



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MÉXICO



FACULTAD DE QUÍMICA

“OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
NANOPARTÍCULAS DE BISMUTO
Y ÓXIDO DE BISMUTO POR
ABLACIÓN LÁSER EN MEDIO LÍQUIDO”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

EMMANUEL VELARDE GRANADOS

DIRECTOR INTERNO

Dr. OSCAR FERNANDO OLEA MEJÍA

DIRECTOR EXTERNO

Dr. LUIS ESCOBAR ALARCÓN



Toluca de Lerdo, México

Mayo 2013



Toluca, México, 29 de abril de 2013

P. I.Q. EMMANUEL VELARDE GRANADOS
FACULTAD DE QUÍMICA, UAEM.
P R E S E N T E

La Dirección de la Facultad de Química de la UAEM, comunica a Usted que el Jurado de su Evaluación Profesional, en la modalidad **TESIS**, estará formado por:

Dr. VÍCTOR SÁNCHEZ MENDIETA
PRESIDENTE

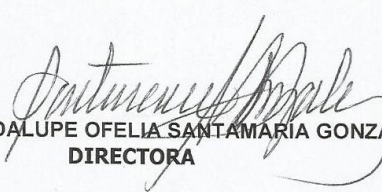
Dra. DORA ALICIA SOLÍS CASADOS
VOCAL

Dr. OSCAR FERNANDO OLEA MEJÍA
SECRETARIO

Dr. ALFREDO RAFAEL VILCHIS NÉSTOR
SUPLENTE

Sin más por el momento le envío un respetuoso saludo.

ATENTAMENTE
PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO
"2013, 50 Aniversario Luctuoso del Poeta Heriberto Enríquez"


M. en A. P. GUADALUPE OFELIA SANTAMARÍA GONZÁLEZ
DIRECTORA

c.c.p. Expediente
c.c.p. Archivo.





El presente trabajo de tesis se realizó en las instalaciones del
Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares
“Dr. Nabor Carrillo Flores”,
en la Gerencia de Ciencias Básicas, en colaboración con el
Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEMéx-UNAM
bajo la dirección del
Dr. Luis Escobar Alarcón y del Dr. Oscar Fernando Olea Mejía

DEDICATORIAS

A Dios

Por darme la fortaleza para afrontar las pruebas que ha puesto en cada etapa de mi vida, y por todas las personas que me ha permitido conocer y que ahora forman parte de mi vida.

A mi mamá

Por todos tus esfuerzos y sacrificios, por tus noches de desvelo, por tus oraciones, por estar a mi lado en los momentos más difíciles, por tu cariño y por ser mí modelo a seguir. Tú me enseñaste a levantarme para seguir adelante y lograr mis metas.

A mi abuelita, tíos y primos

Sé que jamás existirá una forma de agradecerles todo lo que me han dado, sólo quiero que sientan que este objetivo logrado también les pertenece, y que la fuerza que me ayudó a conseguirlo fue su apoyo incondicional.

“Vivir es despertar, regresar, llorar, soñar, ver y no ver, querer y no poder, caer, alzarse, saber e ignorar, despertar en la oscuridad, hablar sin palabras, no destacar, aborrecer, amar y dejar de amar, ser amado y dejar escapar, ver morir y saber que vas a morir, trabajar sin saber por qué ni para qué, entregarte, acariciar lo más pequeño, no esperar nada a cambio, sonreír ante la adversidad, dejar que la belleza te abrace, oír y volver a oír, contradecirse, esperar como si fuera la primera vez, enredarse en lo que no quieres, desear por encima de todo, confiar, rebelarse contra todos y contra sí mismo, dejar hacer y, sobre todo, mirar al cielo...”

“Vivir es experimentar la limitación, porque mañana serás ilimitado...”

Caballo de Troya ‘Caná’

Con Amor, Admiración y Respeto Emmanuel Velarde Granados

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma del Estado de México, mi alma máter, por brindarme la oportunidad de estudiar en sus aulas y brindarme ese valioso conocimiento que aplico en mi vida constantemente.

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares y al Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM por su apoyo en la realización de este trabajo.

Al Dr. Luis Escobar Alarcón por permitirme realizar este trabajo de tesis, gracias por confiar y creer en mí. Su paciencia, disponibilidad y valiosas enseñanzas me motivan a mejorar y superarme como ingeniero.

Al Dr. Oscar Fernando Olea Mejía por su dirección, apoyo, sus acertados consejos y asesoría en este trabajo. Gracias por ser tan amable y hacerme ver mis errores.

A la Dra. Dora Alicia Solís Casados por su tutoría y apoyo para trabajar en este proyecto de tesis.

Al Dr. Emmanuel Haro Poniatowski y a la Dra. Alma Arrieta por su valioso apoyo en la obtención de las imágenes de TEM.

A los revisores de tesis, Dr. Víctor Sánchez Mendieta, Dra. Dora Alicia Solís Casados, Dr. Oscar Fernando Olea Mejía y Dr. Alfredo Rafael Vilchis Néstor, por sus comentarios tan acertados de este trabajo y por su disponibilidad de tiempo.

A Jonatan, Dago y Víctor por brindarme su amistad, consejos y apoyo durante mi estadía en el ININ.

A todos ellos, mi más sincero agradecimiento

RESUMEN

La formación de nanopartículas por ablación láser en medio líquido ha sido desarrollada como una técnica novedosa con ciertas ventajas, comparada con las rutas químicas. Entre las características más importantes se pueden mencionar la simplicidad del procedimiento, que permite preparar nanopartículas en un solo paso, así como el crecimiento de las nanopartículas sin la presencia de contaminantes. El objetivo de este trabajo es reportar la preparación de nanoestructuras basadas en bismuto, nanopartículas y nanotubos, ablacionando un blanco de bismuto sumergido en diferentes líquidos: agua destilada y etanol. Los experimentos fueron llevados a cabo usando un láser de Nd:YAG con emisión en 1064 nm y 5 ns de duración de pulso. La influencia de parámetros experimentales tales como la energía del láser y el grado de enfoque del haz en las propiedades de las nanoestructuras fue estudiada. Las nanoestructuras obtenidas fueron caracterizadas por *SEM*, *TEM* y *Espectroscopía UV-Vis*. Dependiendo de las condiciones de preparación se pueden obtener nanopartículas (Bi, Bi₂O₃) o nanotubos (Bi₂O₃). Las nanopartículas obtenidas son altamente cristalinas y su tamaño varía desde 2 hasta 30 nm dependiendo de las condiciones de preparación. Las mediciones de UV-Vis muestran la típica banda de absorción alrededor de 270 nm, característica de partículas metálicas de bismuto con tamaño nanométrico. Los nanotubos de Bi₂O₃ se obtienen a fluencias intermedias y muestran un diámetro de 50 nm y longitudes de hasta 5 µm. También se obtuvieron imágenes *HRTEM* con las cuales se obtuvo la transformada rápida de Fourier y los valores obtenidos de dichas imágenes corresponden a la fase del bismuto reportados en la base de datos de la Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS 00-005-0519).

ABSTRACT

The formation of nanoparticles by laser ablation in liquid medium has been developed as a novel technique with certain advantages as compared to the chemical route. Among the most important characteristics we can highlight the simplicity of the procedure, which allows preparing nanoparticles in one step, and the growth of nanoparticles without the presence of contaminants. The objective of this study is the preparation and characterization of bismuth based nanostructures, such as nanoparticles and nanotubes. A bismuth target was ablated while submerged in two different liquids: distilled water and ethanol. The experiments were carried out using a Nd:YAG laser with a 1064 nm emission and 5 ns pulse duration. The influence of experimental parameters such as laser power and the beam focus on the properties of nanostructures was studied. The obtained nanostructures were characterized by *SEM*, *TEM* and *UV-Vis Spectroscopy*. Depending on the preparation conditions nanoparticles (Bi, Bi₂O₃) or nanotubes (Bi₂O₃) can be obtained. The nanoparticles are highly crystalline and their size varies from 2 to 30 nm depending on the preparation parameters. The UV-Vis measurements showed the typical absorption band around 270 nm, characteristic of nanometer-sized Bi particles. Bi₂O₃ nanotubes are obtained at intermediate fluencies and they show a diameter of 50 nm and lengths up to 5 μm. *HRTEM* images were also obtained and the Fast Fourier Transform (*FFT*) was calculated; the values obtained from these images correspond to peaks of the bismuth phase reported in the database of the Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS 00-005-0519).

ÍNDICE GENERAL

<i>INTRODUCCIÓN</i>	1
BIBLIOGRAFÍA	2
<i>CAPÍTULO 1</i>	
<i>ANTECEDENTES</i>	3
1.1 NANOTECNOLOGÍA	3
1.1.1 Introducción	3
1.1.2 Historia de la Nanotecnología	4
1.1.3 Nanomateriales y Nanoestructuras	8
1.1.3.1 Propiedades de los Nanomateriales	12
1.1.3.2 Aplicaciones de las Nanoestructuras	14
1.1.3.3 Métodos de Obtención	15
1.2 ABLACIÓN LÁSER	16
1.2.1 Introducción	16
1.2.2 Procesos Fundamentales de la Ablación Láser en Gases	17
1.2.3 Ablación Láser en Medio Líquido	18
1.2.3.1 Características Fundamentales de la <i>LP-LA</i>	22
1.2.3.2 Mecanismo de la <i>LP-LA</i>	23
1.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	25
1.3.1 Introducción	25
1.3.2 Microscopía Electrónica	26
1.3.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido	32
1.3.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión	33
1.3.2.3 Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X	36
1.3.3 Espectroscopía UV-Vis	37
1.3.3.1 Aplicaciones	39
1.3.3.2 Espectrómetro UV-Vis	39
1.3.3.3 Plasmones Superficiales	41
1.3.4 Espectroscopía Raman	42
1.4 BISMUTO	44
1.4.1 Introducción	44
1.4.2 Obtención y Purificación	44
1.4.3 Propiedades	45
1.4.4 Bismuto en el Medio Ambiente	47
1.4.5 Bismuto en el Cuerpo Humano	48

1.4.6 Aplicaciones del Bismuto	48
1.4.7 Nanoestructuras de Bismuto	49
1.5 BIBLIOGRAFÍA	52
<i>CAPÍTULO 2</i>	
<i>DESARROLLO EXPERIMENTAL</i>	61
2.1 TÉCNICA EXPERIMENTAL	61
2.1.1 Ablación Láser en Medio Líquido	61
2.1.2 Láser Nd:YAG	62
2.2 PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y CARACTERIZACIÓN	64
2.3 BIBLIOGRAFÍA	67
<i>CAPÍTULO 3</i>	
<i>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</i>	68
3.1 NANOPARTÍCULAS DE BISMUTO OBTENIDAS EN AGUA DESTILADA	70
3.2 NANOPARTÍCULAS DE BISMUTO OBTENIDAS EN ETANOL	79
3.3 ANÁLISIS DE LOS BLANCOS DE BISMUTO	84
3.4 BIBLIOGRAFÍA	89
<i>CONCLUSIONES</i>	90
<i>CONGRESOS Y PUBLICACIONES</i>	91

INTRODUCCIÓN

La obtención de nanoestructuras, tales como, nanopartículas, nanoalambres y nanotubos, se han vuelto el foco de intensos estudios en los últimos años debido a sus aplicaciones, en algunos casos únicas, en diversas ramas de la ciencia y la tecnología en que se requiera la fabricación de dispositivos a escala nanométrica. Por consiguiente, muchos procesos de auto-ensamblaje y síntesis tanto química como física han emergido en los últimos años. Entre estas últimas, la ablación láser de sólidos en un medio líquido surgió como una ruta singular para la síntesis de nanoestructuras. Como resultado, en años recientes se ha presentado un rápido aumento de estudios sobre la formación de nanoestructuras por medio de esta técnica.

En comparación con los métodos físicos convencionales, como la ablación láser en vacío y a alta presión, o el transporte en fase vapor, la ablación láser en medio líquido tiene características que la hacen única, tales como: la obtención en un solo paso de nanopartículas altamente cristalinas sin necesidad de tratamientos térmicos subsecuentes ^[1], debido al alto estado de energía de las especies ablacionadas ^[2], se pueden formar coloides puros de nanopartículas, es decir, sin la formación de productos secundarios; adicionalmente, pueden ser adicionados químicos tales como surfactantes al líquido con la finalidad de controlar el tamaño, y el estado de agregación de las nanopartículas ^[3]; el producto obtenido puede ser colectado completamente en solución siendo de fácil manejo; el aspecto más importante es el efecto de confinamiento extremo por el líquido del plasma producido, que restringe la expansión de la pluma de plasma produciéndose condiciones extremas de confinamiento, de alta temperatura y alta presión, lo cual favorece la formación de fases metaestables inusuales ^[4]. Estas características permiten seleccionar y combinar diferentes blancos sólidos y con diferentes líquidos para obtener compuestos nanoestructurados con las propiedades deseadas ^[5].

Esta tesis está dividida en 3 capítulos, el capítulo 1 se divide en 4 secciones. En la primera sección presenta una introducción a la nanotecnología, así como también de los nanomateriales y las nanoestructuras, describiendo algunas de sus características principales. En la segunda sección se recopilan los aspectos generales de la ablación láser, empezando por una descripción de sus inicios, pasando a la ablación en gases, sus procesos fundamentales y aplicaciones para finalizar con la descripción de la ablación láser en medio líquido. La tercera sección describe el funcionamiento y teoría de las técnicas de caracterización empleadas. Y finalmente la cuarta sección es dedicada a describir el bismuto, material en el cual se centra este trabajo, en ella se dan a conocer distintos datos como son sus orígenes históricos, fuentes de obtención, características

físicas y químicas, etc.; para finalmente mostrar información sobre algunos ejemplos de nanoestructuras a base de bismuto obtenidas en otros trabajos de investigación.

El procedimiento experimental, las técnicas de caracterización y los equipos empleados para la obtención de las nanopartículas de bismuto son descritos en el capítulo 2.

Finalmente, en el capítulo 3 se presentan los resultados correspondientes a la obtención de nanopartículas de bismuto por ablación láser en medio líquido, mostrando sus propiedades ópticas, tipos de nanoestructuras obtenidas, su morfología, distribución de tamaños y composición. Adicionalmente se presentan los datos de caracterización de los blancos de bismuto empleados en este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] F. Mafune, J. Kohno, Y. Takeda y T. Kondow, «Formation of Gold Nanonetworks and Small Gold Nanoparticles by Irradiation of Pulsed Intense Laser onto Gold Nanoparticles,» *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, nº 46, pp. 12589-12596, 2003.
- [2] K. Saito, T. Sakka y Y. Ogata, «Rotational spectra and temperature evaluation of C₂ molecules produced by pulsed laser irradiation to a graphite-water interface,» *Journal of Applied Physics*, vol. 94, nº 9, pp. 5530-5536, 2003.
- [3] H. Usui, Y. Shimizu, T. Sasaki y N. Koshisaki, «Photoluminescence of ZnO nanoparticles prepared by laser ablation in different surfactant solutions,» *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, nº 1, pp. 120-124, 2005.
- [4] P. Liu, Y. L. Cao, H. Cui, X. Y. Chen y G. W. Yang, «Synthesis of GaN nanocrystals through phase transition from hexagonal to cubic structures upon laser ablation in liquid,» *Crystal Growth & Design*, vol. 8, nº 2, pp. 559-563, 2008.
- [5] O. Olea-Mejia, W. Bostrow, L. Escobar-Alarcon y E. Viguera-Santiago, «Tribological Properties of Polymer Nanohybrids Containing Gold Nanoparticles Obtained by Laser Ablation,» *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 12, pp. 2750-2755, 2012.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 NANOTECNOLOGÍA

1.1.1 Introducción

Durante las últimas décadas el interés en la Física de la materia condensada a escalas de tamaños más grandes que aquellos de átomos individuales, pero más pequeñas que de los sólidos voluminosos (*bulk*), llamada *Física Mesoscópica*, ha crecido rápidamente. El análisis de las propiedades y sus posibles aplicaciones, así como la habilidad para poder construir estructuras y objetos de tamaño molecular y atómico han dado origen a un campo de estudio multidisciplinario, llamado en forma genérica “Nanotecnología”, la cual involucra entre otras ciencias a la Química, a la Física e incluso a las Ingenierías Mecánicas y Eléctricas^[1, 2].

El prefijo *nano* en la palabra *Nanotecnología* significa una milmillonésima parte de un metro (1×10^{-9}), que es aproximadamente la 1/80 000 parte del diámetro de un cabello humano; la nanotecnología trata sobre las diferentes estructuras de la materia con dimensiones en este orden de magnitud. Aunque la palabra *Nanotecnología* es relativamente nueva, la existencia de dispositivos y estructuras funcionales de dimensiones nanométricas no lo es; además, tales estructuras han existido en la Tierra desde el mismo origen de la vida^[3]. Ejemplos de estructuras nanométricas naturales las podemos encontrar desde conchas marinas hasta el cuerpo humano (cadenas de ADN). Para poder imaginar y tener idea de este orden de magnitud tan pequeño, en la Figura 1.1 se ilustran diversas estructuras como células, virus, proteínas, ADN, nanotubos, transistores y átomos, así como el nivel de resolución al cual pueden ser observados, además se diferencia cuales son estructuras nanotecnológicas de las que no lo son^[4].

La *oreja de mar* (Figura 1.2) es un molusco conocido por construir conchas muy resistentes y cuyas superficies interiores son iridiscentes, esto lo logra mediante la organización del carbonato de calcio en forma de fuertes unidades nanoestructuradas, las cuales están unidas entre sí por un pegamento hecho de una mezcla de carbohidrato y proteína. Las grietas formadas en el exterior de la concha no pueden atravesarla totalmente gracias a estas unidades nanoestructuradas. Las conchas representan una demostración natural de que las estructuras fabricadas de nanopartículas pueden ser más fuertes.

Actualmente la tecnología tiende hacia la miniaturización de los dispositivos, por lo cual es necesario fabricar materiales en tamaño nanométrico, sin embargo, la baja dimensionalidad de estos materiales generan variaciones en su comportamiento debido a que pueden manifestarse sus propiedades físicas modificadas o incluso aparecer nuevas propiedades que no existen en el material voluminoso.

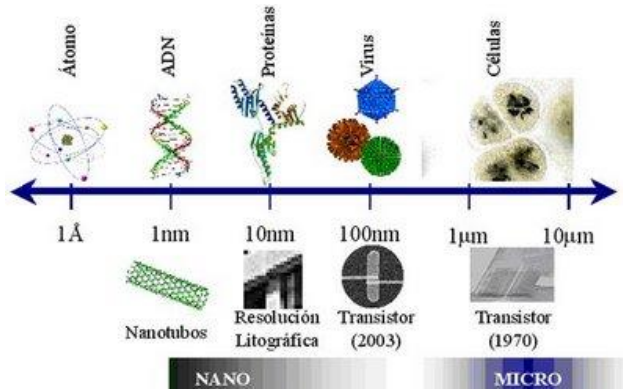


Figura 1.1 Ilustración sobre distintas estructuras, así como la escala dimensional a la cual pueden ser observadas^[4].

Figura 1.2 Oreja de mar (*Haliotis lamellosa*)^[5].



1.1.2 Historia de la Nanotecnología

Aún no es muy claro en qué momento los humanos comenzamos a aprovechar las ventajas de los materiales de dimensiones nanométricas. En el siglo IV (a.C.) los vidrieros romanos fabricaban cristales que contenían partículas metálicas con tamaños nanométricos. En el Museo Británico de Londres se puede ver un utensilio de ese período, llamado *la copa de Licurgo* (Figura 1.3). La copa, que representa la muerte del Rey Licurgo, está hecha de vidrio de sosa y cal que contiene nanopartículas de oro y plata. El color de la copa varía de verde a rojo intenso cuando se le coloca en el interior una fuente luminosa. También la gran variedad de bellos colores de las vidrieras de las catedrales medievales se deben a la presencia de nanopartículas metálicas en el vidrio.

Robert Boyle, reconoció la potencial importancia de los cúmulos en su *Sceptical Chymist*, publicado en 1661. En su obra, critica la creencia de Aristóteles de que la

materia está compuesta por cuatro elementos: tierra, fuego, agua y aire. En su lugar, sugiere que pequeñas partículas de materia se combinan de varias maneras para denominar lo que llamó *corpúsculos*. Se refiere a ellas como “diminutas masas o cúmulos que no son fáciles de disipar en las partículas que las formaron”.



Figura 1.3 Color cambiante de la *Copa de Licurgo* (verde con luz reflejada y rojo con luz transmitida) y una de las nanopartículas de Au que contiene el vidrio del que está hecha^[6].

En los siglos XVIII y XIX la fotografía tuvo un gran desarrollo, el cual dependió de la producción de nanopartículas de plata sensibles a la luz. Una película fotográfica se forma con una emulsión, una delgada capa gelatinosa la cual contiene partículas de haluros de plata (bromuro de plata, por ejemplo) y por una base de acetato de celulosa transparente. Los haluros de plata son descompuestos por la luz, esto produce nanopartículas de plata, que son los pixeles que forman la imagen. A fines del siglo XVIII los científicos británicos Thomas Wedgwood y Sir Humprey Davy lograron producir imágenes empleando nitrato y cloruro de plata, sin embargo, estas imágenes no eran permanentes. Ya en el siglo XIX científicos franceses y británicos trabajaron en este problema, y en 1861 James Clark Maxwell logró producir la primera fotografía a color. Ya en el año de 1883, el norteamericano George Eastman, fundador de la corporación Kodak, construyó una película formada por una larga tira de papel recubierta con una emulsión de haluros de plata, posteriormente logró hacerla flexible para poderla enrollar y finalmente de esta manera la fotografía se volvió más accesible al público. Con lo anterior podemos decir que la tecnología basada en nanoestructuras en realidad no es tan novedosa.

En 1857, la revista *Philosophical Transactions of the Royal Society* publicó un artículo de Michael Faraday, en el cual trató de explicar cómo las nanopartículas metálicas influyen en el color de las ventanas de las iglesias; pero fue Gustav Mie quien dio por primera vez una explicación sobre la dependencia del color de los vidrios con respecto al tamaño y tipo de metal empleados, su artículo fue publicado en el año de 1908 por la revista alemana *Annalen der Physik* (Leipzig)^[2].

La nanoestructuración intencional y controlada de la materia no empezó sino hasta la segunda mitad del siglo XX. El 29 de diciembre de 1959, el físico Richard

CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES

Feynman (premio Nobel de Física en 1965) presentó una conferencia visionaria y profética titulada “*Hay bastante espacio en el fondo*” (*There is plenty of room at the bottom*) durante la reunión anual de la Sociedad Americana de Física en el Instituto Tecnológico de California (Caltech) donde especuló sobre las posibilidades y potencialidades de los materiales nanométricos^[1, 2, 4, 7]. Concibió la formación de líneas a relieve de unos pocos átomos de ancho con haces de electrones, prediciendo así la litografía de haz electrónico, usada hoy día para producir chips de silicio. Propuso manipular átomos individualmente para poder construir pequeñas estructuras que poseyeran las más variadas propiedades, lo cual es posible mediante el uso de la microscopía de fuerza atómica.

Feynman intentó construir circuitos a escala nanométrica que se pudieran utilizar en computadoras más potentes; reconoció la existencia de estructuras nanométricas en sistemas biológicos y en la actualidad muchas de sus especulaciones se han vuelto realidad. Sin embargo, su pensamiento no tuvo resonancia entre los científicos de su tiempo, la forma en que reaccionaba el público se podría describir con el propio título de su libro *Quizás usted bromea, Sr. Feynman* (*Surely you're joking, Mr. Feynman*). Lógicamente, esa conferencia ya es legendaria entre quienes investigan sobre nanotecnología, pero más de un científico ha comentado: “Fue tan visionario que no logró conectarse con la gente hasta que se lograron los avances de la tecnología”.

Además de Feynman, ya en los años 1950's y 1960's se trabajaba de forma experimental sobre pequeñas partículas metálicas. Uhler informó de la primera observación sobre silicio poroso en 1956, pero fue hasta 1990 que, cuando al observar la fluorescencia a temperatura ambiente de este material, aumentó el interés sobre la materia. También en este periodo se llevó a cabo la obtención de nanopartículas de metales alcalinos por vaporización de sodio o potasio metálicos y su posterior condensación sobre un material más frío llamado sustrato. En los años 1960's se desarrollaron los *ferrofluidos* y otra área que tuvo actividad en ese tiempo estuvo relacionada con la Resonancia Paramagnética Electrónica (*RPE*) de electrones de conducción en partículas metálicas nanodimensionadas (coloides), estas partículas se obtenían por descomposición térmica y por irradiación de sólidos con iones metálicos positivos y iones moleculares negativos (azidas de sodio y potasio).

Gracias al estudio de haces de sodio metálico mediante la espectrometría de masas las características estructurales de las nanopartículas metálicas (existencia de números mágicos) fueron explicadas en los 1970's. En 1978 Herman y colaboradores midieron el potencial de ionización de los cúmulos de sodio y observaron su dependencia con el tamaño de cúmulo, derivándose de esto el modelo *jellium* de cúmulos.

Fue hasta los 1980's, gracias a la aparición de métodos apropiados para la fabricación de nanoestructuras, que ocurrió un incremento notable en la actividad de

investigación y se alcanzó un número apreciable de resultados. En 1981 se desarrolló un método para obtener cúmulos metálicos mediante el uso de un potente rayo láser concentrado que permitía vaporizar metales formando un plasma caliente y posteriormente una ráfaga de helio enfriaba los vapores, condensando los átomos metálicos en cúmulos de diversos tamaños. Este método fue empleado en 1985 para sintetizar fullerenos (C_{60}). En esta década, G. K. Binning y H. Rohrer desarrollaron la microscopía de barrido por efecto túnel. La invención de la Microscopía de Efecto Túnel (*STM, Scanning Tunneling Microscopy*) y de la Microscopía de Fuerza Atómica (*AFM, Atomic Force Microscopy*) sirvieron como importantes herramientas para visualizar, caracterizar y manipular las nanoestructuras a escala atómica. Este periodo quedó marcado por el desarrollo de métodos de fabricación, tales como la litografía de haz de electrones, pero también se fabricaron capas alternantes de metales magnéticos y de materiales no magnéticos, que presentaron la propiedad de comportarse como resistencias magnéticas gigantes, las cuales tenían un nanómetro de grosor, y que son muy importantes en dispositivos de almacenamiento magnético usados en las computadoras.

A principios de los 1990's se fabricó el primer cristal fotónico periódico que poseía ancho de banda prohibida. Iijima obtuvo nanotubos de carbono y se encontró con que el C_{60} puede presentar superconductividad y ferromagnetismo. También se iniciaron los trabajos para obtener conmutadores moleculares y para medir la conductividad eléctrica de las moléculas, y se intensificó el estudio del autoensamblaje de moléculas sobre superficies metálicas.

En 1996 varias agencias gubernamentales, bajo la dirección de la *National Science Foundation*, organizaron un estudio para evaluar el estado actual de las tendencias en el mundo sobre la investigación y el desarrollo de las nanociencias y la nanotecnología. Las recomendaciones provocaron un compromiso por parte de diferentes gobiernos de proveer un mayor financiamiento y de establecer una iniciativa nacional en nanotecnología. De este estudio surgieron dos consideraciones fundamentales:

- Los materiales han sido o pueden ser nanoestructurados para obtener nuevas propiedades o aplicaciones novedosas.
- El reconocimiento de la gran variedad de disciplinas que contribuyen al desarrollo de la nanotecnología. La naturaleza interdisciplinaria de este campo dificulta que investigadores de un área puedan entender y desarrollar aspectos en otra completamente diferente.

Michael Roukes, quien trabajó en dispositivos nanoelectromecánicos, señaló en el número de septiembre del 2001 de *American Scientist* que un reto mayor es el de la comunicación entre el nanomundo y el macromundo, pero también otro obstáculo que hay que superar es el efecto de la superficie en las nanoestructuras^[4].

Hoy en día la nanotecnología se ha convertido en una de las áreas de investigación con mayor inversión en los países desarrollados (Figura 1.4) y rápidamente se está convirtiendo en una estrategia común para los países en vías de desarrollo, que no desean quedarse al margen de esta nueva perspectiva global. En este aspecto, el desarrollo de técnicas de síntesis para nanopartículas y el consecuente estudio de estos nuevos materiales se proyectan como áreas de gran oportunidad.

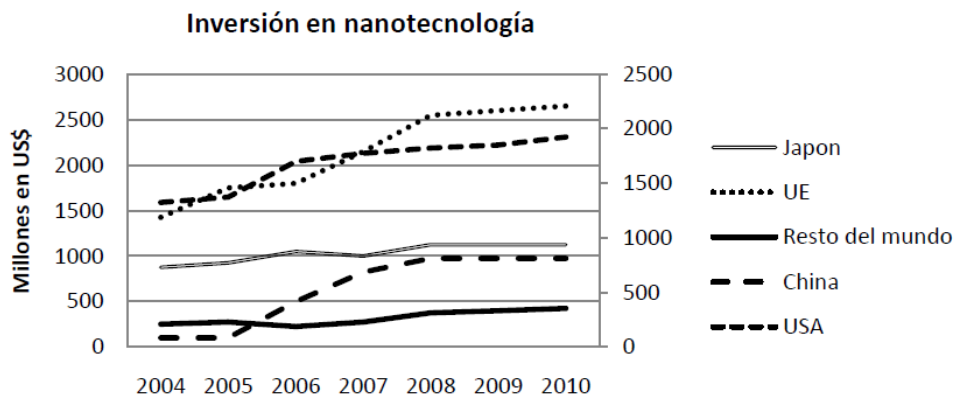


Figura 1.4 Inversión gubernamental en nanotecnología de las mayores economías del mundo.

1.1.3 Nanomateriales y Nanoestructuras

El término “nanomateriales” se refiere de forma general a aquellos materiales que poseen componentes estructurados en los que al menos una de sus dimensiones es menor a 100 nm. Las nanoestructuras constituyen un puente entre las moléculas y los sistemas voluminosos (*bulk systems*). Las nanoestructuras individuales incluyen a los aglomerados (*clusters*), puntos cuánticos, nanopartículas (*NPs*), nanocristales, nanoalambres (*NWs*) y nanotubos, mientras que las colecciones de nanoestructuras suponen matrices, conjuntos y superredes de las nanoestructuras individuales^[8, 9]. En la Tabla 1.1 se enlistan las dimensiones típicas de los nanomateriales. La singularidad de las características estructurales, energéticas, de respuesta, dinámicas, y químicas de las nanoestructuras constituyen las bases de la nanociencia^[10]. Un apropiado control de las propiedades y respuesta de las nanoestructuras puede llevarnos a nuevos dispositivos y tecnologías, especialmente aplicaciones potenciales en electrónica molecular, almacenamiento de datos de ultra-alta densidad, biosensores, entre otros. Estos materiales están modelados sobre escalas de longitud nanométrica de 0 a 3 dimensiones (Figura 1.5): sólido tridimensional (3D), películas delgadas de dos dimensiones (2D), nanotubos y configuraciones semejantes del tipo unidimensional (1D) y nanopartículas pequeñas que de acuerdo a su tamaño pueden ser consideradas como puntos cuánticos o de dimensión cero (0D).

Tabla 1.1 Nanoestructuras y sus conjuntos ^[10].

