispersados**

Los electrones retrodispersados son electrones que han sido emitidos de un haz primario y han rebotado elásticamente con los átomos de la muestra. Éstos son rebotados en la misma dirección con la que han incidido con la muestra y con muy poca pérdida de energía. El detector de electrones retrodispersados es colocado verticalmente a la muestra sobre el eje del haz de electrones (para recolectar la mayor cantidad de electrones retrodispersados como sea posible). Las imágenes en 3D no son muy buenas con este detector.

Los elementos químicos que tiene un alto número atómico (con una alta carga en su núcleo) producen más electrones retrodispersados que los que tienen un número atómico menor. El área de la muestra con un alto número atómico se podrá observar más brillante que un área con un número atómico menor. A este fenómeno se le llama contraste de fase. Es útil, por ejemplo, cuando es necesario calcular la homogeneidad química de una muestra antes de analizarla.



Figura 3-6: FEI Nova Nano SEM 200, CIIDIT, UANL,

3.2.2 Microscopio de Barrido con Transmisión de Electrones (Scanning Transmission Electron Microscope STEM)

El primer STEM ^[64], fue diseñado y construido por Manfred von Ardenne (von Ardenne **1938b**) en Berlín en 1937-1938. En su publicación muestra una imagen de cristales de ZnO con una resolución de 40nm, mostró como el detector puede ser configurado tanto para imágenes de campo claro (**BF**, Bright Field) o campo oscuro (**DF**, Dark Field) de transmisión y para reflexión o imágenes secundarias de superficies sólidas.

Su desarrollo toma lugar algunos años después del desarrollo del TEM por Max Knoll and Ernt Ruska ^[66]. El STEM ^[65], es un microscopio que puede ser usado para examinar secciones delgadas y otras muestras en modo de barrido. Electrones incidentes de un haz son transmitidos a través del espécimen casi de la misma manera como en un TEM (Microscopio de Transmisión de Electrones). En vez de que un haz de electrones formen la imagen, estos son enfocados en un punto y escanea el espécimen en la misma manera como en el SEM. Normalmente la muestra se escanea, y la imagen transmitida es

producida en un CRT (Cathode-Ray tube, tubo de rayos catódicos) como en el SEM.

Comparado al TEM, el STEM tiene algunas ventajas: se pueden examinar secciones de mayor grosor, puede obtenerse en un análisis de rayos X con mejor resolución analítica por el diámetro tan pequeño del haz, y se facilita la digitalización de la información. La habilidad de examinar secciones delgadas es debido a la manera en que se crea la imagen. Toda la energía del haz es enfocada en un área muy pequeña, en un instante. El detector puede ser activado por electrones primarios que son unscattered, dispersados inelástica o elásticamente. Por lo tanto, dada la gran intensidad del haz y la habilidad de detectar más tipos de electrones, puede ser examinada una muestra más gruesa por STEM que por TEM. El rango de espesor que puede ser examinado en un STEM depende del voltaje de aceleración y las características de la muestra. En general el rango esta entre 100nm y 0.5 μ m hasta 1 μ m.

La configuración óptica se muestra en forma esquemática en la Figura 3-7. Una serie de lentes enfocan un haz para formar un pequeño spot incidente sobre una delgada muestra (transparente a los electrones). Excepto por el enfoque final de los lentes, al cual se le refiere como lentes objetivos, los lentes previos a la muestra son referidos como lentes condensadores. El objetivo del sistema de lentes es proveer bastante demagnificación de tamaño finito de la fuente de electrones para formar una escala atómica del spot en la muestra. Los lentes objetivos proveen el final y mayor paso de demagnificacion. Esta es la aberración de los lentes que dominan el sistema óptico. Una apertura objetiva es usada para restringir la apertura numérica a un tamaño donde las aberraciones no conllevan a desenfocar el spot. El requerimiento de una apertura objetiva tiene dos consecuencias: 1) impone una difracción limitada al pequeño diámetro del spot y 2) los electrones que no pasan a través de la apertura se pierden, y por lo tanto la apertura restringe la cantidad de corriente del haz disponible.

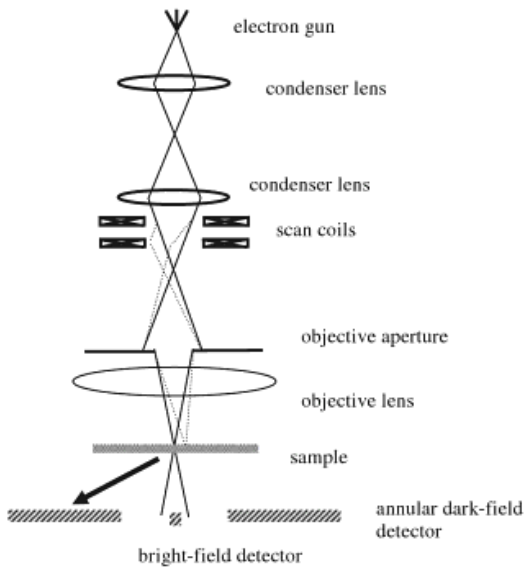


Figura 3-7. Diagrama esquemático del STEM

3.2.3 Microscopio de Transmisión de Electrones (Transmission Electron Microscope TEM)

El primer TEM fue construido en el entre los años 1931-1934 por Max Knoll y Ernst Ruska [66, 67, 68, 69], el cual consistía de 3 lentes, una magnificación de 12000 X y una resolución de 50 nm, significativamente mejor a los microscopios ópticos de su tiempo. El TEM (Figura 3-9) opera con los principios básicos de un microscopio óptico, pero usando un haz de electrones en lugar del haz de luz visible, ya que éstos tienen una longitud de onda mucho menor, lo que hace posible llegar a resoluciones mucho mayores que un microscopio óptico. Los componentes básicos del TEM no han cambiado significativamente desde los años 40's. La circuitería electrónica sin embargo han cambiado significativamente desde los pretransistores electrónicos del primer microscopio hasta las sofisticadas maquinas modernas que permiten operación remota del microscopio. Ha habido una mejora constante de la calidad de los lentes principales en el microscopio, la estabilidad de alto voltaje, la corriente en las

lentes y un incremento del conocimiento teórico de las aberraciones en las lentes y como corregirlos.

Un microscopio óptico, usado en modo transmisión, típicamente consiste de 5 partes: a) cañón de electrones, b) Etapa de iluminación, lentes condensadores (los cuales enfocan el haz de luz hacia la muestra), c) lentes objetivos, d) lentes magnificadores (a menudo combinados con la parte ocular), e) Sistema de Proyección.

El número de lentes puede variar, pero la mayoría de los microscopios ópticos tienen todos estos componentes. Un TEM puede ser dividido en secciones similares, las cuales se mencionan a continuación en orden de arriba hacia abajo.

1. Cañón de electrones (*Electron gun*). 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. Dado que las aberraciones de las lentes dependen del ángulo entre la trayectoria y el eje óptico, los electrones deben viajar muy de cerca al eje óptico y a un ángulo muy pequeño. Finalmente, después de pasar a través de la columna (incluida la muestra), debe haber suficientes electrones sobrantes para formar la imagen en el detector (pantalla) con una buena relación de electrones por unidad de tiempo (tiempo de exposición). Esto significa que la imagen de densidad de corriente, el número de electrones por segundo que llega al detector debe ser razonablemente alta. Hay tres tipos principales de cañón de electrones: de emisión termiónica, emisión de campo frío, emisión de campo Schottky.

2. Etapa de iluminación. El haz de electrones viaja a través de un sistema de lentes condensadores. Los TEM modernos tienen 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. **Lentes Objetivos.** Éstos son los más importantes y complejos de un TEM, ya que esta es la primera magnificación, y cualquier imperfección en los lentes objetivos puede magnificarse a través de los demás lentes. La muestra es colocada en los lentes objetivos, los cuales están diseñados para que la muestra pueda moverse en ambas direcciones (ejes X, Y).
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 mas, 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.

Adicionalmente a estos 5 componentes principales, un TEM contiene subsistemas que son vitales para su operación, pero son de importancia secundaria para el operador en una sesión de rutina.

- **Sistema de alto voltaje.** Este sistema esta usualmente localizado en una unidad separada y esta conectada al cañón de electrones por un cable grueso, utilizando voltajes de aceleración de 400 kV y mayores.

- **Sistema de vacío.** Los electrones necesitan un buen vacío (en el rango de 10^{-5} a 10^{-8} Torr) para viajar una longitud típica de 1-2 m de la columna del microscopio. Algunos microscopios son modificados para condiciones de ultra alto vacío, lo cual significa que las presiones parciales de todos los gases en la columna son mayores que 10^{-8} .
- **Sistema de enfriamiento.** Grandes corrientes eléctricas pueden generar una gran cantidad de calor (Ley de Ohm), de aquí que las bobinas de los lentes que pueden transportar varios amperes de corriente deben ser enfriados efectivamente. El sistema de enfriamiento esta interconectado con otros sistemas tal que el microscopio no puede ser usado con un enfriamiento insuficiente.
- **Escudos de radiación.** Todos los electrones emitidos por el filamento pueden eventualmente encontrar su camino de regreso dentro de la circuitería eléctrica y la mayoría deshacerse de su energía cinética. Todas las superficies que pueden ser expuestas a los electrones son por lo tanto hechos de un material conductor. Un problema mas serio es la conversión de energía cinética en fotones de rayos X, donde los electrones entran en la materia sólida. Todas las áreas del microscopio donde los rayos X pueden ser generados son por lo tanto cubiertos de un doble escudo; la 1ª capa del escudo es un material con un numero atómico bajo, típicamente Aluminio, el cual convierte la mayoría de la energía cinética en fotones de rayos X de baja energía. El segundo escudo es un material con un número atómico elevado, típicamente plomo, la cual absorbe eficientemente los fotones de rayos X de baja energía.
- **Cámara fotográfica.** Se emplean Dispositivos de carga acoplada. (Charge-coupled device detectors CCD). Básicamente se componen de un substrato de Si ligeramente dopado para que actúe como un semiconductor tipo p, seguido de una capa delgada (100 nm) de SiO_2 con terminal metálica (Figura 3- 8). Cuando una matriz de elementos de CCD es expuesta a la luz, la barrera de potencial será llenada con electrones, y el número de electrones en cada barrera será proporcional a la intensidad de la luz

incidente de cada barrera en particular. Una vez que la exposición ha sido completada, la carga de cada elemento de CCD puede ser determinada. Esto es acompañado por una combinación de cambios de voltajes aplicados a los elementos del detector vecino. Todas las cargas acumuladas a lo largo de una línea de elementos de CCD son simultáneamente movidas a un elemento de al lado, y la columna final es movida hacia abajo, a los circuitos de lectura de salida, los cuales miden la carga total en cada elemento individual. Cuando todos los elementos han sido leídos, el dispositivo esta listo para una siguiente exposición.

