

Temas Selectos en Ciencia de Materiales I, 2015: pp. 267-290

ISBN: 978-607-9426-28-6

Editores: Marco A. Camacho López, Susana Hernández López, Gonzalo Martínez Barrera, Dora A. Solís Casados, Enrique Viguera Santiago.

Capítulo 10

Obtención de nanoestructuras metálicas mediante la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos

Marco Antonio Camacho López^{1*}, Delfino Reyes Contreras², Miguel Ángel Camacho López³, Alfredo Rafael Vilchis Néstor⁴, René Israel Rodríguez Beltrán⁵,
Santiago Camacho López⁵

¹Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México. Paseo Colón y Tollocan, 50110.Toluca, México.

²Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de México, Av. Instituto Literario 100, Col. Centro, C. P. 50000, Toluca, México

³Facultad de Medicina, Universidad Autónoma del Estado de México, Jesús Carranza y Paseo Tollocan s/n. C.P. 50120, Toluca, México,

⁴Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEMex-UNAM, Carretera Toluca-Atlacomulco Km 14.5, San Cayetano, CP 50120, Toluca, Estado de México,

⁵Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Carretera Ensenada-Tijuana 3918, Zona Playitas, CP 22860, Ensenada, Baja California, México

* macamacholo@uaemex.mx. Tel: 01 722 1806320

1. Introducción

El estudio y comprensión de las propiedades físicas y químicas de nanoestructuras, ha sido objeto de atención de numerosos grupos de investigación en las últimas décadas, debido a sus potenciales aplicaciones en diversas áreas como la medicina, la biología, la industria farmacéutica, entre otras (Someya, 2010: 872; Ramesh, 2010: 761). Entender y controlar las propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas, químicas, etc., de éstos sistemas, es importante en virtud de las aplicaciones mencionadas, así como desde el punto de vista de ciencia básica (Someya, 2010: 872). De particular interés, son las propiedades ópticas de los sistemas en la nanoescala, debido a que son muy distintas de aquellas observadas en el mismo material en bulto (Someya, 2010: 872; Ramesh, 2010: 761; González et al, 2012: 14170). Un ejemplo de ello es el oro; en bulto, éste tiene un color dorado, sin embargo cuando se obtienen nanopartículas de oro en solución coloidal, éstas presentan un tono violeta, rojo u otro. La coloración de la solución depende esencialmente del tamaño y geometría de las nanoestructuras presentes (González et al, 2012: 14170). Existen nanoestructuras conocidas como puntos cuánticos (estructuras cristalinas semiconductoras con dimensiones entre 2 y 20 nm, constituidas por una cantidad de átomos del orden de $10^2 - 10^5$ (Brett et al, 2009: 1), las cuales, al encontrarse en solución, tienen la particularidad de presentar fotoluminiscencia en todo el espectro visible al ser excitados con luz ultravioleta. El color de emisión de dichos sistemas depende completamente de su tamaño, propiedad que ha sido utilizada con éxito en experimentos de marcado celular e identificación de células anómalas (Brett et al, 2009: 1)

En la literatura se ha reportado que las propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas de los materiales nanoestructurados dependen de su tamaño y geometría (Brett et al, 2009: 1; Alivastos, 1996: 13226). Así mismo, se sabe que tanto el tamaño como la geometría de las nanoestructuras puede controlarse vía el método utilizado para su síntesis (Alivastos, 1996: 13226; Sanyal et al, 2012: 13023; Saha et al, 2011: 1519). En base a ello, diversos métodos se han

implementado con el fin de sintetizar nanoestructuras con características bien definidas. Existen métodos físicos, químicos y biológicos para la obtención de nanoestructuras en solución coloidal. En cuanto a métodos químicos se puede citar el método de reducción de sales metálicas, que es uno de los más utilizados (Sanyal et al, 2012: 13023). Un método biológico que está ganando aceptación para la síntesis de nanopartículas es la técnica de bioreducción (Saha et al, 2011: 1519).

La técnica de síntesis de nanoestructuras basada en el proceso de ablación láser de blancos sólidos en medios líquidos (ALSL) es relativamente nueva y es atractiva debido a una serie de ventajas que tiene respecto a las técnicas antes mencionadas (Semaltianos et al, 2009: 1; Mafuné et al, 2000: 9111; Anikin et al, 2002: 357). Entre las principales ventajas encontramos que es considerada como una técnica "verde" para la síntesis de nanoestructuras, además de ser ésta una técnica que experimentalmente es sencilla y con tiempos cortos de síntesis.

En la tabla 1 se presenta una serie de materiales que se han sintetizado por la técnica de ALSL por distintos grupos de investigación. Se citan además los blancos, láseres y medios líquidos utilizados.

Tabla 1. Resumen algunos de los detalles experimentales que se han reportado sobre la síntesis de nanoestructuras mediante la técnica ALSL.

	Blancos sólidos	Parámetros de irradiación	Medios líquidos
Metales	- Oro	- Láser Ti:zafiro, pulsos de fs, variando la energía de los pulsos, longitud de onda de 800 nm (Kabashina et al, 2003: 7491; Sylvie et al, 2007: 6310)	- Agua destilada - Acetona
	- Cobre	- Láser Nd:YAG y Láser Ti:zafiro, pulsos de ns y fs, variando la energía de los pulsos, longitudes de onda de 1064, 800, 532 y 355	- Agua desionizada - Acetona

		nm, Variando la fluencia láser (Kabashina et al, 2003: 7491; Takeshi et al, 2001: 201)	
	- Plata	-Láser Nd:YAG, pulsos de ns, longitudes de onda de 1064, 532, 365 y 266 nm (Takeshi et al, 2002: 80)	- Agua desionizada
Materiales de Carbono	- Micro y nanocubos de carbono	- Láser Nd:YAG, pulsos láser de ns, longitud de onda de 532 nm (Shengliang et al, 2012: 1957)	- Etanol
	- Oxido de grafeno	- Láser Nd:YAG, pulsos láser de ns, longitud de onda de 532 nm (Compagnini et al, 2012: 1)	- Agua desionizada
	- Nanopartículas de nitruro de carbono	- Láser Nd:YAG, pulsos láser de ns, longitud de onda de 532 nm, enfocando (Yang et al, 2007: 1181)	- Amoniaco
Puntos cuánticos	- Teluro de Cadmio	- Láser de Ti:zafiro y láser Nd:YAG, pulsos láser de ns y fs, longitud de onda de 387 nm y 532 nm (Semaltianos et al, 2009: 1; Albert et al, 2006: 121)	- Metanol - Acetonitrilo - Acetona - Agua destilada
	- Selenuro de Cadmio	Láser Nd:YAG, pulsos láser de ns, longitud de onda de 532 nm (Albert et al, 2006: 121)	- Metanol - Acetonitrilo - Acetona - Agua destilada
Cerámicos	- Si ₃ N ₄ , SiC - AlN, Al ₂ O ₃	- Láser Nd:YAG, pulsos láser de nanosegundos, longitud de onda 1047 nm, frecuencias de 4 -15 KHz (Moreno et al, 2006: 1961)	- Agua desionizada

El presente capítulo está organizado de la siguiente manera: En la sección 2 se hace una descripción de los fundamentos de la técnica de ALSL, mientras que en la sección 3 se hace énfasis en detalles experimentales. En la sección 4 se presentan algunos ejemplos de nanoestructuras metálicas sintetizadas por nuestro grupo de investigación mediante la técnica ALSL. El capítulo se cierra con una nota final.

2. Descripción de los fenómenos físicos y químicos involucrados durante la ablación láser de sólidos en líquidos.

El proceso de ablación láser de sólidos en líquidos (ALSL) inicia con la absorción del pulso por parte del blanco (material), entonces, un plasma en forma de pluma que contiene material ablacionado se expande dentro de un medio líquido, generándose a la vez la emisión de una onda de choque. Durante la expansión, la pluma de plasma se enfría, transfiriendo su energía al medio líquido. Este fenómeno genera una burbuja de cavitación, la cual se expande dentro del líquido para posteriormente colapsar en una escala de tiempo del orden de unos cientos de microsegundos, emitiendo una segunda onda de choque (Compagnini et al, 2012: 1; Zeng et al, 2012: 1333; Moreno et al, 2013: 3027; Yang, 2009: 648).

Podemos identificar 4 parámetros principales cuyo aspecto temporal y espacial, determinaran, en primera instancia, la fase y la estructura de las nanopartículas obtenidas, a saber, temperatura (T), presión (P), concentración del material ablacionado (C_M), y la concentración de las especies en la solución (C_S) (Moreno et al, 2013: 3027; Yang, 2009: 648). El aspecto más complejo en ALSL es aquel debido a la simetría hemisférica del fenómeno de ablación láser, los 4 parámetros no son constantes tanto espacial como temporalmente (Moreno et al, 2013: 3027) Para entender de mejor manera cómo evolucionan dichos parámetros durante el proceso de ablación láser, es conveniente describir a detalle la secuencia temporal de las etapas de la ablación cuando un pulso láser incide sobre un material. En la

siguiente descripción, se asume que el valor de la fluencia está por arriba del umbral de ablación (típicamente en el rango $10 - 10^3 \text{ Jcm}^{-2}$) y se establece como tiempo cero ($t=0$) el instante cuando el pulso incide sobre el blanco.

