

Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Ingeniería

Licenciatura en Ingeniería Física

Sistema óptico automatizado para la síntesis de nanopartículas por medio de ablación láser en líquidos

Tesis

Que como parte de los requisitos
para obtener el grado de

Ingeniera Física

Presenta:

Angélica Díaz Díaz

Dirigido por:

Dr. Jorge Luis Domínguez Juárez

Enero 2026



La presente obra está bajo la licencia:
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>



CC BY-NC-ND 4.0 DEED

Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional

Usted es libre de:

Compartir — copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato

La licenciante no puede revocar estas libertades en tanto usted siga los términos de la licencia

Bajo los siguientes términos:



Atribución — Usted debe dar [crédito de manera adecuada](#), brindar un enlace a la licencia, e [indicar si se han realizado cambios](#). Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que usted o su uso tienen el apoyo de la licenciante.



NoComercial — Usted no puede hacer uso del material con [propósitos comerciales](#).



SinDerivadas — Si [remezcla, transforma o crea a partir](#) del material, no podrá distribuir el material modificado.

No hay restricciones adicionales — No puede aplicar términos legales ni [medidas tecnológicas](#) que restrinjan legalmente a otras a hacer cualquier uso permitido por la licencia.

Avisos:

No tiene que cumplir con la licencia para elementos del material en el dominio público o cuando su uso esté permitido por una [excepción o limitación](#) aplicable.

No se dan garantías. La licencia podría no darle todos los permisos que necesita para el uso que tenga previsto. Por ejemplo, otros derechos como [publicidad, privacidad, o derechos morales](#) pueden limitar la forma en que utilice el material.



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería
Licenciatura en Ingeniería Física



Sistema óptico automatizado para la síntesis de nanopartículas por medio de ablación láser en líquidos

Tesis

Que como parte de los requisitos
para obtener el grado de

Ingeniera Física

Presenta:
Angélica Díaz Díaz

Dirigido por:
Dr. Jorge Luis Domínguez Juárez

Dr. Jorge Luis Domínguez Juárez
Presidente

Firma

Dr. Rafael Quintero Torres
Secretario

Firma

Dr. Rufino Nava Mendoza
Vocal

Firma

Dr. José Alonso López Miranda
Sinodal

Firma

M. en C. Míriam Zagoya González
Sinodal

Firma

Para Ro, eres más que la suma de tus partes

Agradecimientos

Primeramente, a la Universidad Autónoma de Querétaro y a la Facultad de Ingeniería, por brindarme la oportunidad de estudiar la carrera de Ingeniería Física. No sólo adquirí conocimiento, también habilidades que me permitirán desarrollarme profesionalmente.

A aquellos profesores que no se limitaron a enseñar acerca de sus materias, sino también acerca de la vida, tanto académica como personal. Fueron una fuente de inspiración para mí.

A mis asesores de tesis, quienes estuvieron al pendiente del proyecto y me brindaron apoyo cuando lo necesité. Particularmente al Dr. Jorge Luis Domínguez Juárez, quien no sólo me ofreció su guía y conocimiento durante la realización de la tesis, sino que fue la persona que me introdujo en el mundo de la fotónica.

A mis compañeros en el Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, con quienes pude trabajar en equipo y lograr sinergia. Principalmente a Mateo Franco, con quien además, compartía entusiasmadamente los avances presentados durante la investigación.

A mis abuelos, que me apoyaron incondicional y extraordinariamente a lo largo de toda mi vida académica y personal. A mi hermano, que es un ejemplo de resistencia constante. Y a mis papás, quienes no sólo son una fuente de inspiración para mí, sino que también creyeron en mí y en lo que podría llegar a construir.