Para una imagen de TEM, el haz de electrones es primero convertido en fotones en un fósforo centellador (scintillator phosphor) de YAG(itrio aluminio garnate). Después, los fotones llegan al área activa de los elementos del CCD y generan electrones que llenan las barreras de potencial en las regiones reducidas del semiconductor tipo p. El centellador está acoplado a la matriz del detector CCD a través de un acoplamiento de fibra óptica. Para reducir el ruido electrónico, los detectores CCD están a una temperatura de -30 a -50 °C. Las fuentes dominantes de ruido son el centellador (convertidor de electrones-fotones) y el detector de conversión fotón-electrón. Los detectores modernos de CCD pueden tener 4096 x 4096 elementos y cada elemento tiene un rango dinámico de 12, 14, o 16 bits. Una imagen puede ocupar hasta 32 Mb de memoria

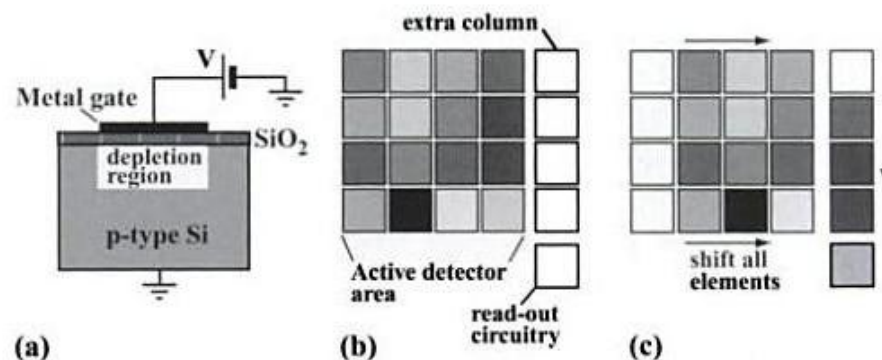


Figura 3- 8. a) Representación esquemática de la estructura de un solo elemento de un dispositivo CCD; b) todos los elementos de un detector de 4x4 son expuestos a la luz incidente; c) La matriz es

primero movida un elemento a la derecha, y entonces los elementos de la columna vertical son movidos a los circuitos de lectura de salida. Entonces la matriz es movida de nuevo, hasta que todos los elementos han pasado a los circuitos de lectura de salida.

- **Difracción de electrones**

La habilidad de determinar orientaciones cristalográficas localmente (a escala debajo de nm) dada por el TEM, es una gran ventaja sobre el SEM y los microscopios ópticos. Los electrones, en su dualidad corpúsculo-onda, análoga a la de los fotones, pueden considerarse como sondas y, por consiguiente, experimentar fenómenos de difracción [70]. Las diferencias más importantes, con respecto a la difracción de rayos X, son consecuencia de las propiedades del electrón:

- Su longitud de onda es mucho menor ($\lambda \approx 0.05 \text{ \AA}$). Por ello, el orden de magnitud de las distancias d capaces de producir difracción es también menor.
- La energía del haz electrónico es mayor que la de los rayos X. Por ello, es suficiente para excitar los átomos a niveles energéticos superiores, perdiendo los electrones del haz la correspondiente energía. Los diferentes electrones del haz excitan distintos átomos a diversos niveles, con lo cual el conjunto de electrones que sufren este efecto salen con un espectro continuo de longitudes de onda.
- El mecanismo de difusión es diferente al de los rayos X. Los rayos X producen la polarización por desplazamiento de los electrones de la muestra, creando dipolos que reemiten radiación. En el caso de los electrones, éstos poseen carga eléctrica que desempeña un papel primordial. Los electrones sufren fenómenos de difusión debido fundamentalmente a la interacción de su carga eléctrica con la carga de los electrones y núcleos de los átomos en que se encuentran. Puesto que el núcleo atómico posee mucha más carga que los electrones, es el

principal responsable de la difusión, y cuanto mas pesado el átomo, mas poder de difusión posee.

- Los electrones poseen un poder de penetración muy pequeño, ya que son fuertemente difundidos por la materia.



Figura 3-9: FEI Titan G2 80-300, CIIDIT, UANL

3.3 Propiedades Ópticas

3.3.1 Espectrofotometria De Absorción Ultravioleta-Visible (UV-Visible Absorption Spectroscopy)

La espectroscopia por absorción molecular^[71, 72] en las regiones ultravioleta y visible del espectro se usa ampliamente en la determinación cuantitativa de una gran cantidad de especies inorgánicas, orgánicas y biológicas. Se basa en la medición de la transmitancia T o de la absorbancia A de soluciones que están en celdas transparentes que tienen una longitud de trayectoria de b cm.

Normalmente, la concentración de un analito absorbente se relaciona en forma lineal con la absorbancia según la ley de Beer (Ecuación 3-1):

$$A = -\log T = \log \frac{P_o}{P} = \epsilon bc$$

Ecuación 3-1

Donde A= Absorbancia, T= Transmitancia, Po= Potencia radiante incidente, P=potencia radiante transmitida, b=longitud de trayectoria de la muestra (cm), c=concentración del absorbente (moles/litro), ϵ =Absortividad molar

Cuando un haz de radiación monocromática de una determinada longitud de onda atraviesa una capa de disolución conteniendo una especie absorbente, la potencia (energía por unidad de tiempo y unidad de área) del haz incidente Po se atenúa, disminuyendo hasta P. Se define la transmitancia T, como la fracción de radiación incidente que consigue atravesar la muestra. Varía de 0 a 1 y puede también expresarse como porcentaje (Ecuación 3-2):

$$T = \frac{P}{P_o} = \frac{P}{P_o} \times 100$$

Ecuación 3-2

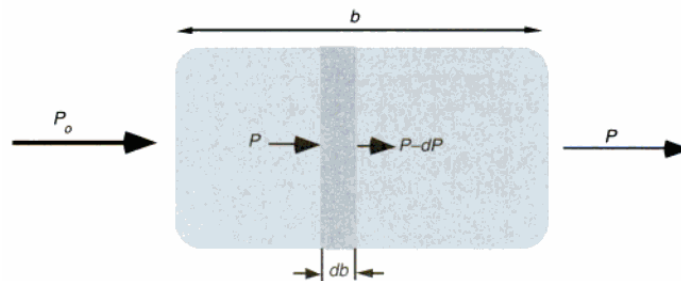


Figura 3- 10. Absorción de radiación

Para una capa de disolución absorbente de espesor infinitamente pequeño, db, la Figura 3- 10, muestra que la disminución de la potencia radiante dP, es proporcional a la propia potencia incidente, P, a la concentración de la especie absorbente c, y al espesor db. La absortividad es una propiedad característica de la sustancia absorbente y depende de la longitud de onda. Por ello, para aplicar la ley de Beer debe seleccionarse una determinada longitud de onda, y para este propósito se utiliza el espectro de absorción, siendo éste una

gráfica que indica la variación de la absorbancia, o de la absorptividad, con la longitud de onda.

Desviaciones de la ley de Beer.

La proporcionalidad entre la absorbancia y la concentración únicamente se cumple para disoluciones muy diluidas, observándose desviaciones más o menos acusadas al aumentar la concentración. Las desviaciones de Beer pueden clasificarse de la forma siguiente: **Reales, Instrumentales** (radiación no monocromática, radiación parasita, errores de lectura) **y químicas** (influencia de equilibrio, influencia del disolvente, temperatura, impureza en los reactivos, interacción entre especies absorbentes).

La absorción de radiación ultravioleta y visible origina transiciones entre distintos niveles de energía electrónicos, así como simultáneamente transiciones vibracionales y rotacionales, de forma que el cambio en la energía molecular de una determinada especie como consecuencia de la absorción de energía radiante, puede ser representada de la siguiente forma

$$\Delta E = \Delta E_{\text{electronia}} + \Delta E_{\text{vibraciona}} + \Delta E_{\text{rotacional}} + \Delta E_{\text{traslaciona}} \quad \text{Ecuación 3-3}$$

De todos los términos que figuran en la expresión anterior, el más importante es $\Delta E_{\text{electronia}}$, pues la diferencia de energía entre dos estados vibracionales es unas 10 veces menor y $\Delta E_{\text{rotacional}}$ es, a su vez, entre 10 y 100 veces menor que $\Delta E_{\text{vibraciona}}$. Por otro lado el último término es tan pequeño que prácticamente puede prescindirse de su influencia. Debido a lo anteriormente expuesto, suele ser de utilidad clasificar las especies absorbentes en base al tipo de transiciones electrónicas que pueden tener lugar. Así mismo, esto permite correlacionar el comportamiento espectral de un determinado espécimen con sus características químicas, lo cual es importante en orden de

determinar estructuras moleculares y para la identificación de ciertos grupos funcionales.

- **Resonancia de Plasmón Superficial (Surface Plasmon Resonance, SPR)**

Los metales, además de reflejar la luz, tienen una propiedad óptica menos conocida: bajo ciertas condiciones la luz puede viajar por las superficies metálicas sin alejarse de ellas. Esta es una propiedad muy particular, ya que en condiciones normales la luz viaja por las tres dimensiones del espacio y no se le confina con facilidad. En realidad, esta “luz superficial” es una onda más complicada que la luz normal, ya que no consiste sólo en un campo electromagnético, sino que involucra los electrones libres presentes en los metales ^[73]. Rufus Ritchie descubrió estas ondas o “plasmones superficiales” (PS), en los años cincuenta del pasado siglo.

En nanopartículas metálicas, existen estas oscilaciones colectivas conocidas como plasmones superficiales, y pueden ser excitadas por la luz. La frecuencia de resonancia de estas oscilaciones, es decir, la energía del PS, es esencialmente determinada por las propiedades dieléctricas del metal y del medio en que se encuentre, además del tamaño y la forma de la partícula. La carga de estas oscilaciones colectivas causan un gran aumento resonante del campo local dentro y cerca de la partícula ^[74]. La Resonancia del Plasmon Superficial, puede ser generada en un Espectrofotómetro de UV-Visible, proporcionando información exacta con la longitud de onda ^[75]. La posición y el número de picos está relacionado con el tamaño, forma y material de las nanopartículas. Para partículas de forma esférica se muestra un solo pico en el espectro de extinción ^[76].

3.4 Análisis Elemental

3.4.1 Espectrómetro de Dispersión de Energía de Rayos X (X-ray Energy-Dispersive Spectrometer, XEDS)

Para utilizar los rayos X generados cuando el haz de electrones incide en la muestra de un TEM, debemos primero detectarlos y entonces identificar el elemento del cual provienen. EL XEDS es una compleja y sofisticada pieza de instrumentación el cual toma ventaja de la moderna tecnología de los semiconductores. El principal componente del XEDS es un detector semiconductor, el cual tiene la ventaja de ser lo suficientemente compacta como para caber dentro de la región confinada de la fase de TEM.

XEDS produce espectros que grafican cuentas de rayos X (Intensidad) contra energía de rayos X. Cuando los electrones ionizan un átomo, la energía característica emitida de rayos X es única del átomo ionizado. Cuando los electrones son desacelerados por la interacción con el núcleo, se produce una serie continua de rayos X de bremsstrahlung. XEDS fue desarrollado a finales de los 60's y mediado de los 70's, estaba disponible como una opción en muchos TEM y aun más generalizada en SEM. Es compacto, estable, fácil de usar y se puede fácilmente interpretar su información. El funcionamiento del XEDS puede describirse como sigue:

- 4 El detector genera un pulso con carga proporcional a la energía de Rx.
- 5 Este pulso es convertido a un voltaje
- 6 Entonces la señal es amplificada por un FET (Transistor de efecto de Campo), y aislada de otros pulsos, una vez amplificada, entonces se identifica electrónicamente una energía específica de rayos X.
- 7 Finalmente se digitaliza la señal y se almacena.

3.5 Análisis Estructural

3.5.1 Difracción De Rayos X (X-ray Diffraction, XRD)

La difracción de rayos X (Rx) es una técnica ampliamente utilizada en el análisis de la estructura cristalina de los materiales sólidos a través del análisis de difracción de fotones de Rx. El fenómeno de difracción depende de la estructura cristalina del material y de la longitud de onda del fotón incidente. Se utiliza para identificar las fases cristalinas de las muestras y para medir sus propiedades estructurales, tamaño y orientación de los cristales.