2.1 Evolución temporal del proceso físico-químico en la ALSL.

a) Propagación del pulso láser en la solución líquida ($t < 0$). Tan pronto el pulso láser toca la superficie del líquido, éste recorrerá una capa de líquido antes de llegar al blanco. Para inducir el proceso de ablación, es importante que la energía del pulso láser se deposite en el blanco y no en el líquido (Moreno et al, 2013: 3027; Chen et al, 2004: 1455). En particular, se debe evitar el rompimiento dieléctrico del líquido por efecto de su interacción con el pulso láser. Con un pulso de duración de picosegundos (ps) o de mayor duración (τ_{pulso}), se puede evitar el rompimiento dieléctrico del líquido, siempre que el haz no se focalice. Cuando se trabaja con pulsos de femtosegundos (fs), es posible inducir efectos ópticos no lineales, tales como el auto-enfocamiento, que sucede a irradiancias y fluencias en el nivel de las requeridas para producir ablación, es por ello que el espesor (profundidad) del líquido se debe reducir para mantener las condiciones de propagación colimada del haz (Moreno et al, 2013: 3027; Yang, 2009: 648). En todos los casos se debe tener cuidado de no exceder la irradiancia umbral del líquido con el fin de no inducir efectos ópticos no lineales, tales como la absorción multifotónica. Fijando la energía del pulso pero incrementando su duración, se tendrán fluencias umbrales de ablación más altas, lo cual representa una mayor absorción de energía en el blanco (Zeng et al, 2012: 1333).

El medio líquido (solvente) en el cual se encuentra sumergido el blanco sólido debe ser transparente a la longitud de onda del pulso láser, aunque pueden existir ciertas excepciones. Por ejemplo, la absorción óptica del agua a 1064 nm no es cero. En general, bajo condiciones ordinarias de la

técnica ALSL, se asume que la absorción del solvente no juega un papel fundamental en la formación de las nanopartículas ya que la porción de energía absorbida por el blanco es varios órdenes de magnitud mayor que la absorbida por el solvente (Mafuné et al, 2000: 9111; Takeshi et al, 2002: 80; Moreno et al, 2013: 3027)

b) Absorción del pulso ($0 < t < \tau_{\text{pulso}}$). Debido a la alta densidad de fotones, los procesos de absorción lineal y no lineal ocurren cuando el pulso incide en el blanco. La energía del haz es absorbida en un espesor del blanco de unas cuantas micras (Moreno et al, 2013: 3027.; Kabashin et al, 2009: 7491). Los procesos ópticos no lineales dependen de la intensidad pico del campo electromagnético asociado al pulso, la cual es proporcional a la fluencia de energía dividida por la duración del pulso (τ_{pulso}).

A la fluencia requerida para la ALSL, pulsos de unos cuantos picosegundos, dan lugar principalmente a procesos instantáneos de absorción multifotónica y a ionización fotoinducida localizada. Debido a que la absorción óptica ocurre simultáneamente a la interacción láser-materia, la fotoionización tiene una duración igual a la duración del pulso (Zeng et al, 2012: 1333).

La fotoionización directa probablemente ocurrirá para procesos que involucren el uso de pulsos con una duración de hasta 10^{-8} s, sin embargo, disminuyendo la duración del pulso por debajo de 10^{-12} s, que es el tiempo mínimo requerido para la termalización de los electrones con la red, la energía cinética de los electrones se puede transferir en forma de energía térmica hacia la red (Albert et al, 2006: 121; Moreno et al, 2013: 3027; Yang, 2009: 648). En este caso, procesos térmicos tales como la emisión termoiónica, vaporización, ebullición y fundición pueden ocurrir simultáneamente a la fotoionización, afectando un volumen y profundidad mayor a la definida por la sección transversal (spot) del haz láser.

c) Desprendimiento del material ablacionado ($10^{-12} < t < 10^{-10}$). Después de que se lleva a cabo la absorción multifotónica y la fotoionización directa, cuando ha transcurrido un tiempo del orden de 10^{-12} s, la separación de la carga local inducida y las colisiones entre iones y electrones dan inicio, dando como resultado el desprendimiento de material del blanco (Moreno et al, 2013: 3027). El desprendimiento de material continuará debido a la transferencia de energía cinética (térmica $E_c \sim kT$, k siendo la constante de Planck y T la temperatura absoluta) entre los electrones excitados y la red, comúnmente conocida como calentamiento de la red, todo esto ocurre en una escala de tiempo de unos cuantos picosegundos (Yang, 2009: 648).

Considerando que el gradiente de temperatura entre la zona irradiada y los alrededores cercanos es muy grande y, además, que los blancos sólidos disipan el calor de manera eficiente, se establece que el desprendimiento del material ocurre por efectos térmicos y mecanismos coulombianos, que se llevan a cabo únicamente en la región del blanco delimitada por el spot del láser (Albert et al, 2006: 121; Moreno et al, 2013: 3027).

En la literatura (Moreno et al, 2013: 3027; Yang, 2009: 648) se ha reportado que, cuando el proceso de ablación se lleva a cabo en fase líquida o gaseosa, no existen diferencias en el proceso de desprendimiento de material en un intervalo de tiempo de 10^{-12} - 10^{-10} s. Sin embargo, los parámetros físicos asociados al desprendimiento de material, son cruciales para las etapas de formación (nucleación, crecimiento y reactividad con los componentes del solvente) de las nanopartículas. Por lo tanto, entender el proceso de desprendimiento del material es fundamental para que la técnica de ALSL tenga versatilidad.

La descripción precisa del mecanismo de ablación no es sencilla, es posible generar procesos de fragmentación múltiple, dependiendo de los parámetros del láser, incluso, pueden ocurrir simultáneamente en diferentes

regiones dentro de la zona de irradiación. La termodinámica clásica es la teoría más usada para describir, como primera aproximación, el proceso de ablación láser (Albert et al, 2006: 121; Yang, 2009: 648). En este marco, únicamente tres tipos de procesos térmicos dan lugar al desprendimiento del material durante la ablación láser: vaporización, ebullición normal y “ebullición explosiva”. Bajo condiciones convencionales de la ALSL y usando pulsos láser de duración menores a 10^{-7} s, la “ebullición explosiva” se considera como el principal mecanismo termodinámico del desprendimiento de material del cráter de ablación. La ebullición explosiva, también llamada “fase de explosión”, ocurre cuando el material sólido se sobrecalienta rápidamente hasta llegar a la temperatura termodinámica crítica, a la cual la descomposición en fase de vapor y fase líquida en el material irradiado ocurre por nucleación homogénea (Zeng et al, 2012: 1333; Moreno et al, 2013: 3027).

Cuando pulsos de picosegundos o femtosegundos transfieren su energía al blanco, resultados obtenidos por medio de cálculos de dinámica molecular (Hashida et al, 2009: 13116), muestran que el desprendimiento de material ocurre demasiado rápido y lejos del equilibrio termodinámico, lo cual no puede ser asociado a procesos de ebullición explosiva. En este caso, el mecanismo de ablación se describe de forma genérica como “fragmentación” y consiste del desprendimiento de átomos calientes, vapor y gotas bajo condiciones de equilibrio.

Es importante definir la diferencia entre calentamiento lento y calentamiento rápido en el contexto de la ablación láser. Un proceso de calentamiento lento significa que la energía es absorbida en una escala de tiempo mucho mayor que el tiempo de relajación entre el electrón y el fonón (del orden de 10^{-12} s), mientras que un proceso de calentamiento rápido ocurre en un tiempo menor a los 10^{-12} s. Por lo tanto, la energía del pulso láser define la máxima temperatura que alcanza el blanco.

Simultáneamente al proceso de ablación, la presión de retroceso del material ablacionado da lugar a una onda de choque que se propaga dentro del blanco y una segunda onda de choque se contrapropaga en el líquido, a velocidad supersónica (del orden de 10^3 ms^{-1}) (Moreno et al, 2013: 3027; Yang, 2009: 648). Una onda de choque es una onda de presión viajando en un medio, e implica una discontinuidad abrupta en densidad y temperatura a lo largo de su frente de onda. La energía de las ondas de choque generadas en el proceso de ablación láser es del orden de entre 10 y 50% de la energía del pulso absorbida por el blanco. La propagación de la onda de choque genera un calentamiento tanto del líquido como del blanco, y puede favorecer el desprendimiento de material del cráter.