Índice general

Agradecimientos	IV
Índice de cuadros	VIII
Índice de figuras	IX
Abreviaturas y siglas	XIII
Resumen	XIV
Abstract	XV
1 Introducción	1
1.1 Descripción del problema	1
1.2 Justificación	2
1.3 Hipótesis	2
1.4 Objetivos	3
1.4.1 Objetivo general	3
1.4.2 Objetivos particulares	3
2 Antecedentes	4
2.1 Síntesis de NPs por medio de PLAL	4
2.1.1 Síntesis de NPs de cobre	4
2.1.2 Síntesis de NPs de plata	5
2.1.3 Síntesis de NPs de oro	7
2.2 Obtención del foco	9
2.3 LIBS	9
3 Fundamentación teórica	11
3.1 Nanopartículas y razón superficie-volumen	11
3.2 Enfoques para la síntesis de nanopartículas	12
3.3 Métodos químicos, biológicos y físicos para la síntesis de nanopartículas	12

3.4	Método de ablación de láser pulsada en líquidos	15
3.4.1	Ventajas del método PLAL	16
3.4.2	Parámetros del método PLAL	17
3.5	Generación de plasma y generación de ablación	19
3.6	Punto focal	20
3.7	Irradiancia	21
3.8	Fluencia	23
3.9	Distancia de Rayleigh	23
3.9.1	Decaimientos y distancia de Rayleigh	24
4	Metodología	26
4.1	Preparación de la muestra	26
4.2	Obtención del foco	27
4.2.1	Lectura de las gráficas	29
4.3	Establecimiento de parámetros	31
4.3.1	Aristas del cuadrado	31
4.3.2	Determinación de volumen	31
4.3.3	Frecuencia de repetición	32
4.4	Repetibilidad del método	33
4.5	Ablación láser	35
4.5.1	Distancia del foco	36
4.5.2	Reconstrucción de gaussiano	38
4.5.3	Estandarización de distancia de ablación	41
4.5.4	Repetibilidad	45
4.5.5	Elementos	46
4.5.6	Efecto de la potencia promedio (P_{aveg})	46
4.6	Otras consideraciones	46
4.7	Caracterización	47
5	Resultados y discusión	48
5.1	Cobre	48
5.1.1	Obtención del foco	48
5.1.2	NPs sintetizadas	49
5.1.3	Masa ablacionada	50
5.1.4	Espectros UV-Vis	50
5.1.5	Tamaños	52
5.2	Plata	53
5.2.1	Obtención del foco	53
5.2.2	NPs sintetizadas	53
5.2.3	Masa ablacionada	55
5.2.4	Espectros UV-Vis	55
5.2.5	Tamaños	57
5.2.6	Microscopías SEM	57

5.3	Oro	59
5.3.1	Obtención del foco	59
5.3.2	NPs sintetizadas	59
5.3.3	Masa ablacionada	60
5.3.4	Espectros UV-Vis	60
5.3.5	Tamaños	62
5.3.6	Microscopías SEM	63
5.4	Discusión de resultados	64
5.4.1	Obtención del foco	64
5.4.2	Formación de óxidos	64
5.4.3	Absorbancia	64
5.4.4	Estabilidad	65
5.4.5	Tamaños de las NPs y <i>scattering</i> de Mie	65
5.4.6	Generación de burbujas	66
6	Conclusiones	67
	Bibliografía	69
A	Anexos	74
A.1	Lista de verificación del proceso de ablación	74
A.2	Obtención del foco en cobre	77
A.2.1	Zona BF	77
A.2.2	Zona FP	79
A.2.3	Zona AF	81
A.3	Obtención del foco en plata	83
A.3.1	Zona BF	83
A.3.2	Zona FP	85
A.3.3	Zona AF	87
A.4	Obtención del foco en oro	89
A.4.1	Zona BF	89
A.4.2	Zona FP	91
A.4.3	Zona AF	93

Índice de cuadros

3.1	Comparación entre métodos químicos, biológicos y un método físico (PLAL).	14
4.1	Método de la navaja para obtención del diámetro del haz d . La incertidumbre del motor es de $\pm 0.029 \mu\text{m}$ [51].	37
4.2	Masas de las muestras obtenidas al ablacionar en diferentes zonas. z_R indica a cuántas distancias de Rayleigh alejadas están, y la distancia del foco indica a cuántos mm alejados del foco están.	44
5.1	Posición del foco con respecto a la superficie de la oblea y posición en la que se realizó la ablación. Resultados del cobre.	49
5.2	Masa ablacionada en oblea de cobre, en las tres zonas. La zona BF es donde mayor masa se extrae.	50
5.3	Picos del espectro UV-Vis de NPs del cobre. Picos del espectro UV-Vis de NPs del cobre.	52
5.4	Posición del foco con respecto a la superficie de la oblea y posición en la que se realizó la ablación. Resultados de la plata.	53
5.5	Masa ablacionada en oblea de plata, en las tres zonas. La zona FP es donde mayor masa se extrae.	55
5.6	Picos del espectro UV-Vis de NPs de plata. Picos del espectro UV-Vis de NPs de plata.	56
5.7	Posición del foco con respecto a la superficie de la oblea y posición en la que se realizó la ablación. Resultados del oro.	59
5.8	Masa ablacionada en oblea de oro, en las tres zonas. La zona BF es donde mayor masa se extrae.	60
5.9	Picos del espectro UV-Vis de NPs del oro. Picos del espectro UV-Vis de NPs del oro.	61