En esta técnica, un haz de Rx con longitud de onda entre 0.5 y 2 Å, se hace incidir en la muestra, de acuerdo con la ley de Bragg (Ecuación 3-4):

$$2d\sin\theta = n\lambda.$$

Ecuación 3-4

Donde d es la distancia entre los planos atómicos de la fase cristalina, λ es la longitud de onda de los fotones incidentes y θ es el ángulo de incidencia. Si la longitud de onda de los fotones de Rx es comparable o mas pequeña que la constante de red ($\lambda < 2d$), resultan haces difractados en direcciones diferentes a las del haz incidente. La intensidad de Rx difractados se mide como una función del ángulo de difracción 2θ . La interferencia constructiva ocurrirá cuando se cumpla la ley de Bragg.

Conociendo los parámetros experimentales θ y λ , se puede identificar la orientación de los planos que intervienen en la difracción en base a la distancia d entre ellos. El instrumento utilizado para realizar este estudio se denomina difractómetro de rayos X (Figura 3-11)

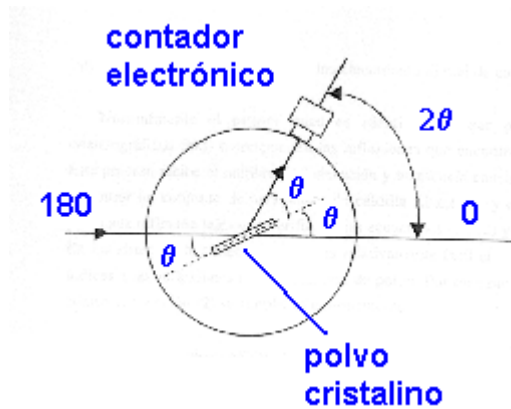


Figura 3-11: Configuración de un difractómetro de Rayos X

Los espectros resultantes son muy específicos, son como una huella digital para cada material cristalino. Cada pico de difracción tiene una posición “propia” en el espectro de cada material. Además el ancho del pico nos permite calcular el tamaño del cristal que difractó en esa dirección. Una característica de esta técnica, y que resulta de gran ventaja, es el hecho de que se requiere una mínima cantidad de material para llevar a cabo un análisis, ya que solamente se necesitan unos cuantos miligramos para obtener la información deseada de dicho material. Además es una técnica no destructiva lo que nos permite recuperar la muestra que se estudió.

CAPITULO 4

SÍNTESIS DE NANOMATERIALES DE Ag Y Sb₂O₃, Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA SU CARACTERIZACIÓN

4.1 Introducción

La síntesis de nanomateriales de Ag y Sb₂O₃ se llevó a cabo con la técnica de PLALM, aprovechando las ventajas que presenta ésta técnica (síntesis rápida, configuración sencilla sin cámaras de vacío, obtención de soluciones coloidales en diversos líquidos). Se presenta a continuación la configuración de dichos experimentos, así como la preparación de las muestras para su posterior caracterización de morfología (MEB, STEM, TEM), análisis elemental (EDAX), Propiedades Ópticas (Absorción UV-Vis), Análisis Estructural (Difracción de Rayos X)

4.2 Configuración De Experimentos PLALM

Para la síntesis de las nanopartículas de Ag y Sb, se utilizó un Láser Nd:YAG (Dantec Dynamics, con una salida máxima de 200 mJ/pulso, pulsos de 4 ns, longitud de onda de 532 nm) FIGURA 4-1, para todos los experimentos las siguientes condiciones fueron iguales: el uso de un lente convexo para

concentrar el haz láser a una distancia focal de 200mm, una frecuencia de repetición de pulsos de 10 Hz, 5 ml de solución (una capa de aproximadamente 15 mm entre el blanco y la superficie del líquido). Se utilizó una placa de Ag (99.9% Ag, aprox. 0.5 mm de espesor de 1.2 x 1.3 cm), Sb (barra de Sb 99.999%, 12 mm diámetro, se cortaron rodajas de aprox. 3mm de espesor). Los líquidos empleados fueron: Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) en solución acuosa en diferentes molaridades (1 M, 0.1 M, 0.01 M, 0.05 M y 0.001 M), agua destilada y etanol. Los blancos se colocaron dentro de una probeta KIMAX de 25 ml de vidrio.

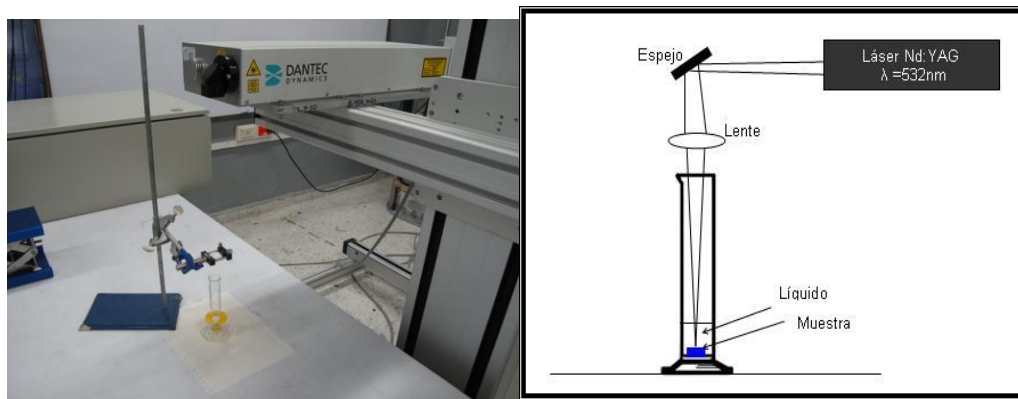


FIGURA 4-1: (lado izquierdo) Laser Nd:YAG , (lado derecho) configuración general de experimentos para PLALM

4.3 Diseño De Experimentos

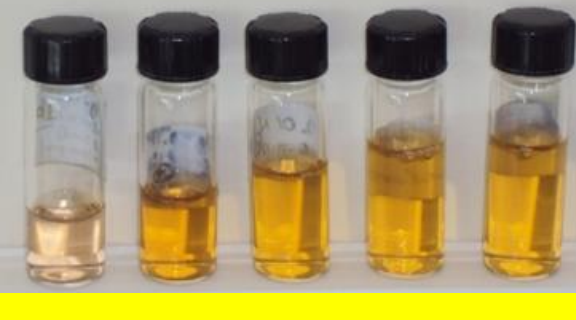
4.3.1 PLALM utilizando como blanco una lámina de Ag en solución acuosa de SDS

Primero analizaremos los experimentos llevados a cabo utilizando una lámina de Ag como blanco, los cuales se agrupan en la Tabla 4-1, el tiempo de Ablación fue de 10 minutos para las 5 muestras (Ag1, Ag2, Ag3, Ag4, Ag5), así

como la energía de 140 mJ por pulso, así como las condiciones iniciales mencionadas anteriormente (distancia focal, λ , f). Los blancos fueron inmersos en SDS utilizando 5 soluciones con molaridades diferentes (1 M, 0.1 M, 0.01 M, 0.05 M, 0.01 M). Obteniendo como resultado soluciones coloidales de nanopartículas de Ag en SDS, en una coloración amarilla para las 5 muestras, mostrándose estable a lo largo de los meses después de su síntesis.

Tabla 4-1: Diseño de experimentos utilizando una lámina de Ag como blanco, a la derecha se observan las soluciones coloidales de nanopartículas de Ag sintetizadas por PLALM

Ag		
t=10 min, FL= 20 cm, λ =532 nm, f=10 Hz		
Muestra	Energía mJoules	SDS Molaridad
Ag1	140	1 M
Ag2	140	0.1 M
Ag3	140	0.01 M
Ag4	140	0.05 M
Ag5	140	0.001 M



4.3.2 PLALM utilizando como blanco una barra de Sb sólido

4.3.2.1 Sb sólido en solución acuosa de SDS

Ahora analizaremos los experimentos realizados en los que se utilizó una barra de Sb (99.999% Sb, Alfa Aesar, 10 - 12 mm diámetro), como blanco. La barra de Sb fue seccionada en “rodajas” de 3 mm de espesor. Se prepararon 3 soluciones acuosas de SDS (Sodyum n-Dodecyl Sulfate $C_{12}H_{25}SO_4Na$) a diferentes concentraciones 1 M, 0.05 M y 0.01 M. La nomenclatura de las

muestras se agrupa en la Tabla 4-2. Los parámetros iniciales, mencionados anteriormente (distancia focal, λ , f) son los mismos para todos los experimentos de PLALM. Las muestras Sb1, Sb2 y Sb3 se colocaron al fondo de la probeta (una muestra para cada experimento), agregando después 5 ml de solución acuosa de **SDS** con tres molaridades diferentes (1 M, 0.05 M y 0.1 M respectivamente al orden de las muestras) para posteriormente ser irradiadas por el láser Nd:YAG. El tiempo de Ablación fue de dos periodos de 10 minutos para la muestra Sb1 con una energía por pulso de 140 mJ (los primeros 10 minutos resultaron insuficientes dado que no se pudo apreciar un cambio en la coloración de la solución, se estima que es por la baja energía aplicada). Para las muestras Sb2 y Sb3, se incrementó la energía a 160 mJ por pulso y con solo 10 minutos de PLALM se apreció un ligero cambio de coloración en las soluciones ,de un tono café claro, las cuales en cuestión de minutos cambiaron a un tono blancuzco (FIGURA 4-2). Sin embargo, al transcurso de un par de horas, se observaron polvos finos blancos depositados al fondo del porta-muestras.



FIGURA 4-2 Soluciones coloidales por PLALM utilizando como blanco las muestras de Sb sólido en SDS

4.3.2.2 Sb sólido en Etanol

Una de las secciones de la barra de Sb (muestra Sb4), fue colocada igualmente al fondo de la probeta, utilizando esta vez 5 ml de etanol como medio líquido; al irradiar el blanco con el láser Nd:YAG un tiempo de 10 min., con una energía por pulso de 160 mJ, no se pudo observar cambio de coloración alguna. Dado que las condiciones para PLALM dependen de diversos factores entre los cuáles son las propiedades del medio como se menciona en los primeros capítulos, por lo que se concluye que la energía aplicada tal vez no sea suficiente para llevar a cabo la formación de nanopartículas en este medio.

4.3.2.3 Sb en Agua destilada

Otra de las secciones de la barra de Sb (muestra Sb5), fue colocada igualmente al fondo de la probeta, utilizando esta vez 5 ml de agua destilada como medio líquido; Irradiando el blanco con el láser Nd:YAG por un tiempo de 10 min., con una energía por pulso de 180 mJ (ya que un experimento preliminar con una energía de 160mJ por pulso no mostró un cambio en nuestra solución, por lo cual se decidió aumentar la energía aplicada) y un tiempo de Ablación de 10min. La muestra Sb5 al igual que las muestras Sb1, Sb2 y Sb3 mostraron un cambio ligero en un tono café claro al final de la Ablación, tornándose blancuzcas en cuestión de minutos para finalmente después de un par de horas apreciarse un material en color blanco suspendido en la solución (Figura 4-12).



Figura 4-12: En esta imagen se puede apreciar material suspendido en el agua destilada, después de un experimento con PLALM y una muestra sólida de Sb en agua destilada.