El material ablacionado contiene especies altamente ionizadas debido a la alta temperatura y a la fotoionización directa, de aquí que se considere como una pluma de plasma fuera de equilibrio. La pluma de plasma emite luz con un espectro de emisión continuo constituido por una línea base y líneas de emisión discretas (Moreno et al, 2013: 3027). La línea base se debe a la radiación Bremsstrahlung y a la recombinación radiativa, mientras que las líneas discretas son debidas a la relajación de átomos excitados y de especies moleculares. La temperatura del plasma, su presión y su densidad son del orden de 10^3 K , $10^{10} - 10^9 \text{ Pa}$ y $10^{22-23} \text{ átomos por cm}^3$, respectivamente (Yang, 2009: 648; Giammanco et al, 2010: 3354). Después de que finaliza el pulso, la pluma del plasma tiene una vida media del orden de unas decenas de nanosegundos (ns); durante el primer ns, la emisión es dominada por la parte continua, mientras que las líneas discretas atómicas y moleculares dominan al final. La evolución cinética de la pluma de plasma es muy rápida, ya que el calentamiento por el pulso láser se alterna abruptamente con su enfriamiento debido a la expansión de la pluma y el intercambio de calor con el solvente. Más aun, gotas de material fundido y, algunas veces, fragmentos sólidos pueden estar presentes en la pluma de

plasma (Moreno et al, 2013: 3027). Por lo tanto, no es posible alcanzar el equilibrio termodinámico en la pluma de plasma, y su emisión no obedece la ley de Planck.

Cuando el τ_{pulso} es del orden de 10^{-11} s o mayor, ocurre una superposición espacial y temporal entre el pulso y el plasma, lo cual significa que el plasma puede absorber energía del pulso láser incidente. Este efecto se denomina como “plasma protector” ya que reduce la cantidad de energía del pulso láser que llega al blanco a medida que aumenta la temperatura y la vida media de la pluma de plasma (Yang, 2009: 648).

d) Expansión y apagado de la pluma de plasma (10^{-10} s < t < 10^{-7} s). Aunque dentro del primer picosegundo después que el pulso alcanza la superficie del blanco, la física de la ablación láser es similar para el caso de un gas o un líquido, para un intervalo de tiempo de 10^{-10} – 10^{-9} s se observa una diferencia importante, debido a que el solvente confina fuertemente la pluma de plasma en el cráter de ablación (Shengliang et al, 2012: 1957; Moreno et al, 2013: 3027). Este efecto de confinamiento, reduce la rapidez de enfriamiento en la interface entre el material ablacionado y el blanco, debido a que el material ablacionado puede ceder energía térmica al mismo blanco. Como resultado final, la cantidad de material ablacionado en el líquido es mayor que en el gas ya que un volumen mayor en el blanco alcanza la energía umbral de ablación y por consecuencia un mayor desprendimiento de material. El resultado relevante es que, en líquidos, el proceso de ablación del blanco ocurre por transferencia de energía, tanto del pulso láser al blanco, como de la pluma de plasma al blanco caliente, este último puede continuar durante varios ns después de que el pulso láser ha desaparecido (Albert et al, 2006: 121; Moreno et al, 2013: 3027).

Un detalle importante de la ALSL es la falta de información clara acerca de la escala de tiempo en la cual sucede la nucleación y el crecimiento de las

nanopartículas. El tiempo al cual inicia la nucleación depende fuertemente de la concentración, la temperatura y la presión y, por lo tanto, esto no se puede inferir de la literatura que reporta resultados de ablación láser en gases (Moreno et al, 2013: 3027; Yang, 2009: 648). Algunos autores sugieren que la nucleación inicia únicamente después de 10^{-9} s, mientras que otros más realistas sugieren tiempos aún más largos, del orden de 10^{-5} s. Sin embargo, no existen evidencias experimentales confiables y, en particular, no es claro si la nucleación y el crecimiento de las nanopartículas se lleva a cabo antes o después de que ocurra la recombinación de especies de la ablación y especies del solvente y cuál es el estado de ionización de las especies de la solución cuando esto sucede. Por espectroscopía de emisión óptica, se ha confirmado que reacciones entre el blanco y las especies del solvente pueden ocurrir justamente en la pluma de plasma, pero no se obtiene información cuantitativa acerca de la relevancia de dicho fenómeno (Moreno et al, 2013: 3027; Tsuji et al, 2004: 365).

Las nanopartículas que se han obtenido por la técnica ALSL son en su mayoría policristalinas, lo cual significa que ocurre coalescencia. Así mismo, las nanopartículas obtenidas generalmente son de geometría esférica, lo cual implica que la coalescencia ocurre cuando la energía en la interface es minimizada por un arreglo de la red.

- e) Expansión y colapso de la burbuja de cavitación (10^{-6} s $< t < 10^{-4}$ s).** La pluma de plasma típicamente desaparece en un intervalo de tiempo de 10^{-8} – 10^{-7} s (Zeng et al, 2012: 1333; Moreno et al, 2013: 3027). La energía liberada por la pluma de plasma al medio líquido circundante induce el crecimiento de una burbuja de cavitación en un tiempo del orden de 10^{-7} – 10^{-6} s, la cual se expande hasta un tiempo del orden de 10^{-4} s. La burbuja viaja con velocidad supersónica ($>10^3$ ms⁻¹) dentro del líquido hasta alcanzar un diámetro de algunos milímetros, todo esto bajo condiciones

ordinarias de la técnica ALSL (Moreno et al, 2013: 3027; Yang, 2009: 648). Durante la expansión, la temperatura de la burbuja decrece y su presión interna disminuye a un valor que es menor al de la presión del líquido circundante. En este momento, la burbuja se colapsa emitiendo una onda de choque. Este es el último proceso físico relacionado a la ablación láser de un blanco inmerso en una solución líquida.

Algunos autores sugieren que las nanopartículas se forman dentro de la burbuja durante su expansión en el intervalo de tiempo del orden de 10^{-6} – 10^{-4} s (Yang, 2009: 648). Ya que las nanopartículas provienen de la región caliente del plasma, y las burbujas de cavitación se originan por la liberación de calor de dicha región hacia el líquido circundante, la hipótesis de que las nanopartículas se encuentran dentro de las burbujas, es real (Moreno, et. al.). Este es un punto relevante ya que la concentración de especies del solvente dentro de la burbuja es mucho más baja que en el mismo solvente. Además, las especies del solvente dentro de la burbuja se encuentran en un estado energético más alto, de igual forma, la temperatura dentro de la burbuja es mayor que la del líquido circundante durante la expansión.

- f) Crecimiento lento y aglomeración de las nanopartículas ($t > 10^{-4}$ s).** Después de que se genera la onda de choque debido al colapso de la burbuja de cavitación, el sistema alcanza condiciones de equilibrio ó estabilidad tanto físico como químico. En esta etapa, las nanopartículas pueden sufrir pequeñas modificaciones debido a la condensación de átomos y aglomerados moleculares que aún sobreviven en la solución producto de la ablación (Moreno et al, 2013: 3027). Si las nanopartículas no son estables, inicia un proceso de aglomeración, produciéndose la precipitación de los aglomerados en un tiempo del orden de minutos, esto para partículas nanométricas y micrométricas. Dependiendo del material de

las nanopartículas, puede generarse un proceso de oxidación de su superficie o, en ciertos casos, terminar finalmente el proceso de oxidación.

3. Aspectos experimentales en la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos.

La técnica de ablación láser de sólidos en medios líquidos se utiliza para sintetizar nanomateriales en solución. El experimento se lleva a cabo haciendo incidir pulsos láser sobre un material en bulto denominado blanco, el cual se sumerge en un medio líquido, como se muestra en la Figura 1. En el arreglo experimental también se ilustran algunos componentes ópticos como espejos y lentes los cuales se llegan a utilizar para manipular el haz láser.

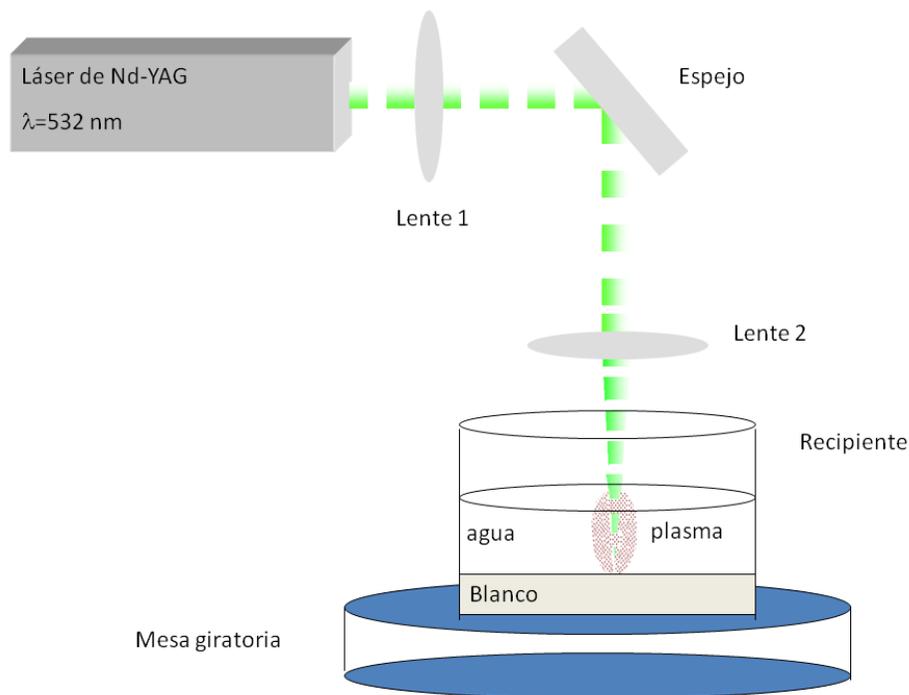


Figura 1. Diagrama Esquemático para la Obtención de Nanopartículas por Ablación Láser.