Nanoestructura	Tamaño	Material
Clusters, nanocristales, puntos cuánticos	Radio 1 – 10 nm	Aislantes, semiconductores, metales, materiales magnéticos
Nanopartículas (NPs)	Radio 1 – 100 nm	Óxidos cerámicos
Nanobiomateriales, Centro de reacción fotosintético	Radio 5 – 10 nm	Proteína de membrana
Nanoalambres (NWs)	Diámetro 1 – 100 nm	Metales, semiconductores, óxidos, sulfuros, nitruros
Nanotubos	Diámetro 1 – 100 nm	Carbono, Calcogenuros recubiertos, BN, GaN
Nanobiorodillos (Nanobiorods)	Diámetro 5 nm	ADN
Matrices de dos dimensiones (2D) de NPs	Área varios nm ² – μm ²	Metales, semiconductores, materiales magnéticos
Películas delgadas	Grosor 1 – 100 nm	Aislantes, semiconductores, metales, ADN
Superredes de tres dimensiones (3D) de NPs	Varios nm en las tres dimensiones	Metales, semiconductores, materiales magnéticos

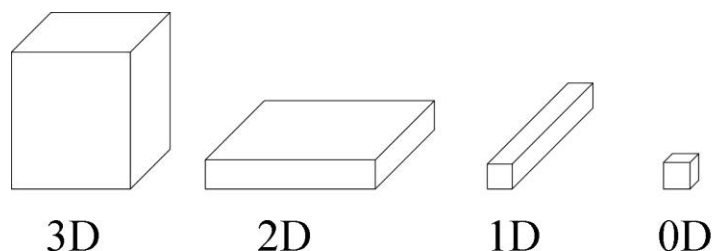

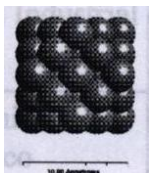






Figura 1.5 Representación gráfica de las dimensiones en nanoestructuras ^[11].

Las *nanopartículas* son definidas como agregados de una cantidad muy pequeña de átomos (Tabla 1.2), los cuales poseen propiedades de macromoléculas para ciertos efectos; tienden a semejar formas esféricas, y su relación entre área y volumen se aproxima a 1; dicha relación las diferencia de los *clusters*, puesto que en ellos ésta tiene valores menores a 1. El término *nanotubo* indica que puede ser un cilindro hueco, cuyo diámetro es aproximadamente de unos cuantos nanómetros, de manera parecida, un cilindro relleno completamente y con diámetro de magnitud semejante es llamado *nanoalambre*; si se toma en cuenta que la distancia entre dos átomos cualesquiera es del orden de angstroms (Å), tenemos que los nanotubos y nanoalambres tienen un grosor de unas cuantas decenas de átomos.

Tabla 1.2 Relación de número de átomos con el tamaño y la estructura correspondiente ^[11].

13 átomos	55 átomos	147 átomos	309 átomos	561 átomos	923 átomos
4.078 Å	8.157 Å	12.235 Å	16.313 Å	20.391 Å	24.470 Å
					
5.00 Angstroms	10.00 Angstroms	15.00 Angstroms	15.00 Angstroms	20.00 Angstroms	25.00 Angstroms

Los efectos del tamaño son el aspecto esencial de los nanomateriales. Cuando las dimensiones de un sistema son reducidas a la nanoescala, el número de átomos en la superficie se incrementa significativamente, junto con el incremento en el área superficial por unidad de volumen.

$$\text{Área Superficial Específica} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho} = \frac{3}{\rho r} \quad (\text{Ec. 1.1})$$







donde r es el radio de la nanopartícula y ρ es su densidad. De ahí que cuando las dimensiones decrecen de μm a nm , el área superficial específica incrementa en 3 órdenes de magnitud ^[12]. En tal situación, una gran proporción de los átomos se encontrarían en o cerca de la superficie ^[13]. Por ejemplo, un nanocrystal metálico de 1 nm de diámetro tendría ~100% de sus átomos en la superficie; por otro lado, un nanocrystal de 10 nm de diámetro, tendría tan solo el 15% de sus átomos en la superficie ^[14]. Se esperaría que un nanocrystal con un área superficial mayor sea más reactivo que la misma masa de material hecha con partículas mayores, tal y como sucede en las reacciones químicas catalíticas. Además, el cambio cualitativo en la estructura electrónica que surge debido al confinamiento cuántico en pequeños cristales conferiría propiedades catalíticas inusuales en estas partículas, las cuales diferirían de aquellas del metal voluminoso.

Es claro que conforme el tamaño de las partículas disminuye, el porcentaje de átomos en la superficie aumenta. Por ejemplo, la evolución de las nanopartículas de una fase líquida o de vapor involucra tres pasos fundamentales: nucleación, coalescencia y crecimiento. Cuando la concentración de los bloques constituyentes de un sólido (ya sean átomos o iones) se vuelve lo suficientemente grande, se agregan en pequeños cúmulos a través del proceso de nucleación homogénea. Con el suministro continuo de los bloques constituyentes, los cúmulos tienden a coalescer y crecer hasta formar un ensamblado cumular grande. En este tipo de crecimiento las nanopartículas tienden a formarse a partir de un cúmulo de capa completa de átomos con estructura cúbica o

hexagonal cerrada. Como se muestra en la Tabla 1.3^[15], tal estructura puede construirse a partir de un átomo central rodeado por una primera capa de 12, una segunda de 42, una tercera de 92 átomos, etc. El número de átomos en la n-ésima capa está dada por:

$$10n^2 + 2 \quad (\text{Ec. 1.2})$$

Tabla 1.3 Relación entre el número total de átomos en cúmulos de capa completa y el porcentaje de átomos en la superficie^[16].

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

En general, el arreglo geométrico está determinado tanto por la composición y las propiedades del material sintetizado, así como por el mecanismo de formación del condensado de nanopartículas.

Las nanoestructuras son agregados de átomos, el cómo se forman o qué configuraciones adoptan es un tema de interés. Al conocer este fenómeno de selección de configuraciones se puede predecir el tipo de aplicaciones en las que pueden ser empleadas^[17]. El uso de modelos geométricos simples ha propiciado que se busque relacionar las nanoestructuras con los sistemas cristalinos (definidos principalmente por las redes de Bravais, sin embargo, las configuraciones de las nanoestructuras muestran diferencias con los cristales. Un sistema cristalino permite que la repetición de una celda unitaria cubra en su totalidad un volumen cualquiera^[18], las nanopartículas, por otro lado, presentan incluso configuraciones basadas en simetría pentagonal^[17] y no muestran

periodicidad. Otro elemento distintivo de los cristales es la generación de arreglos cuya repetición puede ser hasta el infinito, mientras que en las nanoestructuras no crecen a mayor escala por la presencia de fronteras formadas por la superficie de estos arreglos.

Desde el punto de vista del arreglo atómico, los materiales voluminosos (*bulk*) se pueden clasificar en cristalinos o amorfos, los cuales difieren entre sí en que los primeros tienen ordenamientos de corto y largo alcance y los segundos sólo poseen un ordenamiento de corto alcance. Los átomos en un cúmulo de tamaño nanométrico, que dependiendo del material pueden ser desde unas cuantas decenas a unos pocos miles de átomos, pueden ser identificados como “átomos cristalinos” y “átomos de la frontera” de acuerdo a su configuración de vecinos cercanos. Los “átomos cristalinos” tienen una configuración de vecinos cercanos semejante a los átomos en la red, mientras que la configuración de vecinos cercanos de los átomos en la frontera difiere de la configuración en la red. Los materiales comunes, compuestos de granos en los cuales la razón entre superficie y su volumen es despreciable, razón que va como el inverso del radio del grano, es un factor que indica la importancia de las consecuencias cuando se reducen sus dimensiones. Debido al ordenamiento de corto alcance en las interfaces, que influye en las propiedades termodinámicas, magnéticas y electrónicas, y el pequeño tamaño de grano, que afecta la sinterización, plasticidad y difusividad, es que las propiedades de estos materiales nanométricos son más intensas con respecto a las propiedades de los materiales voluminosos. Así, por ejemplo, algunas sustancias opacas (cobre) se vuelven transparentes; materiales inertes se transforman en excelentes catalizadores (platino); materiales estables se vuelven combustibles (aluminio); materiales aislantes en conductores (silicio), etc.^[1]

1.1.3.1 Propiedades de los Nanomateriales

Las propiedades de los nanomateriales tienen orígenes distintos, como por ejemplo, una fracción grande de átomos en la superficie; el confinamiento espacial; y la reducción de las imperfecciones. Algunas de las propiedades que sufren cambios notables con la disminución de tamaño son^[15, 16, 19-28].

- **Propiedades Termodinámicas.** El cambio de la energía superficial de las partículas produce:
 - Aumento en la capacidad calorífica.
 - Disminución de la temperatura de fusión.
 - Aumento en el coeficiente de expansión térmica.
 - Disminución en la temperatura de transición de fase.

- **Propiedades Mecánicas.** Al disminuir el tamaño disminuye la probabilidad de encontrar imperfecciones tales como dislocaciones, impurezas, etc. en los nanocristales, las cuales son responsables de la existencia de tensiones y

esfuerzos en los materiales voluminosos. Reducir el tamaño impide la formación de tales esfuerzos, los cuales ocurren debido a gradientes de temperatura e inhomogeneidades generadas durante su sinterización. La reducción de tamaño se traduce en:

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

En general, las propiedades mecánicas tienen valores muy cercanos a las predicciones teóricas.

➤ **Propiedades Magnéticas.**

- Disminución de la temperatura de Curie, T_C .
- Menor coercitividad magnética.
- Superparamagnetismo. Al disminuir su tamaño, las partículas de materiales ferromagnéticos se vuelven inestables debido a que su energía superficial es suficiente para que sus dominios magnéticos cambien su dirección de polarización espontáneamente. Esto da como resultado que se vuelvan materiales paramagnéticos. Sin embargo, un material ferromagnético convertido en paramagnético al disminuir su tamaño se comporta de manera distinta a los materiales paramagnéticos convencionales^[20, 28].

➤ **Propiedades Eléctricas.** Los efectos del tamaño en la conductividad de las nanoestructuras y nanomateriales se deben a distintos mecanismos, que pueden agruparse en las siguientes categorías: dispersión superficial incluyendo la debida a las fronteras de grano y al transporte de carga de origen cuántico.

- Dispersión superficial incluyendo la debida a las fronteras de grano y al transporte de carga de origen cuántico.
- Reducción de la conductividad eléctrica cuando el tamaño de las nanoestructuras es menor al camino libre medio de los electrones.
- Transporte cuántico:
 - Conducción Balística.
 - Carga de Coulomb.
 - Conducción por Efecto Túnel.

➤ **Propiedades Térmicas.** La reducción de tamaño se traduce en una menor conductividad térmica y, en consecuencia, en cambios de las constantes termodinámicas con respecto al material voluminoso.

➤ **Propiedades Ópticas.** La reducción de tamaño en los materiales tiene efectos muy pronunciados en sus propiedades ópticas. Estos efectos pueden clasificarse

en dos grupos: uno se debe al confinamiento del sistema, el cual provoca que aumente el espaciamiento de los niveles electrónicos de energía, e inclusive la inversión de niveles. El otro corresponde a la resonancia del plasmón de superficie. Las consecuencias de estos efectos se observan en:

- Resonancia del plasmón superficial:
 - Corrimiento al azul de la frecuencia y ensanchamiento de la banda de plasmón.
 - Disminución de la intensidad del coeficiente de absorción.
- Confinamiento cuántico:
 - Corrimiento al azul de la banda prohibida de energía (*band gap*).
 - Índices de refracción no lineales.
 - Coeficientes de absorción de dos fotones dependientes del tamaño, esto es, absorción saturable.
 - Conjugación de fase óptica.
 - Foto-oscurcimiento.
 - Fotoluminiscencia.

1.1.3.2 Aplicaciones de las Nanoestructuras

Por su tamaño y propiedades, las nanoestructuras presentan una gran cantidad de aplicaciones que comprenden desde catálisis, fotografía, medicina e incluso resguardo magnético de información ^[29].

Tabla 1.4 Aplicaciones típicas de las nanopartículas ^[29].

Campo	Ejemplos de aplicación
Catálisis heterogénea	Partículas de Pt-Ru/Al ₂ O ₃ para el reformado de derivados de nafta
Fotografía	Emulsiones fotográficas basadas en nanocristales de AgBr
Medicina	Tratamiento de cáncer mediante agregados de organometálicos de Pt
Instrumentación industrial	Herramientas de corte recubiertas con películas delgadas de materiales nanoestructurados
Almacenamiento magnético	Cintas magnéticas basadas en nanopartículas de Fe
Ciencia de coloides	Pinturas, colorantes, productos médicos y cosméticos

En la fotografía, por ejemplo, las emulsiones de nanocristales de bromuro de plata permiten una resolución muy superior a las de otros materiales, debido a la

sensibilidad granulada que proporciona una emulsión basada en nanopartículas a diferencia de las emulsiones con cristales del orden de micras, es decir, el área cubierta por estructuras nanométricas y la cantidad que ocupan en la emulsión, hacen de este material el óptimo para ser activado hasta con la menor cantidad de fotones en una exposición fotográfica y generadora del más alto grado de resolución.

Una perspectiva de aplicación en el desarrollo de las computadoras se presenta en función de la cantidad de transistores que un *chip* posee, y considerando que estos transistores son micrométricos, de ser nanométricos se genera la posibilidad de ubicar hasta 10^6 nanotransistores en el área que ocupa un solo microtransistor, lo que derivaría en una enorme capacidad de cálculo en los procesadores basados en esta nanotecnología. Actualmente, las estructuras más pequeñas que se han alcanzado en transistores para circuitos integrados (Figura 1.6) hechos en laboratorios de investigación van de los 10 a los 20 nanómetros, es decir, una décima parte de las dimensiones que encontramos actualmente dentro de los circuitos integrados comerciales. Así, el desarrollo de la industria de la microelectrónica hacia dispositivos más pequeños, más rápidos, más eficientes y más baratos ha sido impulsado desde hace más de 40 años por la llamada Ley de Moore^[30].

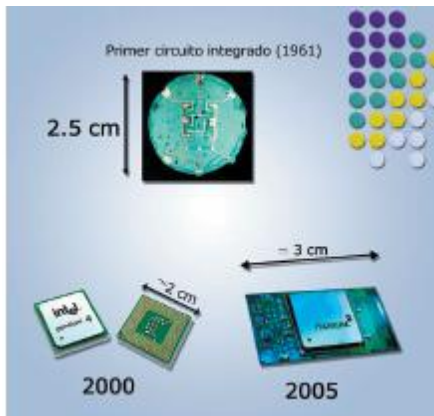


Figura 1.6 Evolución en los circuitos integrados desde 1961 a la fecha, donde el microprocesador “Itanium 2” de Intel está constituido por la inimaginable cantidad de 410 millones de transistores^[30].

1.1.3.3 Métodos de Obtención

Existen dos enfoques en la síntesis de nanomateriales: “de abajo hacia arriba (*bottom-up*)” y “de arriba hacia abajo (*top-down*)”^[19]. El primero, también llamado *nanotecnología molecular*, se refiere a la construcción de estructuras orgánicas e inorgánicas átomo por átomo o molécula por molécula, mientras que el segundo se refiere a la fabricación de estructuras a nanoescala mediante técnicas de maquinado y reproducción. La trituración o la molienda son ejemplos típicos de métodos de “arriba-abajo”, mientras que la dispersión coloidal es un buen ejemplo del enfoque “abajo-arriba”. De éste último enfoque, las técnicas de síntesis de materiales de tamaño nanométrico se pueden dividir en dos grandes tipos^[31]:

1. Técnicas de procesos químicos húmedos (*wet chemical process*). Son las que gozan de mayor popularidad por razones operacionales, esto es, son las que permiten producirse a escala industrial, entre ellas podemos mencionar a la coprecipitación, sol-gel, etc.^[32] Estos métodos tienen la desventaja de que requieren para producir un patrón particular o una característica única, de 10 a 20 procesos de secado-mojado lo que las vuelve problemáticas, incluso inadecuadas, para ciertos materiales y aplicaciones.
2. Técnicas de Depósito físico en fase vapor (*PVD*). Estas, como la pulverización (*sputtering*), difusión en fase vapor o la ablación láser (*depósito por láser pulsado (PLD)*), en donde se da la condensación de cúmulos ya sea en la fase de vapor, o por la interacción con la superficie del sustrato, tienen la ventaja de que no requieren de un proceso de calcinación final, o de procesos de secado-mojado como en algunos procesos químicos – por lo que se mantiene la estequiometría del material^[33] sin una posible contaminación por solventes.

Aunque ambos enfoques presentan ventajas y desventajas, las técnicas de producción *bottom-up* son las más utilizadas dado que el enfoque *top-down* tiene el problema de producir imperfecciones en la estructura de la superficie de los nanomateriales, tales como esfuerzos internos, defectos superficiales y contaminantes^[19, 20]. Además, este enfoque (*top-down*) presenta pocas opciones para la producción de nanoestructuras dado que las herramientas son muy grandes para objetos tan pequeños.

1.2 ABLACIÓN LÁSER

1.2.1 Introducción

La aplicación de luz láser para ablacionar materiales desde un blanco sólido, conocida como ablación láser (*PLA, Pulsed Laser Ablation*), fue reportada por primera vez a inicios de los 1960's, poco después de la invención del láser de rubí. Desde entonces, la *PLA* ha atraído una intensa atención debido a su gran potencial en el procesamiento de materiales mediante el empleo de láseres, incluyendo la preparación de películas delgadas, crecimiento de nanocristales, limpieza de superficies, y la fabricación de dispositivos microelectrónicos^[34, 35].

Debido a que la *PLA* es fácilmente llevada a cabo en una cámara de depósito convencional con vacío o llena con algún gas, la mayoría de los investigadores se han enfocado en la *PLA* con una interfase gas-sólido, apuntando a varias aplicaciones^[36].

Empleando blancos de distintos materiales y distintos gases como atmósfera, además de la variación de parámetros tales como longitud de onda del láser, duración de pulso y fluencia, es posible producir una amplia variedad de películas delgadas, entre las

que podemos encontrar superconductores de alta temperatura ^[37], metales, semiconductores, óxidos, cerámicos ^[38] y carbono tipo diamante (*DLC, diamond-like carbon*) ^[39]. Las películas delgadas tienen variedad de aplicaciones, por ejemplo como dispositivos semiconductores, electrodos y recubrimientos resistentes al desgaste ^[40].

El desarrollo de nuevos nanomateriales es el mayor tema de todos los programas nanotecnológicos. Los materiales a nanoescala son empleados actualmente en aplicaciones electrónicas, magnéticas, optoelectrónicas, biomédicas, farmacéuticas, cosméticas, energéticas, catalíticas y de materiales. Las áreas que producen los más grandes ingresos para las nanopartículas son el refinamiento químico-mecánico, cintas magnéticas, protectores solares, soportes automotrices catalíticos, bio-etiquetados, recubrimientos electro-conductores y fibras ópticas. Materiales ordinarios como el carbono o el silicio, cuando son reducidos a tamaños nanométricos, en ocasiones presentan características novedosas e impredecibles tales como dureza muy alta, reactividad química, conductividad eléctrica, y otras características que el mismo material voluminoso no posee.

1.2.2 Procesos Fundamentales de la Ablación Láser en Gases

Generalmente, la *PLA* se lleva a cabo en vacío o en un gas a baja presión. Para la ablación usando un láser de nanosegundos, la expulsión de material es probablemente dominada por procesos térmicos. En caso de ablacionar con pulsos de láser más largos hay suficiente tiempo para que la onda térmica se propague dentro del blanco y así crear una capa relativamente gruesa de material fundido ^[41]. Sin embargo, para la ablación usando pulsos láser ultra-cortos existe un mecanismo de ablación diferente al de la ablación de nanosegundos. La interacción en tiempos ultra-cortos láser-material generalmente no está en equilibrio, y el calentamiento, formación de la pluma de plasma, y la expulsión de material ocurren después del pulso láser ^[42, 43]. Durante la interacción de pulsos de láser cortos con blancos metálicos, la energía del láser es absorbida por los electrones libres, los cuales la transfieren al sólido a través de vibraciones de la red atómica ^[44]. La intensa difusión térmica de las especies dentro de la pluma de plasma puede resultar en colisiones, agregados y posteriormente en la condensación de especies, o transformación de fase tal como la formación de nuevas moléculas ^[45].

La última fase de evolución de la pluma de plasma creada por *PLA* es su termalización en vacío o en el gas del ambiente, lo que resultará en una aplicación diferente del material preparado. Naturalmente, las características del sustrato (superficie, estructura y temperatura), y el carácter del gas ambiente (temperatura y grado de ionización), pueden tener una influencia importante sobre la estructura cristalina de los productos obtenidos por *PLA*. Adicionalmente, es de notar que para ciertos propósitos las reacciones químicas importantes se llevarían a cabo en la

transformación y condensación de la pluma de plasma cuando la PLA se lleva a cabo en un gas ambiente diluido, y la interfase entre la pluma y el gas ambiente es la región en que ocurrirán las reacciones químicas^[45].

1.2.3 Ablación Láser en Medio Líquido

Nanoestructuras tales como partículas, alambres y tubos se han vuelto el foco de intensos estudios debido a sus aplicaciones únicas en química y física microscópica y a la fabricación de dispositivos a nanoescala. Por consiguiente, para obtener muchos *bloques de construcción (building blocks)* de tamaño nanométrico, muchos procesos de *auto ensamblaje (self-assembly)* y síntesis han emergido en los últimos años. De forma similar, la ablación láser de sólidos en un líquido abrió una ruta singular para la síntesis de nanoestructuras. Como resultado, en años recientes ha habido un rápido aumento de estudios sobre la formación de nanoestructuras por medio de ésta técnica. Una amplia variedad de materiales cristalinos, entre los que se incluyen diamantes y materiales relacionados, metales elementales, aleaciones, óxidos y nitruros, han sido sintetizados por ablación láser en líquidos.

El empleo de la ablación láser en una interfase sólido-líquido fue reportada primero por Patil y colaboradores en 1987, quienes emplearon un láser pulsado para ablacionar un blanco de hierro puro en agua para formar óxidos de hierro con fases metaestables^[46]. Este método es conocido como *Ablación Láser en Medio Líquido (LP-LA, Liquid-Phase Laser Ablation)*, en el cual un blanco sólido es sumergido en un medio líquido y el haz del láser es enfocado a través del líquido hasta la superficie del blanco. Ogale^[47] extendió el potencial del LP-LA para modificar la superficie de metales, tal como oxidación metálica, nitruración, y carburizado. Este trabajo abrió nuevas puertas para el procesamiento de materiales basados en PLA de sólidos en varios líquidos. Wang y colaboradores^[48], así como Yang y colaboradores^[49] estudiaron la formación de nanocristales de diamante ablacionando un blanco de grafito sumergido en agua y etanol utilizando un láser de Nd:YAG. Ellos caracterizaron la estructura y morfología cristalina de nanocristales de diamante.

La síntesis de metales nobles por LP-LA comenzó a ser estudiada intensamente debido a sus aplicaciones como catalizadores. Dolgaev y colaboradores^[50] sintetizaron nanodiscos de Au y Ag por medio de la ablación de blancos de Au y Ag sumergidos en distintos líquidos con láser de vapores de Cu, en los cuales el diámetro de los nanodiscos va de 10-60 nm y su grosor es de apenas unos pocos nanómetros. Por otro lado, nanopartículas de Ti y Si^[50, 51] fueron preparadas por ablación láser de blancos de Ti y Si en varios líquidos. Adicionalmente, nanopartículas de Ni y Co^[52] fueron preparadas por ablación láser de blancos de Ni y Co sumergidos en una solución orgánica (etilenglicol).

La LP-LA también ha sido empleada para fabricar nanoestructuras de aleaciones y óxidos. Tarasenko y colaboradores ^[53] obtuvieron nanopartículas de Ag/Cu y Ag/Au irradiando con un láser Nd:YAG la interface, sometida a alta presión, de blancos combinados de Ag/Cu y Ag/Au y utilizando como medio líquido agua, etanol y acetona. De manera similar, nanopartículas de Ni/Co ^[52] fueron sintetizadas al ablacionar un blanco de Ni₅₀Co₅₀ y la estabilización de estas nanopartículas se lograba agregando un agente estabilizante, PVP (polivinilpirrolidona) 0.003 nM. En la síntesis de nanocristales de óxidos, Liang y colaboradores ^[54] sintetizaron nanocristales de óxido de estaño ultrafinos (3-5 nm) ablacionando un blanco de estaño sumergido en agua y soluciones acuosas de dodecil sulfato de sodio (SDS). Un resumen de los nanocristales sintetizados por LP-LA se enlista en la Tabla 1.5.

Tabla 1.5 Síntesis de nanomateriales por Ablación Láser en Medio Líquido en distintos líquidos. (NP = Nanopartículas, NR = Nanorodillos (*Nanorods*), PVP = polivinilpirrolidona SDS = dodecil sulfato de sodio, LDA = ácido lauril dimetilaminoacético, CTBA = bromuro de cetiltrimetilamonio)

Producto	Blanco	Fase Líquida	Parámetros del Láser
Ag NP	Ag	H ₂ O ^[53, 55, 56]	Láser Nd:YAG (355, 532, 1064 nm) Energía: 90-340 mJ/pulso Densidad de Potencia: 5X10 ⁸ - 5X10 ⁹ W/cm ²
		C ₂ H ₅ OH ^[50, 53]	Láser Nd:YAG (532, 1064 nm) Densidad de Potencia: 5X10 ⁸ - 5X10 ⁹ W/cm ² Láser de vapor de Cu (510.6 nm) Fluencia: 1-2 J/cm ²
		Acetona ^[53]	Láser Nd:YAG (532, 1064 nm) Densidad de Potencia: 5X10 ⁸ - 5X10 ⁹ W/cm ²
		Solución de NaCl ^[57]	Láser Nd:YAG (1064 nm) Fluencia: 6.4 J/cm ²
		PVP ^[58]	Láser Nd:YAG (355 nm) Energía: 12 mJ/pulso

CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES

Producto	Blanco	Fase Líquida	Parámetros del Láser
Au NP	Au	C ₂ H ₅ OH ^[50, 53]	Láser Nd:YAG (532, 1064 nm) Densidad de Potencia: 5X10 ⁸ - 5X10 ⁹ W/cm ² Láser de vapor de Cu (510.6 nm) Fluencia: 1-2 J/cm ²
		H ₂ O ^[53, 59]	Láser Nd:YAG (532, 1064 nm) Densidad de Potencia: 5X10 ⁸ - 5X10 ⁹ W/cm ² Láser Nd:YAG (532, 266 nm) Fluencia: 5-250 J/cm ²
		Acetona ^[53]	Láser Nd:YAG (532, 1064 nm) Densidad de Potencia: 5X10 ⁸ - 5X10 ⁹ W/cm ²
		Líquido alcano ^[60]	Láser Nd:YAG (532 nm) Fluencia: 1-200 J/cm ²
Ag/Cu NP	Ag/Cu	C ₂ H ₅ OH ^[53] H ₂ O Acetona	Láser Nd:YAG (532, 1064 nm) Densidad de Potencia: 5X10 ⁸ - 5X10 ⁹ W/cm ²
Ag/Au NP	Ag/Au	C ₂ H ₅ OH ^[53] H ₂ O Acetona	Láser Nd:YAG (532, 1064 nm) Densidad de Potencia: 5X10 ⁸ - 5X10 ⁹ W/cm ²
BN cúbico NP	BN hexagonal	Acetona ^[61]	Láser Nd:YAG (532 nm) Densidad de Potencia: 10 ¹⁰ W/cm ²
C₃N₄ cúbico NR	Grafito	Amoniaco ^[62]	Láser Nd:YAG (532 nm) Densidad de Potencia: 10 ¹⁰ W/cm ²
CdSe NP	CdSe hexagonal	Acetonitrilo ^[63] Acetona 2-Butanol Etanol Metanol Trietilenglicol Agua	Láser Nd:YAG (532 nm) Energía: 1-7 mJ/pulso
		Acetonitrilo ^[63] Acetona 2-Butanol Etanol Metanol Trietilenglicol Agua	Láser Nd:YAG (532 nm) Energía: 1-7 mJ/pulso
CdTe NP	CdTe cúbico	Acetonitrilo ^[63] Acetona 2-Butanol Etanol Metanol Trietilenglicol Agua	Láser Nd:YAG (532 nm) Energía: 1-7 mJ/pulso

CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES

Producto	Blanco	Fase Líquida	Parámetros del Láser
Co NP	Co	Etilenglicol + PVP ^[52]	Láser Nd:YAG (532 nm) Fluencia: 6.37 J/cm ²
		H ₂ O ^[64] C ₆ H ₁₄	Láser Nd:YAG (355 nm) Energía: 30 mJ/pulso
CoO NP	CoO	H ₂ O ^[64] C ₆ H ₁₄	Láser Nd:YAG (355 nm) Energía: 30 mJ/pulso
Co₃O₄ NP	Co CoO Co ₃ O ₄	H ₂ O ^[64]	Láser Nd:YAG (355 nm) Energía: 30 mJ/pulso
Cu NP	Cu	C ₂ H ₅ OH ^[65] H ₂ O Acetona	Láser Nd:YAG (532, 1064 nm) Densidad de Potencia: 5X10 ⁸ - 5X10 ⁹ W/cm ²
Diamante NP	Grafito	Acetona ^[48]	Láser Nd:YAG (532 nm) Densidad de Potencia: 10 ¹⁰ W/cm ²
		H ₂ O ^[49]	Láser Nd:YAG (532 nm) Energía: 125 mJ/pulso
Hf₂S NP	HfS ₃	Disulfuro de ter-butilo ^[66]	Láser Nd:YAG (532 nm) Energía: 30-50 mJ/pulso
Ni NP	Ni	Etilenglicol + PVP ^[52]	Láser Nd:YAG (532 nm) Fluencia: 6.37 J/cm ²
Ni/Co NP	Ni/Co	Etilenglicol + PVP ^[52]	Láser Nd:YAG (532 nm) Fluencia: 6.37 J/cm ²
Pt/TiO₂ NP	Pt/TiO ₂	H ₂ O ^[67]	Láser Nd:YAG (355 nm) Energía: 160 mJ/pulso
Si NP	Si	C ₂ H ₅ OH ^[50]	Láser de vapor de Cu (510.6 nm) Fluencia: 1-2 J/cm ²
		H ₂ O ^[51] C ₆ H ₁₄	Láser Nd:YAG (532 nm) Fluencia: 10 mJ/cm ²
SnO₂ NP	Sn	H ₂ O + SDS ^[54, 67]	Láser Nd:YAG (355 nm) Energía: 100-160 mJ/pulso

Producto	Blanco	Fase Líquida	Parámetros del Láser
Ti NP	Ti	C ₂ H ₅ OH ^[50]	Láser de vapor de Cu (510.6 nm) Fluencia: 1-2 J/cm ²
TiO ₂ NP	Ti	H ₂ O ^[68]	Láser Nd:YAG (532 nm) Fluencia: 4.1-12.4 J/cm ²
		H ₂ O + SDS ^[69]	Láser Nd:YAG (355 nm) Energía: máx. 150 mJ/pulso
ZnO NP Núcleo-coraza ZnO NP	Zn	H ₂ O + SDS ^[70]	Láser Nd:YAG (1064 nm) Energía: 70 mJ/pulso
	Zn	H ₂ O ^[71] H ₂ O + LDA H ₂ O + CTAB	Láser Nd:YAG (355 nm) Fluencia: máx. 3.2 J/ cm ²
Zn(OH) ₂ Capa	Zn	H ₂ O + SDS ^[72]	Láser Nd:YAG (355 nm) Energía: 100 mJ/pulso

Todos estos estudios indican que la *LP-LA* se ha vuelto una exitosa técnica para fabricar nanomateriales, permitiendo un diseño versátil a través de una apropiada selección de los blancos y el medio líquido en el que serán confinados. Comparada con los métodos físicos y químicos convencionales, la *LP-LA* tiene algunas ventajas bien delineadas, las cuales incluyen:

- Una síntesis química “simple y limpia”, debido a que el producto final usualmente es obtenido sin otros productos secundarios y no hay la necesidad de una purificación posterior.
- Es una técnica cuya implementación experimental es de bajo costo, una vez que se cuenta con la infraestructura adecuada y los parámetros son fácilmente controlables.
- Las condiciones de confinamiento extremo de alta temperatura y alta presión favorecen la formación de fases metaestables inusuales.