Tabla 4-2: Diseño de Experimentos utilizando Sb como blanco

Sb				
FL= 20 cm, $\lambda=532$ nm, f= 10 Hz				
Prueba	Energía mJ	Tiempo (min)	Molaridad/ Líquido	Observaciones
Sb1	140	10 y 10	1 M / SDS	En todas las muestras se observaba un color café claro al terminar la ablación, pero al cabo de unos minutos, cambiaba su coloración a un tono blanquizco, para después depositarse pequeños polvos al fondo del recipiente
Sb2	160	10	0.05 M / SDS	
Sb3	160	10	0.1 M / SDS	
Sb4	160	10	Ethanol	No se observó cambio de coloración alguno
Sb5	180	10	Agua destilada	Al igual que las muestras en SDS cambió su coloración café a blanquizco en minutos, pero al cabo de unas horas, se observó material suspendido en el agua destilada.

4.4 Preparación de Muestras para su caracterización

4.4.1 MEB y XEDS

Las muestras de Sb (Sb1, Sb2, Sb3) se analizaron por MEB. En el caso de los experimentos de PLALM en los cuales se utilizó como blanco Sb sólido en solución acuosa de SDS (con 3 molaridades diferentes) se observó al final precipitación del material que se depositó al fondo de la solución. A fin de extraer estos “polvos” depositados para su análisis las muestras se sometieron a una serie de lavados a fin de eliminar la mayor cantidad posible de surfactante SDS (de no hacer estos lavados, es decir, decantando la muestra y dejando secar los polvos a temperatura ambiente, las muestras mostraron dificultad para ser analizadas por MEB debido a la presencia de materia orgánica del surfactante SDS). Se hicieron 3 lavados para cada muestra, cada lavado consistió en colocar la solución en una ultracentrifugadora Accuspin Micro17, Fisher Scientific por un tiempo de 5 min a 7000 rpm, para después decantar y agregar agua destilada al porta-muestras, y agitar la muestra vigorosamente en un Bortex y repetir la operación.

Después de los tres lavados, se decantó de nuevo para eliminar el exceso de agua, se agregó un poco de acetona y la solución se colocó en un porta muestras de vidrio, así como también en obleas de Si y se dejó secar a temperatura ambiente. Se colocó una gota de la muestra Sb3 en una rejilla de Cu para analizarla por TEM.

En el caso de los experimentos de PLALM en los cuales se utilizó como blanco Sb sólido en agua destilada, se observaron al final pequeños “trozos de material” suspendido en el agua destilada. Para extraer estos “trozos de material” se decantó la muestra y se colocaron en un porta muestras de vidrio y se dejó secar a temperatura ambiente para eliminar el agua.

4.4.2 STEM, TEM

En el caso de los experimentos de PLALM en los cuales se utilizó como blanco una lámina de Ag en solución acuosa de SDS (con 5 molaridades diferentes) se formaron soluciones coloidales en un tono amarillo. Las muestras Ag (1-5) fueron sometidas a una serie de lavados a fin de eliminar la mayor cantidad posible de surfactante SDS (de no hacer estos lavados, es decir, sólo colocar una gota de la solución sobre una rejilla de Cu para TEM y dejar secar a temperatura ambiente, las muestras mostraban dificultad para ser analizadas por TEM, debido a la presencia de materia orgánica del surfactante). Se hicieron 5 lavados para cada muestra, cada lavado consistió en colocar la solución en una ultracentrifugadora Accuspin Micro17, Fisher Scientific por un tiempo de 30 min a 13000 rpm, para después decantar y agregar agua destilada en el porta muestras, y agitar la muestra vigorosamente en un Bortex y repetir la operación.

Después de los 5 lavados, se colocó una gota de la solución en rejillas de Cu para TEM (HC200-Cu) y se dejó secar a temperatura ambiente por 24 horas.

CAPITULO 5

ANALISIS DE RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOMATERIALES DE Ag Y Sb SINTETIZADOS POR PLALM

Los materiales sintetizados por PLALM, han sido caracterizados a fin de determinar sus propiedades ópticas, morfología, composición y estructura cristalina en función de las propiedades del medio líquido utilizado y la concentración de la solución. Las caracterizaciones de MEB, TEM y STEM se llevaron a cabo en el CIDIIT, de la UANL.

5.1 Nanopartículas De Ag

5.1.1 Ag en SDS

A las soluciones coloidales de nanopartículas de plata sintetizadas por PLALM, de acuerdo al diseño de experimentos detallado en el capítulo anterior, (muestras Ag1, Ag2, Ag3, Ag4 y Ag5), se les midieron sus propiedades ópticas y se han obtenido resultados comparables a los reportados en la literatura [77,78,79]. La Figura 5-13 muestra el espectro de absorción de las 5 muestras (molaridades diferentes) de solución acuosa de SDS en la cual la Ag fue irradiada con el Láser Nd:YAG a $\lambda = 532$ nm, con una energía por pulso de 140 mJ. El espectro exhibe picos característicos entro los 400 y 420 nm. El espectro

de absorción es esencialmente el mismo que presentan nanopartículas de Ag preparadas por métodos químicos [80].

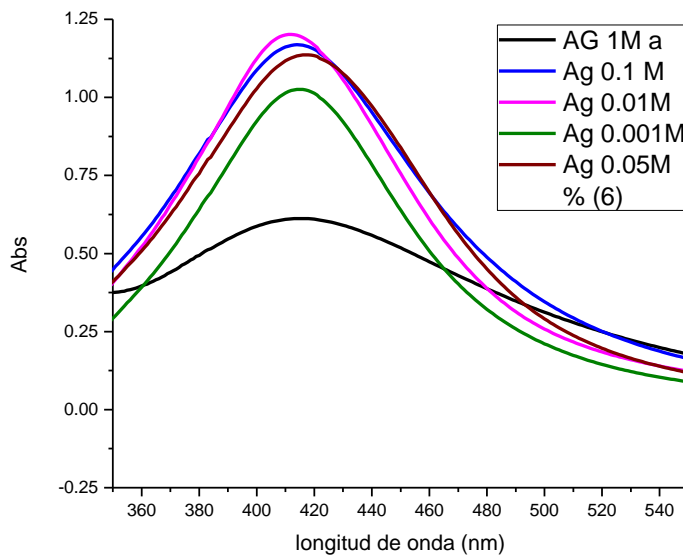


Figura 5-13: Espectro de Absorción de nanopartículas de Ag producidas por PLALM, en diferentes molaridades (1 M, 0.1 M, 0.01 M, 0.05 M y 0.001 M) solución acuosa de SDS.

La formación de nanopartículas de Ag en solución coloidal también fue caracterizada por STEM y TEM. La Figura 5-14 muestra las micrografía de STEM de la muestra Ag1 (1 M en solución acuosa de SDS), sintetizadas por PLALM, en la cual se pueden apreciar nanopartículas esféricas relativamente de igual tamaño (400 nm aprox.). Las Figura 5-15 y Figura 5-16 presentan las micrografías TEM, de la muestra Ag2 (0.1 M en solución acuosa de SDS), y su correspondiente distribución de tamaños de las nanopartículas producidas por PLALM. En la Figura 5-17 se muestra el espectro de composición de la muestra Ag2 caracterizado en TEM, con el uso de su detector EDX, donde se puede apreciar el pico característico que confirma la presencia de Ag, además del pico de Cu por efecto de la rejilla donde fue colocada la muestra. En la Figura 5-18 se observa un patrón de difracción también tomado de la muestra Ag2.

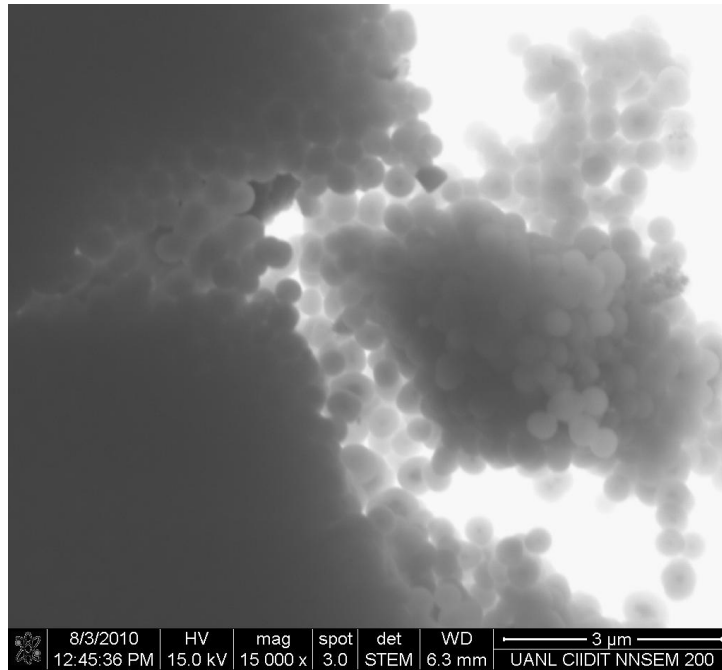


Figura 5-14: Micrografía de STEM, muestra Ag1 (1 M) en solución acuosa SDS, y la distribución de tamaños. Nanopartículas de Ag, producidas por PLALM a 140 mJ por pulso

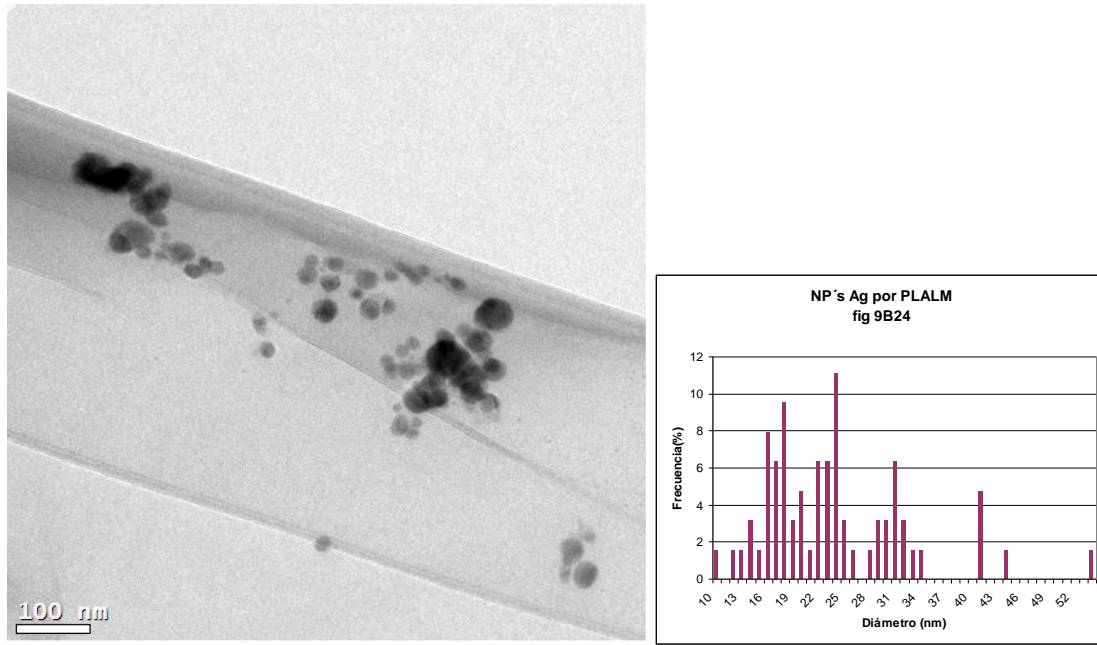


Figura 5-15: Micrografía de TEM, de la muestra Ag₂ (1 M), nanopartículas de Plata producidas por PLALM en solución acuosa con SDS. (Derecha) Distribución de Tamaños de nanopartícula