A continuación se describe la función de los elementos principales que constituyen experimentalmente la técnica de la ALSL.

3.1 Láser. Típicamente se utilizan láseres pulsados en el régimen de nanosegundos, picosegundos y femtosegundos. En la tabla 2, se citan algunas características de láseres que se han empleado para producir nanoestructuras por la técnica ALSL.

Tabla 2. Características de algunos láseres empleados en la técnica ALSL.

Láser	Duración de pulso	Longitud de onda de emisión
Nd-YAG	ns	1064 nm
		532 nm
		355 nm
		266 nm
Nd:YLF	ns	1053 nm
		527 nm
Nd-YAG	ps	1064 nm
		532 nm
		355 nm
		266 nm
Titanio-zafiro	fs	800 nm

3.2 Blanco Sólido

El blanco sólido lo determina el material del cual se desean las nanopartículas. Si se requiere una solución de nanopartículas de oro, el material de partida debe ser oro puro. Se debe tomar en cuenta que hay materiales que pueden reaccionar con los componentes del medio líquido, lo cual puede llevar a un experimento reactivo y por lo tanto terminar con nanoestructuras de composición distinta a la del blanco (Moreno et al, 2013: 3027; Lin et al, 2009: 113). Por ejemplo, si se requieren nanopartículas de óxidos metálicos se puede partir de un blanco que este conformado por el óxido metálico deseado (por ejemplo una pastilla de TiO₂) o bien hacer el experimento reactivo, es decir partir de un blanco que este

conformado por el metal y un medio líquido adecuado, de manera que éste reaccione con el metal durante el proceso de ablación láser dando lugar a las nanopartículas deseadas.

3.3 Medio líquido.

El medio líquido se puede elegir de manera arbitraria, y este puede jugar diferentes papeles. Una primera función es que se utilice solamente para confinar a las nanoestructuras generadas mediante el proceso de ablación. Una segunda función es que el medio líquido evite la aglomeración de las nanopartículas (Takeshi et al, 2001: 201; Moreno et al, 2013: 3027). Una tercera función es que el medio reaccione en el proceso de ablación para formar nanopartículas de distinta composición respecto al blanco. Una cuarta función es que el medio líquido sirva para recubrir con moléculas orgánicas a las nanopartículas generadas. Esto se puede llevar a cabo durante el proceso de síntesis por ablación láser.

Experimentalmente, lo ideal es que el medio líquido utilizado no absorba energía del haz láser, ya que si esto sucede, el proceso de ablación láser se vuelve ineficiente (Moreno et al, 2013: 3027). Sin embargo, en un experimento se puede llegar a dar esta situación. Un ejemplo de esto es cuando se sintetizan nanopartículas de oro (Kabashina et al, 2003: 7491; Sylvie et al, 2007: 6310), utilizando el segundo armónico (532 nm) de un láser de Nd-YAG y agua como medio líquido. Al inicio del proceso la solución es transparente a 532 nm pero una vez que se empiezan a generar las nanopartículas de oro, la solución coloidal se vuelve absorbente a la longitud de onda de 532 nm, esto hace que la energía por pulso que llega al blanco disminuya con el tiempo de irradiación.

4. Algunos ejemplos de nanoestructuras obtenidas por ALSL.

Cabe señalar que en nuestro grupo de investigación hemos realizado experimentos a partir de diversos blancos como oro, plata, cobre, zinc, estaño, carbono y CdTe. Dentro de los solventes utilizados están el agua desionizada, el

agua destilada, la acetona y el metanol. Como técnicas de caracterización se han utilizado espectroscopía UV-Vis-NIR, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopía Raman y espectroscopía de fotoluminiscencia. En ésta sección se presentan algunos resultados experimentales que se han obtenido en el grupo sobre nanoestructuras metálicas en solución sintetizadas por la técnica de ALSL.

4.1 Desarrollo experimental.

4.1.1 Generación de nanoestructuras

Para obtener las nanoestructuras, se utilizaron blancos sólidos de oro, plata y cobre en forma de disco de 2.54 cm de diámetro y 0.375 cm de espesor. Como medio líquido se utilizaron acetona, metanol y agua desionizada (*Sigma-Aldrich, Co.*). El proceso de ablación de los blancos se llevó a cabo utilizando la emisión fundamental (1064 nm) de un láser de Nd-YAG pulsado (*Minillite Continuum*) con pulsos de 7 ± 2 ns de duración a una frecuencia de repetición de 15 Hz y una energía máxima por pulso de 47 mJ. Tanto el tiempo de irradiación de los blancos como la fluencia láser se variaron en los experimentos.

Dado que la fluencia láser por pulso es la energía por pulso dividida por la sección transversal del haz láser, la fluencia láser se puede variar ya sea variando la energía por pulso y dejando fijo el tamaño del haz láser o bien fijando la energía por pulso y modificando el tamaño del haz láser. En los experimentos que se realizaron, se utilizaron diferentes valores de fluencia láser variando la energía por pulso. Para ello se utilizó un atenuador colocado a la salida del haz láser, el tamaño del haz láser se mantuvo constante (2 mm de diámetro). La energía por pulso fue medida y con ello se calculó la fluencia láser. Todos los experimentos se realizaron en condiciones ambientales (25 °C y 1 atmósfera de presión, aproximadamente).

4.2 Técnicas de caracterización de nanoestructuras.

4.2.1 Espectroscopía UV-Vis-NIR

Los espectros de absorción UV-Vis-NIR de las muestras fueron obtenidos en el intervalo de 220 a 900 nm utilizando un espectrómetro de doble haz (*Perkin Elmer Lambda 650*), colocando las soluciones en una cubeta de cuarzo con un ancho de 1 cm y dos caras esmeriladas. Para efectos de comparación, los espectros de absorción de los solventes fueron registrados también.

4.2.2 Microscopía electrónica de transmisión

Las muestras para microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), se prepararon dejando evaporar una gota de la suspensión coloidal de las nanoestructuras metálicas, sobre rejillas de Cu recubiertas con carbono. Las micrografías de las partículas nanométricas se obtuvieron con un Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL, modelo *JEM-2100*, operado a un voltaje de aceleración de 200 kV.

4.3 Resultados y Discusión.

A continuación se presentan algunos resultados obtenidos en la síntesis de nanoestructuras por ALS para los siguientes blancos: oro, plata y cobre. Para cada material se presentan los parámetros experimentales del proceso de ablación láser.

El arreglo experimental utilizado en los experimentos con los blancos de oro y plata fue similar al mostrado en la figura 1. En la tabla 3 se presentan los parámetros del láser utilizados en el experimento de ablación de los blancos de oro y plata. Como se puede observar, se utilizó la emisión del segundo armónico (532 nm) de láser de Nd-YAG. En ambos casos como medio líquido se utilizó agua desionizada.

Tabla 3. Parámetros de operación del láser en la síntesis de nanoestructuras de oro y plata.

Longitud de Onda	532 nm
Frecuencia de repetición	15 Hz
Energía	25 mJ
Diámetro del haz láser	2 mm
Tiempo	5 min

En la tabla 4 se presentan los parámetros del láser utilizados en el experimento de ablación de un blanco de cobre. A diferencia de los experimentos en oro y plata, en el caso del blanco de cobre se utilizó la emisión de la línea fundamental del láser de Nd-YAG. Otra diferencia fue la energía por pulso utilizada.

Tabla 4. Parámetros de operación del láser en la síntesis de nanoestructuras de cobre.

Longitud de Onda	1064 nm
Frecuencia de repetición	15 Hz
Energía	47 mJ
Diámetro del haz láser	2 mm
Tiempo	7 min

4.3.1 Plasmones de superficie

En la literatura se ha documentado ampliamente el estudio teórico y experimental de las propiedades ópticas de las soluciones coloidales de materiales metálicos (Kabashina, 2003: 7491; Takeshi, 2001: 201). Se sabe que la posición espectral de la banda de absorción está relacionada con el tamaño de las nanopartículas. El

número de bandas está relacionado con la geometría de las nanoestructuras. Por ejemplo para nanobarras de oro se sabe que el espectro de absorción está constituido por dos bandas. Una está asociada con la oscilación de los electrones en la dirección longitudinal y la otra con la oscilación en la dirección transversal.