Estas ventajas permiten combinar y seleccionar blancos sólidos y líquidos para fabricar compuestos nanoestructurados con las propiedades deseadas.

1.2.3.1 Características Fundamentales de la LP-LA

La *LP-LA* involucra el enfoque de un haz láser de gran energía sobre la superficie de un blanco, el cual se encuentra sumergido en un líquido. La interacción del láser con el blanco causa que la superficie se vaporice en forma de una pluma de

ablación, la cual contiene especies tales como átomos, iones, y *clusters*, viajando con una alta energía cinética. Las especies en la pluma chocan y reaccionan con moléculas del líquido circundante produciendo nuevos compuestos que contienen átomos tanto del blanco como del líquido. Debido a la intensidad del láser y a las escalas de tiempo de nanosegundos, las temperaturas y presiones instantáneas del volumen de reacción pueden ser extremas (miles de K y varios GPa)^[73]. Las condiciones de alta temperatura, alta presión y alta densidad proveen un método de “fuerza bruta” para sintetizar novedosos materiales que hasta ahora han sido inaccesibles usando técnicas más convencionales.

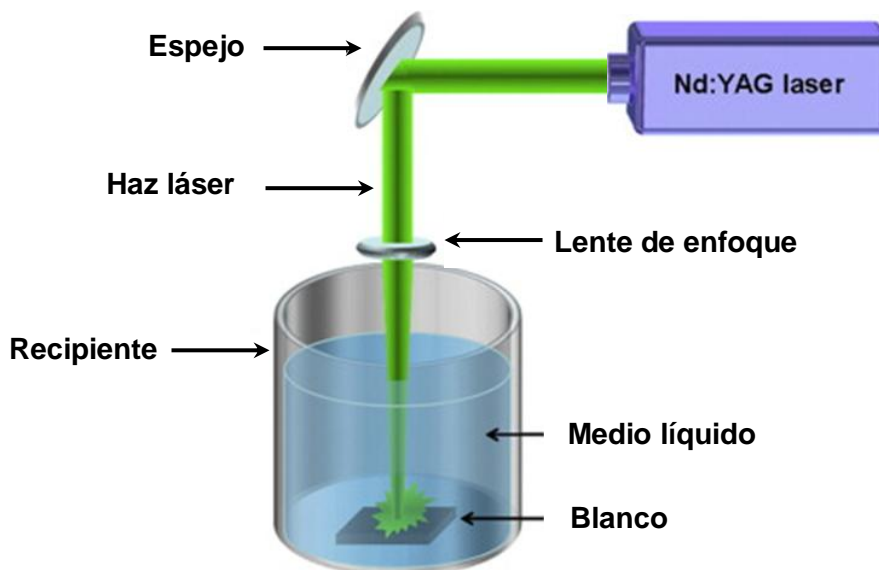


Figura 1.7 Diagrama esquemático de un arreglo típico de LP-LA.

En la Figura 1.7 se puede observar el arreglo experimental de la LP-LA. Un arreglo típico tiene una fuente láser de pulsos cortos y alta potencia, por ejemplo, un láser Nd:YAG, un láser de vapor de Cu o de Ti:safiro, enfocado por una lente hasta tener un diámetro pequeño sobre el blanco (*spot*). El blanco sólido es colocado en un recipiente al cual posteriormente se le agregan distintas cantidades (varios mililitros) de líquido. El vaso contenedor del líquido puede ser abierto, o tener una ventana a nivel de la superficie del líquido para prevenir salpicaduras. Posteriormente pulsos láser son disparados al blanco por cierto tiempo (típicamente algunos minutos) para poder llevar a cabo la ablación.

1.2.3.2 Mecanismo de la LP-LA

El proceso inicial de la LP-LA es la interacción del haz láser con la superficie del blanco la cual produce la vaporización del blanco y de una pequeña cantidad del líquido

que rodea la zona ablacionada. Las especies ablacionadas y las moléculas del líquido pueden reaccionar químicamente entre ellas debido a que las especies expulsadas están altamente excitadas^[74]. Los productos de la reacción normalmente son nanopartículas compuestas por átomos tanto del blanco como del líquido, los cuales forman una suspensión en el líquido formando así un coloide, adicionalmente, las nanopartículas pueden interactuar de forma prolongada con la radiación del láser, lo cual deriva en cambios en su composición, tamaño y morfología^[75].

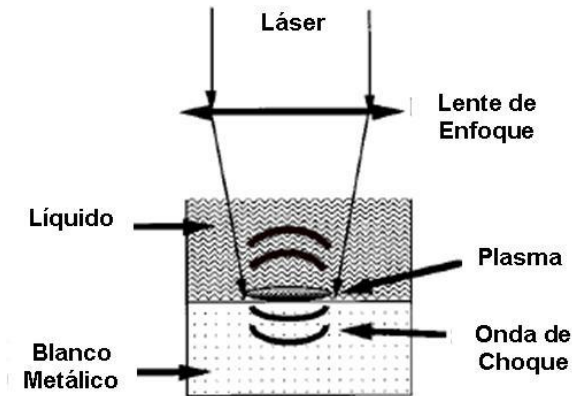


Figura 1.8 Principio de procesamiento de choque láser en un régimen de confinamiento líquido.

De acuerdo con Barther y colaboradores^[76], en la fase inicial de la interacción de la energía del láser con la interfase entre el sólido y el líquido, las especies expulsadas desde la superficie del blanco tienen una energía cinética inicial grande. Debido al efecto de confinamiento del líquido, las especies expulsadas forman una región densa en las cercanías de la interfase sólido-líquido. En la *LP-LA*, el plasma es confinado por el líquido e induce la transmisión de la onda de choque dentro del blanco. El plasma se expande adiabáticamente a una velocidad supersónica creando reflexión y liberación de la onda de choque iniciada por la presión del plasma desde la superficie trasera y frontal del blanco como se observa en la Figura 1.8. Esta onda de choque induce una presión instantánea extra conforme pasa a través del líquido. La presión inducida por el láser resulta en el incremento de la temperatura del plasma^[77]. Por lo tanto, en comparación con los plasmas formados por ablación láser en gases o vacío, el plasma formado mediante *LP-LA* tiene una mayor presión y una mayor densidad. Otro efecto de la alta temperatura localizada en el punto de interacción láser-blanco, es que una pequeña cantidad de líquido circundante es vaporizado para formar una burbuja dentro del líquido. La burbuja de cavitación se expande a su tamaño máximo y entonces se encoge y colapsa^[78, 79] tal y como se muestra en la Figura 1.9. Se ha propuesto que el colapso de la burbuja de cavitación ocurre a temperaturas de miles de grados Kelvin y presiones de

varios GPa, y que estas condiciones extremas permiten la creación de materiales novedosos^[73].

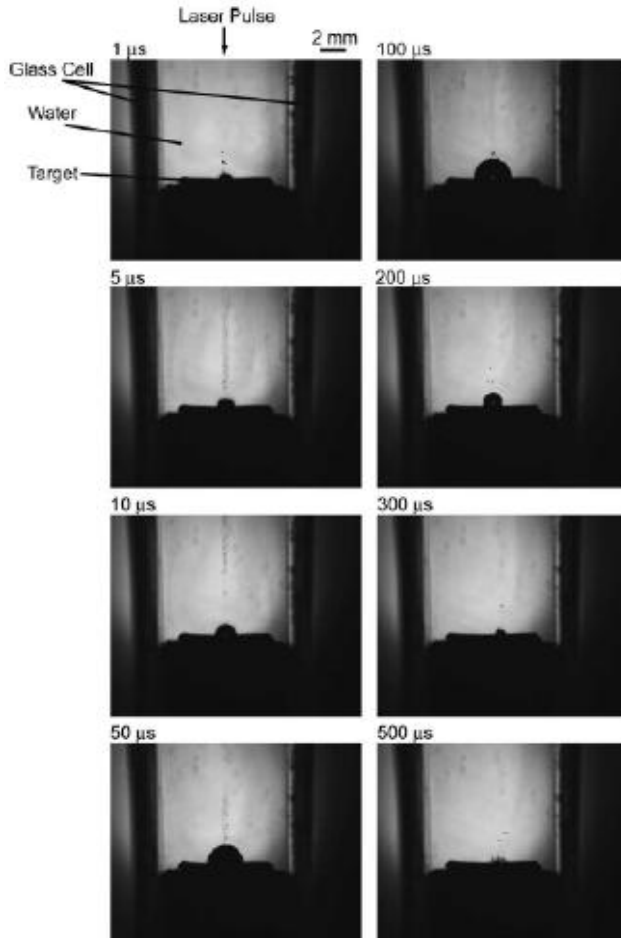


Figura 1.9 Fotografías instantáneas de burbujas de cavitación observadas a distintos tiempos de retraso después del inicio de la ablación de un blanco de Au en agua^[78].

1.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

1.3.1 Introducción

El estudio de las nanoestructuras implica un esfuerzo importante en el ámbito experimental, principalmente debido a su tamaño característico, por tal motivo en años recientes las comunidades de investigación en física, química y de materiales han hecho progresos interesantes en la caracterización y comprensión de materiales nanoestructurados. Actualmente se aplican múltiples métodos para la obtención de diversos parámetros de las nanoestructuras, los cuales están basados principalmente en

la interacción de algún tipo de radiación (electrones, rayos X, rayos γ , etc.) con la materia, generando una señal de salida que puede ser analizada de diversas formas, dependiendo de la forma en que la señal es extraída y procesada. Las principales formas de obtener información se efectúan por medio de espectros, imágenes o patrones de difracción, aunque es importante señalar que lo ideal sería obtener la mayor cantidad de información usando un solo instrumento. En la Tabla 1.6 se enlistan algunas técnicas de caracterización basadas en el empleo de haces de rayos X, de iones y de electrones, así como también algunas de sus características.

Técnicas como la Difracción de Rayos X (*XRD, X-ray Diffraction*) y difracción de electrones, combinadas con técnicas relacionadas de microanálisis químico, utilizando instrumentos modernos como los Microscopios Electrónicos Analíticos (*AEMs, Analytical Electron Microscopes*) los cuales proveen una variedad de modos de operación, han permitido investigar tanto la estructura como la química, además de la actividad funcional de los materiales. Por ejemplo, microanálisis químicos de estructuras de materiales a pequeña escala pueden ser realizados dentro de un Microscopio Electrónico de Barrido (*SEM, Scanning Electron Microscope*), usando las técnicas de espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (*EDS, energy dispersive spectroscopy*) o la espectroscopía por dispersión de longitud de onda (*WDS, wavelength dispersive spectroscopy*). Además, técnicas como la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (*XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy*), la Espectrometría de Masas de Iones Secundarios (*SIMS, Secondary Ion Mass Spectrometry*) o la Espectroscopía de Retrodispersión de Rutherford (*RBS, Rutherford Backscattering Spectroscopy*), pueden ser usadas para estudiar la estructura química de materiales. Debido a la amplia variedad de técnicas empleadas en la caracterización de materiales podemos organizarlas en distintos grupos basándonos en distintos puntos de vista: por ejemplo, con respecto a la propiedad del material a ser investigada; si son técnicas destructivas o no destructivas; o si son técnicas basadas en difracción, o en espectroscopía, entre otras [80].

1.3.2 Microscopía Electrónica

La selección de la técnica adecuada a emplear está basada en el tipo de información que se requiere obtener; dado esto, la microscopía electrónica y, de forma más particular, la de alta resolución es empleada para llevar a cabo el análisis estructural de las nanoestructuras [81, 82].

El desarrollo de la microscopía óptica o de luz fue evolucionando de manera importante desde su aparición a principios del siglo XVII, y manteniéndose como pilar fundamental del conocimiento de aquello invisible a la vista del ser humano; sin embargo, su límite de resolución de aproximadamente un micrómetro 10^{-6} m, ya no fue posible mejorarlo debido al factor limitante de la longitud de onda de la luz (400-640 nm).

Tabla 1.6 Lista de las técnicas de caracterización basadas en haces de rayos X, de iones o de electrones más comúnmente usadas [80].

Técnica	Haz Primario	Energía	Señales detectadas	Tipo de análisis	Resolución Espacial	Elementos detectados	Límite de Detección
AES	Electrones	0.5-10 keV	Electrones Auger	Composición superficial	Lateral \approx 200 nm (fuente LaB ₆) Lateral \approx 20 nm (fuente FE) Profundidad \approx 2-20 nm	Li-U	\approx 0.1-1 en % at. (sub-monocapa) Precisión \approx 30%
RBS	Iones (átomos He)	> 1 MeV	Iones (átomos He)	Composición profunda y grosor	Lateral \approx 1 mm Profundidad \approx 5-20 nm	Li-U	\approx 0.001-10 en %
SEM/EDS	Electrones	0.3-30 keV	Electrones (SE, BSE) Rayos X (característicos)	Morfología superficial y composición	\approx 1-5 nm (SE) < 1 μ m (BSE) Lateral > 0.3 μ m (EDS) Profundidad \approx 0.5-3 μ m (EDS)	B-U	\approx 0.1-1 en % at. Precisión \approx 20% (depende de la matriz)
SIMS	Iones	1-30 keV	Iones (secundarios)	Composición de trazas profundas	Lateral \approx 60 μ m (SIMS dinámico) Lateral \approx 1 μ m (SIMS estático) Profundidad \approx 2-20 nm	H-U	\approx 10 ⁻¹⁰ -10 ⁻⁵ en % at.
TEM/EDS/EELS	Electrones	100-400 keV	Electrones (elásticos, inelásticos) Rayos X (característicos)	Estructura y química de secciones delgadas (alta resolución)	\approx 0.1-0.3 nm Lateral > 2 nm (EDS) Lateral \approx 1 nm (EELS) Resolución de energía \approx 1 eV (EELS)	B-U	\approx 0.1-1 en % at. Precisión \approx 20% (depende de la matriz)
XPS	Rayos X	1-10 keV	Fotoelectrones	Composición superficial (enlaces químicos)	Lateral \approx 10 μ m-2 mm Profundidad \approx 1-10 nm	Li-U	\approx 0.1-1 en % at. (sub-monocapa) Precisión \approx 30%
XRD	Rayos X	1-10 keV	Rayos X	Estructura	Lateral \approx 10 μ m Profundidad \approx 0.1-10 μ m	Bajo Z puede ser difícil de detectar	\approx 3 en % at. en una mezcla de dos fases (\approx 0.1 en % at. para sincrotrón) Precisión \approx 10%
XRF	Rayos X	30 kV/20 mA	Rayos X (fluorescencia)	Composición	Lateral \approx 0.1-10 mm Profundidad \approx 10 mm	Na-U	\approx ppb-ppm Precisión \approx 10%

CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES

Fue hasta el año de 1931 cuando se alcanzó a obtener, con la ayuda de otra generación de microscopios, una resolución 1000 veces mayor que la de un microscopio óptico; a ésta generación se le conoce como Microscopía Electrónica y fueron los físicos Max Knoll y Ernst Ruska en Alemania (Figura 1.10), quienes dieron a conocer el Microscopio Electrónico de Transmisión (*TEM*, *Transmission Electron Microscope*). Posteriormente, en el año 1938, Manfred von Ardenne construyó el primer Microscopio Electrónico de Barrido (*SEM*), el cual fue comercialmente distribuido hasta 1965 por la compañía británica, Cambridge Instruments.



Figura 1.10 Ruska y Knoll construyendo el primer TEM^[83].

El desarrollo de la microscopía electrónica permitió, entre otras cosas, alcanzar el nivel de resolución espacial que muchos investigadores de diversas disciplinas demandaba, y fundar una rama de investigación que a pesar de ser relativamente joven, ha avanzado de una manera vertiginosa en la ciencia contemporánea. Esta técnica, se ha convertido en una fuente inagotable de información y desarrollo, no solo por la resolución alcanzada, sino también por las capacidades de análisis de las técnicas asociadas a un microscopio electrónico moderno, como son *EDS* y *WDS*, entre otras. Por su capacidad de proporcionar información morfológica, topográfica, química, cristalina, eléctrica y magnética de los materiales, se han convertido en herramientas indispensables en el campo de la física del estado sólido, ciencia de materiales, electrónica, polímeros, metales, textiles, biología, medicina, etc. El futuro de esta técnica es muy prometedor debido a su desarrollo tecnológico en la última década del siglo XX, alcanzando un poder de resolución de hasta 0.1 nm en un *TEM* y 1.5 nm en un *SEM*, éste último con la posibilidad de trabajar a presión controlada, útil en la observación de muestras húmedas^[84].

Estos microscopios electrónicos consisten fundamentalmente de un cañón de electrones (fuente de iluminación), lentes condensadoras, lente objetiva, lentes intermedias y lente proyectora. El haz de electrones proveniente del cañón interactúa con la muestra produciendo varios tipos de señales, las cuales permiten hacer la caracterización topográfica, estructural y química correspondiente. Las señales producidas pueden ser: electrones retrodispersados, secundarios, Auger, transmitidos,

absorbidos, dispersados y rayos X. La Figura 1.11 muestra de forma esquemática la interacción del haz de electrones con la muestra y las señales que se originan de dicha interacción.

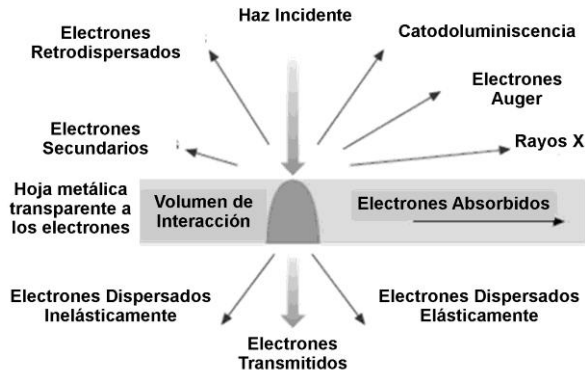


Figura 1.11 Ilustración esquemática de las señales producidas por la interacción de un haz de electrones con la muestra [80].

- 1) **Electrones Secundarios.** Si un electrón incidente colisiona con un electrón en un átomo de la muestra, arrancará el electrón de su orbital y el átomo será ionizado. Debido a que el electrón incidente pierde poca energía durante cada colisión, múltiples colisiones son posibles, y continúan así hasta que el electrón incidente no tiene más energía para desprender electrones secundarios. Cada electrón secundario liberado tiene una energía cinética muy pequeña (<50 eV), la cual es independiente de la energía del electrón incidente. Si son generados suficientemente cerca de la superficie de la muestra (<10 nm), estos electrones secundarios pueden escapar para ser colectados por el detector. Como un resultado directo, la imagen de electrones secundarios está relacionada a la topografía de la muestra.
- 2) **Electrones Retrodispersados.** Si un electrón incidente colisiona con el núcleo de un átomo de la superficie, el electrón rebotará o se dispersará 'hacia atrás' fuera de la muestra como un electrón retrodispersado. Estos electrones tienen altas energías, típicamente entre 50 eV y la energía del electrón incidente original. La producción de electrones retrodispersados varía directamente con el número atómico y hasta ahora las imágenes de electrones retrodispersados pueden ser usadas para percibir diferencias en el número atómico de la muestra.
- 3) **Electrones Auger.** Como resultado de la generación de electrones secundarios, una vacante es dejada en el orbital de un átomo ionizado. Para llenar ésta vacante, un electrón de mayor energía de un orbital exterior (del

mismo átomo) puede desplazarse hacia abajo para llenar la vacante. Esto crea un excedente de energía en el átomo que puede ser corregido por emisión de un electrón de una capa externa, un electrón Auger. Los electrones Auger tienen una energía única característica del elemento del cual son emitidos y pueden ser usados para dar información composicional de la muestra. Los electrones Auger tienen una energía cinética relativamente baja y solo son emitidos de la superficie de la muestra (<3 nm).

- 4) Rayos X Característicos.** También son producidos rayos X debido a interacciones del haz de electrones incidente con la superficie de la muestra. De manera semejante al proceso de generación de electrones Auger, el exceso de energía producida por la reorganización de electrones para llenar las vacantes de los orbitales también puede ser emitida en la forma de un rayo X tanto como un electrón Auger. Los rayos X tienen una energía única característica al elemento del cual son originados y así proveen información sobre la composición de la muestra ^[85].

Los electrones retrodispersados y secundarios proporcionan información sobre la superficie de la muestra, permitiendo obtener una imagen topográfica de ella. Estos electrones son la fuente de información para la Microscopía Electrónica de Barrido (*SEM*). Los electrones Auger y rayos X son característicos, ya que dependen de la composición química de la muestra y, por lo tanto, permiten hacer un análisis químico de ella. Los electrones que atraviesan la muestra se pueden clasificar en dos tipos: electrones transmitidos, que son aquellos electrones que atraviesan la muestra sin ser desviados de su dirección incidente; y electrones dispersados, que son aquellos electrones que son desviados de su dirección de incidencia. Los electrones dispersados a su vez pueden serlo elásticamente, también conocidos como electrones difractados y son aquellos que después de atravesar la muestra mantienen la misma energía con la que entraron; e inelásticamente, los cuales al atravesar la muestra tienden a perder una cierta cantidad de energía ^[80, 81].

En la Tabla 1.7 se muestra un resumen de las distintas señales que se pueden obtener y cómo se usaría cada una de ellas para un propósito diferente ya que cada señal viene de una región diferente sobre la muestra (reporte JEOL 1996) ^[82].

Por todo lo anterior, el análisis de cada una de las señales producidas durante la interacción haz de electrones-muestra permite realizar una caracterización casi completa de la muestra, lo cual convierte al microscopio electrónico en un instrumento de análisis poderoso.

Entre los distintos intervalos de resolución de los aparatos de observación asociados a los objetos, Figura 1.12, en el caso de las nanopartículas, los microscopios electrónicos de transmisión brindan una resolución de aproximadamente 0.1 nm.

Tabla 1.7 Usos de los diferentes tipos de señales en Microscopía Electrónica [82].

SEÑAL	MODO DE OPERACIÓN	PROPÓSITO DE LA INFORMACIÓN OBTENIDA
Electrones secundarios	SEI (<i>Secondary Electron Images</i>)	Observación topográfica de la superficie
Electrones retrodispersados	BEI (<i>Backscattered Electron Images</i>)	Observación composicional de la superficie
Rayos X característicos	Rayos X	Análisis elemental de la muestra
Electrones transmitidos	TEI (<i>Transmitted Electron Images</i>)	Observación estructural interna
Electrones dispersados	DEI (<i>Diffracted Electron Images</i>)	Observación estructural
	EELS (<i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i>) [1]	Análisis de pérdida de energía del electrón [80]

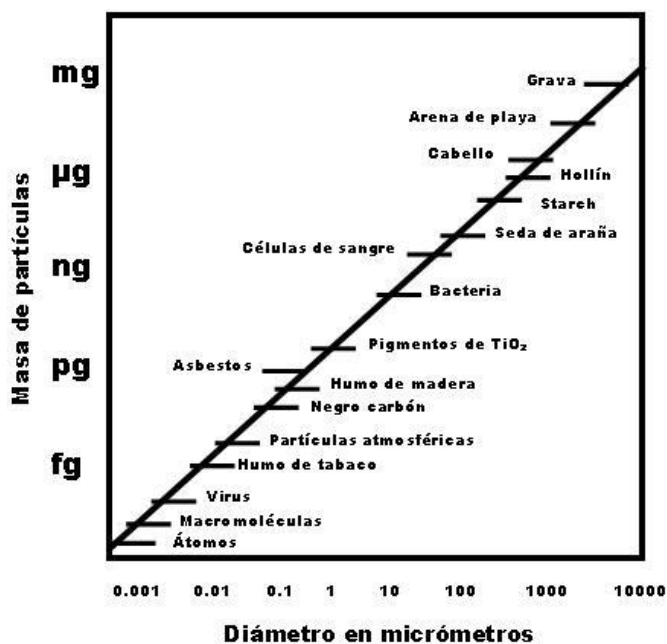
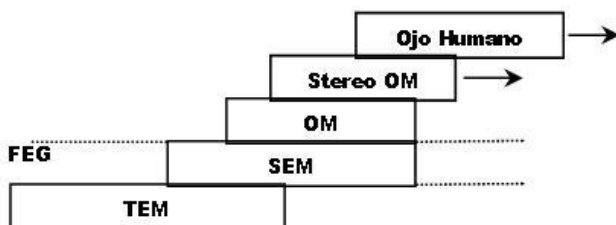


Figura 1.12 Aparatos de observación para caracterización de objetos de acuerdo al tamaño y masa de los mismos; desde el ojo humano hasta el microscopio óptico (OM) estéreo y regular, y los microscopios electrónicos de barrido (SEM), de transmisión (TEM) y de alta resolución mediante cañón de emisión de campo (FEG) [82].



1.3.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido

A principios de 1950, el desarrollo de la *Microscopía Electrónica de Barrido* (*SEM, Scanning Electron Microscopy*) trajo consigo nuevas áreas de estudio en las ciencias médicas y físicas, ya que permite el análisis de una gran variedad de muestras. Al igual que otros microscopios, sus objetivos principales son la amplificación y el enfoque con la mayor claridad.

En el campo de la ciencia de materiales la *SEM* es ampliamente usada debido a su capacidad para examinar e interpretar microestructuras de materiales. El principio de la *SEM* se basa en la interacción de un haz de electrones incidente y la muestra sólida^[86]. Está diseñada para estudiar directamente las superficies de objetos sólidos, utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen por medio del barrido de un haz de electrones que ha sido generado y enfocado por la operación del microscopio: la imagen se muestra en una pantalla como si se tratara de una imagen de televisión. El microscopio electrónico de barrido permite una profundidad de campo mayor que el microscopio óptico, por lo cual, puede producir una imagen que es una buena representación tridimensional de la muestra.

El bombardeo de electrones puede producir una amplia variedad de emisiones desde la muestra, incluyendo electrones retrodispersados, electrones secundarios, electrones Auger, rayos X, etc.

Partiendo del punto de que la *Microscopía Electrónica de Barrido* utiliza electrones para producir una imagen, la mayoría de los equipos de *SEM* convencionales requieren de muestras que sean eléctricamente conductoras, pero también existen equipos de *SEM* ambientales, los cuales pueden emplearse para observar muestras no conductoras e incluso húmedas, pero el equipo de *SEM* común requiere una muestra conductora (en el caso de los metales, que son conductores, no requieren preparación para poder ser observados); para observar muestras que no son conductoras, tal es el caso de cerámicos o plásticos, se cubre la muestra con una capa delgada de un material conductor^[87], esto se lleva a cabo empleando una evaporadora.

Un equipo de *SEM* consiste en tres partes distintas: una fuente de electrones, un sistema de detección y un sistema de visualización. La Figura 1.13 muestra un esquema simple de un microscopio electrónico de barrido. Dos haces de electrones son controlados simultáneamente por el mismo generador de análisis: uno es el haz de electrones incidentes; el otro es para la pantalla de tubo de rayos catódicos (*CRT, cathode ray tube*). El haz incidente es barrido sobre la muestra, línea por línea, y la señal de los electrones secundarios resultantes es colectada, detectada, amplificada y usada para controlar la intensidad del segundo haz de electrones. Así un mapa de intensidad de emisión de electrones secundarios desde el área barrida sobre la muestra será mostrado en la pantalla *CRT* como variaciones de brillo, reflejando las morfologías de la

superficie del espécimen. Dado este mecanismo, la magnificación de la imagen del equipo *SEM* puede ser ajustada por el cambio de las dimensiones del área que se barre en la superficie de la muestra.

La resolución espacial es fuertemente dependiente del diámetro (tamaño de spot) del haz de la sonda de electrones sobre la superficie del espécimen. En un sistema de *SEM*, el diámetro del haz de electrones incidentes es reducido usando dos o más lentes electrónicas antes de que alcance la superficie de la muestra. Al mismo tiempo, el diámetro efectivo de la fuente de electrones es un factor clave en la determinación de la resolución del microscopio electrónico de barrido. Hay dos tipos básicos de cañones de electrones: cañón de emisión termoiónica y cañón de emisión de campo. Los diámetros de los haces de electrones originados de éstos tipos de cañones son de alrededor de 20-50 μm y 10 nm, respectivamente. Así, el *SEM* con cañón de emisión de campo es la fuente de elección para imágenes de *SEM* de alta resolución.

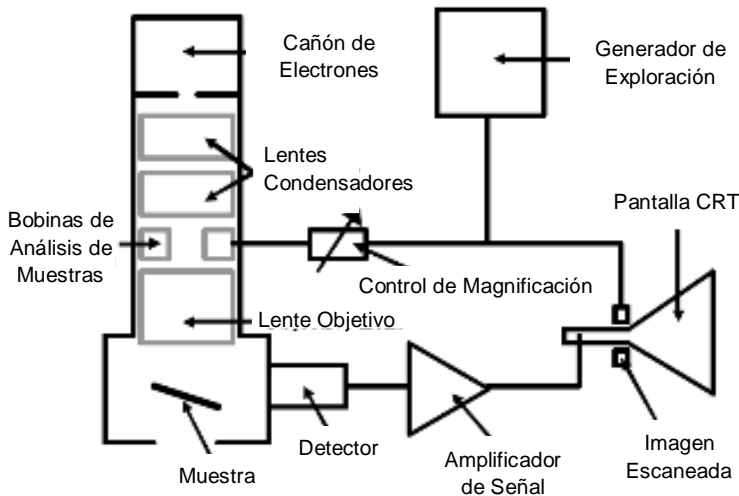


Figura 1.13 Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido ^[85].

1.3.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión

La *Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, Transmission Electron Microscopy)* es una de las más eficientes y versátiles herramientas para la caracterización de materiales ^[88]. Tiene la habilidad de examinar las características estructurales de los materiales tales como la forma y tamaño de grano, cristalinidad y variaciones químicas a una resolución por debajo de la escala nanométrica. Con un diseño avanzado, los microscopios electrónicos de transmisión modernos permiten ver defectos de red, átomos e incluso su movimiento.

El punto de desarrollo del equipo de *TEM* fue que debido a que los electrones son más pequeños que los átomos sería teóricamente posible construir un microscopio

que pudiera ver detalles por debajo del nivel atómico. Cuando un haz de electrones irradia una muestra, diversos tipos de fenómenos pueden suceder, por ejemplo, los electrones pueden ser transmitidos a través de la muestra, con lo cual darían información sobre la estructura interna de la misma.