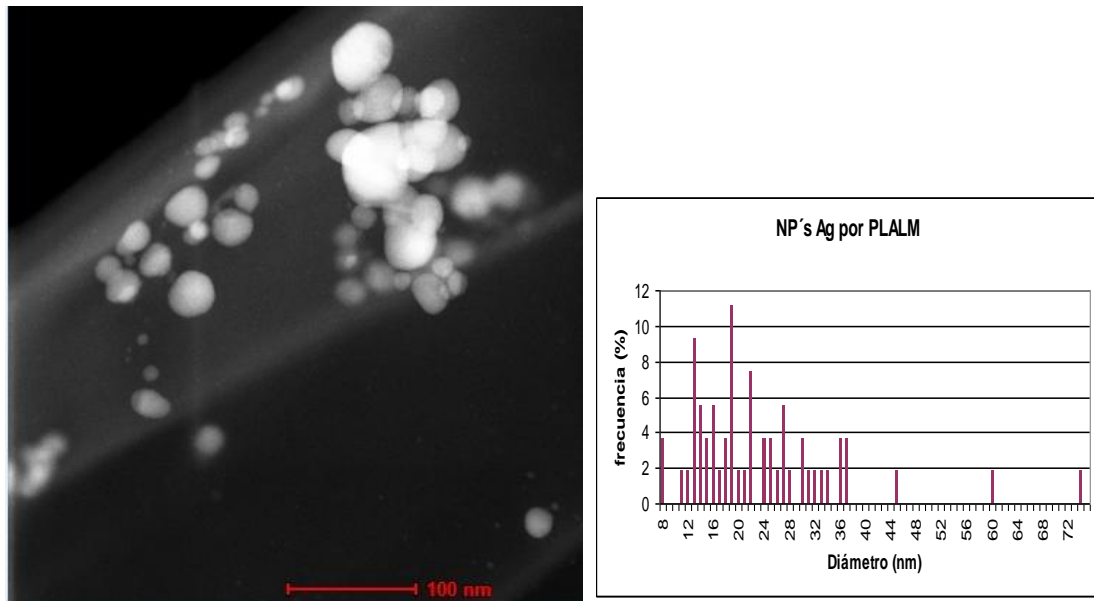


Figura 5-16: de TEM, de la muestra Ag₂ (1 M) diferente región de la rejilla, nanopartículas de Plata producidas por PLALM en solución acuosa con SDS. (Derecha) Distribución de Tamaños de nanopartícula

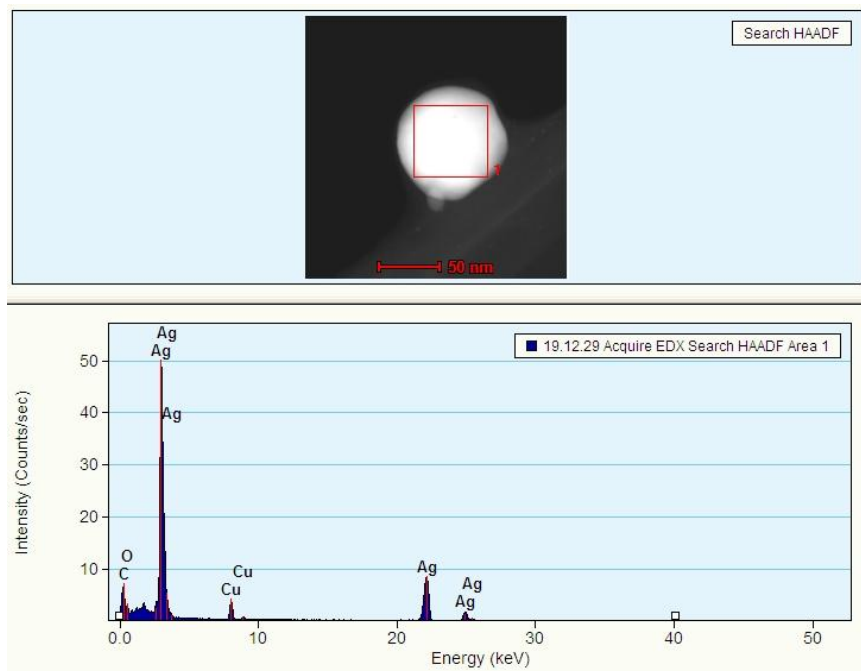


Figura 5-17: Espectro EDX sobre una nanopartícula de Ag donde se aprecia el pico característico de este elemento, además del pico de Cu, por la rejilla.

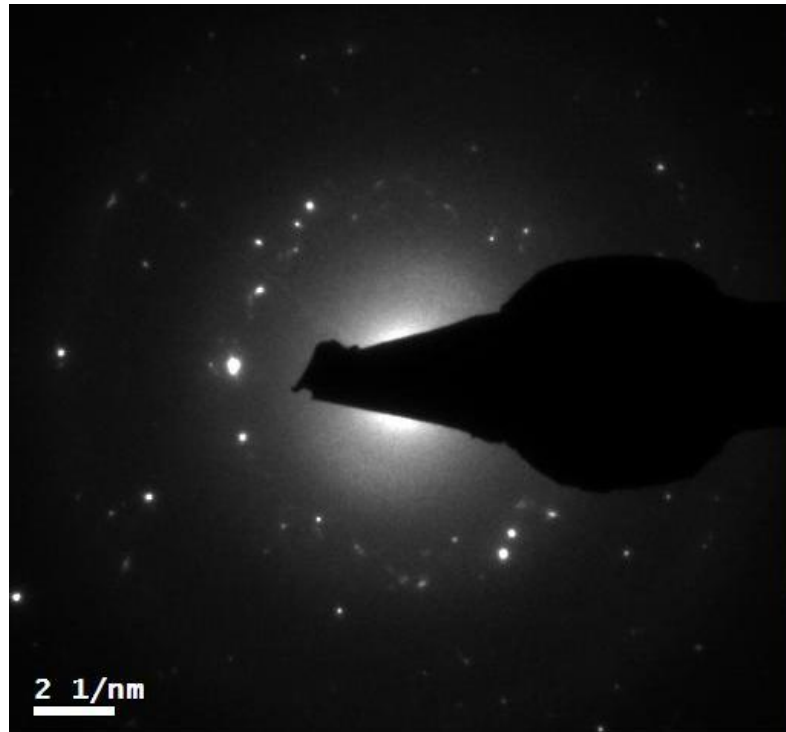


Figura 5-18: Patrón de Difracción TEM, sobre una partícula de Ag (muestra Ag2) preparada por PLALM en solución acuosa con SDS 0.1 M.

5.2 Nanocristales De Trióxido De Antimonio Sb_2O_3

5.2.1 Sb en SDS

En los experimentos de PLALM, en los que se utilizó como blanco Sb en SDS a diferentes concentraciones (Sb1, Sb2 y Sb3 con diferentes molaridades 1 M, 0.05 M y 0.1 M respectivamente), mostraron cambios en la coloración de las soluciones coloidales al finalizar la exposición al Láser , es decir, al término de la experimentación, se observó una coloracion café clara, y después de unos minutos se cambió a un tono blanquizco, para finalmente depositarse unos polvos finos en color blanco, los cuales al ser analizados por MEB, se observan en forma de pequeños cristales.

En las siguientes micrografías por MEB, se muestra la forma poliédrica de los nanocristales de Sb_2O_3 sintetizados por PLALM, comparables a los reportados en la literatura ^[81], en los cuales no se reporta la síntesis de Sb_2O_3 aplicando técnicas como PLALM. La Figura 5-19 muestra dos micrografías MEB con miles de cristales de Sb_2O_3 de tamaños uniformes, éstas imágenes corresponden a la muestra Sb1 (1M en solución acuosa con SDS) a diferentes magnificaciones. La Figura 5-20 muestra dos micrografías MEB con miles de cristales de Sb_2O_3 de tamaños uniformes, estas imágenes corresponden a las muestras Sb1 y Sb3 (1M y 0.1M respectivamente en solución acuosa con SDS) a diferentes magnificaciones. La Figura 5-21 muestra la micrografía STEM, de la muestra Sb2 (0.05M en solución acuosa con SDS), también con una gran cantidad de cristales de Sb_2O_3 . La Figura 5-22 nos muestra un espectro de composición EDX tomada en el equipo TEM, en la cual se presentan dos picos con distintas intensidades, lo cual da el indicio de la presencia de ser cristales de Sb_2O_3 . Se caracterizó también por Difracción de Rayos X para observar la fase presente, cristalinidad y pureza de las muestras las cuales fueron sintetizadas por PLALM. Del espectro de difracción de Rayos X, como se muestra en la Figura 5-23, podemos identificar dos fases presentes en los nanocristales de Sb_2O_3 : la correspondiente al mineral *Senarmonita*, con estructura cúbica (carta PDF#05-0534) y al mineral *Valentinita*, con estructura ortorrómbica (carta PDF#11-0689).

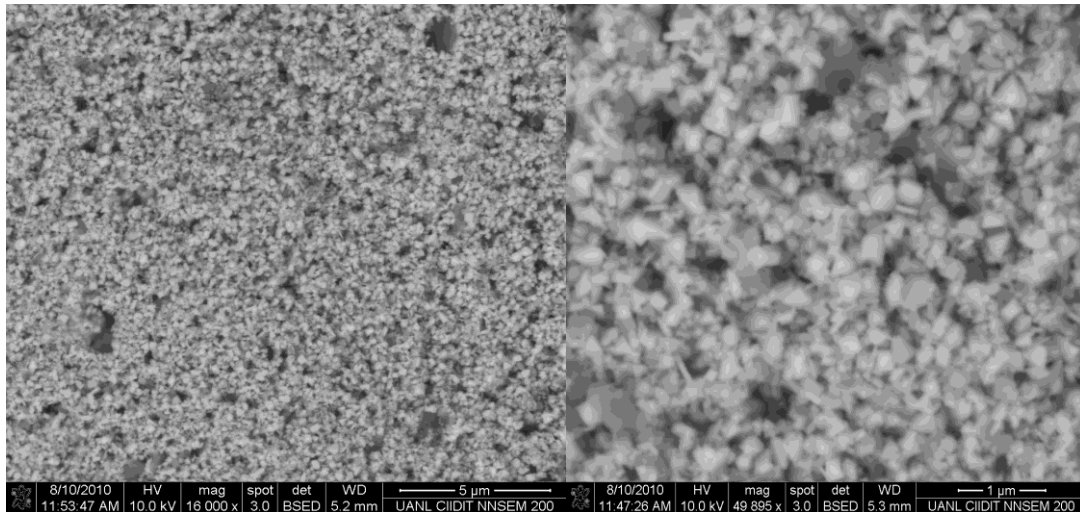


Figura 5-19. Micrografías MEB de la muestra Sb1 preparada por PLALM en solución acuosa con SDS a 1M, a 16000x y 49500x magnificaciones de izquierda a derecha respectivamente