De acuerdo con el modelo de conducción de Drude (Chandler et al, 1987: 257), los electrones libres (electrones de conducción) en un metal, pueden ser considerados como una nube de electrones, un gas de electrones (gas de Fermi). En la actualidad se sabe que los metales nanoestructurados tienen electrones en toda su superficie (Chan et al, 2007: 1947); estrictamente, al conjunto de electrones libres se les considera como un plasma; dicho plasma (los electrones en su conjunto) se encuentra oscilando de manera natural a una frecuencia específica para cada metal nanoestructurado. Las oscilaciones del plasma superficial en un metal, son conocidos como cuasipartículas denominadas *plasmones* (Previté et al, 2007: 151902). Experimentalmente, las frecuencias de oscilación de los plasmones se determinan utilizando la técnica de espectroscopia UV-Vis-NIR (Previté et al, 2007: 151902).

4.3.2 Nanoestructuras de Oro.

En la Figura 2 se presenta el espectro de absorción en el intervalo UV-Vis para las nanopartículas de oro en solución coloidal. El tiempo de irradiación del blanco fue de 5 min. Se puede observar una banda centrada en 519 nm correspondiente al plasmón de superficie. La presencia de esa banda indica que se tienen nanopartículas esféricas en la solución coloidal.

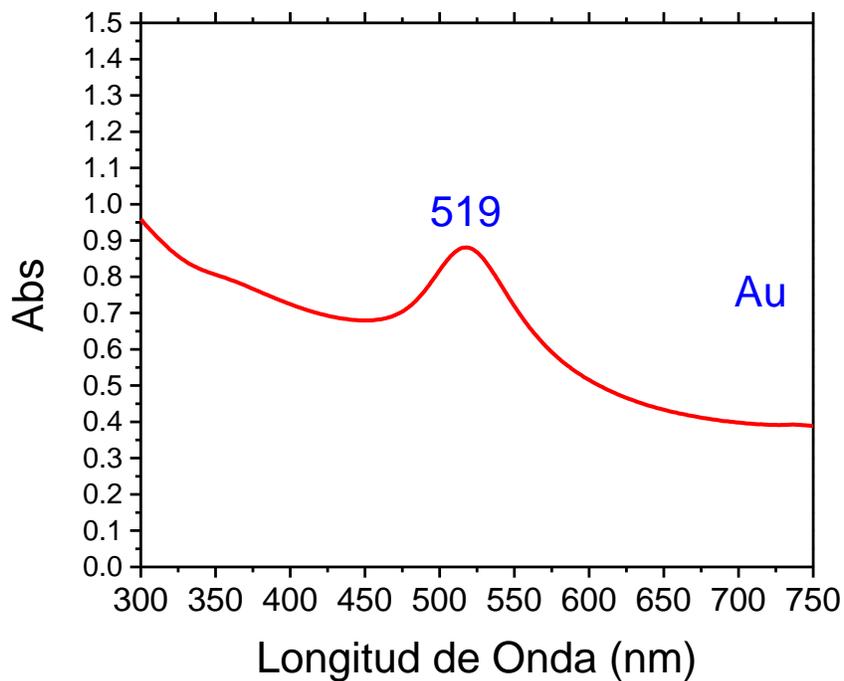
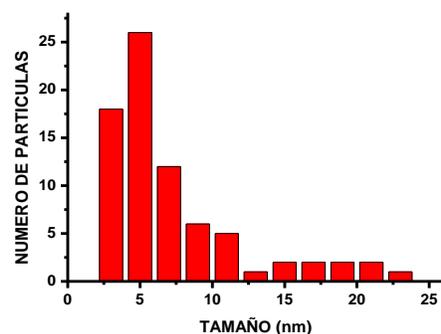
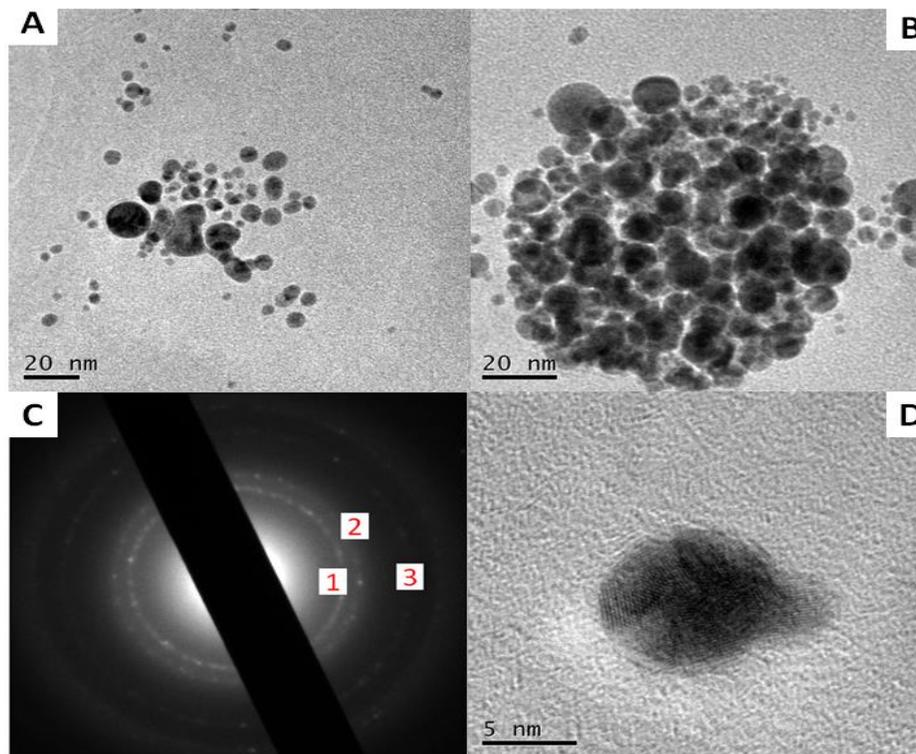


Figura 2. Espectro de absorción de una solución coloidal de nanopartículas de oro obtenida por ALSL.

La figura 3, muestra micrografías representativas de las nanopartículas de oro generadas después del proceso de ablación láser después de 5 minutos de irradiación. El análisis por microscopía electrónica de transmisión revela partículas de morfología esférica o semiesférica (figuras 3A y 3B), principalmente con un tamaño promedio de 7.1 nm. La figura 3D muestra la imagen de alta resolución de una partícula de oro. Se puede observar una amplia distribución de tamaños en el histograma de la figura 3E. La figura 3C muestra el patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED por sus siglas en inglés) de las partículas de Au de la imagen 3B; el perfil de anillos del patrón de difracción indica que las partículas son cristalinas, y los anillos de difracción pueden ser indexados en base a la estructura cubica centrada en caras del oro (Tabla JCPDS 04-0784).



E

Figura 3. (A-B) Imágenes de TEM representativas las nanopartículas de oro obtenidas por ablación láser con 5 minutos de irradiación. **(C)** Patrón de difracción de electrones de área selecta **(B)**, los anillos 1, 2, y 3 corresponden a las reflexiones de los planos (111), (200) y (220) del oro con sistema cristalino cubico centrado en caras. **(D)** Micrografía de HRTEM de una partícula de oro. **(E)** Histograma de la distribución de tamaño de las nanopartículas de oro. El tamaño promedio de las partículas es de 7.1 nm.

En la figura 4, se muestran micrografías de alta resolución de los nanocristales de Au. Es interesante hacer notar que se presenta coalescencia entre las partículas, la falta de un agente pasivante y la alta energía superficial de las nanopartículas de oro son los factores que inducen la “unión” de las partículas en agregados con dimensiones mayores al tamaño de promedio de partículas de oro.

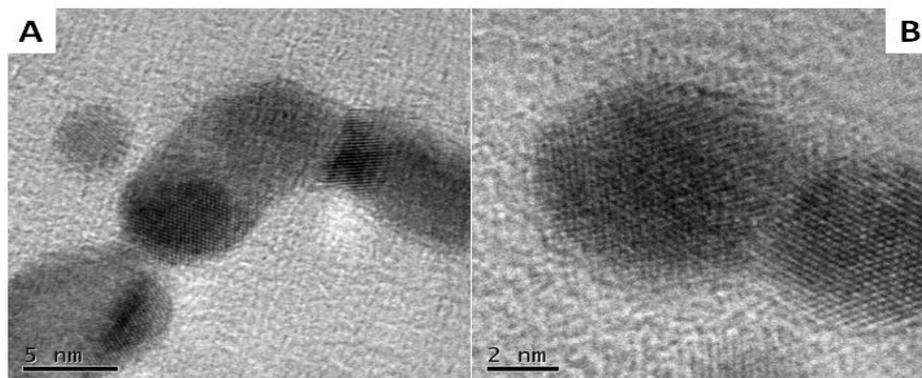


Figura 4. Micrografías representativas de alta resolución (HRTEM) de las nanopartículas de oro generadas por ablación láser.