El primer microscopio electrónico de transmisión práctico fue construido por Albert Prebus y James Hillier en la Universidad de Toronto en 1938 usando los conceptos desarrollados anteriormente por Max Knoll y Ernest Ruska. Desde entonces, la *TEM* ha tenido un considerable desarrollo y se ha vuelto una herramienta versátil de caracterización en la ciencia de materiales y biología. En términos de su construcción (Figura 1.14), un equipo de *TEM* consiste de cuatro componentes básicos:

- 1) Fuente de iluminación (cañón de electrones).** Una fuente de electrones, comprende un filamento, el cual emite electrones tanto por calentamiento térmico (llamado también filamento termoiónico) o a través de la aplicación de un alto campo eléctrico a un filamento de punta metálica generando electrones por emisión de campo (llamado también filamento de emisión de campo). El filamento de emisión de campo es más caro y requiere mayor vacío que el filamento termoiónico, pero ofrece una fuente estable con una mayor resolución y tiempo de vida más largo.
- 2) Sistema óptico.** Este consiste de una serie de lentes electromagnéticas, tales como lentes condensadoras, lente objetivo, lentes proyectoras así como lentes intermedias. Estas lentes ayudan a enfocar los electrones para producir un pequeño haz sonda y formar imágenes de las muestras. Las aberraciones cromáticas y esféricas inherentes en la lente objetivo son la mayor limitación a la resolución del instrumento.
- 3) Cámara de la muestra.** Aquí es donde la muestra es colocada, y está directamente encima de la lente objetivo. Es importante que la cámara sea lo suficientemente espaciosa para permitir que las muestras sean vistas con un amplio rango de inclinación necesario para el análisis de orientación cristalina así como para el análisis químico.
- 4) Cámara(s).** se pueden adquirir imágenes de las muestras usando una cámara de video/digitalización que está localizada debajo de una pantalla de fósforo donde las imágenes son observadas. Las fotografías son obtenidas levantando la pantalla y exponiendo la película en la cámara. Sin embargo, este método de grabación ha sido reemplazado gradualmente mediante el uso de una cámara de dispositivo de carga acoplada (CCD), el cual recoge una imagen digital que puede ser guardada en una computadora.

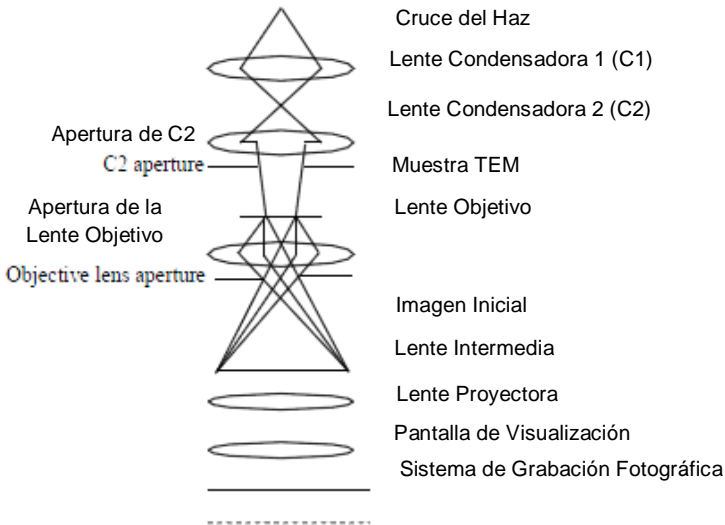


Figura 1.14 Diagrama esquemático de un Microscopio Electrónico de Transmisión.

La capacidad de análisis del equipo de *TEM* ha sido significativamente mejorada por la integración de una gran cantidad de técnicas avanzadas en el instrumento. Estas técnicas incluyen espectrómetros como los de análisis de dispersión de energía de rayos X (*EDS, Energy dispersive X-ray spectroscopy*) y los de pérdida de energía electrónica (*EELS, Electron energy loss spectroscopy*).

Hoy en día, hay un incremento en la demanda de imágenes a una escala atómica para poder visualizar los arreglos atómicos dentro de materiales cristalinos. Una técnica con esta finalidad es la *Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM, High Resolution Transmission Electron Microscopy)*. Una alta magnificación es necesaria para obtener una imagen atómica de alta resolución. Sin embargo, una imagen atómica no se obtiene simplemente con un acercamiento en una imagen a un aumento suficiente a través de un sistema de formación de imágenes (que comprende tanto las lentes intermedias como las de proyección) en el equipo de *TEM*. Como resultado, se deben tomar en cuenta algunas cosas para obtener una imagen de *HRTEM* de buena calidad. Primero, la alineación de la columna del microscopio electrónico de transmisión debe llevarse a cabo con la mayor precisión posible, que incluye la alineación del cañón de electrones y la lente condensadora, además de la corrección del astigmatismo de la lente condensadora y de la lente objetivo. En segundo lugar, en un equipo de *HRTEM*, una imagen atómica de una estructura cristalina solo es posible si se satisfacen ciertas condiciones, en las que la elección del desenfoque óptimo es crucial.

Si en lugar de enfocar el plano imagen de la lente objetiva, para observar la imagen de la muestra, enfocamos el plano focal de esta, lo que observamos es un

arreglo de puntos luminosos o bien anillos concéntricos (dependiendo de la estructura de la muestra), que no son más que el arreglo de los haces difractados y transmitidos. Este arreglo recibe el nombre de patrón de difracción.

Para examinar materiales por *TEM* se requiere una muestra que normalmente tiene unos cuantos milímetros de diámetro y un espesor en el área de interés suficientemente delgado para permitir el paso de los electrones. Es importante una buena preparación de la muestra, lo cual es un pre-requisito para cualquier análisis usando varias técnicas de *TEM* (incluyendo imágenes, *EDS* y otros). No solo es difícil adelgazar la muestra al grosor deseado (en su mayoría menor a 100 nm), también la preparación (tal como el pulido mecánico/electroquímico o la pulverización iónica) puede crear una gran cantidad de artefactos en y sobre la muestra, lo que puede dar lugar a información incorrecta^[85].

1.3.2.3 Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X

La *Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS o EDX, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)* es una herramienta analítica usada para la caracterización química. Al ser un tipo de espectroscopía, que se basa en la investigación de una muestra a través de interacciones entre un haz de electrones y la materia analizando de manera particular los rayos X. En esta técnica haces de electrones de alta energía (en un equipo de *SEM* o de *TEM*) golpean el material a analizar y entonces son emitidos rayos X. Estos rayos X pueden ser detectados por un detector de Si-Li calibrado con respecto a la emisión del cobalto metálico (6.925 keV), y así son utilizados para identificar y analizar la composición elemental de la superficie de la muestra. Sus capacidades de caracterización se deben en parte al principio fundamental de que cada elemento de la tabla periódica tiene una estructura electrónica única.

En esencia, un fotón de rayos X choca con un diodo en el detector produciendo una carga que es convertida en un pulso de voltaje positivo por un transistor de efecto de campo (*FET, field effect transistor*). El pulso es convertido subsecuentemente por un convertidor de análogo a digital en un valor numérico relativo a la energía de rayos X entrante. La señal entonces es asignada a un canal de energía particular y registrada como un conteo singular. Los conteos son compilados para producir un espectro de dispersión de energía. Las numerosas líneas de emisión asociadas a los rayos X emitidos por un átomo son identificadas según el nivel de la vacancia inicial, por ejemplo K, L, M, etc. Una letra griega es usada como subíndice para indicar el nivel del electrón que llena el hueco, por ejemplo, la radiación K_{α} se refiere a la radiación resultante de una vacante en el nivel K siendo llenada por un electrón del nivel siguiente más alto, una K_{β} denota una vacancia en el nivel K llenada por un electrón dos niveles arriba del nivel de

vacancia. Estas son las reglas básicas que aplican para el orden y energía de los rayos X:

- 1) Para un elemento dado, la serie de la línea inferior tiene una energía mayor, por ejemplo, las energías de las líneas K son mayores que las de las líneas L.
- 2) Dentro de una serie de líneas, los elementos con números atómicos más grandes emiten una mayor energía de rayos X, por ejemplo, las líneas K del oxígeno tienen mayor energía que las líneas K del carbono.
- 3) La serie de la línea inferior tiene estructuras más simples que la serie de la línea superior, por ejemplo, las líneas K son simples, mientras que las líneas L y M se vuelven más complejas debido a que comienza a ocurrir desdoblamiento de las mismas.

El análisis cualitativo determina cuáles elementos están presentes en la muestra al identificar los picos en el espectro, mientras que el análisis cuantitativo es usado para determinar la concentración de los elementos presentes, a partir de las intensidades de los picos correspondientes, ya sea en comparación con otros elementos presentes o con estándares.

Para la EDS, como regla general, elementos con número atómico mayor a 11 (Na) pueden ser analizados con una precisión de alrededor del 3% si se presentan en una concentración mayor al 5% en peso y si no hay traslapes significativos entre los picos correspondientes^[85].

1.3.3 Espectroscopía UV-Vis

Una diferencia obvia entre ciertos compuestos es su color. Así, la quinona es amarilla, la clorofila verde, la 2,4-dinitrofenilhidrazona derivada de aldehídos y cetonas varía en color desde amarillo brillante a rojo profundo, dependiendo de la doble conjugación de enlaces, y la aspirina es incolora. De esta forma el ojo humano funciona como un espectrómetro analizando la luz reflejada desde la superficie de un sólido o pasando a través de un líquido. Aunque vemos la luz solar (o luz blanca) homogénea o uniforme en color, en realidad está compuesta por un amplio rango de longitudes de onda de radiación desde el ultravioleta (UV), visible e infrarrojo (IR), lo que conforma las diferentes regiones del espectro electromagnético. Como se muestra en la Figura 1.15, los colores que componen la región visible pueden ser separados pasando la luz solar a través de un prisma, el cual actúa refractando la luz en distintos ángulos de acuerdo a su longitud de onda. La radiación electromagnética tal como la luz visible es comúnmente tratada como un fenómeno ondulatorio (Figura 1.16), caracterizado por una longitud de onda y una frecuencia. La longitud de onda es definida como la distancia entre máximos

o valles adyacentes y suele ser dada en nanómetros. La frecuencia es el número de repeticiones por unidad de tiempo de cualquier fenómeno o suceso periódico, y usualmente es expresada en ciclos por segundo o Hertz (Hz). Las longitudes de onda de la región visible cubren un rango de aproximadamente 400 a 700 nm. La longitud de onda mayor corresponde al rojo y la menor al violeta. Las longitudes de onda de lo que percibimos como colores en la región visible del espectro se muestran en la Figura 1.17 [89].

Figura 1.15 Descomposición de la luz pasando a través de un prisma [91].

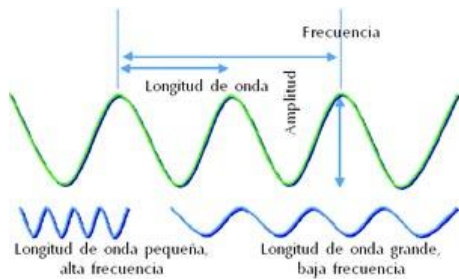
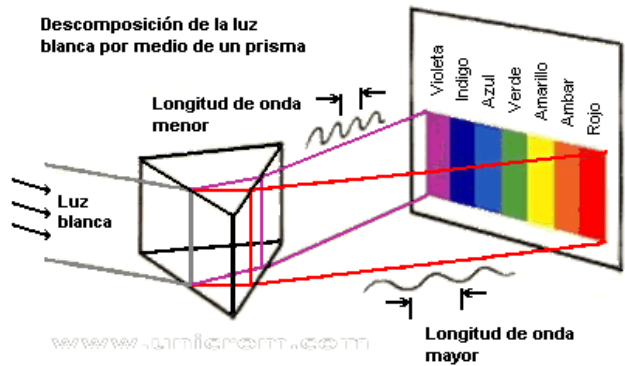


Figura 1.16 Fenómeno de ondas

Figura 1.17 Longitudes de onda del espectro visible.

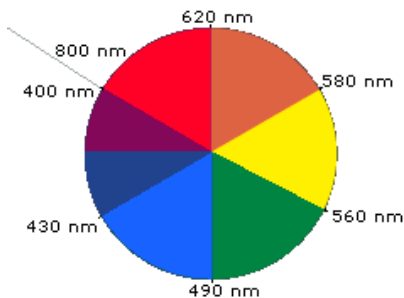
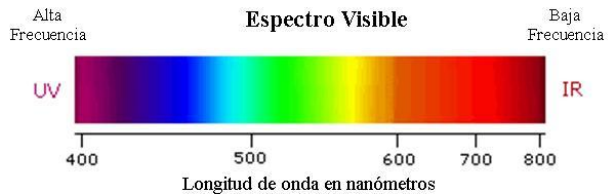


Figura 1.18 Colores complementarios.

Cuando la luz pasa a través o es reflejada por una sustancia coloreada, una porción característica de la mezcla de longitudes de onda es absorbida y la luz restante asumirá el color complementario de las longitudes de onda absorbidas. Esta relación se demuestra con la rueda de colores mostrada en la Figura 1.18. Aquí, los colores complementarios son diametralmente opuestos. Así, la absorción de la luz de 420-430 nm corresponde a una sustancia amarilla, y la absorción de 500-520 nm la vuelve roja. El verde es el único que puede ser creado por la absorción cercana a 400 nm tanto como por absorción cercana a los 800 nm^[89].

1.3.3.1 Aplicaciones

La espectrometría UV-Vis se utiliza habitualmente en la determinación cuantitativa de soluciones de iones de metales de transición y compuestos orgánicos con un alto grado de conjugación.

Las soluciones de iones de metales de transición pueden ser coloreadas (es decir, absorben la luz visible) debido a que los electrones en los átomos del metal se pueden excitar desde un estado electrónico a otro. El color de las soluciones de iones metálicos se ve muy afectado por la presencia de otras especies, como algunos aniones o ligandos. Por ejemplo, el color de una solución diluida de sulfato de cobre es muy azul; agregando amoníaco se intensifica el color y cambia la longitud de onda de absorción máxima.

Los compuestos orgánicos, especialmente aquellos con un alto grado de conjugación, también absorben la luz en las regiones del espectro electromagnético visible o ultravioleta. Los disolventes para estas determinaciones son a menudo el agua para los compuestos solubles en agua, o el etanol para compuestos orgánicos solubles. Los disolventes orgánicos pueden tener una significativa absorción de UV, por lo que no todos los disolventes son adecuados para su uso en espectroscopía UV. El etanol absorbe muy débilmente en la mayoría de las longitudes de onda. La polaridad y el pH del disolvente pueden afectar el espectro de absorción de un compuesto orgánico. La tirosina, por ejemplo, aumenta su máximo de absorción y su coeficiente de extinción molar cuando aumenta el pH de 6 a 13, o cuando disminuye la polaridad de los disolventes^[90].

1.3.3.2 Espectrómetro UV-Vis

El funcionamiento de este instrumento es sencillo, un haz de luz de una fuente de luz visible o UV es separado en sus longitudes de onda por un prisma o una rejilla de difracción. Cada haz monocromático (una sola longitud de onda) a su vez se divide en dos haces de igual intensidad por medio de un dispositivo de espejos. Un haz, el haz de la muestra, pasa a través de un contenedor transparente pequeño (celda) que contiene un poco del compuesto a estudiar en un solvente transparente. El otro haz, la referencia,

pasa a través de un contenedor similar, pero este solo contiene el solvente empleado. Las intensidades de estos haces de luz son entonces medidas por detectores electrónicos y comparadas. La intensidad del haz de referencia, la cual no debe sufrir absorción o solo un poco, es definida como I_0 . La intensidad del haz después de pasar a través de la muestra es definida como I . Después de un periodo corto de tiempo, el espectrómetro analiza automáticamente todas las longitudes de onda de la forma descrita. La región ultravioleta analizada normalmente va de 200 a 400 nm, y la porción visible va de 400 a 800 nm; aunque existen equipos que poseen un rango más amplio. Un diagrama de los componentes de un espectrómetro UV-Vis típico se muestra en la Figura 1.19.

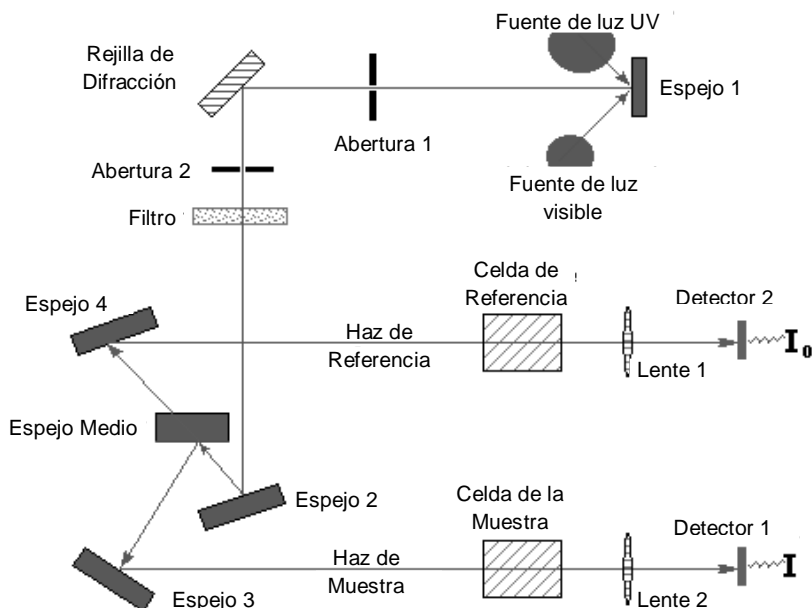


Figura 1.19 Diagrama esquemático de un espectrómetro UV-Vis^[92].

Cuando la luz visible o ultravioleta es absorbida por los electrones de valencia del material, estos electrones son cambiados de sus estados fundamentales a estados excitados de mayor energía. Las energías de los orbitales correspondientes a transiciones electrónicas tienen valores fijos. Si el compuesto (muestra) no absorbe la luz de una longitud de onda dada, $I = I_0$. Sin embargo, si la muestra absorbe la luz entonces I es menor que I_0 , y esta diferencia puede ser desplegada en un espectro de absorbancia contra longitud de onda, como se muestra en la Figura 1.20. La absorción puede ser presentada como *Transmitancia* (Ec. 5.1) o *Absorbancia* (Ec. 5.2, que se deriva de la Ley de Beer-Lambert).

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{Ec. 5.1}$$

$$A = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad \text{Ec. 5.2}$$

Si no ocurre absorción, $T = 1$ y $A = 0$. La mayoría de los espectrómetros visualizan la absorbancia en el eje vertical, y comúnmente el rango observado va de 0 (100% de transmitancia) a 2 (1% de transmitancia). La longitud de onda de máxima absorbancia es un valor característico, designado como $\lambda_{\text{máx}}$. Compuestos diferentes deben tener absorbancias y absorción máxima diferentes. Los compuestos que absorben intensamente la luz deben ser examinados en soluciones diluidas, de manera que una cantidad de energía luminosa significativa sea recibida por el detector, y esto requiere el empleo de solventes completamente transparentes (no absorbentes). Los solventes usados comúnmente son agua, etanol, hexano y ciclohexano; los solventes que tienen dobles o triples enlaces, o elementos pesados (por ejemplo S, I y Br) normalmente son descartados^[92].

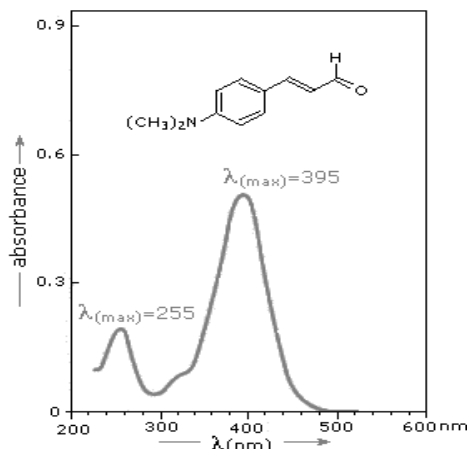


Figura 1.20 Gráfico de un espectro de absorbancia^[92].

1.3.3.3 Plasmones Superficiales

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. Ésta es una propiedad muy peculiar, 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 también los electrones libres presentes en los metales. Rufus Ritchie describió por primera vez estas ondas, o “plasmones superficiales”, en 1957^[93].

Entre las fascinantes propiedades de las nanopartículas metálicas destaca la aparición de plasmones de superficie localizados característicos, cuya naturaleza es una consecuencia directa del pequeño tamaño de las nanopartículas, del desarrollo de nanocaras cristalinas bien definidas y de que la mayoría de sus átomos están en la superficie, es decir, que la proporción de átomos en la superficie respecto al volumen es muy superior a la del seno del metal. Los electrones de la superficie son capaces así de interactuar con la radiación electromagnética en una manera muy compleja altamente dependiente de la forma, tamaño, cristalinidad y naturaleza química de las nanopartículas y, además, de las condiciones físicas del medio circundante alrededor de las mismas^[94].

Sin embargo, como los electrones al moverse disipan energía en forma de calor, a los plasmones superficiales se les había tenido siempre por un sumidero de energía y, por tanto, como un inconveniente para el empleo de metales en dispositivos ópticos que envíen energía (información) de un lugar a otro. En efecto, tras haber recorrido un plasmón superficial sólo una décima de milímetro, más de la mitad de la intensidad de la luz que lleva se ha disipado ya en forma de calor^[93].

1.3.4 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica usada en Física y Química de la materia condensada para estudiar los modos vibracionales, rotacionales y otros de baja frecuencia, los cuales proporcionan información química y estructural de compuestos orgánicos e inorgánicos permitiendo así su identificación. El efecto Raman fue predicho por Smekal en 1923^[95], y más tarde observado experimentalmente por Raman y Krishnan en 1928^[96].

La espectroscopía Raman se basa en el análisis de los modos vibracionales de los cristales o moléculas, al incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra cuyas características estructurales se desean determinar, examinando la luz dispersada por la misma. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente, pero una fracción muy pequeña presenta un cambio de frecuencia, como resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia ν_0 no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra que se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias $+\nu_r$ y $-\nu_r$, son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra independientes de la radiación incidente.

El efecto Raman resulta cuando un haz de radiación monocromática pasa a través de una muestra cuyas moléculas producen un cambio en su polarizabilidad como resultado de sus movimientos vibracionales. Como vibraciones se entienden las

oscilaciones de los átomos unidos a través de un enlace químico, en torno a sus posiciones de equilibrio. Para que una molécula absorba y se excite vibracionalmente hace falta, no sólo que la frecuencia de la radiación incidente sea adecuada para el salto vibracional, sino que además la vibración sea capaz de interactuar con la radiación, intercambiando energía con ella. Para que este cambio pueda darse, se necesita que la vibración molecular cambie su polarizabilidad que es la capacidad o facilidad con que se modifica la distribución electrónica del enlace o enlaces que vibran por la acción de un campo eléctrico externo. En este caso el campo externo es el campo de la radiación electromagnética que incide sobre la molécula, es decir el haz de luz^[97].

En un espectro Raman se grafica la intensidad de luz dispersada contra la diferencia entre el número de onda de la radiación observada y el número de onda de la luz utilizada para la excitación. Por lo general la intensidad de una señal es directamente proporcional a la concentración del grupo activo que la genera. Los modos vibracionales dependen de la simetría molecular del sólido por lo tanto un espectro Raman puede usarse para interpretar la estructura de un sólido.

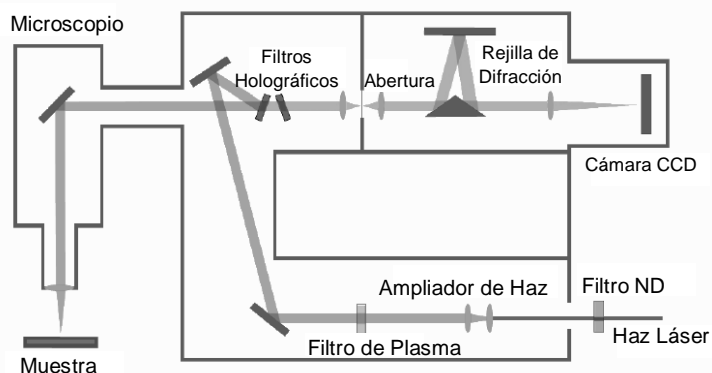


Figura 1.21 Diagrama esquemático de un equipo Raman.

La espectroscopía Raman se emplea comúnmente en Química, ya que la información vibracional es muy específica para los enlaces químicos en las moléculas. Las principales ventajas de la espectroscopía Raman son: el análisis se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar este ningún tipo de preparación especial; la compatibilidad con sistemas acuosos; y la naturaleza no destructiva (salvo en casos muy específicos), es decir, que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis.

1.4 BISMUTO

1.4.1 Introducción

El bismuto es el elemento número 70 en abundancia en la corteza terrestre y es alrededor del doble de abundante que el oro. Su nombre proviene de la palabra alemana *Bisemutum* que deriva de *Wismuth* y que a su vez era una corrupción de *Weisse Masse* que significa “masa blanca” que es una referencia a su mineral común, la bismutinita^[98].

El bismuto fue descubierto por un químico desconocido alrededor del año 1400 d.C. En 1450 fue aleado con plomo para moldeado y en 1480 objetos tales como ataúdes decorados fueron elaborados con el metal. En Alemania, artesanos que trabajaron con bismuto formaron su propio gremio^[98]. Este metal natural fue confundido durante mucho tiempo con el estaño y el plomo. Claude Geoffrey “el Joven” lo diferenció de este último en 1753; sin embargo, se cree que el bismuto fue descubierto por los mineros de Saxon mucho tiempo atrás.

Para darnos una idea de la antigüedad del conocimiento de dicho metal, podemos mencionar la referencia que hace a él T. Paracelsus (1493-1591) y que ya había sido discutido a fondo por G. Agrícola (1490-1555). Algunas fuentes le atribuyen el descubrimiento a Geoffrey, pero otras se refieren a los antiguos como sus descubridores originales^[99].

1.4.2 Obtención y Purificación

El bismuto es ocasionalmente encontrado en su estado elemental, pero es más común encontrarlo como cristales en los minerales de sulfuro de níquel, cobalto, plata y estaño. Es principalmente producido como subproducto de la fundición del plomo y cobre, especialmente en Estados Unidos. Los principales depósitos minerales se encuentran en Bolivia, Perú, Japón, México, Canadá y China. No hay un estimado aproximado de cuánto bismuto está disponible para ser extraído, pero no parece probable que habrá una escasez de este metal^[98, 99].

México es el segundo productor a nivel mundial de bismuto, produciendo una cantidad aproximada de 1000 toneladas al año, lo que representa el 13.5% de la producción mundial y este porcentaje es mayor a cualquier otro producto minero nacional. Sin embargo, la comercialización de bismuto es principalmente con el mineral sin procesar y es muy poco el esfuerzo para producir y comercializar productos de bismuto con valor agregado. La Tabla 1.8 muestra la producción y reserva minera mundial de bismuto en los últimos años.

Las fuentes más importantes del bismuto son la bismutinita o bismutina (Bi_2S_3), la bismita u ocre de bismuto (Bi_2O_3), la bismutita o espato de bismuto [$3(\text{BiO})\text{CO}_3 \cdot 5\text{Bi}(\text{OH})_3$], la tetradimita ($\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$) y la eulinita ($\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$). También se

puede encontrar en estado nativo. Estos minerales se transforman en Bi_2O_3 que se reduce con carbono a bismuto. Sin embargo, la mayor parte del bismuto se obtiene como subproducto del refinado de metales como plomo, cobre, estaño, plata y oro, en los barros anódicos de la electrólisis. El bismuto obtenido (bismuto bruto) se purifica mediante fusión por zonas^[101].

Tabla 1.8 Producción mundial de bismuto^[100].

	Producción Minera (toneladas)		Reservas (toneladas)
	2011	2012	
Bolivia	100	100	10,000
Canadá	92	100	5,000
China	7,000	6,000	240,000
México	980	1,000	10,000
Otros países	130	200	50,000
Total Mundial (Redondeado)	8,300	7,400	320,000

Un método muy utilizado para la obtención de Bi es como subproducto de la refinación del plomo por el método de Betts, ya que los lodos derivados de este proceso son ricos en bismuto. El procedimiento se explica a continuación:

Los lodos se lavan, secan y funden en una atmósfera oxidante con Na_2CO_3 y NaOH para producir escorias alcalinas que arrastran el arsénico y el antimonio en forma de compuestos de sodio y el cobre en forma de óxido. El residuo es bismuto bruto que contiene como impurezas principales plata y plomo. Este bismuto bruto se refina electrolíticamente con una solución ácida de BiCl_3 que contiene algo más de 100g de HCl por litro y de 3 a 4 gramos de bismuto en una celda Thum, a una temperatura entre los 50 y 60° C. El plomo del ánodo de bismuto bruto pasa a la solución en forma de PbCl_2 , pero no se deposita con el bismuto. Se concentra el electrólito, del cual se sacan periódicamente porciones y se hace cristalizar el PbCl_2 ^[99].

1.4.3 Propiedades

El bismuto es un metal pesado, plateado con una tenue tonalidad rosada y es miembro del grupo 15 de la tabla periódica de los elementos. Tiene como vecinos, en la parte superior, al antimonio y, en la inferior, al ununpentio (átomo que no existe en la naturaleza y que aún no se logra sintetizar), a la izquierda se encuentra el plomo y a la derecha el polonio (elemento radiactivo)^[99]. Como metal puro cristaliza en forma romboédrica y es muy quebradizo para ser usado, y de hecho es el menos metálico de los metales, con una de las conductividades térmicas más bajas y la más alta resistividad

eléctrica. El bismuto se puede comportar como un semiconductor en ciertas circunstancias y el telurio de bismuto es un material empleado en detectores infrarrojos. Al igual que el antimonio, el metal arriba del bismuto en la tabla periódica, expande al solidificar, alrededor del 3%^[98].

Su estado de oxidación preferido es 3+ aunque algunos compuestos 5+ son conocidos, tal como el BiF_5 o el Na_5Bi que es un agente oxidante muy fuerte. Si se calienta al rojo vivo forma óxido de bismuto III, Bi_2O_3 , y su color cambia a amarillo. Reacciona con halógenos para formar halogenuros de bismuto III, BiX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), y con azufre para formar sulfuro de bismuto III, Bi_2S_3 . Forma aleaciones con varios metales y algunas de estas tienen puntos de fusión muy bajos. Todas las sales del bismuto forman compuestos insolubles cuando son colocadas en agua. También forma compuestos en los que hay agrupamientos de átomos de bismuto como el catión Bi_5^+ ^[98, 99].

Tabla 1.9 Propiedades del bismuto^[98, 102].