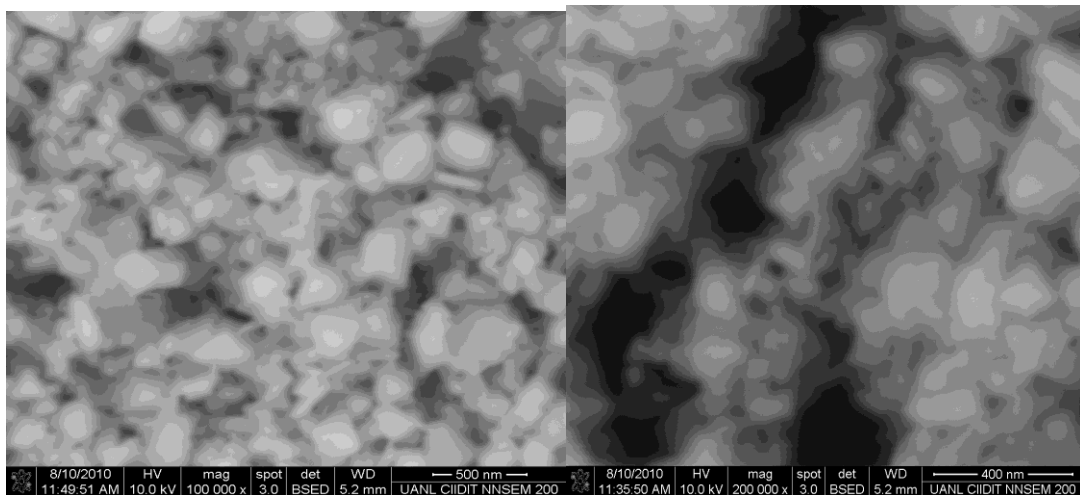


Figura 5-20: Micrografías MEB de la muestra Sb1 (izq.) y Sb3 (der.) preparadas por PLALM en solución acuosa con SDS a 1M y 0.1 M respectivamente

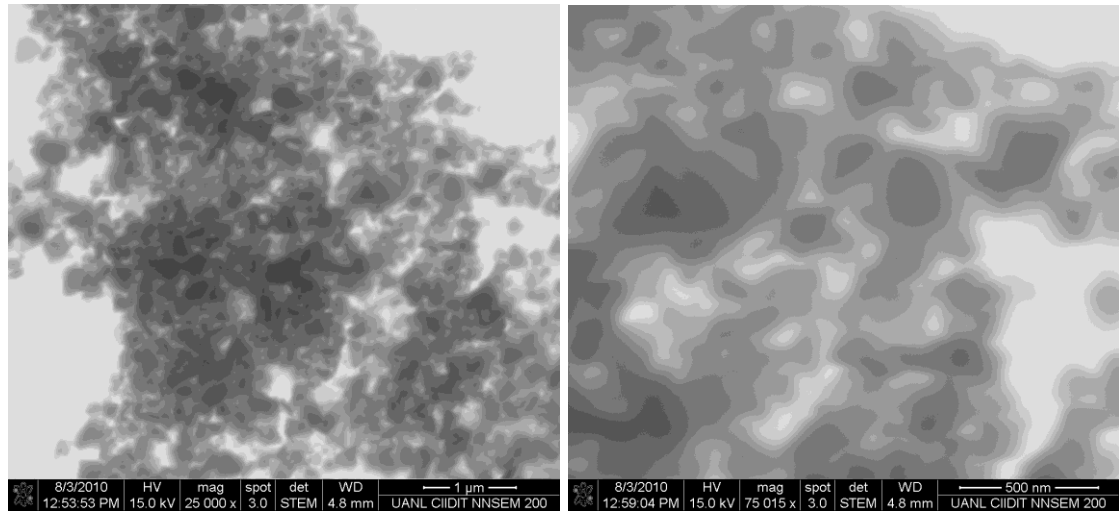
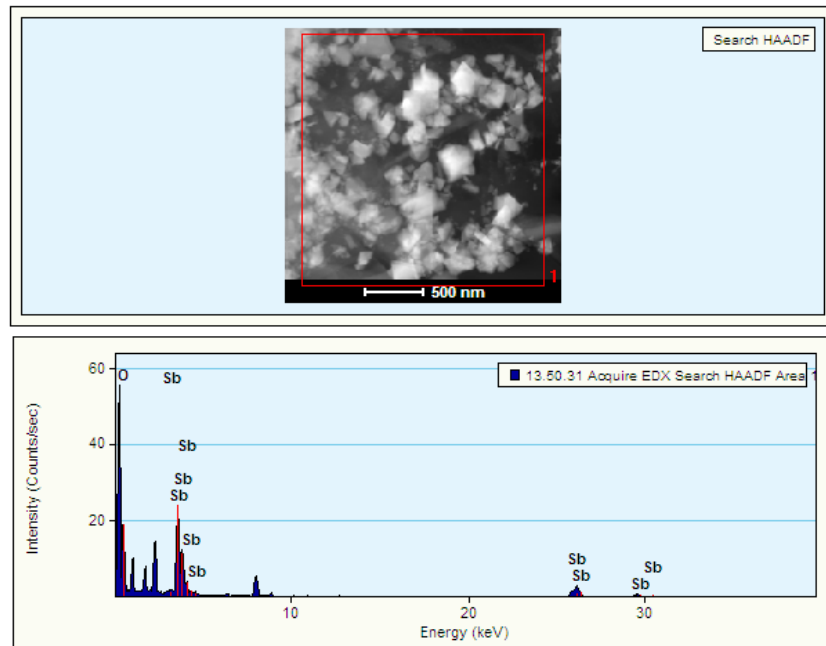


Figura 5-21: Micrografías STEM, de la muestra Sb2 preparada por PLALM en solución acuosa con SDS a 0.05M, 25000x y 75000x respectivamente.



EDAX_10C_Ag_5.emi - Wed Sep 29 11:38:47 2010
Page 1 Of 1

Figura 5-22 Espectro EDX tomado en TEM, sobre la muestra Sb2 preparada por PLALM en solución acuosa con SDS a 0.05 M. Donde se aprecian picos de Sb y O, lo cual nos da idea de que se formó un óxido de antimonio, los picos que no están identificados son de Cu de la rejilla.

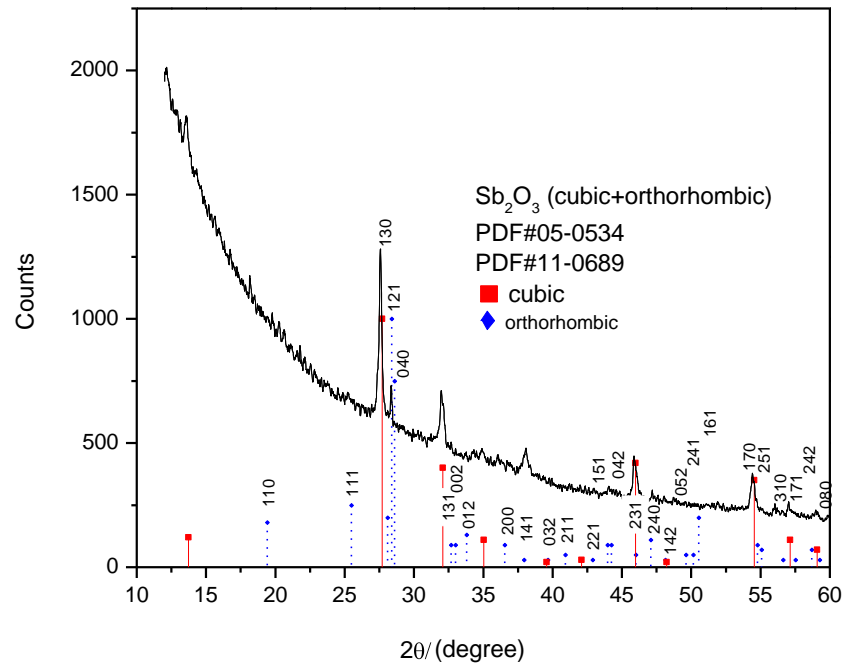


Figura 5-23. Espectro de Difracción de Rayos X, para una muestra de Sb en SDS.

5.2.2 Sb en AGUA destilada

Las especies de ablación de los experimentos de PLALM, en los cuales un blanco de Sb fue expuesto a radiación láser en agua destilada, siguiendo las condiciones iniciales mencionadas en el capítulo 4, resultaron en la formación de una serie de fibras muy finas de color blanco, las cuales se formaron después de pasar unas cuantas horas terminados los experimentos. Dichas fibras fueron caracterizadas por SEM, se puede apreciar en la Figura 5-24 que dichas fibras se entrelazan (izquierda), y haciendo un acercamiento sobre una sola fibra (derecha), se observa que las fibras están compuestas de miles de nanocristales de Sb₂O₃ con dimensiones alrededor de los 100nm e incluso menores. Dentro de las propiedades mencionadas por Hui Shun Chin y colaboradores ^[81], son que la fase de Sb₂O₃ es insoluble en agua, lo cual pudo propiciar la agrupación de las especies de ablación a fin de que se formaran

dichas fibras. Además se realizó en el equipo SEM un análisis de rayos X, EDX, para analizar su composición (Figura 5-25). Se hacen dos análisis puntuales, el primero sobre la cinta de carbono, a fin de descartar la presencia de O en dicha cinta (el espectro confirma solo la presencia de Carbono). El segundo análisis puntual se hace sobre la fibra y los nanocristales, observando la presencia de dos picos característicos del O y Sb, en cantidades comparables con la fórmula estequiométrica del Sb_2O_3 . Del espectro de difracción de Rayos X (Figura 5-26), podemos identificar una fase presente en las fibras de Sb_2O_3 , la correspondiente al mineral Senarmonita, con una estructura cúbica (carta PDF#05-0534).

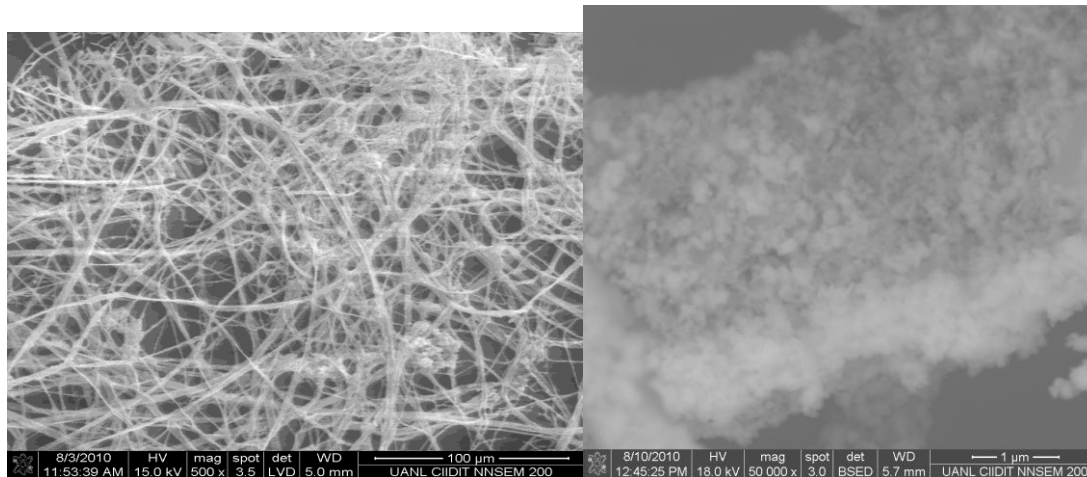


Figura 5-24: (Izquierda), Micrografía de Fibras Formadas de Sb_2O_3 por PLALM utilizando como blanco Sb en agua destilada. (Derecha) Acercamiento a una sola fibra de Sb_2O_3 observando que está conformada por miles de nanocristales.