4.3.3 Nanoestructuras de Plata.

En el caso de las estructuras de plata con dimensiones nanométricas, también fueron generadas después de 5 minutos de irradiación del blanco respectivo, empleando agua como solvente. La Figura 5 presenta el espectro de absorción de las nanopartículas de plata. Se puede apreciar una banda de absorción centrada en 397 nm. Esto indica que se tienen nanopartículas esféricas en la solución coloidal.

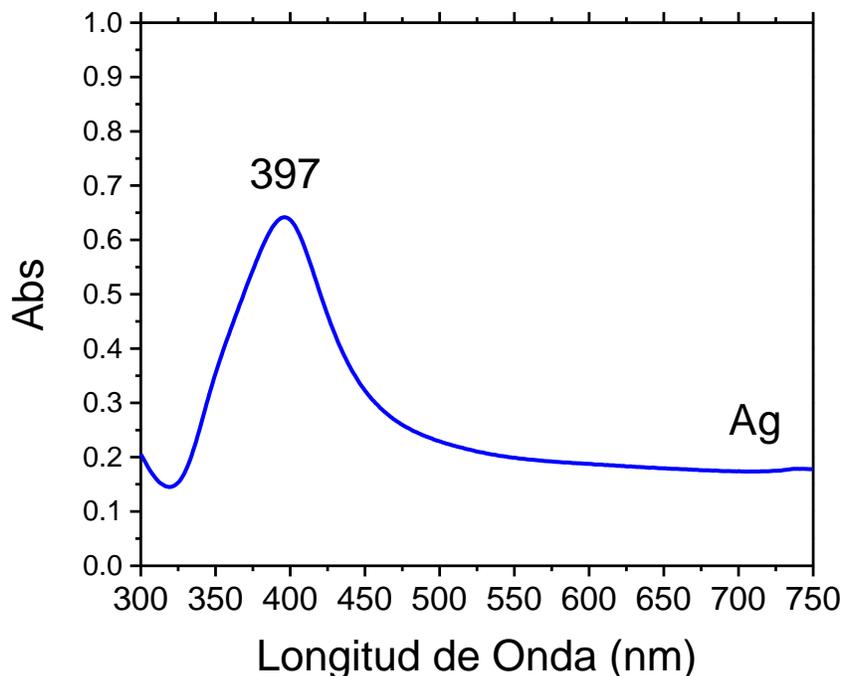
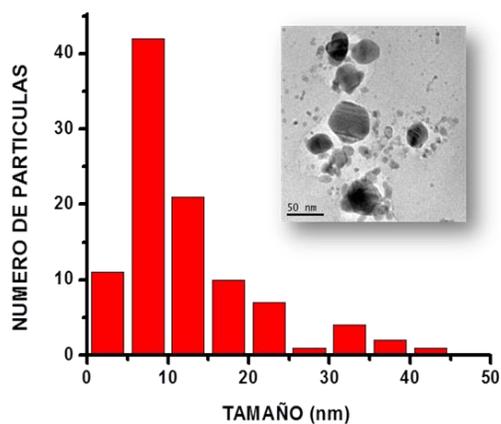
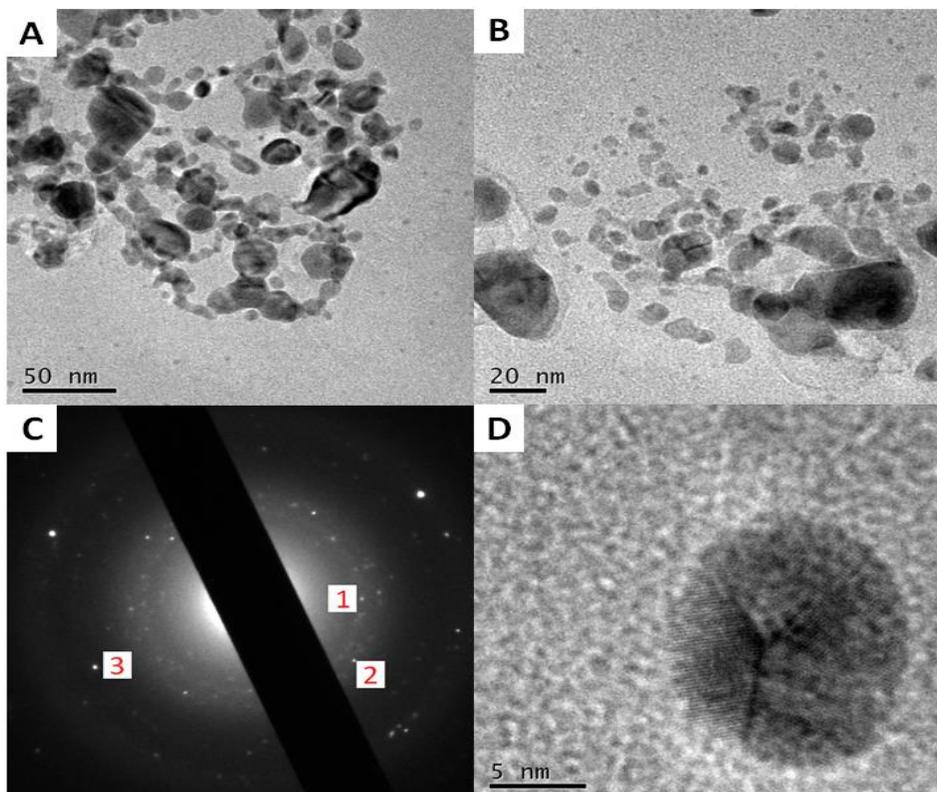


Figura 5. Espectro de absorción de una solución coloidal de Nps de plata obtenida por ALSL.

Se puede observar en las figuras 6A y 6B estructuras de plata representativas, con una amplia gama de morfologías y distribución de tamaños (figura 6E), principalmente partículas no-esféricas, como era de esperarse para partículas que se generan a partir de estructuras metálicas *multiply-twinned* como la observada en la figura 6D, donde la micrografía de HRTEM muestra un naciente nanocrystal de Ag con morfología decaedra con un eje de simetría 5, con facetas en los planos (111). La unión de varios cristales de este tipo genera partículas más grandes que incluso pueden generar incipientes puntos de difracción en el patrón SAED de la figura 6C, asociados con partículas con dimensiones mayores a 50 nm. El patrón de difracción de electrones se puede indexar con la tarjeta JCPDS 04-0783 que corresponde a plata metálica con estructura cubica centrada en caras. Incluso en la figura 7, donde se tienen micrografías de alta resolución, se

observan partículas con crecimientos anisotrópicos, que generan partículas no-esféricas.



E

Figura 6. (A-B) Imágenes de TEM a diferente magnificación representativas las nanopartículas de plata obtenidas por ablación láser con 5 minutos de irradiación.

(C) Patrón de difracción de electrones de área selecta de las nanopartículas

mostradas en (B), los anillos 1, 2, y 3 pueden ser asociados con los planos (111), (200) y (220) correspondientes a la estructura cubica centrada en caras de la plata. (D) Micrografía de HRTEM de una particular de plata. (E) Histograma de la distribución de tamaño de las nanopartículas de plata. El tamaño promedio de las partículas es de 12.7 nm.

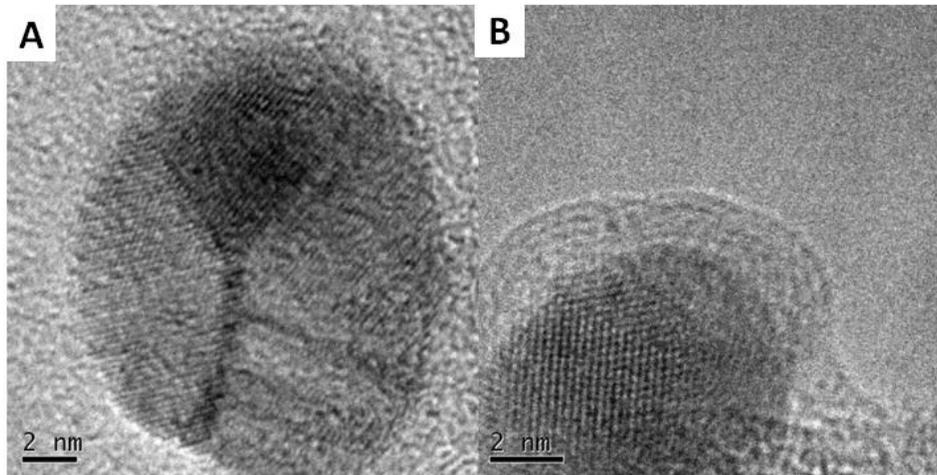


Figura 7. Micrografías representativas de alta resolución (HRTEM) de las nanopartículas de plata generadas por ablación láser. Se observan poliedros anisotrópicos, que generan nanopartículas con morfología irregular.