Símbolo Químico	Bi
Configuración Electrónica	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$
Estructura Cristalina	Romboédrico
Número Atómico	83
Peso Atómico (g/mol)	208.98038
Radio Atómico – Goldschmidt (nm)	0.182
Densidad (g cm⁻³)	9.7
Valencias	3+, 5+
Óxido	Bi_2O_3

Hay 35 isótopos conocidos del bismuto con números másicos de 184 a 218, y 50 isómeros conocidos. Solo hay un isótopo importante de origen natural, bismuto 209, y no era considerado radioactivo hasta 2002. Existen rastros de otros isótopos del bismuto en otros minerales como el torio y el uranio que se producen como parte de la cadena de desintegración de estos elementos. El torio contiene bismuto 212, que tiene una vida media de 60 minutos, y el uranio contiene bismuto 214 con una vida media de 20 minutos y bismuto 210 con una vida media de 5 días. El bismuto tiene la distinción de ser el elemento más pesado con un núcleo estable, además se ha sugerido que el bismuto 209 debería ser inestable pero debido a que su vida media es tan larga no se ha detectado la desintegración radioactiva.

El bismuto ha sido empleado para hacer elementos transuránicos por el método de “fusión fría”. En esta actúa como un blanco y es bombardeado por iones pesados de elementos más ligeros con la esperanza de que estos se puedan fusionar y formar un núcleo de un nuevo elemento. El bohrio, meitnerio y el elemento 111 (unununio) fueron descubiertos de esta forma. El método de fusión fría fue desarrollado en 1974 por Yuri Oganessian y Alexander Demin en el Joint Institute for Nuclear Research en Dubna, Rusia^[98].

Tabla 1.10 Propiedades eléctricas y mecánicas del bismuto^[102].

Resistividad Eléctrica a 20°C (μOhm cm)	117
Estado del Material	Policristalino
Dureza – Vickers	16-19
Módulo de Tracción (GPa)	34.0
Módulo Volumétrico (GPa)	31.3
Relación de Poisson	0.33

Es una de las sustancias diamagnéticas más fuertes. Es un mal conductor del calor y la electricidad (Tabla 1.10 y Tabla 1.11), y puede incrementarse su resistencia eléctrica en un campo magnético, propiedad que lo hace útil en instrumentos para medir la fuerza de estos campos. Es opaco a los rayos X y puede emplearse en fluoroscopia; también se usa como catalizador para producir polonio en reactores nucleares.

Tabla 1.11 Propiedades térmicas del bismuto^[102].

Punto de Ebullición (°C)	1560
Punto de Fusión (°C)	271.3
Calor Específico a 25°C (J K⁻¹ kg⁻¹)	124
Calor Latente de Evaporación (J g⁻¹)	857
Calor Latente de Fusión (J g⁻¹)	52
Coefficiente de Expansión Térmica a 0-100°C (X10⁻⁶ K⁻¹)	13.4
Conductividad Térmica a 0-100°C (W m⁻¹ K⁻¹)	7.9

1.4.4 Bismuto en el Medio Ambiente

El bismuto parece no ser una amenaza ambiental para cualquier especie viva.

Tabla 1.12 Bismuto en el medio ambiente^[98].

Corteza Terrestre	48 ppb.
Suelo	Aproximadamente 0.25 ppm.
Agua de mar	400 p.p.t.
Atmósfera	Virtualmente ninguna

1.4.5 Bismuto en el Cuerpo Humano

El bismuto no tiene un rol biológico y para ser un metal pesado parece ser relativamente benigno. La cantidad que ingerimos cada día es probablemente menor a 20 microgramos, ya que este elemento no es fácilmente asimilado por las plantas y las mediciones que se han hecho sobre esto son menores a 20 ppb.

1.4.6 Aplicaciones del Bismuto

Existe un número considerable de aplicaciones comerciales para el bismuto; por ejemplo, hoy en día es empleado en detectores de fuego y extinguidores, fusibles eléctricos y soldaduras. En tecnología nuclear, el bismuto y sus aleaciones son usados para enfriamiento y como un medio para intercambio de calor. También tiene importantes aplicaciones en medicina y farmacología como astringente y compuestos desinfectantes. Las sales de bismuto son empleadas en medicamentos antiácidos o como aditivo en plásticos radio-opacos y resinas dentales. Finalmente, hay una gran variedad de aplicaciones cosmetológicas, ya que produce el pigmento blanco perlado usado en la mayoría de los lápices de labios, brillo para uñas y sombras para los ojos.

Tabla 1.13 Bismuto en el cuerpo humano^[98].

Sangre	Aproximadamente 16 ppb.
Huesos	Aproximadamente 200 ppb.
Tejidos	30 ppb.
Cantidad total en el cuerpo	Menor a 0.5 miligramos

Más recientemente y en parte debido a la actual preocupación por el medio ambiente, el uso del bismuto ha incrementado principalmente como sustituto de otros metales pesados, tales como el mercurio y el plomo. Hay un número de esfuerzos de investigación mundial buscando como usar el bismuto como un reemplazo no tóxico del plomo en pigmentos, soldaduras, piezoeléctricos, lubricantes, etc. Incluso podría

reemplazar al mercurio en electrodos de detección de elementos y en aleaciones metálicas de bajo punto de fusión.

1.4.7 Nanoestructuras de Bismuto

Las propiedades físicas del bismuto han sido estudiadas a detalle por mucho tiempo: es un semimetal que posee propiedades electrónicas inusuales resultantes de su superficie de Fermi altamente anisotrópica, baja concentración de portadores de carga, masa efectiva pequeña y largo camino libre medio de los portadores de carga. Como consecuencia, las nanoestructuras de bismuto han sido consideradas como buenos candidatos para materiales de tamaño nanométrico con propiedades físicas, químicas y térmicas novedosas. El confinamiento cuántico y los efectos de tamaño finito modifican fuertemente las propiedades de las nanoestructuras de bismuto a tamaños relativamente grandes comparados con otros metales y ésta es la razón por la cual estudios experimentales y teóricos de estos efectos cuánticos en películas delgadas y nanocristales de bismuto pueden ser rastreadas hasta los 1960's. Los reportes indicaron transiciones metal-semiconductor tanto para nanotubos como para nanoalambres, los cuales son dependientes de las dimensiones (grosor de pared o diámetro). Esta transición metal-semiconductor permite el control de la estructura de bandas a través de un parámetro dimensional y es considerada la base para hacer nuevos materiales con propiedades atractivas. Además, la excepcionalmente baja susceptibilidad magnética y muy baja conductividad térmica favorece su uso como material termoeléctrico.

Las propiedades físicas del bismuto también se extienden a una gran variedad de componentes y aleaciones de bismuto: los sistemas basados en Bi_2O_3 son conocidos como los mejores conductores óxido-iónicos, el BiFeO_3 es el material multiferroico ideal, el Bi_2Te_3 es el material con mejor desempeño termoeléctrico, los cerámicos basados en bismuto son superconductores altamente prometedores y el $\text{Bi}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{12}$ es un excelente sustituto para los piezoeléctricos basados en plomo.

Académicamente, las propiedades del bismuto y compuestos basados en el bismuto han sido conocidas por muchos años. No obstante, estas propiedades no han sido completamente explotadas desde un punto de vista tecnológico y aún hay muchas posibilidades por explorar; además, con la aplicación de la nanotecnología se pueden esperar usos novedosos y únicos del bismuto a escala nanométrica.

Entre las partículas de bismuto que podemos encontrar en la literatura destacan los nanopulvos, nanoalambres, nanopelículas y nanoformas, siendo producidas por métodos como la reducción química de sales de bismuto, depósito electroquímico, ablación láser, tratamiento de ultrasonido, bombardeo de electrones y bombardeo de iones.

Como resultado de reacciones a partir del mismo precursor, el bismuto se puede obtener en diversas formas, dependiendo de las condiciones de la reacción, la cual puede influir en el tamaño y fase resultante de la partícula. En estas reacciones el bismuto metálico en forma de sales o compuestos sirve como precursor.

En la Tabla 1.14 se describen algunos trabajos de investigación sobre nanoestructuras de bismuto y algunos de sus compuestos.

Tabla 1.14 Síntesis de nanoestructuras de bismuto.

Precursor	Técnica/Condiciones	Material obtenido
Bismutato de sodio (NaBiO₃) ^[103]	Exposición de una sal de bismuto, Bismutato de sodio (NaBiO ₃), a un haz de electrones a temperatura ambiente en un TEM	Nanopartículas de bismuto con estructura romboédrica y diámetros de 6 nm
Bismutato de sodio (NaBiO₃) ^[104]	Proceso poliol. Reacción de reducción de bismutato de sodio con etilenglicol en presencia de polivinilpirrolidona o de Fe ³⁺ a 200°C en un reactor Parr.	Nanocubos de bismuto con una longitud de arista ~60-80 nm. Nanoplatos triangulares con una longitud de arista de 200-500 nm. Nanoesferas con un diámetro de 75 nm. Nanocinturones con longitudes de hasta 80 µm y anchos de hasta 600 nm
Carboxilato de bismuto ^[105]	Síntesis flama-spray modificado bajo una atmósfera controlada de nitrógeno	Nanopartículas de bismuto con 98% de pureza y tamaños de 50-120 nm
Citrato de bismuto (III) ^[106]	Método de microemulsión inversa empleando citrato de bismuto (III), borohidruro de sodio, NP9 poli (oxietileno) ₉ nonil fenol éter, polivinilpirrolidona, éter de petróleo, solución de amoníaco y NP5 poli (oxietileno) ₅ nonil fenol éter	Nanopartículas de bismuto en fase romboédrica con un tamaño promedio de 20 nm de diámetro.
Polvo de bismuto comprimido ^[107]	Ablación láser en atmósfera de argón y un láser de excímero KrF	Nanopartículas de bismuto con tamaños de 10-20 nm.

Precursor	Técnica/Condiciones	Material obtenido
Gránulos de bismuto metálico ^[108]	Técnica de depósito en fase vapor de oxidación de metal.	Nanoalambres de óxido de bismuto con diámetros de 13-42 nm y longitudes de varias μm .
		Nanoflores de óxido de bismuto con estructuras tipo pétalo con 15-17 capas y tamaños de 225-260 nm.
Cloruro de bismuto y zinc metálico en polvo ^[109]	Reacción química en fase acuosa a temperatura ambiente	Nanotubos de bismuto con diámetros uniformes de 3-5 nm y longitudes de cientos de nanómetros hasta varios micrómetros
Bismutato de sodio ^[110]	Reducción de bismutato de sodio con etilelenglicol en presencia de polivinilpirrolidona o acetona.	Se forman nanoalambres y nanoesferas de bismuto; también es posible obtener nanocinturones de Bi/Bi ₂ O ₃ al cambiar algunos parámetros de la reacción.
		Se forman grandes cantidades de nanopartículas de bismuto con un diámetro en el rango de 1.8-3.0 nm. Mediante fotopolimerización de resinas acrílicas utilizando la misma técnica de reducción se ha obtenido nanocompuestos poliméricos que contienen nanopartículas de bismuto (2 % peso). La estabilización con <i>t</i> -BuONa <i>in situ</i> evita que las partículas metálicas se aglomeren. Los análisis de TEM muestran que las nanopartículas de bismuto se dispersan en la resina acrílica.
BiCl₃	Reducción de BiCl ₃ con <i>t</i> -BuONa e hidruro de sodio a 65 °C ^[111, 112]	Se forman grandes cantidades de nanopartículas de bismuto con un diámetro en el rango de 1.8-3.0 nm. Mediante fotopolimerización de resinas acrílicas utilizando la misma técnica de reducción se ha obtenido nanocompuestos poliméricos que contienen nanopartículas de bismuto (2 % peso). La estabilización con <i>t</i> -BuONa <i>in situ</i> evita que las partículas metálicas se aglomeren. Los análisis de TEM muestran que las nanopartículas de bismuto se dispersan en la resina acrílica.
	Reducción de BiCl ₃ con KBH ₄ a temperatura ambiente ^[113]	Nanopartículas de Bi con diámetro promedio de entre 30 y 80 nm.

Precursor	Técnica/Condiciones	Material obtenido
[Ni(COD) ₂] y [Bi ₂ Ph ₄] ^[114, 115]	Descomposición simultánea de ciclooctadieno con níquel(0) [Ni(COD) ₂] y tetrafenol de bismuto [Bi ₂ Ph ₄] en tetrahidrofurano (THF)	Se forman nanopartículas de una aleación de níquel-bismuto con un tamaño promedio de 8-10 nm, adoptando la estructura hexagonal del -NiBi. Se observa un comportamiento superparamagnético a temperatura superior a los 45 K y la presencia de interacciones dipolares antiferromagnéticas entre las partículas. Cuando la descomposición es llevada a temperaturas más altas (200°C) en presencia de trioctilamina y ácido oleico, además de las nanopartículas también se observan nanoalambres de NiBi. Un método de reducción hidrotermal a 150°C permite obtener nanobarras de Bi con diámetros cercanos a los 50 nm y partículas superconductoras de NiBi.

1.5 BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. G. Quintana García, Síntesis de Nanopartículas de Selenio por Ablación Láser, México, D.F.: Tesis de Doctorado UAM-I, 2007.
- [2] E. Dehonor Márquez y V. Alvarado Pérez, Síntesis y Caracterización de Nanotubos MoS₂ y Nanoalambres de Pb, Toluca, México: Tesis de Licenciatura, Facultad de Química UAEM, 2001.
- [3] C. P. Poole Jr. y F. J. Owens, Introducción a la Nanotecnología, Barcelona, España: Reverté, S.A., 2007.
- [4] <http://www.nanotecnologia.cl/que-es-nanotecnologia/>.
- [5] http://www.almediam.org/Equipo_Filabres/Moluscos_I/pagina1_003-1_gasteropodos_especies.html.
- [6] <http://www.madrimasd.org/revista/revista35/tribuna/tribuna1.asp>.
- [7] <http://www.its.caltech.edu/~feynman/plenty.html>.
- [8] C. N. R. Rao, A. Muller y A. K. Cheetham, Edits., The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and applications, Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2004.
- [9] C. N. R. Rao y A. K. Cheetham, «Science and technology of nanomaterials: current status and future prospects,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 11, nº 12, pp. 2887-2894, 2001.

- [10] C. N. R. Rao y A. K. Cheetham, «Materials Science at the Nanoscale,» de *Nanomaterials Handbook*, Y. Gogotsi, Ed., Boca Raton, Florida, USA, Taylor and Francis Group, 2006, p. 2.
- [11] G. J. Ascencio Gutiérrez, Simulación de procesos de agregación de nanopartículas y su análisis mediante microscopía de alta resolución, Toluca, México: Tesis de Doctorado, Facultad de Química UAEM, 2000.
- [12] S. V. N. T. Kuchibhatla, A. S. Karakoti, D. Bera y S. Seal, «One dimensional nanostructured materials,» *Progress in Materials Science*, vol. 52, nº 5, pp. 699-913, 2007.
- [13] C. Suryanarayana, «Recent developments in nanostructured materials,» *Advanced Engineering Materials*, vol. 7, nº 11, pp. 983-992, 2005.
- [14] C. N. R. Rao, G. U. Kulkarni, P. J. Thomas y P. P. Edwards, «Size-Dependent Chemistry: Properties of Nanocrystals,» *Chemistry-A European Journal*, vol. 8, nº 1, pp. 28-35, 2002.
- [15] K. Lu, «Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties,» *Materials Science and Engineering*, vol. R16, pp. 161-221, 1996.
- [16] G. Schmidt, de *Nanoscale Materials in Chemistry*, K. J. Kablunde, Ed., New York, USA, John Wiley & Sons, 2001.
- [17] K. E. Drexler, *NanoSystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation*, Portland, Or., USA: John Wiley & Sons, 1992.
- [18] J. P. McKelvey, *Solid State and Semiconductor Physics*, New York, USA: Harper, 1966.
- [19] G. Cao, *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Singapore: Imperial College Press, 2004.
- [20] H. Gleiter, «Nanocrystalline Materials,» *Progress in Materials Science*, vol. 33, nº 4, pp. 223-315, 1989.
- [21] S. C. Tjong y H. Chen, «Nanocrystalline materials and coatings,» *Materials Science and Engineering*, vol. R45, nº 1, pp. 1-88, 2004.
- [22] A. D. Yoffe, «Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems,» *Advances in Physics*, vol. 42, nº 2, pp. 173-262, 1993.
- [23] A. D. Yoffe, «Low-dimensional systems: Quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems,» *Advances in Physics*, vol. 51, nº 2, pp. 799-890, 2002.

- [24] A. D. Yoffe, «Semiconductor quantum dots and related systems: electronic, optical, luminescence and related properties of low dimensional systems,» *Advances in Physics*, vol. 50, nº 1, pp. 1-208, 2001.
- [25] E. Hanamura, «Very large optical nonlinearity of semiconductor microcrystallites,» *Physical Review B*, vol. 37, nº 3, pp. 1273-1279, 1988.
- [26] H. Haug y S. W. Koch, *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors*, Singapore: World Scientific, 2004.
- [27] T. D. Krauss y L. E. Brus, «Charge, polarizability and photoionization of single semiconductor nanocrystals,» *Physical Review Letters*, vol. 83, nº 23, pp. 4840-4843, 1999.
- [28] J. P. Bucher, D. C. Douglass y L. A. Bloomfield, «Magnetic properties of free cobalt clusters,» *Physical Review Letters*, vol. 66, nº 23, pp. 3052-3055, 1991.
- [29] M. J. Yacamán, «The Role of Nanosized Particles. A Frontier in Modern Materials Science; from Nanoelectronics to Environmental Problems,» *Metallurgical and Materials Transactions*, vol. 29A, pp. 713-725, 1998.
- [30] J. C. Cheang Wong, «Ley de Moore, Nanotecnología y Nanociencias: Síntesis y Modificación de Nanopartículas Mediante la Implantación de Iones,» *Revista Digital Universitaria*, vol. 6, nº 7, pp. 1-10, 2005.
- [31] P. Ayyub, R. Chandra, P. Taneja, A. K. Sharma y R. Pinto, «Synthesis of nanocrystalline material by sputtering and laser ablation at low temperature,» *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 73, nº 1, pp. 67-73, 2001.
- [32] M. L. Hitchman y K. F. Jensen, Edits., *Chemical Vapor Deposition: Principles and Applications*, London: Academic Press, 1997.
- [33] W. Marine, L. Patrone, B. Luk'yanchuk y M. Sentis, «Strategy of nanocluster and nanostructure synthesis by conventional pulsed laser ablation,» *Applied Surface Science*, Vols. 154-155, pp. 345-352, 2000.
- [34] J. C. Miller y J. R. Haglung, Edits., *Laser ablation-mechanisms and applications*, Berlin: Springer-Verlag, 1991.
- [35] E. Fogarassy y S. Lazare, Edits., *Laser Ablation of Electronic Materials: Basic Mechanisms and Applications*, Amsterdam: North-Holland, 1992.
- [36] D. Bauerle, *Laser Processing and Chemistry*, Berlin: Springer-Verlag, 2011.
- [37] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Minlee, W. L. McLean y M. Croft, «Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material,» *Applied Physics Letters*, vol. 51, nº 8, pp. 619-621, 1987.

- [38] G. Radhakrishnan y P. M. Adams, «Pulsed-laser deposition of particulate-free TiC coatings for tribological applications,» *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 69, nº 1, pp. S33-S38, 1999.
- [39] D. L. Pappas, K. L. Saenger, J. Bruley, W. Krakow, J. J. Cuomo, T. Gu y R. W. Collins, «Pulsed laser deposition of diamond-like carbon films,» *Journal of Applied Physics*, vol. 71, nº 11, pp. 5675-5684, 1992.
- [40] A. S. Loir, F. Garrelie, C. Donnet, J. L. Subtil, M. Belin, B. Forest, F. Rogemond y P. Laporte, «Mechanical and tribological characterization of tetrahedral diamond-like carbon deposited by femtosecond pulsed laser deposition on pre-treated orthopedic biomaterials,» *Applied Surface Science*, vol. 247, nº 1-4, pp. 225-231, 2005.
- [41] M. N. R. Ashfold, F. Claeysens, G. M. Fuge y S. J. Henley, «Pulsed laser ablation and deposition of thin films,» *Chemical Society Reviews*, vol. 33, pp. 23-31, 2004.
- [42] T. Sakka, K. Takatani, Y. H. Ogata y M. Mabuchi, «Laser ablation at the solid-liquid interface: transient absorption of continuous spectral emission by ablated aluminium atoms,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 35, nº 1, p. 65, 2002.
- [43] K. Saito, K. Takatani, T. Sakka y Y. H. Ogata, «Observation of the light emitting region produced by pulsed laser irradiation to a solid-liquid interface,» *Applied Surface Science*, Vols. 197-198, pp. 56-60, 2002.
- [44] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben y A. Tunnermann, «Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids,» *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 63, nº 2, pp. 109-115, 1996.
- [45] G. W. Yang, «Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals,» *Progress in Materials Science*, vol. 52, nº 4, pp. 648-698, 2007.
- [46] P. P. Patil, D. M. Phase, S. A. Kulkarni, S. V. Ghaisas, S. K. Kulkarni, S. M. Kanetkar, S. B. Ogale y V. G. Bhide, «Pulsed-laser-induced reactive quenching at liquid-solid interface: Aqueous oxidation of iron,» *Physical Review Letters*, vol. 58, nº 3, pp. 238-241, 1987.
- [47] S. B. Ogale, «Pulsed-laser-induced and ion-beam-induced surface synthesis and modification of oxides, nitrides and carbides,» *Thin Solid Films*, vol. 163, pp. 215-227, 1988.
- [48] J. B. Wang, C. Y. Zhang, X. L. Zhong y G. W. Yang, «Cubic and hexagonal structures of diamond nanocrystals formed upon pulsed laser induced liquid-solid interfacial reaction,» *Chemical Physics Letters*, vol. 361, nº 1-2, pp. 86-90, 2002.
- [49] L. Yang, P. W. May, L. Yin, J. A. Smith y K. N. Rosser, «Growth of diamond nanocrystals by pulsed laser ablation of graphite in liquid,» *Diamond & Related Materials*, vol. 16, pp. 725-729, 2007.

- [50] S. I. Dolgaev, A. V. Simakin, V. V. Voronov, G. A. Shafeev y F. Bozon-Verduraz, «Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment,» *Applied Surface Science*, vol. 186, pp. 546-551, 2002.
- [51] I. Umezu, H. Minami, H. Senoo y A. Sugimura, «Synthesis of photoluminescent colloidal silicon nanoparticles by pulsed laser ablation in liquids,» *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 59, pp. 392-395, 2007.
- [52] J. Zhang y C. Q. Lan, «Nickel and cobalt nanoparticles produced by laser ablation of solids in organic solution,» *Materials Letters*, vol. 62, pp. 1521-1524, 2008.
- [53] N. V. Tarasenko, V. S. Burakov y A. V. Butsen, «Laser ablation plasmas in liquids for fabrication of nanosize particles,» *VI Serbian-Belarussian Symposium on Physics and Diagnostics of Laboratory & Astrophysical Plasma*, nº 82, pp. 201-211, 2007.
- [54] C. H. Liang, Y. Shimizu, T. Sasaki y N. Koshizaki, «Synthesis of ultrafine SnO₂-x nanocrystals by pulsed laser-induced reactive quenching in liquid medium,» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 107, nº 35, pp. 9220-9225, 2003.
- [55] A. Pyatenko, K. Shimokawa, M. Yamaguchi, O. Nishimura y M. Suzuki, «Synthesis of silver nanoparticles by laser ablation in pure water,» *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 79, pp. 803-806, 2004.
- [56] T. Tsuji, K. Iryo, N. Watanabe y M. Tsuji, «Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: influence of laser wavelength on particle size,» *Applied Surface Science*, vol. 202, pp. 80-85, 2002.
- [57] C. H. Bae, S. H. Nam y S. M. Park, «Formation of silver nanoparticles by laser ablation of a silver target in NaCl Solution,» *Applied Surface Science*, Vols. 197-198, pp. 628-634, 2002.
- [58] T. Tsuji, D. H. Thang, Y. Okazaki, M. Nakanishi, Y. Tsuboi y M. Tsuji, «Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in polyvinylpyrrolidone solutions,» *Applied Surface Science*, vol. 254, pp. 5224-5230, 2008.
- [59] N. V. Tarasenko, A. V. Butsen, E. A. Nevar y N. A. Savastenko, «Synthesis of nanosized particles during laser ablation of gold in water,» *Applied Surface Science*, vol. 252, pp. 4439-4444, 2006.
- [60] G. Compagnini, A. A. Scalisi y O. Puglisi, «Production of gold nanoparticles by laser ablation in liquid alkanes,» *Journal of Applied Physics*, vol. 94, nº 12, pp. 7874-7877, 2003.
- [61] J. B. Wang, G. W. Yang, C. Y. Zhang, X. L. Zhong y Z. A. Ren, «Cubic-BN nanocrystals synthesis by pulsed laser induced liquid-solid interfacial reaction,» *Chemical Physics Letters*, vol. 367, nº 1-2, pp. 10-14, 2003.

- [62] G. W. Yang y J. B. Wang, «Carbon nitride nanocrystals having cubic structure using pulsed laser induced liquid-solid interfacial reaction,» *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 71, pp. 343-344, 2000.
- [63] A. A. Ruth y J. A. Young, «Generation of CdSe and CdTe nanoparticles by laser ablation in liquids,» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 279, pp. 121-127, 2006.
- [64] T. Tsuji, T. Hamagami, T. Kawamura, J. Yamaki y M. Tsuji, «Laser ablation of cobalt and cobalt oxides in liquids: influence of solvent on composition of prepared nanoparticles,» *Applied Surface Science*, vol. 243, nº 1-4, pp. 214-219, 2005.
- [65] N. V. Tarasenko, A. V. Butsen y A. A. Nevar, «Laser ablation of gadolinium targets in liquids for nanoparticle preparation,» *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 93, pp. 837-841, 2008.
- [66] M. Nath, C. N. R. Rao, R. Popovitz-Biro, A. Albu-Yaron y R. Tenne, «Nanoparticles produced by laser ablation of HfS₃ in liquid medium: inorganic fullerene-like structures of Hf₂S,» *Chemistry of Materials*, vol. 16, nº 11, pp. 2238-2243, 2004.
- [67] T. Sasaki, C. Liang, W. T. Nichols, Y. Shimizu y N. Koshizaki, «Fabrication of oxide base nanostructures using pulsed laser ablation in aqueous solutions,» *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 79, nº 4-6, pp. 1489-1492, 2004.
- [68] A. S. Nikolov, P. A. Atanasov, D. R. Milev, T. R. Stoyanov, A. D. Deleva y Z. Y. Peshev, «Synthesis and characterization of TiO_x nanoparticles prepared by pulsed-laser ablation of Ti target in water,» *Applied Surface Science*, vol. 255, pp. 5351-5354, 2009.
- [69] C. H. Liang, Y. Shimizu, T. Sasaki y N. Koshizaki, «Preparation of ultrafine TiO₂ nanocrystals via pulsed-laser ablation of titanium metal in surfactant solution,» *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 80, nº 4, pp. 819-822, 2005.
- [70] H. Zeng, W. Cai, J. Hu, G. Duan, P. Liu y Y. Li, «Violet photoluminescence from shell layer of Zn/ZnO core-shell nanoparticles induced by laser ablation,» *Applied Physics Letters*, vol. 88, nº 17, pp. 171910-171912, 2006.
- [71] Y. Ishikawa, Y. Shimizu, T. Sasaki y N. Koshizaki, «Preparation of zinc oxide nanorods using pulsed laser ablation in water media at high temperature,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 300, nº 2, pp. 612-615, 2006.
- [72] H. Usui, T. Sasaki y N. Koshizaki, «Ultraviolet emission from layered nanocomposites of Zn(OH)₂ and sodium dodecyl sulfate prepared by laser ablation in liquid,» *Applied Physics Letters*, vol. 87, nº 6, pp. 063105-063107, 2005.

- [73] S. J. Shaw, W. P. Schiffers, T. P. Gentry y D. C. Emmony, «A study of the interaction of a laser-generated cavity with a nearby solid boundary,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 32, nº 14, pp. 1612-1617, 1999.
- [74] T. Sakka, S. Iwanaga, Y. Ogata, A. Matsunawa y T. Takemoto, «Laser ablation at solid-liquid interfaces: An approach from optical emission spectra,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 112, nº 19, pp. 8645-8653, 2000.
- [75] A. V. Simakin, V. V. Voronov, N. A. Kirichenko y G. A. Shafeev, «Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment,» *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 79, nº 4-6, pp. 1127-1132, 2004.
- [76] L. Berthe, R. Fabbro, P. Peyre, L. TOLLIER y E. Bartnicki, «Shock waves from a water-confined laser-generated plasma,» *Journal of Applied Physics*, vol. 82, nº 6, pp. 2826-2832, 1997.
- [77] S. Zhu, Y. F. Lu y M. H. Hong, «Laser ablation of solid substrates in a water-confined environment,» *Applied Physics Letters*, vol. 79, nº 9, pp. 1396-1398, 2001.
- [78] T. Tsuji, T. Tsuboi, N. Kitamura y T. Tsuji, «Microsecond-resolved imaging of laser ablation at solid-liquid interface: investigation of formation process of nano-size metal colloids,» *Applied Surface Science*, vol. 229, nº 1-4, pp. 365-371, 2004.
- [79] K. Sasaki y N. Takada, «Liquid-phase laser ablation,» *Pure and Applied Chemistry*, vol. 82, nº 6, pp. 1317-1327, 2010.
- [80] S. Kasap y P. Capper, Edits., *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, New York, U.S.A.: Springer, 2006.
- [81] J. M. Yacamán y J. Reyes Gasga, *Microscopia Electrónica una Visión del Microcosmos*, D.F., México: Fondo de Cultura Económica, 1995.
- [82] J. M. Yacamán, *Modern Analytical Methods in Art and Archeology*, E. Ciliberto y G. Spoto, Edits., U.S.A.: Wiley-Interscience, 2000.
- [83] <http://www4.nau.edu/microanalysis/Microprobe-SEM/History.html>
- [84] J. A. Arenas Alatorre, «Contribuciones de la Física en la Historia de la Microscopia,» *Revista Digital Universitaria*, vol. 6, nº 7, 2005.
- [85] L. Yang, *Self-Assembly and Ordering Nanomaterials by Liquid-Phase Pulsed Laser Ablation*, Bristol, UK: Ph. D Thesis, University of Bristol, Faculty of Science, 2007.
- [86] P. J. Grundy y G. A. Jones, *Electron Microscopy in the Study of Materials*, Hodder Arnold Publishers, 1976.
- [87] J. M. Albella, Ed., *Láminas Delgadas y Recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones*, Madrid, España: CSIC, 2003.
- [88] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1986/ruska-lecture.pdf

- [89] <http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/UV-Vis/spectrum.htm>
- [90] http://www.espectrometria.com/espectrometra_ultravioleta-visible
- [91] <http://imagenes.unicrom.com/prisma.gif>
- [92] <http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/UV-Vis/uvspec.htm#uv1>
- [93] F. J. García Vidal y L. M. Moreno, «Plasmones Superficiales,» *Investigación y Ciencia*, nº 385, pp. 66-76, 2008.
- [94] D. A. Cruz, M. C. Rodríguez, J. M. López, V. M. Herrera, A. G. Orive y A. H. Creus, «Nanopartículas Metálicas y Plasmones de Superficie: Una Relación Profunda,» *Avances en Ciencia e Ingeniería*, vol. 3, nº 2, pp. 67-78, 2012.
- [95] R. Horn, *Modern Methods in Heterogeneous Catalysis. Script to Lecture Raman Spectroscopy*, Berlin, Germany: Fritz-Haber-Institute of the MPG, 2009.
- [96] C. V. Raman y K. S. Krishnan, «A New Type of Secondary Radiation,» *Nature*, vol. 121, pp. 501-502, 1928.
- [97] L. I. Jaquelina, *Depósito y Caracterización de Películas Delgadas de Materiales con Aplicaciones en Cátodos para Microbaterías Recargables de Litio*, Toluca, México: Tesis de Maestría, Facultad de Química UAEM, 2007.
- [98] J. Emsley, *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*, New York: Oxford University Press, 2003.
- [99] <http://al-quimicos.blogspot.mx/2008/12/bismuto.html>
- [100] <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/bismuth/mcs-2013-bismu.pdf>
- [101] <http://www.uam.es/docencia/elementos/spV21/sinmarcos/elementos/bi.html>
- [102] <http://www.goodfellow.com/S/Bismuto.html>
- [103] S. Sepulveda-Guzman, N. Elizondo-Villarreal, D. Ferrer, A. Torres-Castro, X. Gao, J. P. Zhou y M. J. Yacaman, «In situ formation of bismuth nanoparticles through electron-beam irradiation in a transmission electron microscope,» *Nanotechnology*, vol. 18, nº 33, pp. 335604-335609, 2007.
- [104] W. Z. Wang, B. Poudel, Y. Ma y Z. F. Ren, «Shape control of single crystalline bismuth nanostructures,» *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 25702-25706, 2006.
- [105] R. N. Grass y W. J. Stark, «Flame spray synthesis under a non-oxidizing atmosphere: Preparation of metallic bismuth nanoparticles and nanocrystalline bulk bismuth metal,» *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 8, pp. 729-736, 2006.
- [106] J. Fang, K. L. Stokes, W. L. Zhou, J. A. Wiemann, J. Dai y C. J. O'Connor, «Colloidal bismuth nanoparticles: Synthesis and UV-Vis absorption,» *International*

Symposium on Cluster and Nanostructure Interfaces, pp. 91-96, 1999.