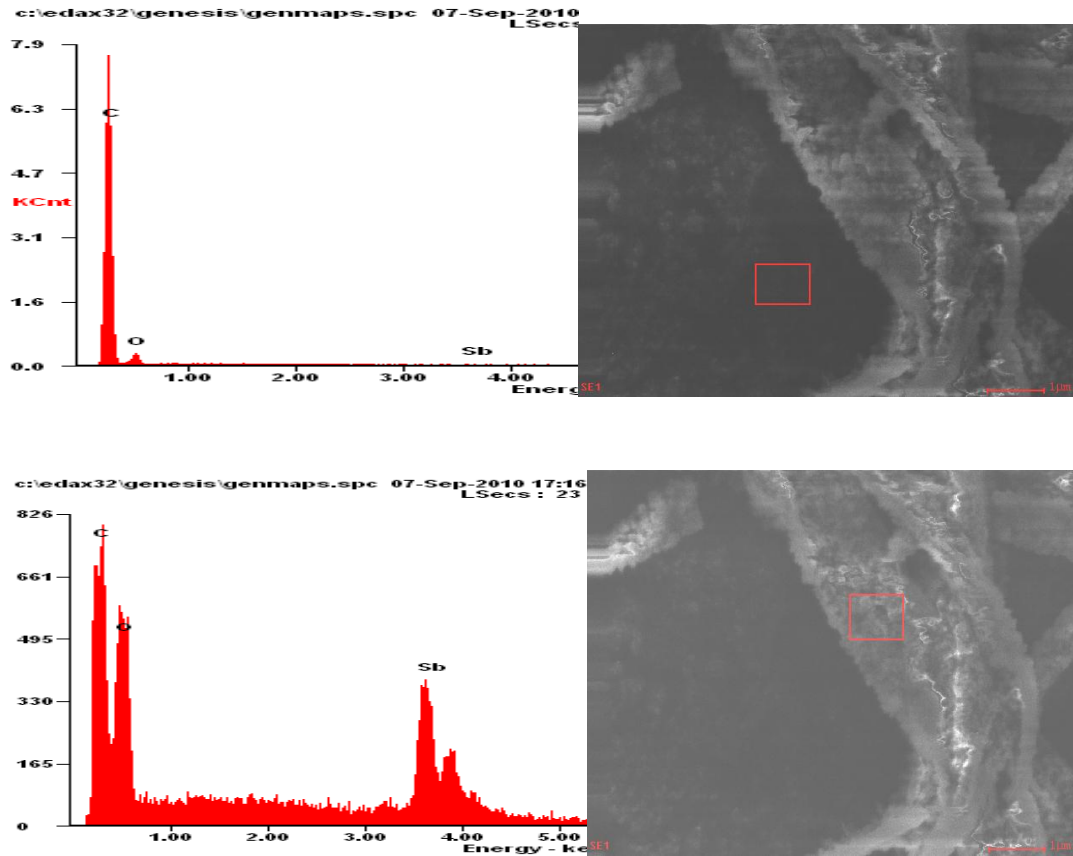


Figura 5-25: Espectros EDX, (arriba-izquierda) el espectro muestra sólo un pico de carbono, ya que el detector se enfocó en un área sobre la cinta de Carbono a fin de hacer la comparación (arriba-derecha). (Abajo izquierda) se observan ya tres picos, uno del carbono que está presente por la cinta de carbono, y los picos de O y Sb, con intensidades significativas ya que ahora el detector está enfocado sobre la fibra (abajo-derecha)

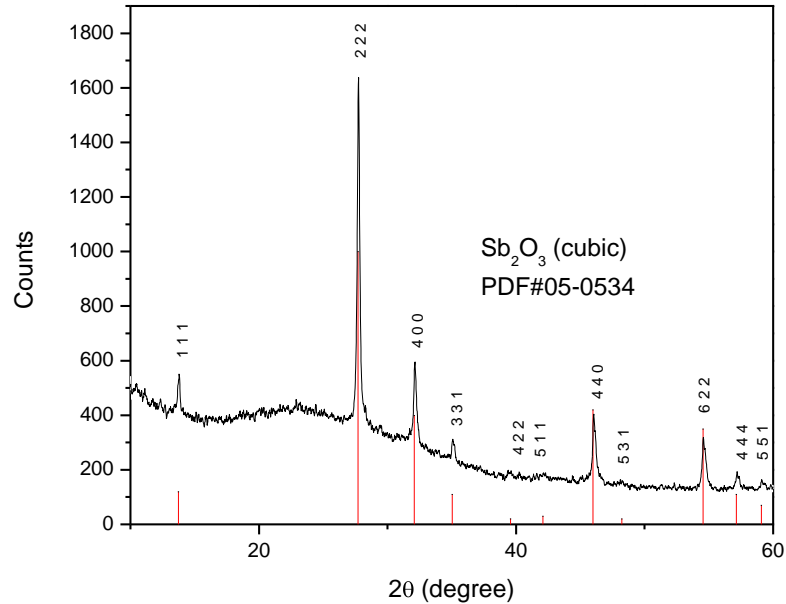


Figura 5-26: Espectro de Difracción de Rayos X, para una muestra de Sb en Agua destilada

5.2.3 Sb en ETHANOL

Los blancos de Sb que fueron sometidos a PLALM en los medios líquidos etanol y tiosulfato de Sodio, no mostraron resultado alguno, es decir, al término del experimento no hubo algún cambio en la coloración de la solución (lo cual es el primer indicio de que las nanopartículas se formaron), y dado que las propiedades del medio influyen en la síntesis de las nanopartículas, es necesario ajustar diferentes parámetros de la experimentación como son, energía por pulso, longitud de onda, tiempo de ablación láser, etc.

CAPITULO 6

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados de las caracterizaciones realizadas a las muestras obtenidas por PLALM, de manera general podemos decir que es posible sintetizar nanomateriales por esta tecnica, en la cual intervienen los diferentes parámetros del Láser (longitud de onda, energía por pulso), las propiedades del liquido en el cual se lleven a cabo la experimentación, así como la concentración del liquido empleado.

PLALM sobre Ag en solución acuosa de SDS con cinco molaridades diferentes, se han logrado sintetizar nanopartículas de Ag en soluciones coloidales, las cuales mostraron en el espectro de absorción de UV-Vis, el pico característico de resonancia por efecto del Plasmon superficial, presente en nanopartículas de Ag sintetizadas por diferentes métodos químicos. Las micrografías de TEM y STEM han mostrado la formación de nanopartículas en forma esférica. La estructura cristalina de las mismas ha sido confirmado por el patrón de difracción obtenido en el equipo TEM. Por XEDS tomado en el equipo TEM, se hace un análisis cualitativo de los elementos presentes, y al hacer un análisis puntual sobre una nanopartículas se confirma la presencia sólo de Ag.

En general, de los experimentos de PLALM utilizando como blanco Sb, es posible que al término del experimento se hayan formado nanopartículas de Sb, pero que al entrar en contacto con el medio líquido en cuestión de minutos se hayan formado Sb_2O_3 . De manera particular al emplear como blanco Sb en solución acuosa de SDS con tres molaridades diferentes, se han logrado

sintetizar nanocristales de Sb_2O_3 con estructura cúbica y ortorrómbica, primero confirmada la presencia de un óxido de Sb por XEDS, donde se observan picos de Oxígeno y Sb en cantidades similares, después confirmadas dichas fases al caracterizar por Difracción de Rayos X. Dichos nanocristales son de formas poliédricas por las imágenes obtenidas en MEB, STEM y TEM. Dada la presencia de Oxígeno en la solución acuosa de SDS, se estima que fue posible la formación de estos Óxidos de Antimonio, por lo que se confirma la influencia de las propiedades del medio en las características de los productos obtenidos por PLALM.

De los experimentos de PLALM utilizando como blanco Sb en agua destilada, se han logrado sintetizar fibras muy finas compuestas de óxidos de antimonio confirmadas primero en el espectro de XEDS, tomado en el equipo MEB, haciendo un análisis puntual sobre la fibra del cual se confirma la presencia de dos elementos (oxígeno y antimonio), en el espectro de Difracción de Rayos X se confirma la fase Sb_2O_3 con estructura cúbica. Dichos nanocristales son de formas poliédricas por las imágenes obtenidas en MEB, STEM y TEM. Dentro de las propiedades del Sb_2O_3 está su insolubilidad en agua lo cual pudiera haber sido un factor importante para la formación de estos Óxidos de Antimonio en forma de fibras, por lo que se confirma la influencia de las propiedades del medio en las características de los productos obtenidos por PLALM.

De los experimentos de PLALM utilizando como blanco Sb en otros medios líquidos como el etanol, no se han logrado sintetizar nanomateriales de Antimonio, por lo que se confirma la influencia de los parámetros del Láser en las características de los productos obtenidos por PLALM. En este caso en particular, debido a la limitación de energía del Láser Nd:YAG utilizado, no fue posible obtener resultados en estos otros medios líquidos.

Estos resultados muestran que PLALM es método fácil y rápido para la síntesis de nanomateriales en coloides. Los resultados de la caracterización muestran

que el tamaño y la morfología de los nanomateriales obtenidos por PLALM dependen de tipo y la concentración del medio surfactante.

REFERENCIAS

- [1] Mainman, Theodore Harold. s.l. : Nature, **1960**, Vol. 187, p. 493
- [2] Laser:50 años. Ibarra, J. Ruben Morones. 49, 2010, Ingenierias, Vol. XIII, p. 9.
- [3] El laser, una cronologia. Aboites, Vicente. 243, **2010**, Ciencia y Desarrollo, Vol. 36.
- [4] Eugene, Hecht. Optica. 3ra. s.l. : Addison Wesley, **2000**
- [5] Aboites, Vicente. el láser. México: Fondo de Cultura Económica, **2007**, 94 pp
- [6] Tratamiento de Materiales con Láser. Rosas, Gilberto Gómez. 243, **2010**, Ciencia y Desarrollo, Vol. 36, p. 54
- [7] Laser Shock Processing with 20 MW Laser Pulses Delivered by Optical Fibers. T, Schmidt-Uhlig. The European Physical Journal Applied Physics, Vol. 9, **2000**, 235-238
- [8] F., Ready J. 1, , Appl. Phys. Lett, Vol. 3, **1963**, 11-13.
- [9] R.M., White., J. Appl. Phys, Vol. 34, **1963**, 3559
- [10] A., Askar'yan G. and Pokhorov, A. M. 6, Soy. Phys. JETP, Vol. 17, **1963**.
- [11] R.G., Meyerand and A.F., Haught., Phys. Rev. Lett., Vol. 9, **1963**, 403
- [12] Perrière, J., Millon, E., Seiler, W., Boulmer-Leborgne, C., Craciun, V., Albert, O., Loulergue, J.C. and Etchepare, J., J. Appl. Phys., 91, **2002**, 690.
- [13] V.Kabashin, Andrei, Meunier, Michel and Kingston, Christopher., J. Phys. Chem. B., Vol. 107, **2003**, 4527-4531.
- [14] Foltyn, S.R., in Pulsed Laser Deposition of Thin Films, Chrisey, D.B. and Hubler, G.K. (Eds.), Wiley, New York, **1994**, Chap.4, and reference therein.
- [15] Krajnovich, D.J. and Vazquez, J.E., J. Appl. Phys., 73, **1993**, 3001.
- [16] Chemical reactivity of metal particles produced by laser ablation in liquids. Parker, W L and Boudjouk, Philip. s.l. : Materials Research Soc, Vol. 191, **1990**, p. 103
- [17] A. Fotjijk, A. Henglein. Berlin : Ber. Bunsenges. Phys. Chem, Vol. 97, **1993**, p. 252.
- [18] Klimentov, S.M., Kononenko, T.V., Pivovarov, P..A., Garnov, S.V., Konov, V.I., Prokhorov, A.M., Breitling, D. and Dausinger, F., Quantum Electron., 31, **2001**, 378.
- [19] Vogel, A., Noack, J., Nahen, K., Theise, D., Busch, S., Parlitz, U., Hammer, D.X., Noojin, D.J., Rockwell, B.A. and Birngruber, R., Appl. Phys. B, 68, **1999**, 271
- [20] Raizer, Yu. P., Láser –Induced Discharge Phenomena, Consultants Bureau, New York, **1997**
- [21] A. Hassanein, V. Sizyuk, S.S. Harilal, and T. Sizyuk, Analysis, Simulation, and experimental Studies of YAG and CO2 Láser –produced plasma for EUV lithography sources, 2010, vol. 7636, 76360A-1,
- [22] Pulsed Láser Deposition of Thin Films, Ed by Douglas B. Chrisey and Graham K. Hubler, **1994**, pg 1-15, ED: Wiley Interscience
- [23] A. Henglein, Chem. Rev., 89, **1989**, 1861