Aunque se requieren estudios más detallados para entender completamente la diferencia morfológica entre las nanopartículas de Au y Ag, generadas bajo las mismas condiciones experimentales, se puede especular que este comportamiento se puede atribuir a una mayor energía superficial de las semillas o “clústeres” de plata, y una mayor interacción entre ellos. Es decir, mientras en el oro primero se formarían las semillas, estas permanecerían estables durante el proceso de ablación en un proceso de nucleación homogénea y después habría coalescencia entre ellas. En el caso de la plata, se podría explicar este comportamiento por medio de un proceso de nucleación heterogénea, donde parte del alto contenido energético de la superficie de los *clústeres* se libera por la disminución del área al incrementarse el tamaño de las partículas.

4.3.4 Nanoestructuras de Cobre.

El blanco utilizado fue un disco de cobre con un diámetro de 2.54 cm y un espesor de 1 cm. Los resultados aquí presentados corresponden a un experimento donde no se focalizó el haz láser para generar ablación, con un diámetro del spot de 2 mm y un tiempo de irradiación de 7 minutos. Bajo los parámetros anteriores, se obtuvieron nanoestructuras en tres solventes distintos: acetona, metanol y agua destilada. Las soluciones coloidales fueron caracterizadas por espectroscopía de absorción UV-Vis-NIR; la forma y tamaño de las nanoestructuras se observaron con microscopía TEM.

La Figura 8 muestra los espectros de absorción óptica de las nanoestructuras de cobre en solución en diferentes solventes sintetizadas por ALSL. Puede observarse que en los 3 casos aparece un hombro en el espectro, el cual está centrado a diferentes longitudes de onda, 572 nm para el caso del cobre en acetona, 576 nm y 630 nm en el caso del metanol y agua desionizada respectivamente. Dichos hombros, tal como se mencionó arriba, se identifican como los plasmones de superficie para nanopartículas de cobre.

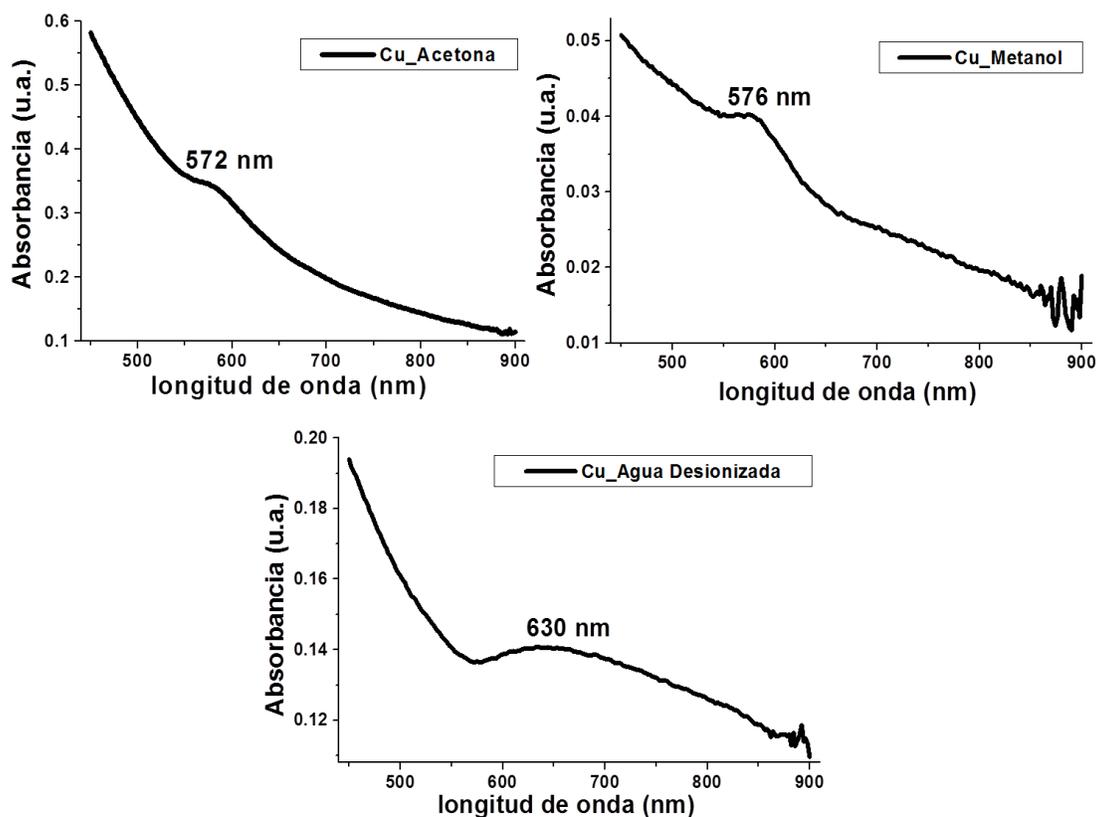


Figura 8. Espectros de absorción de soluciones coloidales de cobre donde se muestra la posición del plasmón de superficie dependiente del solvente.

La Figura 9 muestra las micrografías de TEM de las nanoestructuras de cobre. Pueden observarse, en la imagen correspondiente a las nanoestructuras en acetona, nanopartículas con geometría esférica y algunas alargadas, con tamaños entre 10 y 40 nm, aun así, pueden observarse nanoestructuras con tamaños menores a los 10 nm. En el caso de las nanoestructuras en metanol, de acuerdo con la Figura 9, se observan estructuras grandes y con una forma esférica mejor definida que en el caso de aquellas en acetona, con un diámetro entre 30 y 50 nm. Así mismo, pueden observarse estructuras mucho más pequeñas, también esféricas, con un diámetro menor a 5 nm.

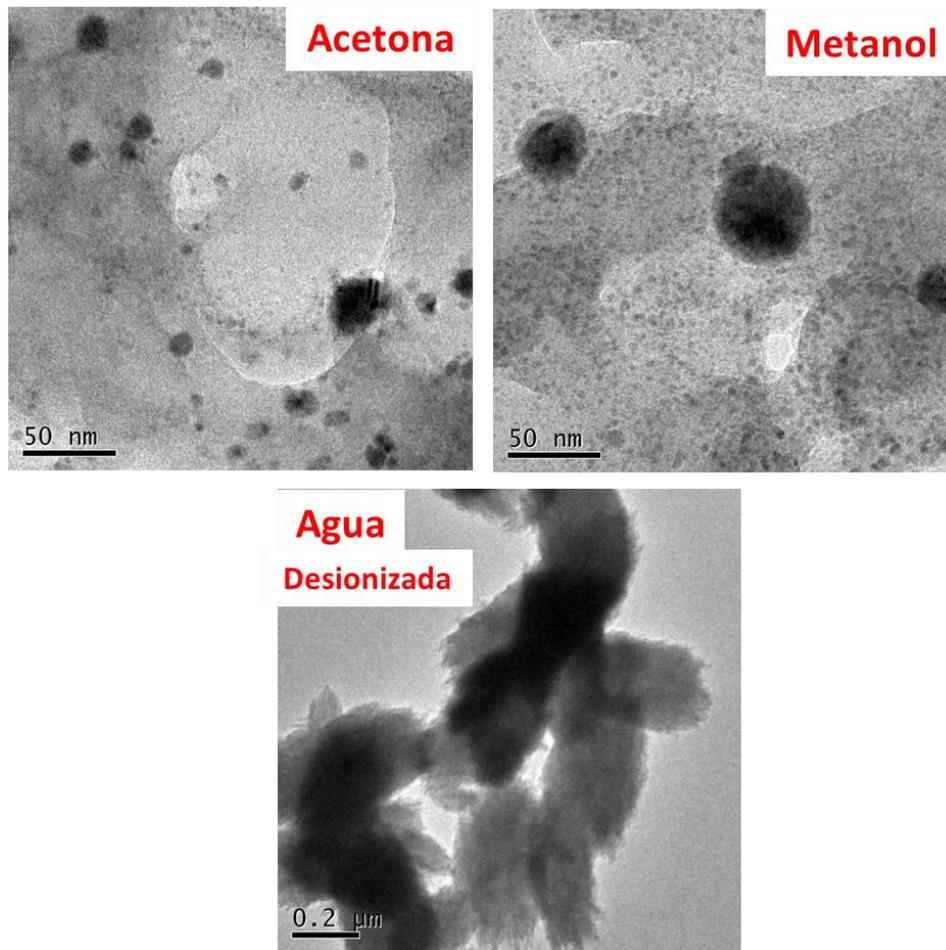


Figura 9. Imágenes TEM de nanoestructuras de cobre obtenidas por ALSL, donde puede observarse la diferencia en la geometría en función del solvente utilizado.