Índice de figuras

2.1	UV-Vis de NPs de cobre después de varios días.	4
2.2	Espectro UV-Vis de NPs de cobre.	5
2.3	NPs de plata a diferentes energías.	6
2.4	NPs de plata a 700 mJ.	7
2.5	Espectro UV-Vis de NPs de Au.	7
2.6	Espectro UV-Vis de NPs de Au a diferentes energías y a diferentes frecuencias de repetición.	8
2.7	Diagrama del arreglo experimental para medir el foco usando cámara CCD. . .	9
2.8	Diagrama del arreglo experimental de LIBS.	10
3.1	Tasa superficie-volumen.	11
3.2	Diagrama de Venn de métodos físicos.	13
3.3	Montaje experimental del método PLAL.	15
3.4	Método PLAL.	16
3.5	Zonas de ablación en el método PLAL.	19
3.6	Punto focal de un haz gaussiano.	21
3.7	Irradiancia gaussiana.	22
3.8	Diagrama de haz gaussiano.	22
3.9	Distancia de Rayleigh	23
3.10	Irradiancia y distancia de Rayleigh	24
3.11	Fluencia a lo largo del eje z.	25
4.1	Preparación de la muestra.	26
4.2	Limpieza de la muestra.	27
4.3	Secado de la muestra.	27
4.4	Pesado de la muestra.	27
4.5	Llenado de agua en el recipiente.	27
4.6	Arreglo experimental para encontrar el foco.	28
4.7	Movimiento del sistema.	29
4.8	Medición por punto del cuadrado.	29
4.9	Medición de voltaje pico.	30
4.10	Gráfica voltaje vs posición.	30
4.11	Gráfica de los focos.	30
4.12	Vértices del cuadrado.	31

4.13	Obtención del foco en el mismo punto con diferentes volúmenes.	32
4.14	Frecuencia de repetición a 20 Hz.	33
4.15	Frecuencia de repetición a 40 Hz.	33
4.16	Medición del foco en los cuatro vértices del cuadrado.	34
4.17	Medición del foco en los cuatro vértices del cuadrado.	34
4.18	Medición del foco en el mismo punto.	35
4.19	Distancia recorrida durante ablación.	36
4.20	Proceso de ablación.	36
4.21	Formación del gaussiano en el aluminio.	39
4.22	Obtención del foco en oro.	39
4.23	Obtención del foco en oro, con mayor resolución.	40
4.24	Ejemplo de generación del gaussiano.	40
4.25	Ablación a diferentes posiciones con respecto al foco.	41
4.26	Segunda ablación a diferentes posiciones con respecto al foco.	42
4.27	Líneas de ablación a diferentes distancias de Rayleigh.	42
4.28	Áreas de ablación a diferentes distancias de Rayleigh.	43
4.29	Burbujas generadas durante ablación.	43
4.30	Ablaciones de plata en diferentes zonas.	44
4.31	Diagrama de flujo de la metodología seguida.	45
4.32	NPs ablacionadas.	45
5.1	NPs de Cu después de ablacionar.	49
5.2	NPs de Cu después de cuatro semanas.	49
5.3	NPs de Cu después de seis semanas.	50
5.4	Superficie de la oblea de Cu después de ablacionar.	50
5.5	Cobre. Espectros UV-Vis después de ablacionar.	51
5.6	Cobre. Espectros UV-Vi después de seis semanas.	51
5.7	Cobre. Coeficiente de extinción de NPs de radio de 53 nm.	52
5.8	NPs de Ag después de ablacionar.	53
5.9	NPs de Ag después de dos semanas.	53
5.10	NPs de Ag después de cuatro semanas.	54
5.11	NPs de Ag después de seis semanas.	54
5.12	Superficie de la oblea de Ag después de ablacionar.	54
5.13	Plata. Espectros UV-Vis después de ablacionar.	55
5.14	Plata. Espectros UV-Vis después de seis semanas.	56
5.15	Plata. Coeficiente de extinción de NPs de radio de 60 nm.	57
5.16	Plata. Microscopías SEM.	58
5.17	Plata. Microscopías SEM.	58
5.18	NPs de Au después de ablacionar.	59
5.19	NPs de Au después de una semana.	59
5.20	NPs de Au después de dos semanas.	60
5.21	NPs de Au después de cuatro semanas.	60
5.22	Oro. Espectros UV-Vis.	61
5.23	Oro. Espectros UV-Vis después de cuatro semanas.	61
5.24	Oro. Coeficiente de extinción de NPs de radio de 20 nm.	62