- [107] S. Onari, M. Miura y K. Matsuishi, «Raman spectroscopic studies on bismuth nanoparticles prepared by laser ablation technique,» *Applied Surface Science*, Vols. 197-198, pp. 615-618, 2002.
- [108] L. Kumari, J. H. Lin y Y. R. Ma, «Synthesis of bismuth oxide nanostructures by an oxidative metal vapour phase deposition technique,» *Nanotechnology*, vol. 18, pp. 295605-295612, 2007.
- [109] B. Yang, C. Li, H. Hu, X. Yang, Q. Li y Y. Qian, «A room-temperature route to bismuth nanotube arrays,» *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2003, nº 20, pp. 3699-3702, 2003.
- [110] J. Wang, X. Wang, Q. Peng y Y. Li, «Synthesis and characterization of bismuth single-crystalline nanowires and nanospheres,» *Inorganic Chemistry*, vol. 43, nº 23, pp. 7552-7556, 2004.
- [111] L. Balan, R. Schneider, D. Billaud, Y. Fort y J. Ghanbaja, «A new synthesis of ultrafine nanometre-sized bismuth particles,» *Nanotechnology*, vol. 15, nº 8, pp. 940-944, 2004.
- [112] L. Balan y D. Burget, «Synthesis of metal/polymer nanocomposite by UV-radiation curing,» *European Polymer Journal*, vol. 42, nº 12, pp. 3180-3189, 2006.
- [113] G. Q. Zhong, H. L. Zhou, J. R. Zhang y Y. Q. Jia, «A simple method for preparation of Bi and Sb metal nanocrystalline particles,» *Materials Letters*, vol. 59, nº 18, pp. 2252-2256, 2005.
- [114] T. O. Ely, J. H. Thurston, A. Kumar, M. Respaud, W. Guo, C. Weidenthaler y K. H. Whitmire, «Wet-chemistry synthesis of nickel-bismuth bimetallic nanoparticles and nanowires,» *Chemistry of Materials*, vol. 17, nº 18, pp. 4750-4754, 2005.
- [115] S. Park, K. Kang, W. Han y T. Vogt, «Synthesis and characterization of Bi nanorods and superconducting NiBi particles,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 400, nº 1-2, pp. 88-91, 2005.

CAPÍTULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Este capítulo describe el procedimiento experimental diseñado para obtener nanopartículas de bismuto empleando la técnica de ablación láser en medio líquido, así como las condiciones empleadas, y las técnicas y equipos utilizados para la caracterización de las nanopartículas.

2.1 TÉCNICA EXPERIMENTAL

2.1.1 Ablación Láser en Medio Líquido

En el presente trabajo se obtuvieron nanopartículas de bismuto por *LP-LA*. Los parámetros experimentales y el dispositivo experimental empleado son mostrados en la Tabla 2.1 y la Figura 2.1 respectivamente. El dispositivo experimental empleado en la ablación láser en medio líquido es muy sencillo, un blanco sólido fue ablacionado a temperatura ambiente mientras se mantenía sumergido en 16 mililitros del líquido seleccionado dentro de una celda de vidrio Pyrex elaborada en el taller de soplado de vidrio del ININ. Con la finalidad de evitar la formación de un cráter profundo en la superficie del blanco debido a la incidencia del láser en un solo punto, la celda se colocaba sobre una plataforma giratoria a velocidad constante. Un láser pulsado Nd:YAG (143 mJ, 5 ns de duración de pulso, frecuencia de 10 Hz) fue direccionado con la ayuda de espejos 100% reflejantes y el haz fue enfocado sobre la superficie del blanco usando una lente con una distancia focal de 125 mm. Esto resultó en densidades de energía suficientemente altas para provocar la ablación del material y subsecuentemente la formación de una pluma de plasma. Las nanopartículas formadas permanecen en el líquido, principalmente en las proximidades del blanco, después de un cierto tiempo estas se distribuyen en todo el líquido formando una solución coloidal, la cual posteriormente fue almacenada en frascos de vidrio de donde se tomarían las muestras requeridas para su análisis.

La altura de la lente de enfoque fue controlada al unir la lente a un dispositivo que permitía ajustar dicha distancia con respecto a la superficie del blanco y con la finalidad de poder variar el tamaño de *spot* y en consecuencia variar la fluencia con la que se trabaja. Además de lo anterior y del empleo de distintos líquidos en la ablación, también se varió el tiempo de duración de la ablación así como la energía emitida por el láser.

CAPÍTULO 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

El blanco de bismuto se preparó en un horno con atmósfera controlada de argón a 300°C durante aproximadamente 1 hora, empleando pellets de bismuto con pureza del 99.999%, los cuales fueron limpiados con extrán y después con agua destilada para eliminar suciedad e impurezas, las dimensiones del disco obtenido fueron un diámetro de 2.5 cm, grosor de 0.7 cm y una pureza similar a la de los pellets con que se elaboró.

Tabla 2.1 Parámetros experimentales empleados durante el proceso de LP-LA

Energía por pulso láser (Nd:YAG 1064 nm)	47-130 mJ
Frecuencia	10 Hz
Lente de enfoque	$f = 125$ mm
Blanco sólido	Bismuto (99.999%)
Medio líquido	1) Agua Destilada, producida en las instalaciones del ININ. 2) Alcohol Etilico Absoluto Anhidro (Etanol), J. T. Baker con una pureza de 99.9%.
Tiempo de ablación (t)	1-6 min

2.1.2 Láser Nd:YAG

El Nd:YAG (*neodymium-doped yttrium aluminum garnet*, $Nd:Y_3Al_5O_{12}$) es un granate de óxido de itrio y aluminio dopado con neodimio el cual es empleado como medio activo en láseres de estado sólido. Estos láseres se encuentran entre los dispositivos láser de mayor empleo, aplicándose en el tratamiento oftalmológico de la opacificación capsular tras la cirugía de cataratas, en medicina estética o en procesos industriales, como tratamientos de superficie y mecanizados. El dopante, neodimio triplemente ionizado, típicamente reemplaza al itrio en la estructura del cristal, ya que son de un tamaño parecido. Generalmente, el anfitrión cristalino es dopado con alrededor del 1% en peso de neodimio. La operación de un láser Nd:YAG fue demostrada por primera vez por Geusic y colaboradores en Bell Telephone Laboratories en el año de 1964^[1].

Los láseres Nd:YAG emiten radiación electromagnética con una longitud de onda de 1064 nm, en el infrarrojo. No obstante, también hay transiciones cerca de los 940, 1120, 1320 y 1440 nm y pueden operar tanto en modo de pulsos, como en modo continuo. Los láseres Nd:YAG pulsados son operados normalmente en el modo llamado *Q-switch*: un interruptor óptico es insertado en la cavidad del láser esperando por un máximo de inversión de población en los iones de neodimio antes de abrir. Entonces la onda de luz puede atravesar la cavidad, despoblando el medio activo de emisión láser

CAPÍTULO 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

excitado a la máxima inversión de población. En este modo Q-switch pueden ser alcanzadas potencias de salida de 20 MW y duraciones de pulso menores a 10 ns.

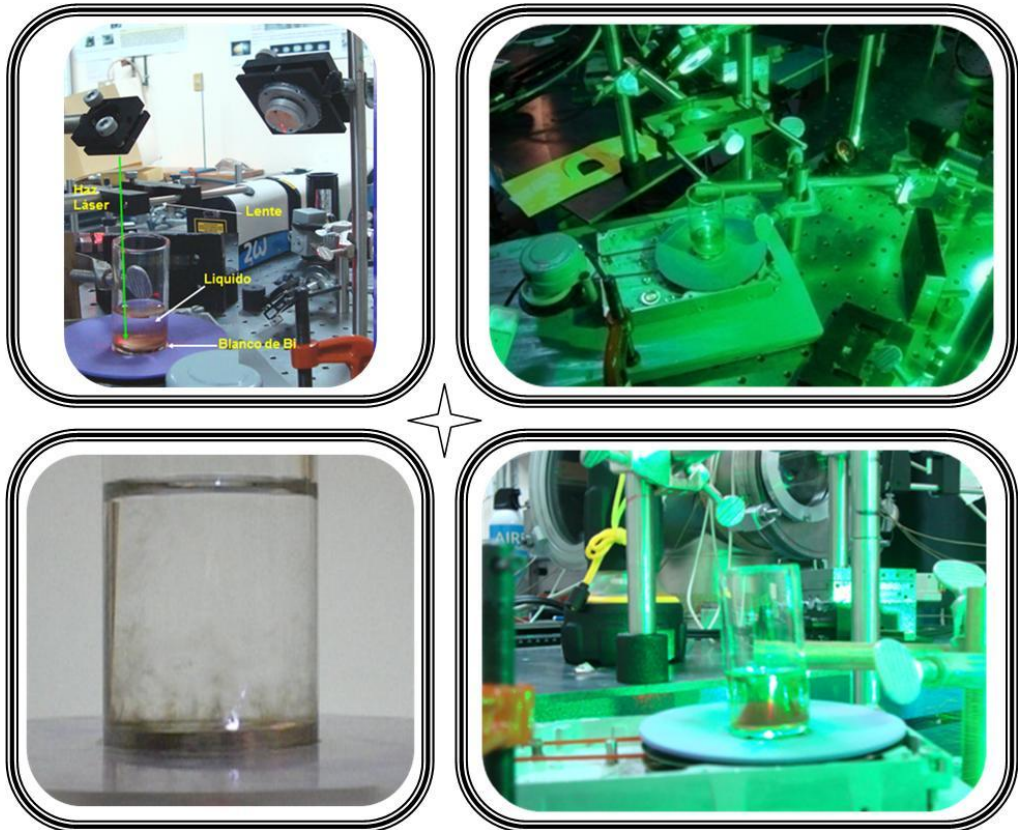


Figura 2.1 Dispositivo experimental.



Figura 2.2 Fotografía del láser Nd:YAG empleado en este trabajo.

El láser empleado en este trabajo es un láser Nd:YAG modelo BM Industries (Figura 2.2), el cual provee una salida del láser a 1064 nm. El láser tiene una duración de pulso de 5 ns, un rendimiento máximo de 143 mJ/pulso y una frecuencia variable entre 1-20 Hz.

2.2 PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y CARACTERIZACIÓN

Las características de las nanopartículas obtenidas se obtuvieron empleando primero la espectroscopía de absorción óptica debido a que la banda del plasmón de superficie de las nanopartículas metálicas en la región visible es sensible al tamaño de éstas. El espectro de absorción de los distintos coloides fue obtenido en la región comprendida entre 190 a 1000 nm a temperatura ambiente empleando un espectrómetro UV-Vis Perkin Elmer Lambda 35 (Figura 2.3), el cual tiene un rango de análisis de 190 a 1100 nm con una resolución de 1 nm. Para llevar a cabo dicho análisis al finalizar cada ablación se pipeteó una muestra de 3 ml del coloide obtenido dentro de una celda de cuarzo y se introdujo en el espectrómetro al cual se le hizo previamente la calibración de la línea base con el líquido empleado en la ablación (agua destilada o etanol).



Figura 2.3 Espectrómetro UV-Vis Perkin Elmer Lambda 35.

El análisis del tamaño, distribución y forma de las nanopartículas obtenidas se llevó a cabo empleando dos Microscopios Electrónicos de Transmisión (Figura 2.4):

➤ HRTEM Jeol 2100 F

Este equipo utiliza como fuente de iluminación un emisor de campo y 200kV de aceleración, alcanza una resolución de 1.86 Å en modo *TEM*. Además cuenta con unidad de STEM para hacer microdifracción y combinándolo con el modo imagen se tiene información estructural de la muestra, además cuenta con un detector de *EDS* (*Energy Dispersive X-ray*) para análisis elemental, también el detector de *HAADF* (*high angle annular dark field*) para obtener imágenes de

CAPÍTULO 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

contraste Z y obtener imágenes por densidad de peso atómico y finalmente cuenta con un prisma electromagnético de *EELS* (*energy electron loss spectra*) que permite tanto observar imágenes como adquirir el espectro con filtrado por pérdida de energía de elementos de bajo número atómico.

Para la adquisición de imágenes el microscopio cuenta una CCD postcolumna de 11 MPíxeles y una CCD lateral de amplio rango dinámico que permite específicamente la adquisición de patrones de difracción sin riesgo de daño en el sensor, su resolución es de 4 MPíxeles^[2].

➤ TEM Jeol 2100

De 200 kV con filamento de LaB6. Con una resolución de 0.23 nm punto a punto y 0.14 nm línea a línea. Alcanza magnificaciones de 2000X a 1.5×10^6 X, en modo normal, y de 50X a 6000X en modo de baja magnificación. La adquisición de las micrografías se lleva a cabo de manera digital a través de una Cámara CCD de Gatan, modelo SC200. Se tiene acoplado un detector de rayos X para análisis por Dispersión de Energía (EDS) marca NORAN. Está también equipado con dos detectores para STEM, de campo claro (BF-detector) y anular de campo oscuro (ADF-detector). Es posible también realizar difracción de electrones de área selecta^[3].

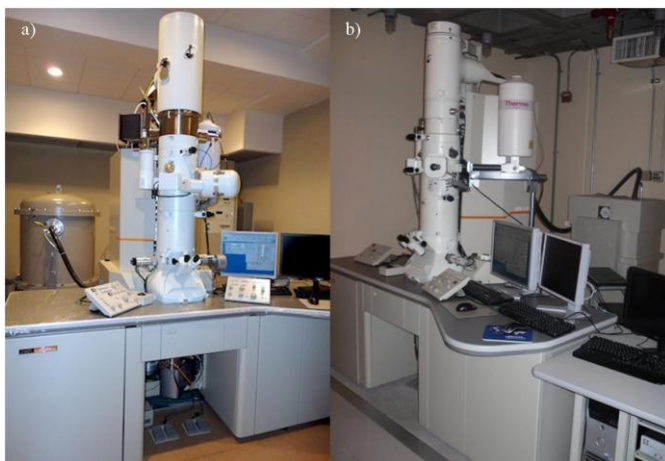


Figura 2.4 Microscopios Electrónicos de Transmisión empleados: a) HRTEM Jeol 2100 F, localizado en la UAMI; b) TEM Jeol 2100, localizado en el CCIQS UAEM-UNAM.

Para realizar dicho análisis, después de finalizar cada ablación, se extrajo una gota del coloide obtenido y se colocó sobre una rejilla de cobre con recubrimiento de carbono (coated grid 300 mesh), una vez colocada la muestra sobre la rejilla se dejaba secar a temperatura ambiente y después se guardaba en el contenedor de rejillas para su posterior estudio en el *TEM*. De cada muestra se tomaron varias micrografías las

CAPÍTULO 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

cuales, con ayuda del software *ImageJ* permitieron calcular el tamaño promedio y distribución de tamaños de las nanopartículas de bismuto. También se obtuvieron algunas imágenes de Alta Resolución (*HRTEM*), las cuales a su vez permitieron obtener la Transformada Rápida de Fourier (*FFT, Fast Fourier Transform*) y poder comparar los índices de difracción con la base de datos correspondiente al bismuto y sus óxidos, los cuales son dados por el *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*.

Para observar la estructura y composición de las nanopartículas a una escala mayor se prepararon muestras colocando de 3 a 4 gotas de los coloides obtenidos sobre pequeños fragmentos de oblea de silicio dejando evaporar el líquido y posteriormente las muestras así preparadas se observaron empleando los siguientes Microscopios Electrónicos de Barrido (Figura 2.5):

➤ **SEM JSM 5900LV de bajo vacío.**

Equipado con un microscopio electrónico de barrido, de 30 kV, 25 A, con pasos continuos, con aumentos hasta 150,000X, con sonda EDS, filamento de tungsteno, con platina motorizada y software de mapeos químicos y almacenamiento de imágenes por computadora^[4].

➤ **SEM JEOL JSM-6510LV**

Con voltaje de aceleración de 1 a 30 kV, filamento de tungsteno, cuenta con detectores de electrones secundarios y retrodispersados, en modalidad de alto vacío; en modalidad de bajo vacío, cuenta con detector de electrones retrodispersados, resolución máxima de 5nm en modalidad de alto vacío y con electrones secundarios. Alcanza magnificaciones de 30x a 300,000x. Acoplado a detector de rayos X, para hacer análisis químico por medio de Dispersión de Energía (EDS) marca OXFORD, con resolución de 137 eV^[3].

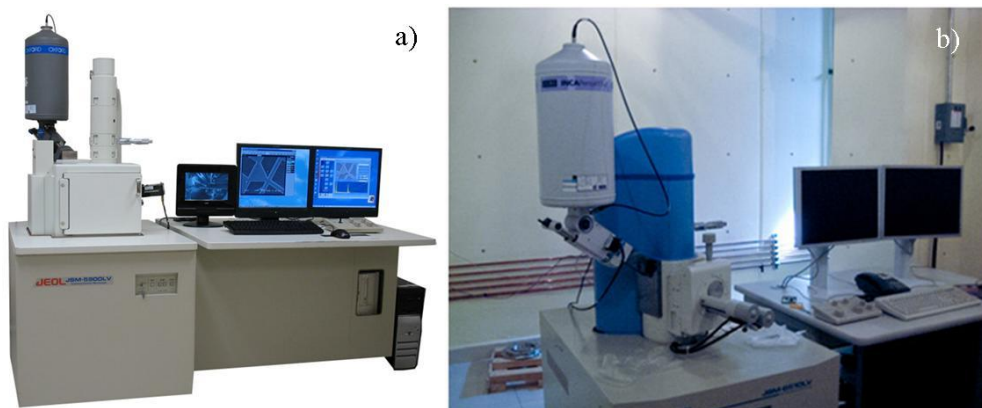


Figura 2.5 Microscopios Electrónicos de Barrido empleados: a) SEM Jeol 5900LV de bajo vacío, localizado en el ININ; b) SEM JEOL JSM-6510LV, localizado en el CCIQS UAEM-UNAM.

CAPÍTULO 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Además del análisis de los coloides, también se procedió a la caracterización de los blancos de bismuto empleados en este trabajo. Esto se llevó a cabo analizando zonas tanto irradiadas como zonas intactas de los blancos empleando la Microscopia Electrónica de Barrido para observar la estructura y composición con los equipos anteriormente descritos. La otra técnica que se empleó para estudiar la estructura de los blancos fue la Espectroscopía Raman, utilizando un equipo microRaman (LabRam HR 800 de Jobin Ivon Horiba) de alta resolución, Figura 2.6, el cual cuenta con un microscopio confocal de alta resolución, una cámara de TV de alta resolución a color para microscopio, espectrógrafo de 800 mm de distancia focal, rejillas holográficas de 1800 y 600 líneas/mm, un detector CCD de electrodo abierto de refrigerado termoeléctrico (1024X256 pixeles), así como la opción de mapeo rápido SWIFT.



Figura 2.6 Equipo microRaman (LabRam HR 800 de Jobin Ivon Horiba) de alta resolución empleado en este trabajo.

2.3 BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. E. Geusic, H. M. Marcos y L. G. Van Uitert, «Laser oscillations in Nd-doped yttrium aluminium, yttrium gallium and gadolinium garnets,» *Applied Physics Letters*, vol. 4, nº 10, pp. 182-184, 1964.
- [2] <http://microscopiaelectronicauami.com/tem>
- [3] http://www.cciqs.uaemex.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=79&Itemid=81
- [4] <http://www.smf.mx/Catalogo06/Mexico/inin.html>

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados experimentales correspondientes a las nanopartículas de bismuto obtenidas, clasificándolas de acuerdo a los parámetros de ablación para así poder identificar el efecto que éstos causan en el tamaño, distribución de tamaños y propiedades ópticas de las nanopartículas.

Durante cada experimento, la ablación en medio líquido fue acompañada por una pequeña pluma de plasma sobre la superficie del blanco, la cual puede ser observada en la Figura 3.1. Las nanopartículas que se forman permanecen en el líquido en las proximidades del blanco, lo que resulta en una interacción entre las nanopartículas y los fotones del láser, lo que dará como resultado una disminución de la intensidad del haz láser que llega a la superficie del blanco.

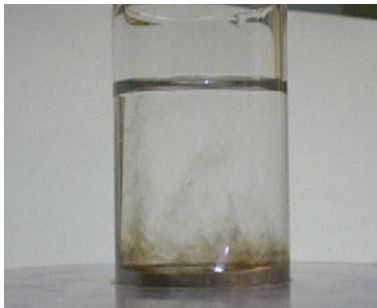


Figura 3.1 Imagen en la que se observa la pluma de plasma producida por la interacción del haz del láser con el blanco de bismuto.

Durante los experimentos se pudo observar que, en el caso de las nanopartículas obtenidas en agua destilada, éstas no se dispersan de forma uniforme durante la ablación, sino que permanecen en zonas cercanas al lugar donde incide el láser (Figura 3.2 a) y la solución coloidal sólo se uniformiza en el volumen total del líquido después de algunos minutos o después de agitarla; mientras que las nanopartículas obtenidas en alcohol etílico se dispersan uniformemente en el líquido durante la preparación (Figura 3.2 b), además de que a diferencia de los experimentos con agua destilada se puede observar la aparición más frecuente de burbujas en la zona donde incide el láser, fenómeno que puede funcionar como un mecanismo de agitación del coloide. Este comportamiento se puede deber a que todo fluido ejerce presión sobre las paredes y el fondo del recipiente que lo contiene, de la misma forma en que ejerce presión sobre la superficie de cualquier objeto sumergido en él; esta presión, la cual conocemos como presión hidrostática, depende de la densidad del fluido en cuestión, así como de su profundidad (altura). Siendo así, podemos decir que las nanopartículas no se

CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

dispersan tan fácilmente en el agua comparada con el alcohol etílico debido a la diferencia de densidades ($\rho_{\text{Agua}} = 1,000 \text{ kg/m}^3 > \rho_{\text{Etanol}} = 806 \text{ kg/m}^3$) entre ellos, ya que esta diferencia de densidades implica que el promedio de espaciamiento molecular es menor en el agua, lo cual la hace más densa que el alcohol y esto a su vez influye directamente en una mayor presión hidrostática por parte del agua hacia las nanopartículas formadas. En cuanto a la aparición de las burbujas, como se mencionó en la descripción del mecanismo de la *LP-LA*, la incidencia del láser produce un efecto de alta temperatura localizada que da origen a la vaporización del líquido circundante a dicha zona y debido a que el punto de ebullición del alcohol etílico (78.37°C) es menor que el del agua (100°C) se espera una mayor cantidad de burbujas cuando la ablación es realizada en alcohol.

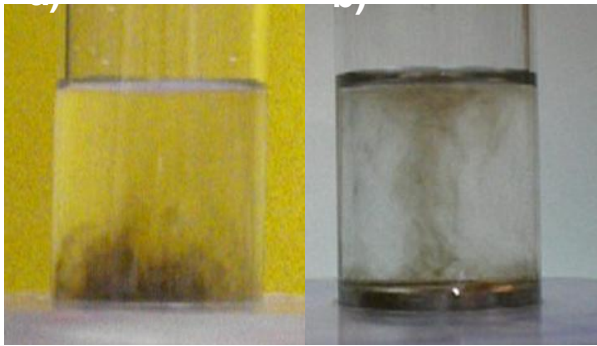


Figura 3.2 Fotografías de las ablaciones realizadas en a) agua destilada y b) alcohol etílico en las que se observa cómo se dispersan las nanopartículas obtenidas en el medio líquido.

Las nanopartículas metálicas interactúan con el haz del láser debido a su absorción por electrones libres, los cuales muestran un plasmón de resonancia cuya posición y forma dependen de la morfología, funciones dieléctricas del metal y el medio líquido, así como también de las especies absorbidas. Las nanopartículas metálicas muestran una fuerte absorción en la región visible del espectro electromagnético y, por tal motivo, los coloides obtenidos muestran distintas coloraciones.



Figura 3.3 Coloides de nanopartículas de bismuto con distintos tamaños.

En la Figura 3.3 se puede observar que todos los coloides obtenidos mostraron una coloración café, la cual se volvía más clara o más oscura al cambiar los parámetros de preparación; posteriormente, con el paso del tiempo, desde horas hasta días, los coloides comenzaron a aglomerarse y precipitar, las partículas aglomeradas en agua destilada tomaron una coloración blanca y las que se encontraban en alcohol etílico una coloración café rojiza.

A continuación se presentan los resultados de acuerdo al líquido empleado: agua destilada y etanol.

3.1 NANOPARTÍCULAS DE BISMUTO OBTENIDAS EN AGUA DESTILADA

Los espectros de absorción óptica (UV-Vis) de los coloides de bismuto exhibieron el pico de absorción característico del plasmón de superficie, el cual se encuentra alrededor de los 270 nm^[1]. Esto se debe a que las nanopartículas metálicas interactúan con los fotones a través de su absorción por electrones libres, los cuales muestran un plasmón de resonancia cuya posición y forma dependen de la morfología, funciones dieléctricas del metal y el medio líquido. La Figura 3.4 muestra los espectros de absorción de las diferentes muestras, los cuales presentan bandas de absorción que se encontraron entre los 264 y los 291 nm.

La variación en las posiciones e intensidades de los picos de absorción de los coloides obtenidos coincide en comportamiento con los espectros obtenidos en otros estudios de obtención de nanopartículas metálicas de Bi^[2], en los que se observa que de acuerdo al tamaño de las nanopartículas la señal del plasmón de superficie puede tender hacia el ultravioleta cuando se trata de estructuras de tamaño pequeño (<10 nm) o hacia el rojo cuando se trata de estructuras de mayor tamaño (>30 nm).

Como se puede observar, solo está presente una banda de absorción, lo que permite inferir que las nanopartículas tienen forma casi esférica, ya que el desarrollo de nanocaras bien definidas da como resultado la presencia de hombros en posiciones diferentes al plasmón principal^[3]; adicionalmente, el plasmón de superficie aumenta su intensidad conforme aumenta la fluencia, lo cual es indicativo de una mayor superficie metálica con la que puede interactuar la luz para dar origen a los plasmones. Esta situación de mayor superficie de interacción es debida a la formación de una mayor cantidad de nanopartículas ya que el material ablacionado absorbe una mayor cantidad de energía para llevar a cabo la formación de dichas partículas y a su vez permite la formación de nanopartículas con tamaños mayores.

En fluencias cercanas a los 7.8 J/cm^2 se observa que la señal del plasmón se corre hacia el rojo, lo cual no corresponde a la tendencia que se mencionó sobre las nanopartículas esféricas y esto se puede deber a la presencia de algunas nanoestructuras alargadas o con formas diferentes a esferas, las cuales en consecuencia poseen una mayor superficie y provocan el desplazamiento de la banda de absorción.

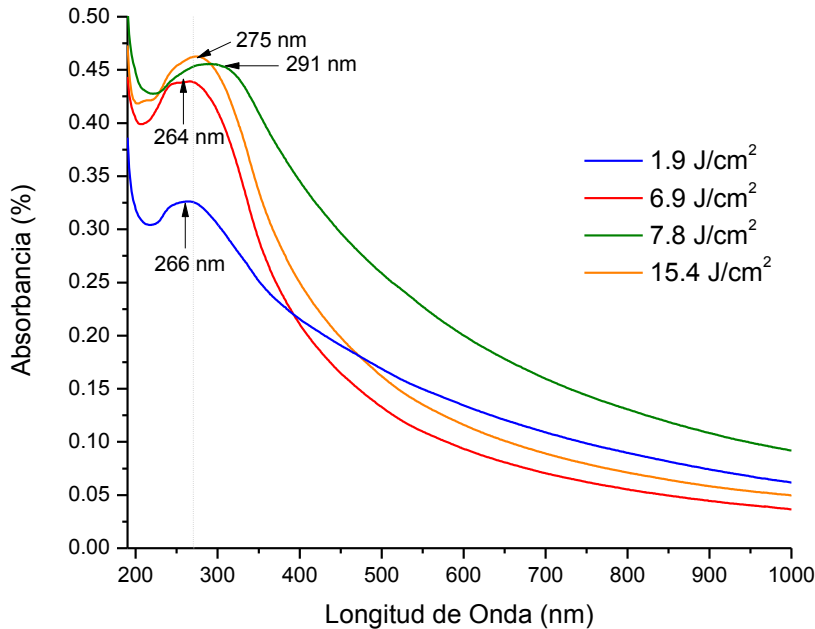


Figura 3.4 Espectros de absorción de nanopartículas de bismuto obtenidas en agua destilada a diferentes fluencias.

En las imágenes obtenidas por *TEM* mostradas en la Figura 3.5, se observa una distribución de tamaños entre 2 y 30 nm, aunque se encontraron nanopartículas con tamaños de hasta 45 nm, pero éstas permanecen por debajo del 5% del total de las nanopartículas medidas. El tamaño promedio más pequeño se obtiene con la menor fluencia ya que la energía empleada es menor y se deposita sobre un área más extensa; mientras que a fluencias mayores la energía es enfocada en áreas más pequeñas, lo cual permite una mayor formación de nanopartículas en el mismo volumen, favoreciendo una mayor interacción entre ellas, por lo que tienden a unirse entre sí dando origen a nanopartículas con un tamaño mayor o bien a grandes aglomerados de dichas partículas. Las nanopartículas obtenidas con fluencias intermedias se comportan más estables que aquellas obtenidas con fluencias más altas o más bajas.