Una geometría completamente distinta se observa en el caso de las nanoestructuras de cobre sintetizadas en agua desionizada. Se observan partículas grandes (600 nm de largo y 250 nm de ancho) conformadas probablemente por estructuras alargadas (aglomerados de hilos). La forma del cobre nanoestructurado en agua desionizada, diferente al cobre en acetona y metanol, tiene concordancia con la posición y forma del hombro asociado al plasmón identificado en el espectro de absorción. Tanto el tamaño como la forma del cobre en metanol y acetona son similares, lo cual está en acuerdo con la forma y posición del hombro en los correspondientes espectros de absorción.

Los resultados mostrados para el cobre, son un claro ejemplo de que el solvente utilizado en la síntesis de nanoestructuras por ablación láser de sólidos en líquidos, juegan un papel importante en las características y propiedades finales de los productos formados. Esto indica que un punto importante a considerar en el modelado y entendimiento de la formación de nanoestructuras por ALS, es la interacción del solvente con la superficie de las nanoestructuras.

4. Nota Final.

En el presente capítulo se han descrito los fundamentos básicos de la técnica ALS para la síntesis de nanoestructuras, haciendo una descripción fundamental desde el punto de vista teórico y experimental. Se ha hecho énfasis en las escalas de tiempo para la formación de nanoestructuras con ALS, debido a que, desde el punto de vista teórico, la descripción del crecimiento de nanoestructuras mediante ésta técnica aún no es del todo clara, en virtud de la dinámica caótica de las especies en el plasma de ablación. Los detalles experimentales discutidos, son producto de la experiencia propia de los autores, tal como se refleja en las secciones 3 y 4. Con la información incluida y los ejemplos descritos, se espera que el capítulo sea útil para aquellos alumnos interesados en el tema, sean estudiantes de licenciaturas o posgrados del área de ciencia de materiales y afines. Así mismo, el capítulo puede ser de utilidad en cursos introductorios de Ciencia de Materiales o Técnicas de Caracterización Óptica.

Agradecimientos

A la Secretaria de Investigación y Estudios Avanzados de la UAEM por el apoyo recibido mediante los proyectos 3279/2012M, 3280/2012M, 3281/2012M y 3282/2012M.

Bibliografía

- Albert, R. y J. A. Young (2006). "Generation of CdSe and CdTe nanoparticles by laser ablation in liquids", en *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 279, pp. 121-127.
- Alivisatos, A. P. (1996). "Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals", en *J. Phys. Chem.*, vol. 100, pp. 13226-13239.
- Anikin, K. V., N. N. Melnik, A. V. Simakin, G. A. Shafeev, V. V. Voronov y A.G. Vitukhnovsky (2002). "Formation of ZnSe and CdS quantum dots via laser ablation in liquids", en *Chemical Physics Letters*, vol. 366, pp. 357-367.
- Brett, W. G., T. Cai, Z. Hu, M. Kim, y A. Neogi, (2009). "Light Scattering Induced Giant Red-Shift in Photoluminescence from CdTe Quantum Dots Encapsulated in Polyacrylamide Gel Nanospheres", en *Applied Physics Express*, vol. 2, pp. 1-3.
- Chan, G. C., J. Zhao, E. M. Hicks, G. C. Schatz y R. P. Van Duyne (2007). "Plasmonic Properties of Copper Nanoparticles Fabricated by Nanosphere Lithography", en *Nano Letters*, vol. 7, pp. 1947-1952.
- Chandler, D., (1987) *Introduction to Modern Statistical Mechanics*, Ed. Oxford University Press, USA
- Chen, G. X., M. H. Hong, T. C. Chong, H. I. Elim, G. H. Ma y W. Ji (2004). "Preparation of carbon nanoparticles with strong optical limiting properties by laser ablation in water", en *Journal of Applied Physics*, vol. 95, pp. 1455-1460.
- Compagnini, G., P. Russo, F. Tomarchio, O. Puglisi, L. D'Urso y S. Scalese (2012). "Laser assisted green synthesis of free standing reduced graphene oxides at the water-air interface", en *Nanotechnology*, vol. 23, pp. 1-6.

- Giammanco, F., E. Giorgetti, P. Marsili y A. Giusti (2010). “Experimental and Theoretical Analysis of Photofragmentation of Au Nanoparticles by Picosecond Laser Radiation”, en *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, 3354–3363
- González, A. L., C. Noguez y A. S., Barnard (2012). “Map of the structural and optical properties of gold nanoparticles at thermal equilibrium”, en *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, pp. 14170-14175.
- Hashida, M., H. Mishima, S. Tokita, y S. Sakabe (2009). “Non-thermal ablation of expanded polytetrafluoroethylene with an intense femtosecond-pulse laser”, en *Optics Express*, vol. 17, pp. 13116-13121
- Kabashina, A. V. y M. Meunier (2003). “Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold in water”, en *J. Appl. Phys.*, vol. 94, pp. 7491-7503.
- Lin, X. Z., P. Liu, J. M. Yu y G. W. Yang (2009). “Synthesis of CuO Nanocrystals and Sequential Assembly of Nanostructures with Shape-Dependent Optical Absorption upon Laser Ablation in Liquid”, en *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, pp. 17543–17547
- Mafuné, F., J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow y H. Sawabe (2000). “Formation and Size Control of Silver Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution”, en *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, pp. 9111-9117.
- Moreno, P., C. Méndez, A. García, G. Torchia, D. Delgado, J. R. Vázquez de Aldana, I. Arias y L. Roso (2006). “Synthesis of ceramic nanoparticles by ultrafast laser ablation of solid targets in water”, en *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 6, pp. 1961-1967.
- Moreno, V. y M. Meneghetti (2013). “What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution?”, en *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, pp. 3027-3046.
- Previté, J. R. M., Y. Zhang, K. Aslan y C. D. Geddes (2007). “Surface plasmon coupled fluorescence from copper substrates”, en *App. Phys. Lett.*, vol. 91, pp. 151902-151905.

- Ramesh, R. (2010) "Making metallic memories", en *Nature Nanotechnology*, vol. 5, pp. 761-765
- Saha, S., D. Chattopadhyay y K. Acharya (2011). "Preparation of silver nanoparticles by bioreduction using *nigrospora oryzae* culture filtrate and its antimicrobial activity", en *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. vol. 6, pp. 1519-1528
- Sanyal, U. y B. R. Jagirdar (2012). "Metal and Alloy Nanoparticles by Amine-Borane Reduction of Metal Salts by Solid-Phase Synthesis: Atom Economy and Green Process", en *Inorg. Chem.*, vol. 51, pp. 13023–13033
- Semaltianos, N. G., S. Logothetidis, W. Perrie, S. Romani y R. J. Potter (2009). "CdTe nanoparticles synthesized by laser ablation", en *Applied Physics Letters*, vol. 95, pp. 1-3.
- Shengliang, H., Y. Dong, J. Yang, J. Liu y S. Cao (2012). "Simultaneous synthesis of luminescent carbon nanoparticles and carbon nanocages by laser ablation of carbon black suspension and their optical limiting properties", en *J. Mater. Chem.*, vol. 22, pp. 1957-1961.
- Someya, T. (2010). "Tiny lamps to illuminate the body", en *Nature*, vol. 9 pp. 879-882.
- Sylvie, N., J. Hermann y T. Itina (2007). "Investigation of nanoparticle generation during femtosecond laser ablation of metals", en *Applied Surface Science*, vol. 253, pp. 6310-6317
- Takeshi, T., K. Iryo, N. Watanabe y M. Tsuji (2002). "Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: influence of laser wavelength on particle size", en *Applied Surface Science*, vol. 202, pp. 80-85.
- Takeshi, T., K. Iryo, Y. Nishimura y M. Tsuji (2001). "Preparation of metal colloids by a laser ablation technique in solution: influence of laser wavelength on the ablation efficiency (II)", en *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 145, pp. 201-216.

- Tsuji, T., Y. Tsuboi, N. Kitamura y M. Tsuji (2004). “Investigation of Formation Process of Nano-size Metal Colloids” en *Appl. Surf. Sci.*, vol. 229, pp. 365–371
- Yang, G. W. (2009). “Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals”, en *Progress in Materials Science*, vol. 52, pp. 648-698.
- Yang, L., P. W. May, L. Yin, J. A. Smith y K. N. Rosser (2007). “Ultra fine carbon nitride nanocrystals synthesized by laser ablation in liquid solution”, en *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 9, pp. 1181-1192.
- Zeng, H., X. W. Du, S. C. Singh, S. A. Kulinich, S. Yang, J. He y W. Cai (2012). “Nanomaterials via Laser Ablation/Irradiation in Liquid: A Review”, en *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, pp. 1333-1353.