5.25	Oro. Microscopías SEM.	63
5.26	Oro. Microscopías SEM.	63
A.1	Cobre. Obtención del foco, medición 1, zona BF.	77
A.2	Cobre. Obtención del foco, medición 1 reconstruida, zona BF.	77
A.3	Cobre. Obtención del foco, medición 2, zona BF.	77
A.4	Cobre. Obtención del foco, medición 2 reconstruida, zona BF.	77
A.5	Cobre. Obtención del foco, medición 3, zona BF.	78
A.6	Cobre. Obtención del foco, medición 3 reconstruida, zona BF.	78
A.7	Cobre. Obtención del foco, medición 4, zona BF.	78
A.8	Cobre. Obtención del foco, medición 4 reconstruida, zona BF.	78
A.9	Cobre. Obtención del foco, medición 1, zona FP.	79
A.10	Cobre. Obtención del foco, medición 1 reconstruida, zona FP.	79
A.11	Cobre. Obtención del foco, medición 2, zona FP.	79
A.12	Cobre. Obtención del foco, medición 2 reconstruida, zona FP.	79
A.13	Cobre. Obtención del foco, medición 3, zona FP.	80
A.14	Cobre. Obtención del foco, medición 3 reconstruida, zona FP.	80
A.15	Cobre. Obtención del foco, medición 4, zona FP.	80
A.16	Cobre. Obtención del foco, medición 4 reconstruida, zona FP.	80
A.17	Cobre. Obtención del foco, medición 1, zona AF.	81
A.18	Cobre. Obtención del foco, medición 1 reconstruida, zona AF.	81
A.19	Cobre. Obtención del foco, medición 2, zona AF.	81
A.20	Cobre. Obtención del foco, medición 2 reconstruida, zona AF.	81
A.21	Cobre. Obtención del foco, medición 3, zona AF.	82
A.22	Cobre. Obtención del foco, medición 3 reconstruida, zona AF.	82
A.23	Cobre. Obtención del foco, medición 4, zona AF.	82
A.24	Cobre. Obtención del foco, medición 4 reconstruida, zona AF.	82
A.25	Plata. Obtención del foco, medición 1, zona BF.	83
A.26	Plata. Obtención del foco, medición 1 reconstruida, zona BF.	83
A.27	Plata. Obtención del foco, medición 2, zona BF.	83
A.28	Plata. Obtención del foco, medición 2 reconstruida, zona BF.	83
A.29	Plata. Obtención del foco, medición 3, zona BF.	84
A.30	Plata. Obtención del foco, medición 3 reconstruida, zona BF.	84
A.31	Plata. Obtención del foco, medición 4, zona BF.	84
A.32	Plata. Obtención del foco, medición 4 reconstruida, zona BF.	84
A.33	Plata. Obtención del foco, medición 1, zona FP.	85
A.34	Plata. Obtención del foco, medición 1 reconstruida, zona FP.	85
A.35	Plata. Obtención del foco, medición 2, zona FP.	85
A.36	Plata. Obtención del foco, medición 2 reconstruida, zona FP.	85
A.37	Plata. Obtención del foco, medición 3, zona FP.	86
A.38	Plata. Obtención del foco, medición 3 reconstruida, zona FP.	86
A.39	Plata. Obtención del foco, medición 4, zona FP.	86
A.40	Plata. Obtención del foco, medición 4 reconstruida, zona FP.	86
A.41	Plata. Obtención del foco, medición 1, zona AF.	87
A.42	Plata. Obtención del foco, medición 1 reconstruida, zona AF.	87