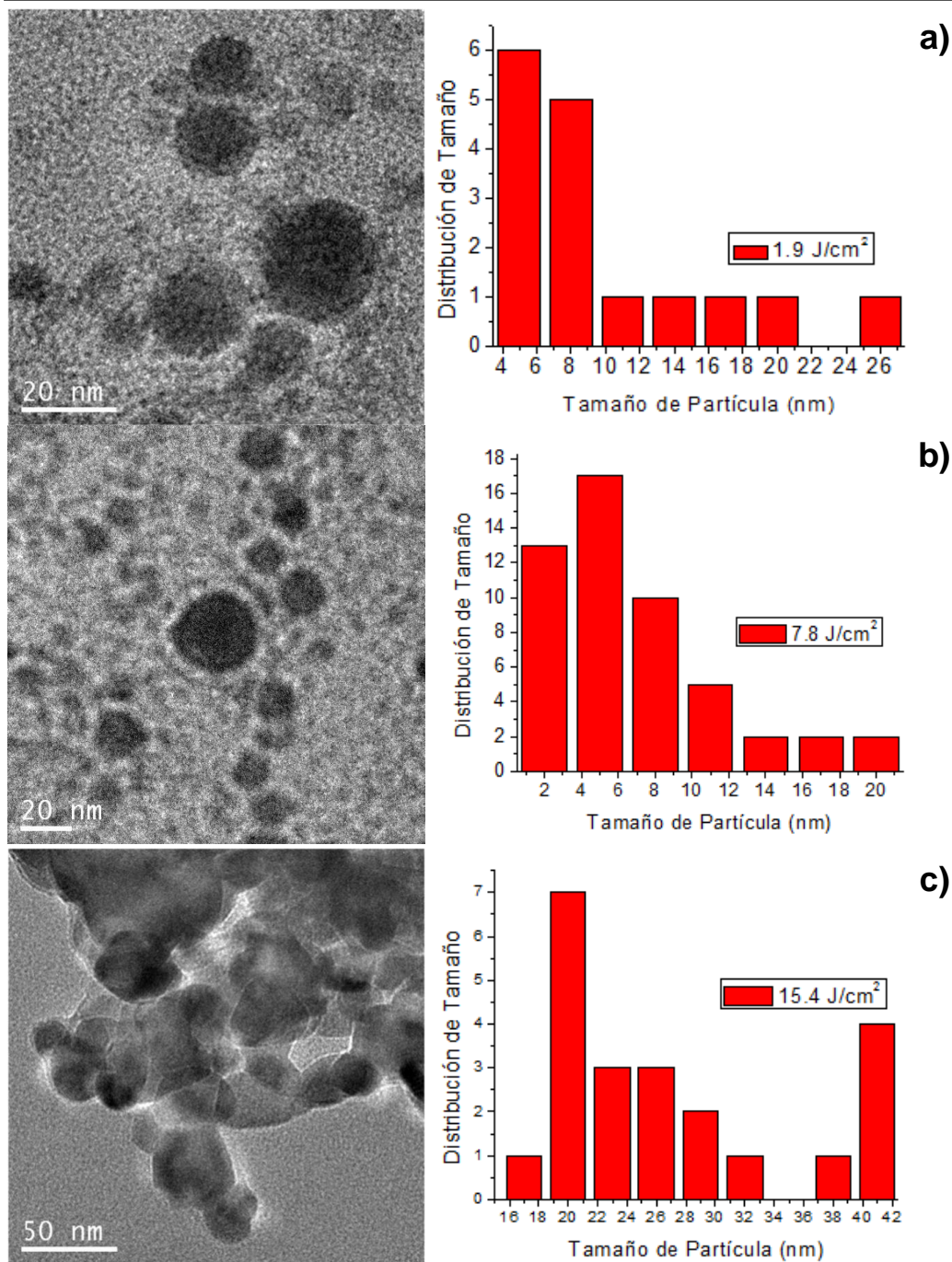


Figura 3.5 Imágenes de TEM y distribuciones de tamaño de partícula a distintas fluencias: a) 1.9 J/cm², b) 7.8 J/cm² y c) 15.4 J/cm².

El arreglo atómico juega un papel importante en la determinación de la microestructura y en el comportamiento de un material. Los metales, semiconductores, muchos materiales cerámicos e incluso algunos polímeros tienen una estructura cristalina en la cual los átomos muestran tanto un orden de corto alcance (el arreglo especial de los átomos se extiende solo a los vecinos más cercanos del átomo), como un orden de largo alcance (aquel arreglo atómico especial que se extiende por todo el material). Estos átomos forman un patrón repetitivo, regular, en forma de rejilla o de red y ésta red difiere de un material a otro tanto en tamaño como en forma, dependiendo del tamaño de los átomos y del tipo de enlace entre ellos. La estructura cristalina de un material se refiere al tamaño, la forma y la organización atómica dentro de la red.

De acuerdo con la información disponible la estructura cristalina del bismuto es hexagonal, así que con ayuda del *TEM* se obtuvieron imágenes de alta resolución (*HRTEM*) con las cuales se pudo observar que las nanopartículas de bismuto más pequeñas, o cuyo crecimiento es derivado de la adición de átomos a la nanoestructura, se presentan como estructuras monocristalinas. Estas nanopartículas presentan formas esféricas si su diámetro es menor a 15 nm, pero al ir aumentando en tamaño y dependiendo de la orientación del plano de crecimiento en el que se observan pueden llegar a verse como hexágonos (Figura 3.6).

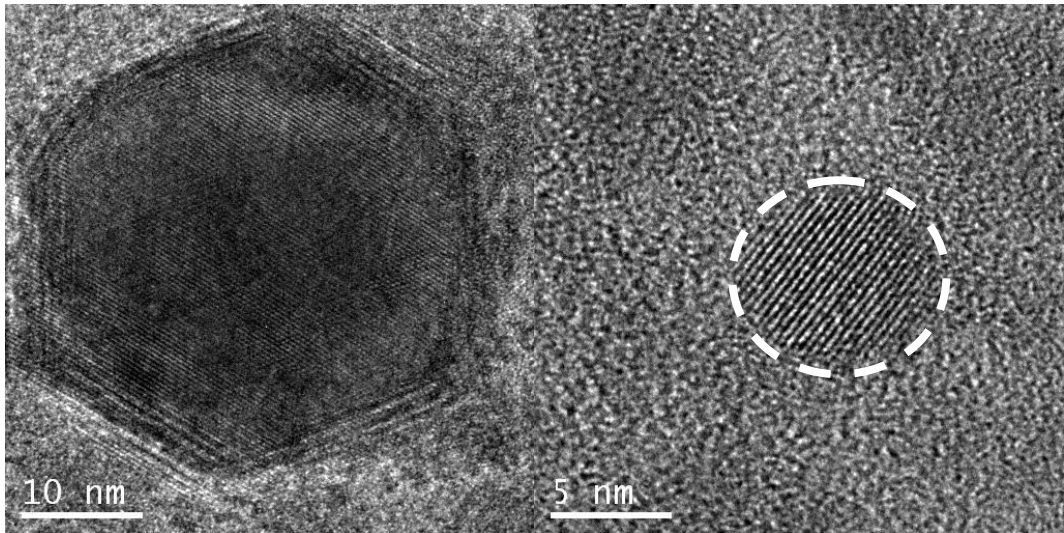


Figura 3.6 Imágenes *HRTEM* en las que se puede observar la orientación de los átomos dentro de las nanopartículas de distintos tamaños así como la forma casi esférica que poseen.

Debido al proceso de coalescencia y a la energía con la que aún disponen durante su proceso de formación, las nanopartículas de bismuto tienden a unirse dando origen a nanopartículas de mayor tamaño; sin embargo, ya que la orientación del arreglo atómico, o de la estructura cristalina, es distinta para cada nanopartícula aparece un

defecto en estas estructuras, en lo que es llamado la frontera de grano. La frontera de grano, que es la superficie que separa los granos (nanopartículas pequeñas), es una zona estrecha en la cual los átomos no están correctamente espaciados. Esto quiere decir que, en algunos sitios, los átomos están tan cerca unos de otros en la frontera de grano que crean una región de compresión y en otras áreas están tan alejados que crean una región de tensión. Es por eso que las nanopartículas que se forman a partir de la unión de otras más pequeñas pueden ser consideradas como nanopartículas de naturaleza policristalina. En la Figura 3.7 se puede observar la frontera de grano de dos nanopartículas que se están uniendo para dar origen a una nueva nanopartícula de mayor tamaño.

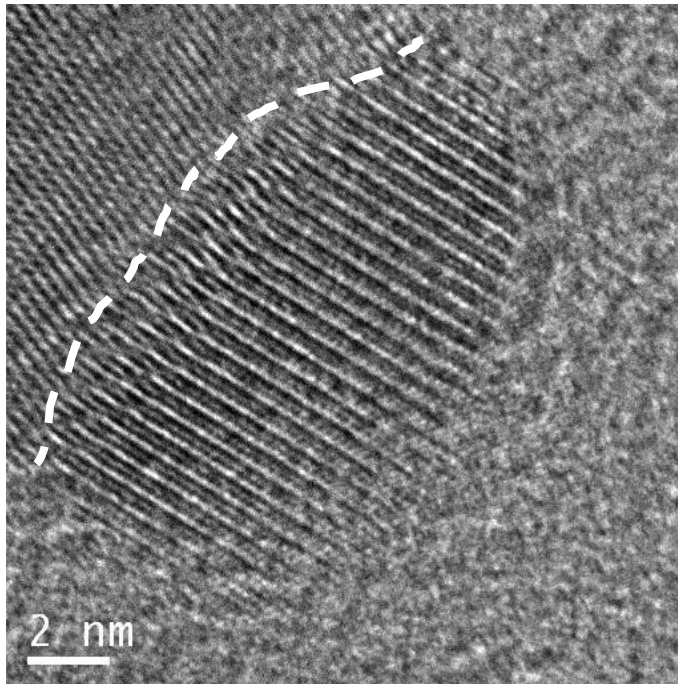


Figura 3.7 Imagen *HRTEM* en la que se observan los átomos cerca de las fronteras de los dos granos, los cuales no tienen un espaciamiento o arreglo de equilibrio.

Para conocer la composición de las nanopartículas se empleó la técnica *EDS*, cuyos resultados se muestran en la Figura 3.8; estos datos nos indican que las nanopartículas están compuestas por bismuto aunque también muestran la presencia de oxígeno, el cual aumenta en fluencias intermedias, y cuyo origen puede ser debido a remanentes del medio en que fueron preparadas, pero también puede deberse a la formación de algunas nanoestructuras de Bi_2O_3 . La detección de carbono se debe a contaminación por su exposición al medio ambiente y a la manipulación de las muestras; la presencia de silicio es debida al soporte sobre el que se colocaron las muestras.

CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

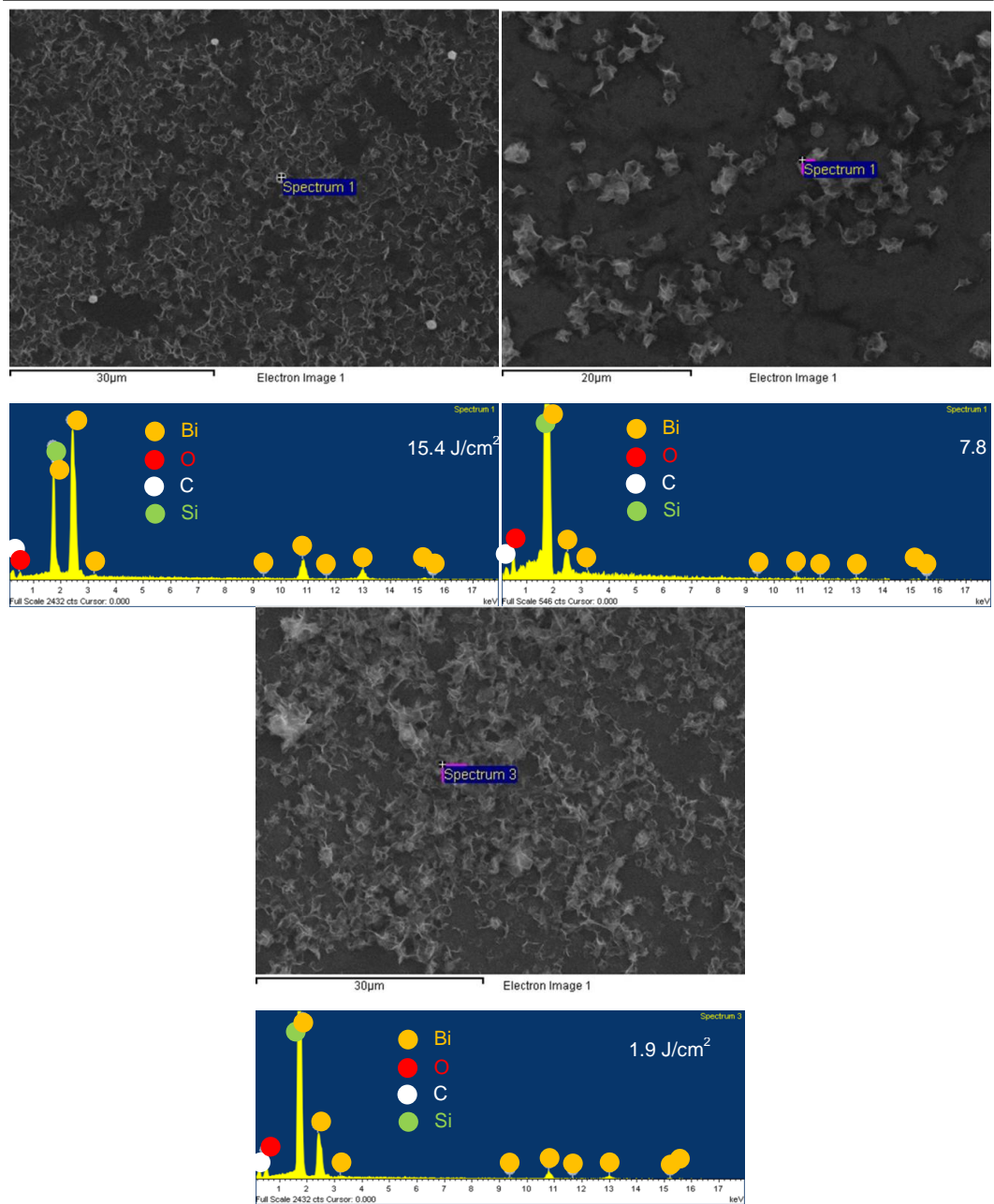


Figura 3.8 Mediciones de EDS de nanopartículas obtenidas por ablación láser en agua destilada a distintas fluencias.

Adicionalmente, las imágenes de SEM de la Figura 3.9 muestran partículas con tamaños superiores a los 100 nm y que pueden llegar a alcanzar el orden de micras, las cuales pueden tener su origen como resultado de la coalescencia que sufren las nanopartículas con el paso del tiempo (Figura 3.9 a), así como de su formación directa durante el proceso de ablación, formación debida al desprendimiento de pedazos de material del blanco de gran tamaño debido a la incidencia del haz del láser sobre su superficie. Estas partículas de gran tamaño también pueden ser el origen de la presencia de oxígeno en los espectros *EDS*, ya que por su tamaño pueden tener adsorbida una mayor cantidad de átomos de oxígeno, los cuales eventualmente pasarán a formar parte de su estructura al llevar a cabo la oxidación del bismuto.

Para corroborar los datos obtenidos con el *EDS* se emplearon algunas de las imágenes de *HRTEM* y a partir de éstas se calculó la *Transformada Rápida de Fourier (FFT)* como se muestra en la Figura 3.10, indexándose las distancias interplanares medidas en dichas imágenes con los datos reportados por la *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)*. Los valores obtenidos concuerdan con el Bi en el plano (0 1 2) cuya distancia interplanar es de 3.28 Å de acuerdo a lo reportado en la base de datos de la *JCPDS* (Código de referencia: 00-005-0519).

Durante la caracterización con el *TEM* las imágenes obtenidas mostraron que a fluencias intermedias ($\sim 7.8 \text{ J/cm}^2$) existe la presencia de nanoestructuras alargadas, en consistencia con el desplazamiento hacia el rojo del Espectro UV-Vis mostrado en la Figura 3.4. Como podemos observar en la Figura 3.11 b), estas nanoestructuras son huecas y presentan diámetros del orden de los 50 nm, además de poseer longitudes de hasta 5 μm . Estos datos nos permiten establecer que las nanoestructuras alargadas son nanotubos, los cuales además pueden ser multicapa ya que el grosor de las paredes que se observan en las distintas imágenes es mayor que la zona hueca.

En la Figura 3.11 a), se muestra una imagen de alta resolución (*HRTEM*) en la que se midieron las distancias interplanares en distintos puntos, y una vez indexados a los valores reportados en la base de datos de la *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)*, se determinó que los nanotubos son de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (Código de referencia: 01-074-2351) ya que los valores obtenidos son muy cercanos a la distancia interplanar del plano (3 1 1), la cual tiene un valor de 3.69545 Å. Además, con el análisis correspondiente por *EDS* que se muestra en la Figura 3.11 c) se corrobora la presencia de oxígeno y bismuto en la estructura del nanotubo.

Otro aspecto que se puede observar es que en los nanotubos obtenidos se tienen defectos estructurales e irregularidades en su superficie, tal como se puede apreciar en la Figura 3.12, estas irregularidades se han presentado en otros estudios donde se han obtenido nanotubos de bismuto^[4] y las atribuyen a las capas de hexágonos de bismuto dentro de la pared del nanotubo, en las que los enlaces Bi-Bi

tienen un ángulo de 95° , de manera que cualquier defecto estructural se ve magnificado en los nanotubos multicapa aumentando la rugosidad de éste.

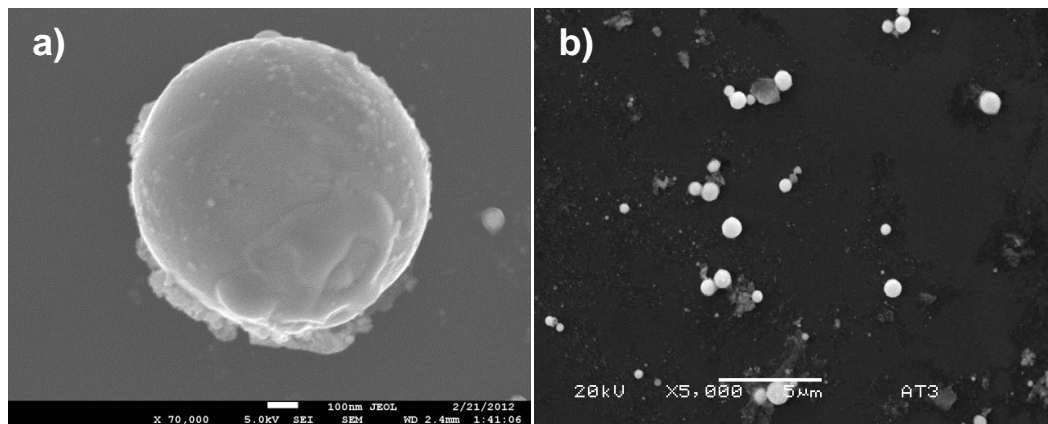


Figura 3.9 Imágenes *SEM* de las muestras obtenidas en agua destilada en las que se pueden observar partículas de gran tamaño, las cuales pueden llegar a alcanzar diámetros micrométricos.

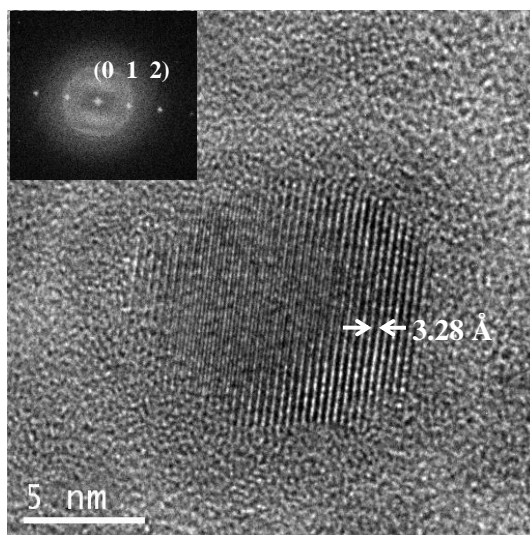


Figura 3.10 Imagen de *HRTEM* y su correspondiente transformada de Fourier para una muestra preparada a 1.9 J/cm^2 .

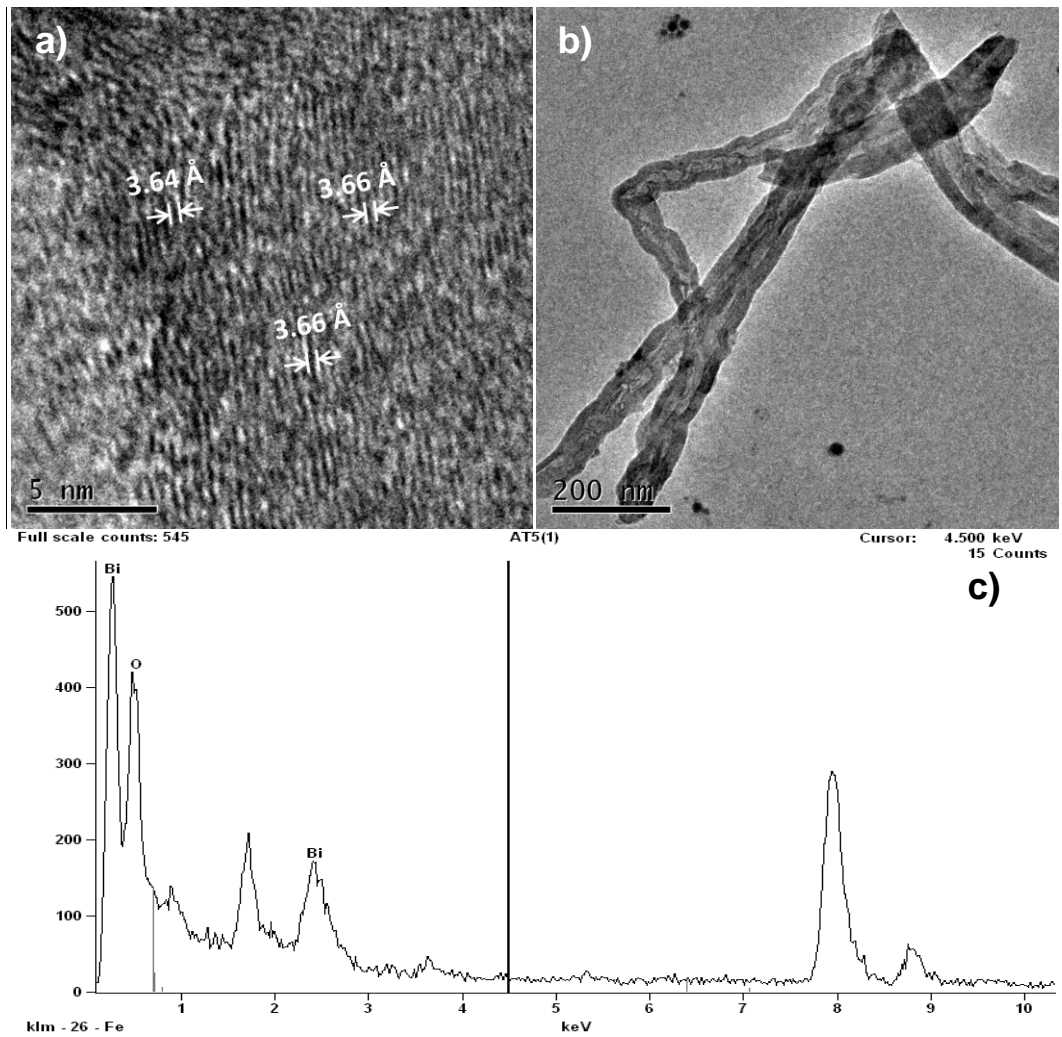


Figura 3.11 Nanotubos de Bi_2O_3 obtenidos a una fluencia de 7.8 J/cm^2 . a) Imagen *HRTEM* en la que se marcan las distancias interplanares medidas, b) Imagen *TEM* de los nanotubos y c) Espectro *EDS*.

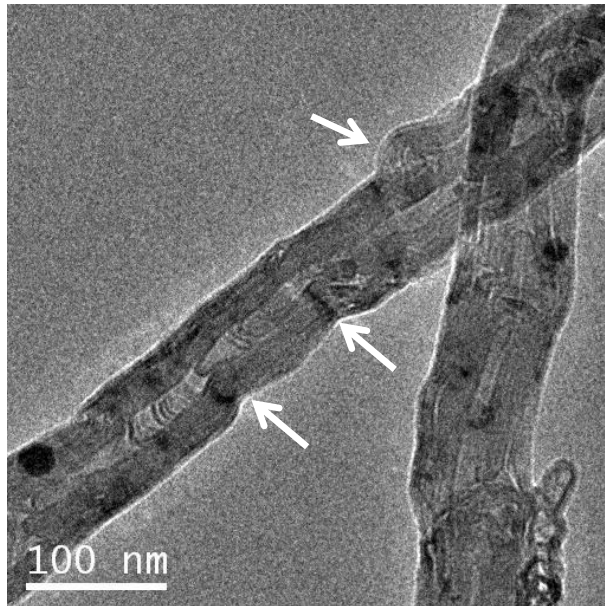


Figura 3.12 Imagen *TEM* en la que se observan nanotubos de Bi_2O_3 obtenidos con una fluencia de 7.8 J/cm^2 . Las flechas señalan defectos estructurales.

3.2 NANOPARTÍCULAS DE BISMUTO OBTENIDAS EN ETANOL

Los espectros de absorción de los coloides obtenidos en alcohol etílico, los cuales se muestran en la Figura 3.13, tienen forma muy parecida a los mostrados en el caso del agua, lo que nos dice que se trata de nanopartículas casi esféricas y nuevamente se encuentran alrededor de los $270 \text{ nm}^{[1]}$, aunque en este caso la banda de absorción es menos evidente que en el caso del agua destilada; lo que sí varía de manera importante entre estos espectros es la absorbancia total, lo cual indica una mayor presencia de nanopartículas de bismuto conforme se aumenta la fluencia.

También se vuelve a observar el comportamiento referente al tamaño de las nanopartículas en el que de acuerdo al tamaño de las nanopartículas la señal del plasmón de superficie se desplaza hacia el ultravioleta cuando se trata de estructuras de tamaño pequeño o hacia el rojo cuando se trata de estructuras de tamaño grande, aunque en comparación con los datos de las nanopartículas obtenidas en agua destilada la variación en los espectros no es tan notable y esto se puede deber a que la distribución de tamaños en estos coloides no está tan dispersa como sucedió en los coloides en agua.

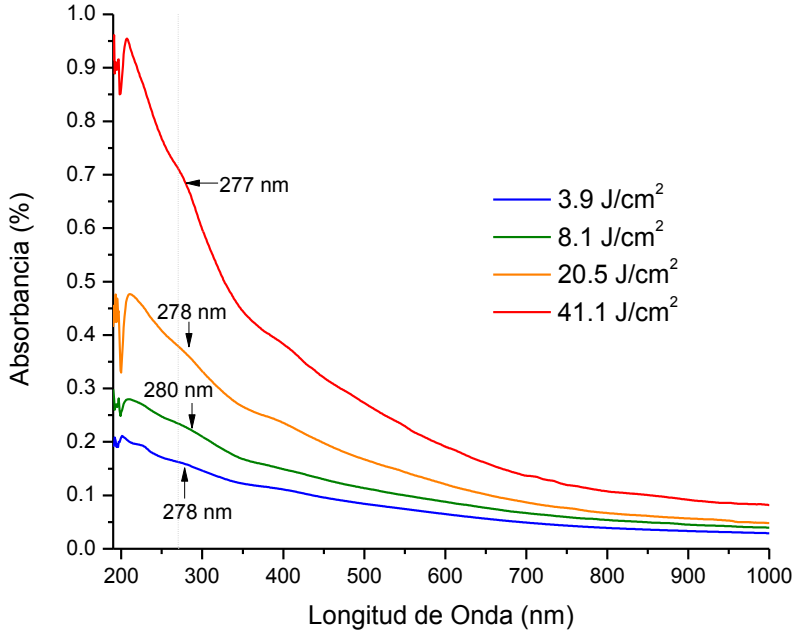


Figura 3.13 Espectros de absorción de nanopartículas de bismuto obtenidas en etanol a diferentes fluencias.

En las imágenes de *TEM* mostradas en la Figura 3.14, se observa que el tamaño promedio de las nanopartículas va de 5 a 20 nm, aunque hay la presencia de partículas con tamaños mayores a este rango. Este comportamiento, como ya se mencionó con anterioridad se asocia a la fluencia empleada haciendo que la distribución de tamaños se estreche conforme disminuye la fluencia aunque es a fluencias intermedias donde se observa nuevamente que las nanopartículas son más estables.

Con las imágenes *HRTEM* se observó que las nanopartículas obtenidas presentan formas casi esféricas con una estructura cristalina, pero debido a la coalescencia entre las más pequeñas se forman partículas de tamaños mayores, las cuales poseen una estructura policristalina debida a la orientación del plano en que crecieron las nanopartículas que la integran. En la Figura 3.15 se puede notar como dos nanopartículas con distintas orientaciones se están uniendo para dar origen a una nueva partícula de mayor tamaño, pero debido a esta situación los átomos no estarán correctamente espaciados creando regiones de compresión en las zonas cuyos átomos son muy cercanos y regiones de tensión en las áreas donde la separación de los átomos es mayor.