-
- [24] M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald and L. E. Brus, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **41**, **1990**, 477
- [25] Photoluminescence from nanosize gold clusters. Wilcoxon J.P., Martin J.E. s.l. : *J. Chem. Phys*, Vol. 108, **1998**, pág. 9137
- [26] Characterization of optical and nonlinear optical properties of silver nanoparticles prepared by laser ablation in various liquids. R.A Ganeev, M. Baba, A.I. Rysanyansky, M Suzuki, H Kuroda. Japon : *Optics Communications*, Vol. 240, **2004**, págs. 437-438
- [27] Nalin, M., Messaddeq, Y., Ribeiro, S. J. L., *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **3**, **2001**, 553-558
- [28] Sahoo, N. K. ,Apparo, K. V. S. R. , *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, **63**(2), **1996**, 195-202
- [29] Dzimitrowicz, D.J., Goodenough, J. B., Wiseman, P.J., *Materials Research Bulletin*, **17**(8), **1982**, 971-9
- [30] Ozawa, Kiyoshi; Sakka, Yoshio; Amano, Muneyuki. Preparation and electrical conductivity of three types of antimony acid films. *Journal of Materials Research*, **13**(4), **1998**, 830-833
- [31] Chang, Peter R.; Yu, Jiugao; Ma, Xiaofei. Fabrication and Characterization of Sb₂O₃/Carboxymethyl Cellulose Sodium and the Properties of Plasticized Starch Composite Films. *Macromolecular Materials and Engineering*, **294**(11), **2009**, 762-767
- [32] Xie Changsheng, Hu Junhui, Wu Run, *Nanostructured Materials*, **11**(8), **1999**, 1061.
- ³³ G. X. Chen, M. H. Hong, B. Lan, Z.B. Wang, Y.F. Lu, T.C. Chong, *Apply Surf Sci*, **228**, **2004**, 169
- ³⁴ Y. H. Chen, C.S. Yeh, *Colloid Surf A.*, **197**, **2002**, 133
- ³⁵ A.T. Izgalive, A.V. Simakin, G.A. Shafeev, F. Bozon-Verduraz, *Chem. Phys. Lett.*, **390**, **2004**, 467
- ³⁶ Mafune, Fumitaka, Kohno, Jun-Ya and Takeda, Yoshihiro. Formation and Size Control of Silver Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 104, **2000**, 9111-9117
- ³⁷ Shalaev, V.M., Mooskovits, M. *Nanostructured Material*, American Chemical Society: Washington, DC, **1997**
- ³⁸ Keating, Christine D. ; Musick, Michael D. ; Lyon, L. Andrew ; Brown, Kenneth R. ; Baker, Bonnie E. ; Pena, David J. ; Feldheim, Daniel L. ; Mallouk, Thomas E. ; Natan, Michael J. *Nanometer-Scale Architecture Using Colloidal Gold*, *Nanostructured Materials*. December 18, **1997**, 7-16
- ³⁹ Pileni, M. P., *Self-Organization of Spherical Nanoparticles in Two- and Three-Dimensional Super lattices*, *Nanostructured Materials*. December 18, **1997**, 29-40
- ⁴⁰ Wilcoxon, J. P.; Provencio, P. P.; Samara, G. A. Synthesis and optical properties of colloidal germanium nanocrystals. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **76**(19), **2001**, 199904/1

-
- ⁴¹ Parker, W.L. and Boudjouk, Philip, Chemical reactivity of metal particles produced by laser ablation in liquids, *Materials Research Soc*, 191, **1990**, 103-106
- ⁴² R.A. Ganeev, *Optics Communications*, 240, **2004**, 437–448
- ⁴³ Y. Takeuchi, Colloidal Stability of Gold Nanoparticles in 2-Propanol under Laser Irradiation, *J. Phys. Chem. B*, 101, **1997**, 1322-1327
- ⁴⁴ RM Tilaki, *Applied Physics A*, A 84, **2006**, 215-219
- ⁴⁵ P Smejkal, *Journal of Physics: Conference Series*, 59, **2007**, 185-188
- ⁴⁶ Ho Jin Kim, *Optics and Lasers in Engineering*, 47, **2009**, 532-538
- ⁴⁷ G.A. Torchia, *Applied Physics A*, 93, **2008**, 967-971
- ⁴⁸ Mafuné, Fumitaka, Kohno, Jun-Ya and Takeda, Yoshihiro Formation of Gold Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution of Surfactant.. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 105, **2001**, 5114-5120
- ⁴⁹ Jin Zhang, Nickel and Cobalt nanoparticles produced by laser ablation of solids in organic solution, *Materials Letters*, 62, **2008**, 1521-1524
- ⁵⁰ Yi-Pei, Formation of bayerite, gibbsite and boehmite particles by laser ablation, *J. Phys. Chem.*, 1, **1999**, 4681-4685
- ⁵¹ Haibo Zeng, Composition/Structural Evolution and Optical Properties of ZnO/Zn Nanoparticles by Laser Ablation in Liquid Media, *J. Phys. Chem. B*, 109, **2005**, 18260-18266
- ⁵² Csaba Laszlo, Gram Scale Synthesis of Pure Ceramic Nanoparticles by Laser Ablation in Liquid, *J. Phys. Chem. C*, 114, **2010**, 2421-2427
- ⁵³ A. Fotjik, A. Henglein. Berlin: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 97, 1993, 252
- ⁵⁴ Naoki Satoh, Photoinduced Coagulation of Au Nanocolloids, *J. Phys. Chem.*, 98, **1994**, 2143-2147
- ⁵⁵ J.S. Leon, *J. Chin Chem. Soc*, 45, **1998**, 721-725
- ⁵⁶ J.H. Yeh, col. s.l. : *Chem. Lett*, **1998**, p. 1183
- ⁵⁷ Yeh, M.S. s.l. : *J. Phys. Chem. B*
- ⁵⁸ Mafuné, Fumitaka, Kohno, Jun-Ya and Takeda, Yoshihiro, Structure and Stability of Silver Nanoparticles in Aqueous Solution Produced by Laser Ablation, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 104, **2000**, 8333-8337
- ⁵⁹ Mafune, Fumitaka, Kohno, Jun-Ya and Takeda, Yoshihiro, Full Physical Preparation of Size-Selected Gold Nanoparticles in solution: Laser Ablation and Laser-Induced Size Control, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 106, **2002**, 7575-7577
- ⁶⁰ Mafuné, Fumitaka, Kohno, Jun-Ya and Takeda, Yoshihiro, Formation of Stable Platinum Nanoparticles by Laser Ablation in Water, *J. Phys. Chem B*, Vol. 107, **2003**, 4218-4223.
- ⁶¹ Simon J. Henley, Shafikuddin Mollah, Christina E. Giusca and S. Ravi P. Silva, Laser-induced self-assembly of iron oxide nanostructures with controllable dimensionality, *Journal of Apply Phys*, 106, **2009**, 64309
- ⁶² Kabashin, Andrei V, et al. Fabrication and Characterization of Gold Nanoparticles by Femtosecond Laser Ablation in an Aqueous Solution of Cyclodextrins. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 107, **2003**, 4526-4531

-
- ⁶³ William T Nichols, Laser Ablation of a Platinum target in water.I.Ablation mechanisms, Journal of Applied Physics,100, **2006**, 114911
- ⁶⁴ Stephen J. Pennycook, Scanning Transmission Electron Microscopy, Springer, **2011**, 95-98
- ⁶⁵ Stanley L. Flegler, Scanning and Transmission Electron Microscopy, **1993**,90-91
- ⁶⁶ M. Knoll and E. Ruska. The Electron Microscope Z. Physik, 78, **1932**, 318-339
- ⁶⁷ M. Knoll and E. Ruska Geometric Electron Optics Ann Physik, 12,**1932**, 607-640
- ⁶⁸ E. Ruska. Advances in Building and performance of the magnetic Electron Microscope. Z. Physik, 87, **1934**, 580-602
- ⁶⁹ E. Ruska. Magnetic Objective for The electron Microscope. Z. Physik, 89, **1934**, 90-128
- ⁷⁰ M. Diaz , A. Roig, Química Física, Ed. Alhambra,**1989**
- ⁷¹ F. Settle, Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry, Upper Saddle River, N.J. Prentice Hall, **1997**, secciones III y IV
- ⁷² Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch, Principios de análisis instrumental, **2008**, 6a ed. 345-346
- ⁷³ F. J. Garcia Vidal, L. M. Moreno, Plasmones Superficiales, Investigación y Ciencia, octubre, **2008**, 66-76
- ⁷⁴ T. Klar, M. Perner, S. Grosse, G. von Plessen, W. Spirkl, and J. Feldmann, Surface-Plasmon Resonances in single metallic nanoparticles, Physical Review Letter,80, **1998**, 4249-4252
- ⁷⁵ J.M Friedt, R De Palma, W. Laureyn and A. Campitelli, Multiple wavelengths, multiple angles surface plasmon resonance measurements, **2002**
- ⁷⁶ C.F. Bohren, D.R. Huffman, Absorption and Scattering Of Light by Small Particles (Wiley, N.Y. **1983**)
- ⁷⁷ F. Mafune, J. Kohno, Structure and Stability of Silver Nanoparticles in aqueous solution produced by Laser ablation, Journal Phys Chem. B. 104, **2000**, 8333-8337
- ⁷⁸ W. T. Nichols, T. Sasaki, N. Koshizaki, Laser Ablation of Platinum target in water, J. Apply Phys, 100, **2006**, 114911
- ⁷⁹ G.A. Torchia, L.B. Scaffardi, C. Mendez, P. Moreno, Optical extinction for determining the size distribution of gold nanoparticles fabricated by ultra short pulse laser ablation, Apply Phys A, 93, **2008**, 967-971
- ⁸⁰ Petit C, Lixon P,Pileni M.P., J. Phys Chem97, **1993**, 12974
- ⁸¹ Hui Shun Chin, K. Y. Cheong, Khairunisak A. Razak, Review on Oxides of Antimony nanoparticles:synthesis, properties, and applications, J. Matter Sci, **2010**