A.43	Plata. Obtención del foco, medición 2, zona AF.	87
A.44	Plata. Obtención del foco, medición 2 reconstruida, zona AF.	87
A.45	Plata. Obtención del foco, medición 3, zona AF.	88
A.46	Plata. Obtención del foco, medición 3 reconstruida, zona AF.	88
A.47	Plata. Obtención del foco, medición 4, zona AF.	88
A.48	Plata. Obtención del foco, medición 4 reconstruida, zona AF.	88
A.49	Oro. Obtención del foco, medición 1, zona BF.	89
A.50	Oro. Obtención del foco, medición 1 reconstruida, zona BF.	89
A.51	Oro. Obtención del foco, medición 2, zona BF.	89
A.52	Oro. Obtención del foco, medición 2 reconstruida, zona BF.	89
A.53	Oro. Obtención del foco, medición 3, zona BF.	90
A.54	Oro. Obtención del foco, medición 3 reconstruida, zona BF.	90
A.55	Oro. Obtención del foco, medición 4, zona BF.	90
A.56	Oro. Obtención del foco, medición 4 reconstruida, zona BF.	90
A.57	Oro. Obtención del foco, medición 1, zona FP.	91
A.58	Oro. Obtención del foco, medición 1 reconstruida, zona FP.	91
A.59	Oro. Obtención del foco, medición 2, zona FP.	91
A.60	Oro. Obtención del foco, medición 2 reconstruida, zona FP.	91
A.61	Oro. Obtención del foco, medición 3, zona FP.	92
A.62	Oro. Obtención del foco, medición 3 reconstruida, zona FP.	92
A.63	Oro. Obtención del foco, medición 4, zona FP.	92
A.64	Oro. Obtención del foco, medición 4 reconstruida, zona FP.	92
A.65	Oro. Obtención del foco, medición 1, zona AF.	93
A.66	Oro. Obtención del foco, medición 1 reconstruida, zona AF.	93
A.67	Oro. Obtención del foco, medición 2, zona AF.	93
A.68	Oro. Obtención del foco, medición 2 reconstruida, zona AF.	93
A.69	Oro. Obtención del foco, medición 3, zona AF.	94
A.70	Oro. Obtención del foco, medición 3 reconstruida, zona AF.	94
A.71	Oro. Obtención del foco, medición 4, zona AF.	94
A.72	Oro. Obtención del foco, medición 4 reconstruida, zona AF.	94

Abreviaturas y siglas

- PLAL: Siglas de Ablación Láser Pulsada en Líquidos, *Pulsed Laser Ablation in Liquids* en inglés
- NP: Nanopartícula
- BF: *Below focus*, debajo del foco
- FP: *Focal point*, en el punto focal
- AF: *Above focus*, arriba del foco
- DOF: *Depth of focus*, profundidad del foco, por sus siglas en inglés.
- WP: *Waveplate*, placa de fase constante.
- BS: *Beamsplitter*, divisor de haz.
- LIBS: *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*, por sus siglas en inglés.
- LIPS: *Laser Induced Plasma Spectroscopy*, por sus siglas en inglés.
También conocido como LIBS.