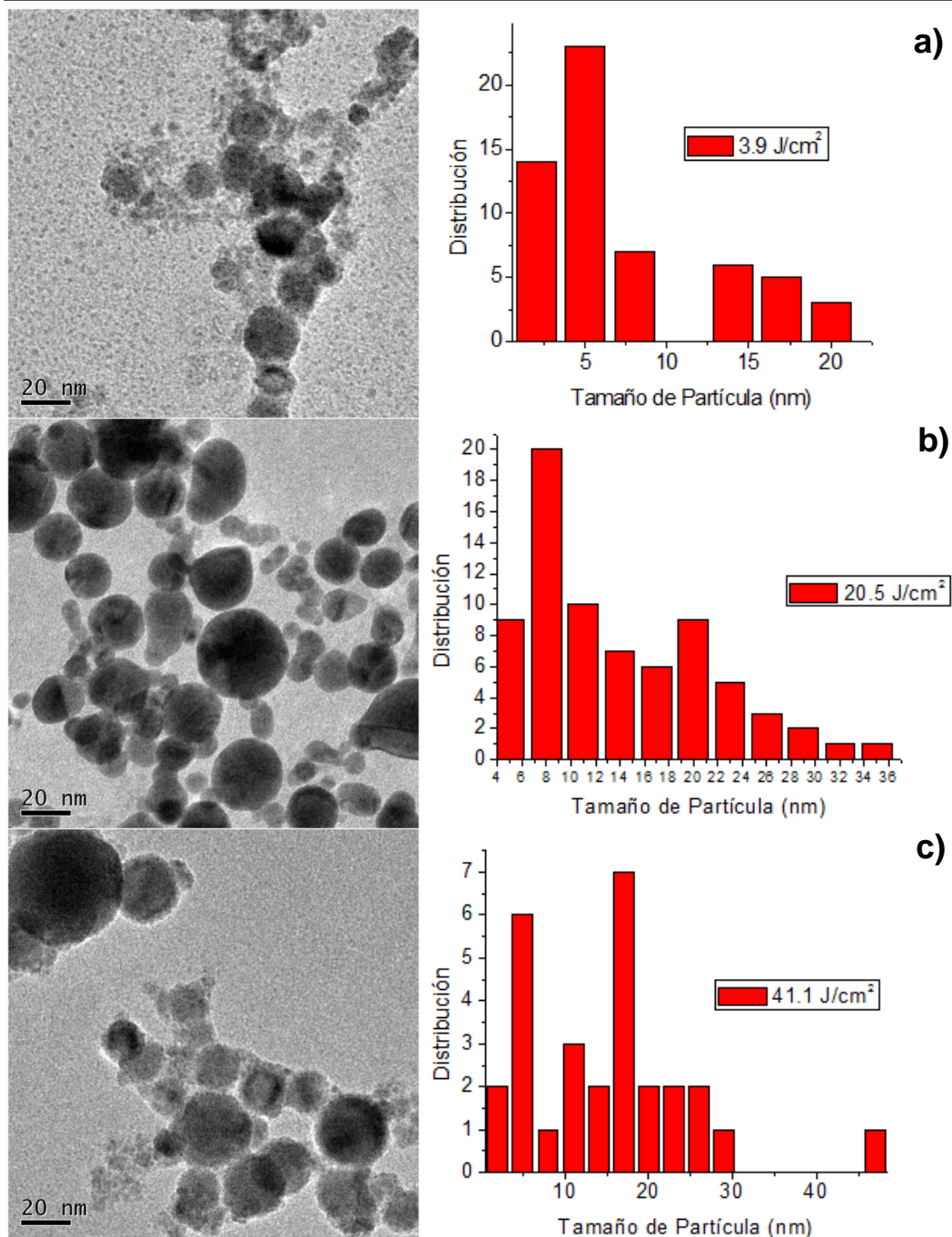


Figura 3.14 Imágenes de TEM y distribuciones de tamaño de las nanopartículas de bismuto obtenidas en etanol a distintas fluencias: a) 3.9 J/cm², b) 20.5 J/cm² y c) 41.1 J/cm².

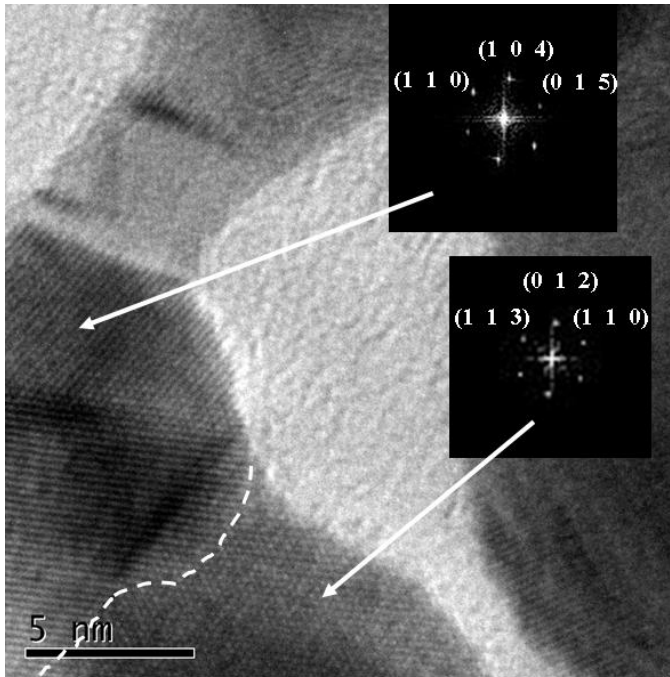


Figura 3.15 Imagen *HRTEM* en la que se observa la coalescencia entre varias nanopartículas obtenidas en alcohol etílico así como su futura naturaleza policristalina debida a la diferencia en sus planos de crecimiento de dichas partículas.

Los resultados del análisis *EDS* nuevamente muestran que las nanopartículas obtenidas están formadas por bismuto, principalmente las partículas más pequeñas, ya que como se observa en la Figura 3.16, mientras el tamaño de la partícula sea mayor la presencia de oxígeno aumentará, esto debido a que una gran cantidad de este elemento se adhiere a la superficie y esto al final logrará oxidar la superficie de la nanopartícula de bismuto. La aparición de elementos como el carbono y el silicio corresponden respectivamente a interacciones de la muestra con el medio y a la composición del sustrato en el que se colocaron las muestras. En las imágenes *TEM* aparecen de nuevo partículas de gran tamaño (Figura 3.17), las cuales se considera son la principal fuente de la señal del oxígeno en los espectros *EDS*. También se puede observar que las nanopartículas más pequeñas se aglomeraron y formaron un material esponjoso, aunque este comportamiento es muy probable que se deba al calentamiento de las partículas debido al tiempo de interacción de la muestra con el haz de electrones del *SEM*.

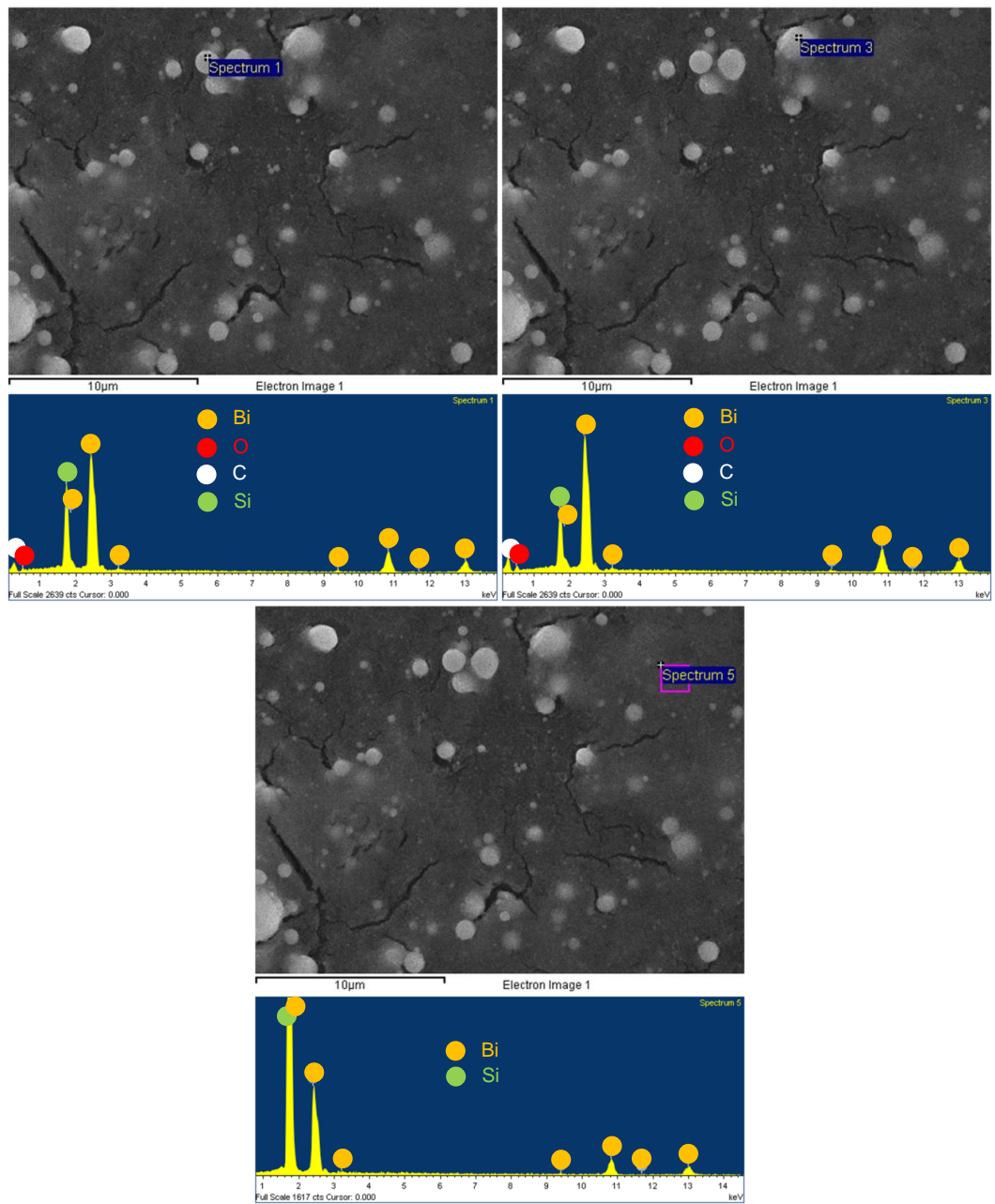


Figura 3.16 Espectros de EDS de nanopartículas de bismuto en distintas zonas de una muestra obtenida a 3.9 J/cm^2 .

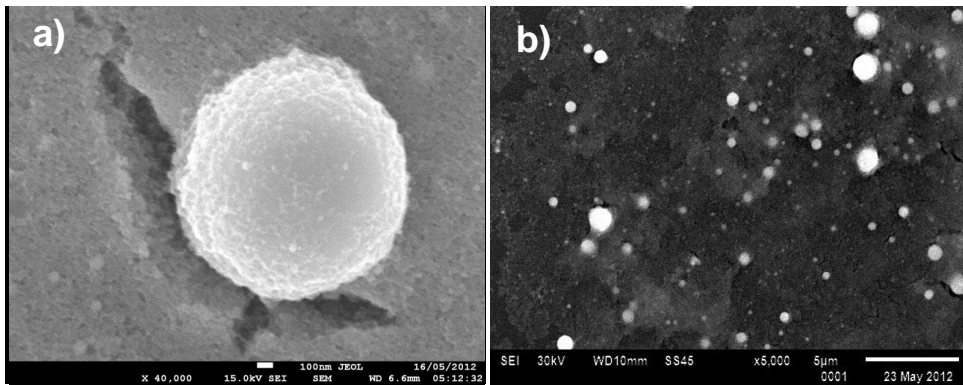


Figura 3.17 Imágenes SEM de las muestras obtenidas en alcohol etílico en las que se pueden observar partículas de gran tamaño, las cuales pueden llegar a alcanzar diámetros micrométricos.

De las imágenes de HRTEM se calculó la *Transformada Rápida de Fourier (FFT)* como se muestra en la Figura 3.18, indexándose los planos de difracción a los datos reportados por la *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)*. Los valores obtenidos concuerdan con el Bi (Código de referencia: 00-005-0519) en distintos planos y sus correspondientes distancias interplanares tal como se observa en la figura, confirmando así que dichas partículas están formadas por bismuto metálico.

3.3 ANÁLISIS DE LOS BLANCOS DE BISMUTO

En el presente trabajo se emplearon dos tipos de blancos de bismuto, los cuales se prepararon en un horno con atmósfera controlada de argón a 300°C durante aproximadamente 1 hora, empleando *pellets* de bismuto con pureza del 99.999%, los cuales fueron limpiados con etanol y después con agua destilada para eliminar suciedad e impurezas, las dimensiones del disco obtenido fueron un diámetro de 2.5 cm, grosor de 0.7 cm y una pureza semejante a la de los *pellets*. Para comprobar que la pureza del blanco es semejante a la de los pellets con que se elaboraron y que el proceso experimental no conlleva cambios drásticos en su naturaleza se procedió a caracterizarlos mediante mediciones con el equipo de espectroscopía Raman, así como también con el SEM.

Al obtener el espectro Raman (Figura 3.19 y 3.20) de ambos blancos en zonas tanto ablacionadas como no ablacionadas los resultados mostraron la presencia de picos alrededor de los valores 70, 97 y 185 cm^{-1} , los cuales son correspondientes al bismuto metálico [5]. De la misma forma los datos obtenidos con el EDS (Figura 3.21) también muestran que los blancos están compuestos por bismuto, pero también muestran que en las zonas ablacionadas cuentan con la presencia de elementos como carbono y oxígeno,

los cuales sólo son superficiales, y pueden ser resultado de la interacción del blanco con el medio ambiente o remanentes de los solventes empleados durante las ablaciones.

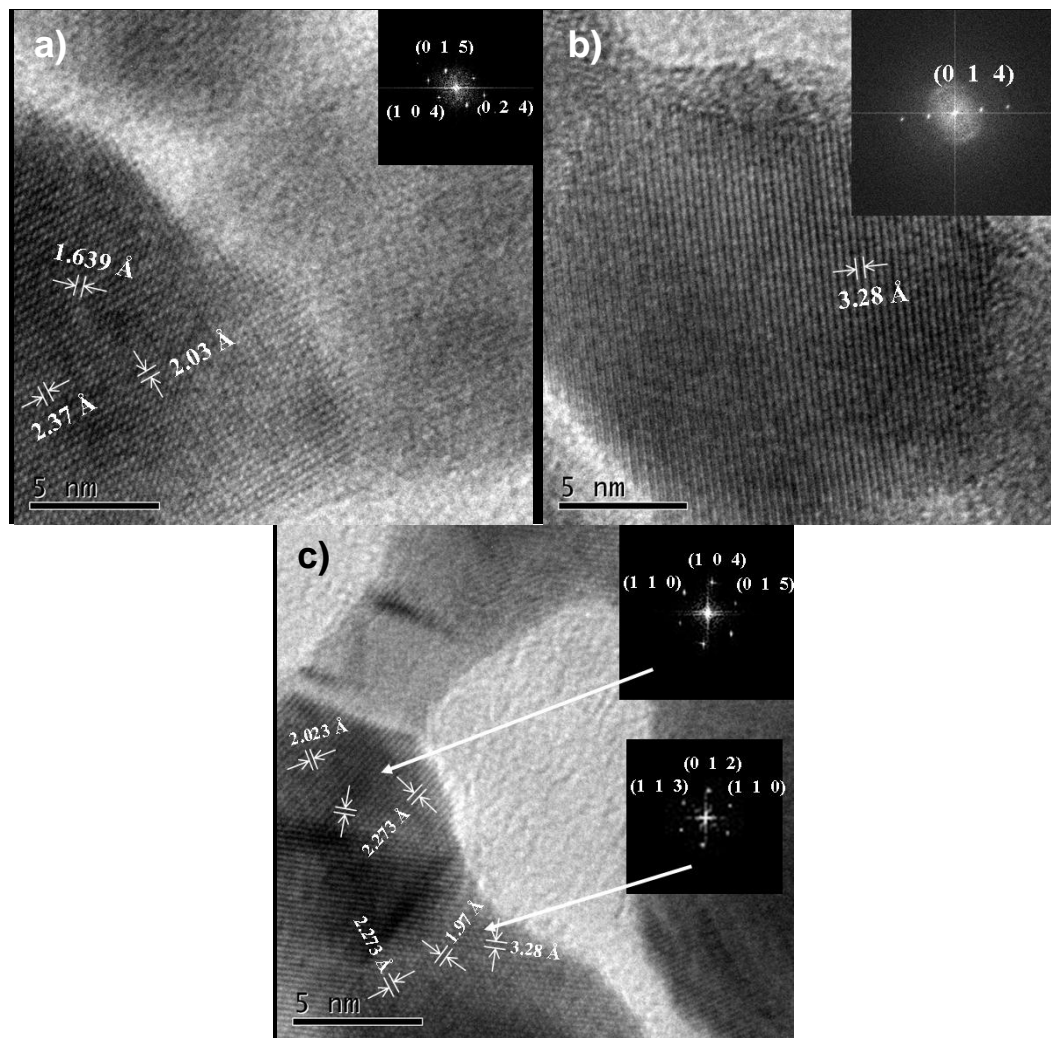


Figura 3.18 Imágenes de HRTEM y su correspondiente transformada de Fourier para muestras preparadas a diferente fluencia: a) 3.9 J/cm^2 , b) 41.1 J/cm^2 y c) 20.5 J/cm^2 .

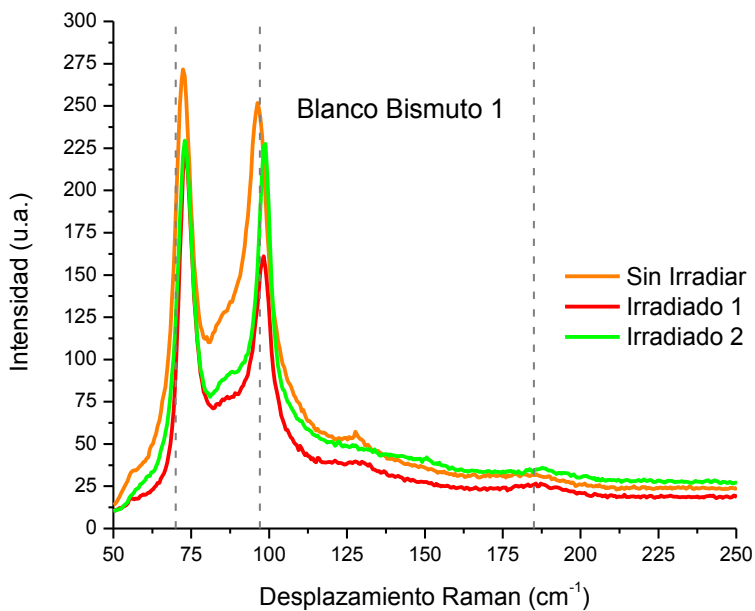


Figura 3.19 Espectro Raman del blanco 1 de bismuto en distintas zonas.

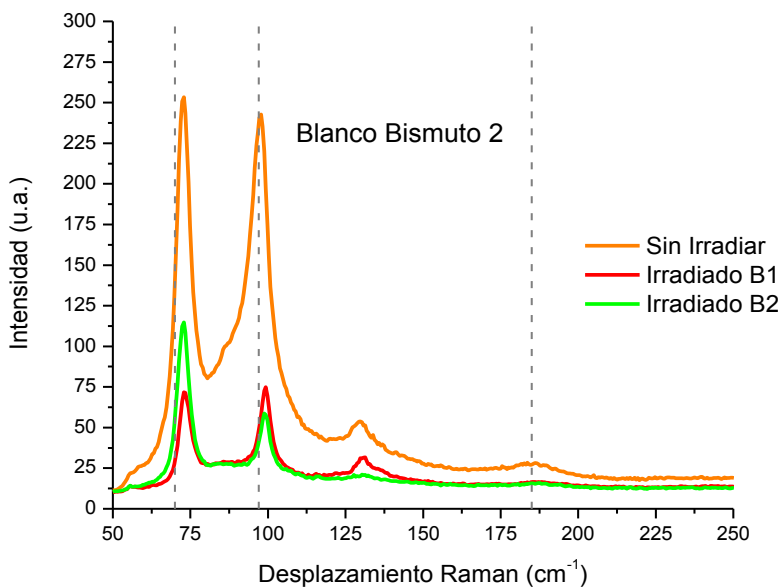


Figura 3.20 Espectro Raman del blanco 2 de bismuto en distintas zonas.

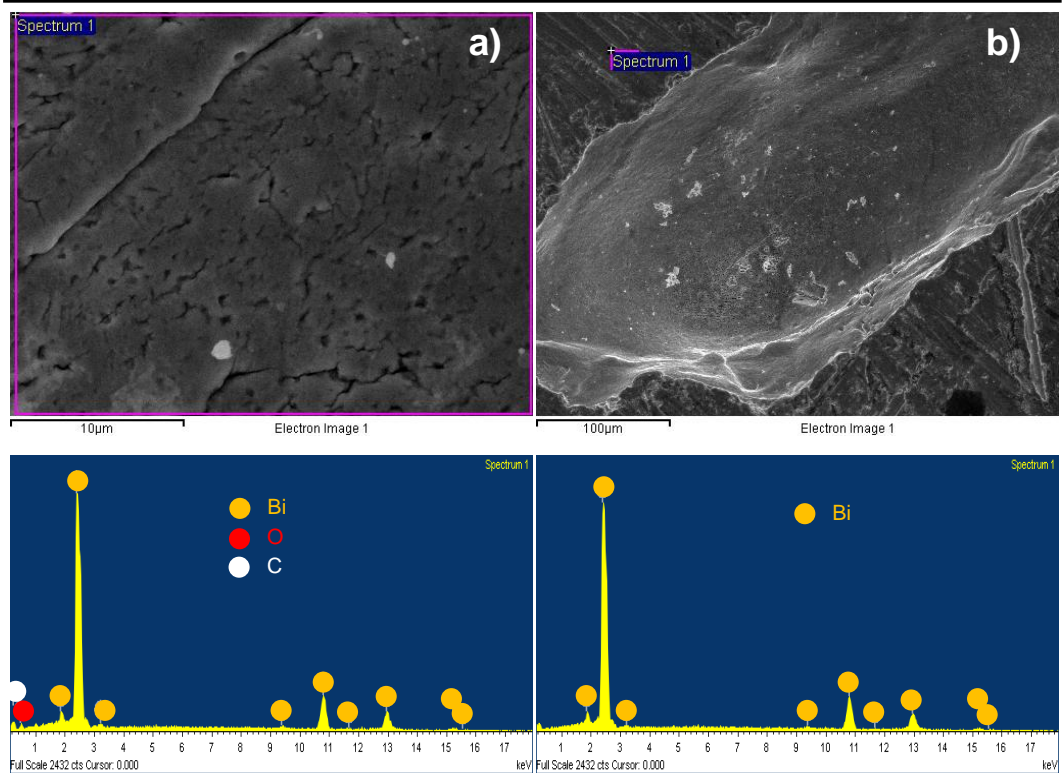


Figura 3.21 Espectros EDS del blanco 1 de bismuto en a) zona ablacionada y b) zona no ablacionada.

En la Figura 3.22 se pueden observar algunas imágenes obtenidas con la cámara del equipo Raman en zonas irradiadas y no irradiadas, la diferencia principal entre estas zonas se nota principalmente en que las zonas irradiadas tienen la apariencia de un metal fundido, la cual se debe a la interacción del láser de alta potencia con la superficie del blanco; y la zona no irradiada se observa como una superficie con estrías, las cuales se deben al proceso de pulido que recibió el blanco para que tomara la forma y dimensiones deseadas del disco. Las imágenes de la Figura 3.23, las cuales fueron obtenidas con el SEM, también corroboran lo antes mencionado. Por consiguiente, los resultados obtenidos del análisis de los blancos de bismuto comprueban que éstos son de alta pureza y el proceso de ablación sólo altera su apariencia física.

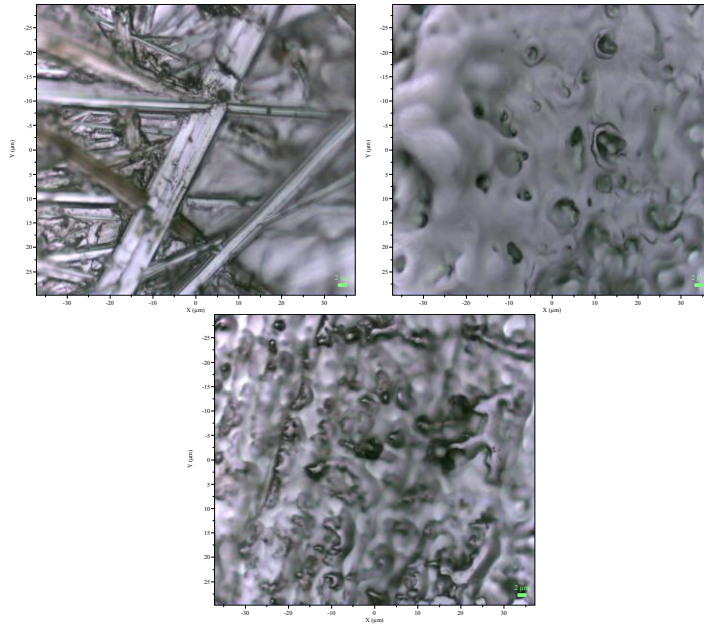


Figura 3.22 Imágenes del blanco 2 de bismuto obtenidas con la cámara del espectrómetro Raman: a) zona sin irradiar, b) zona irradiada B1 y c) zona irradiada B2.

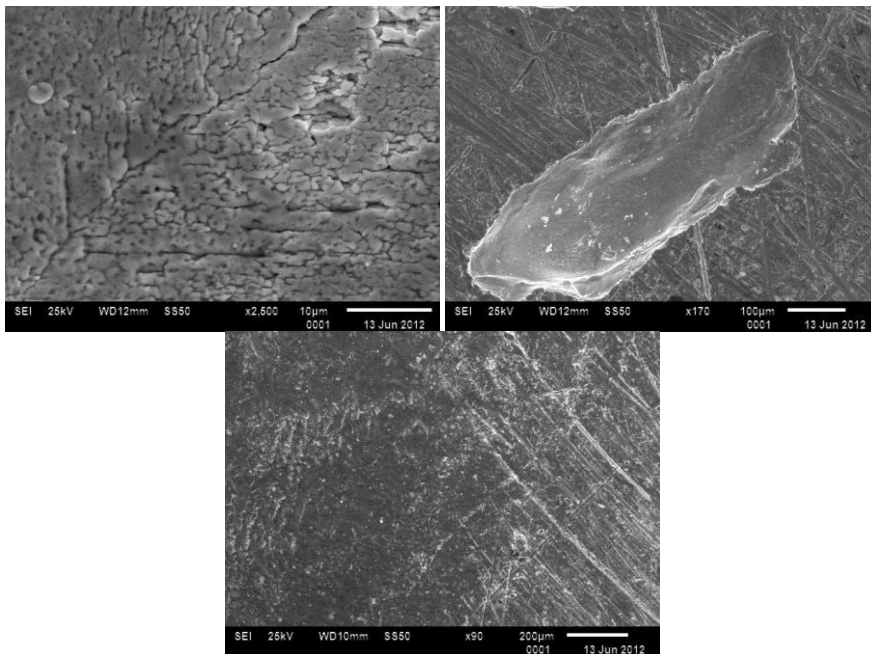


Figura 3.23 Imágenes obtenidas con el SEM de los blancos de bismuto: a) zona irradiada, b) spot creado por el haz del láser y c) zona sin irradiar.

3.4 BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Fang, K. L. Stokes, W. L. Zhou, J. A. Wiemann, J. Dai y C. J. O'Connor, «Colloidal bismuth nanoparticles: Synthesis and UV-Vis absorption,» *International Symposium on Cluster and Nanostructure Interfaces*, pp. 91-96, 1999.
- [2] A. Akbarzadeh, D. Zare, A. Farhangi, M. R. Mehrabi, D. Norouzian, S. Tangestaninejad, M. Moghadam y N. Bararpour, «Synthesis and characterization of gold nanoparticles by tryptophane,» *American Journal of Applied Sciences*, vol. 6, nº 4, pp. 691-695, 2009.
- [3] D. A. Cruz, M. C. Rodríguez, J. M. López, V. M. Herrera, A. G. Orive y A. H. Creus, «Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie: una relación profunda,» *Avances en Ciencia e Ingeniería*, vol. 3, nº 2, pp. 67-78, 2012.
- [4] M. C. Osorio, Síntesis y Caracterización de Nanotubos Monocapa, Nanotubos Multicapa y Nanopartículas de Bismuto Obtenidas Mediante Irradiación de Microondas, Nuevo León, México: Tesis de Doctorado, Facultad de Ciencias Físico Matemáticas UANL, 2011.
- [5] K. Trentelman, «A note on the characterization of bismuth black by Raman microspectroscopy» *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 40, pp. 585-589, 2008.

CONCLUSIONES

Después de finalizar el análisis de los resultados obtenidos en este trabajo, se puede concluir lo siguiente:

- La ablación láser en medio líquido permite obtener nanopartículas de bismuto de naturaleza altamente cristalina y una distribución de tamaños entre 2 y 30 nm.
- La presencia de una única señal de plasmón de superficie nos indica que las nanopartículas obtenidas por este método son casi esféricas, lo cual también es observado con las imágenes *TEM*.
- De los dos líquidos empleados, el etanol presenta las nanopartículas con una mejor estabilidad ya que no coalescen y se distribuyen en el medio durante el tiempo de ablación, mientras que en el agua destilada se obtienen las nanopartículas más pequeñas.
- Las nanopartículas obtenidas están conformadas principalmente por Bi metálico, aunque existe una pequeña cantidad de partículas de Bi_2O_3 , originadas por la coalescencia de nanopartículas más pequeñas y su oxidación en el medio. Estas conclusiones son corroboradas por los resultados obtenidos con *EDS* y la Transformada Rápida de Fourier calculada de las imágenes de *HRTEM*.
- Fluencias de $\sim 7.8 \text{ J/cm}^2$ parecen dar las condiciones adecuadas para la formación de otras nanoestructuras de bismuto, tales como los nanotubos de Bi_2O_3 , realizando la ablación en agua destilada.
- Al emplear distintas fluencias para ambos líquidos da como resultado un cambio en el tamaño promedio de las nanopartículas y la cantidad producida. El tamaño promedio más pequeño de nanopartículas de bismuto se obtiene con la menor fluencia y la distribución de tamaños se estrecha conforme disminuye la fluencia, aunque es a fluencias intermedias donde se observa que las nanopartículas son más estables. En cuanto a la cantidad de nanopartículas producidas, esta aumenta conforme aumenta la fluencia.
- La variación en el tiempo de ablación sólo muestra su efecto en la cantidad de partículas producidas. Entre mayor sea el tiempo de ablación, mayor será la cantidad de nanopartículas producidas.

CONGRESOS Y PUBLICACIONES

Durante su desarrollo, el presente trabajo de tesis dio lugar a las publicaciones y presentaciones en congresos que a continuación se mencionan:

➤ CONGRESOS

1. E. Velarde-Granados, L. Escobar-Alarcón, Oscar Olea-Mejía
"Preparation of Bismuth Nanoparticles by Laser Ablation in Ethanol"
Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales A. C.
V International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum
Celebrado del 24 al 28 de septiembre de 2012 en la ciudad de Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México.
2. E. Velarde G., L. Escobar A., O. F. Olea M., E. Haro P., A. Arrieta C.
"Obtención y Caracterización de Nanopartículas de Bismuto por Ablación Láser en Medio Líquido"
XXII Congreso Técnico Científico ININ-SUTIN "La Ciencia y la Tecnología en el Nuevo Sexenio"
Celebrado del 4 al 7 de diciembre de 2012 en las instalaciones del ININ, Ocoyoacac, México, México.
3. L. Escobar-Alarcón, E. Velarde, D. Villa, O. Olea-Mejía, E. Haro-Poniatowski, A. Arrieta, D. A. Solís-Casados
"Nanopartículas Metálicas Preparadas por Ablación Láser en Soluciones Acuosas"
IV Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería de Materiales
Celebrado del 18 al 22 de febrero de 2013 en Pachuca, Hidalgo, México.

➤ PUBLICACIONES

1. E. Velarde G., L. Escobar A., O. F. Olea M., E. Haro P., A. Arrieta C.
"Obtención y Caracterización de Nanopartículas de Bismuto por Ablación Láser en Medio Líquido"
Memorias del XXII Congreso Técnico Científico ININ-SUTIN "La Ciencia y la Tecnología en el Nuevo Sexenio" (2012)
2. L. Escobar-Alarcón, E. Velarde, D. Villa, O. Olea-Mejía, E. Haro-Poniatowski, A. Arrieta, D. A. Solís-Casados
"Metal Nanoparticles Prepared by Laser Ablation in Aqueous Solutions"
Enviado a **Advanced Materials Research, febrero de 2013**