Resumen

La ablación láser pulsada usada como método para sintetizar nanopartículas no sólo conlleva mayores ventajas frente a los métodos químicos y biológicos, sino también es un área de investigación activa, pues entenderla completamente implicaría lograr un control total de las propiedades físicas y químicas de las nanopartículas sintetizadas. Lograr esto, junto con el hecho de que el método no utiliza muchos recursos, hace que la ablación láser pulsada tenga potencial para ser escalada a nivel industrial. Uno de los parámetros que puede modificarse durante la ablación láser pulsada es el parámetro de enfoque. Según la posición del foco con respecto a la superficie de la oblea metálica que se ablaciona, es posible modificar la fluencia y por ende se pueden obtener nanopartículas con diferentes tamaños. El principal impedimento para modificar el parámetro de enfoque es que, para ubicar la posición del foco se requiere usar a la ablación para caracterizar el material, lo que destruye a la muestra. Es por ello que se implementó un método no invasivo, con un sistema motorizado automatizado, que permite localizar el foco y establecer tres posibles zonas en las que se puede ablacionar: arriba, debajo o en el foco. Se sintetizaron nanopartículas de cobre, plata y oro; y se obtuvieron sus espectros UV-Vis. También se aproximaron los radios de las nanopartículas usando simulación del *scattering* de Mie y se obtuvieron microscopías SEM. Se obtuvieron nanopartículas de plata y oro estables, y en el caso del cobre ablacionado en el foco se presentaron nanopartículas de óxido de cobre.

Palabras clave: PLAL – Distancia de Rayleigh – Plasma – Metales nobles

Abstract

Pulsed laser ablation used as a method for nanoparticle synthesis not only has more advantages than chemical and biological methods, but also it is an active research topic. Completely understanding it would involve achieving full control over the physical and chemical properties of the synthesized nanoparticles. Additionally, the lower resource consumption compared to other methods allows pulsed laser ablation to have the potential to be scaled up to an industrial level. One of the parameters that can be modified during the pulsed laser ablation process is the focusing parameter. According to the position of the focus in relation to the metal target surface where the ablation occurs, nanoparticles with different sizes can be obtained. The main obstacle when changing the focusing parameter is that, for finding the focus position, it is necessary to use the ablation for material characterization, which is an invasive method that destroys the sample. Thus, a non-invasive automated motorized system that allows finding the focus was implemented, and three possible zones for ablating are established: above, below and at focus. Copper, silver and gold nanoparticles were synthesized, and nanoparticles' UV - Vis spectrums were obtained. Nanoparticles' radii were also calculated by a software simulation of the Mie scattering, and SEM micrographs were obtained. Silver and gold nanoparticles were stable, and particularly with copper ablated at the focus, copper oxide nanoparticles were obtained.

Keywords: PLAL – Rayleigh range– Plasma – Noble metals

1. Introducción

De la gran variedad de métodos químicos, biológicos y físicos que existen para sintetizar NPs, existe un método físico conocido como PLAL, el cual es un método asistido por láser que ofrece varias ventajas que permiten tener un mayor control y garantizar repetibilidad de la producción de NPs. Según el propósito que se le vaya a dar a las NPs, es necesario que éstas tengan propiedades y características específicas (tamaño, forma, que sean NPs puras, etc.), por lo que tener un mejor control de la síntesis de NPs ayuda a tener productos que vayan más acorde a las necesidades del usuario de las NPs.

El objetivo del trabajo presentado es garantizar la repetibilidad de la producción de NPs con la automatización de los motores, asegurando las mismas condiciones experimentales, tales como la potencia y la posición con respecto al foco. De esta forma se analizan los efectos que tienen los parámetros mencionados sobre la síntesis de NPs. Para ellos, se usaron los elementos Cu, Ag y Au, se ablacionaron en tres diferentes zonas y se obtuvieron sus espectros UV - Vis.

En el presente trabajo se mencionan algunos trabajos similares realizados por otros autores, se detalla la fundamentación teórica necesaria para comprender la metodología seguida. Se describe la estrategia de trabajo implementada, se presentan y analizan los resultados. Asimismo se menciona la importancia del trabajo realizado, qué otros aspectos pueden seguirse estudiando, y los posibles aspectos de mejora para la optimización del proceso de síntesis de NPs.

1.1 Descripción del problema

Al momento de usar ablación láser en la superficie de un material para la síntesis de nanopartículas (véase la Figura 3.3), existe una amplia variedad de parámetros y factores que se pueden modificar, como por ejemplo, la potencia, la fluencia, la frecuencia del pulso, longitud de onda, entre otros. Esto ocasiona que sea complejo controlar y estudiar los parámetros así como su efecto en la producción de nanopartículas, por lo que puede llegar a ser complicado asegurar que el arreglo cuenta con las mismas condiciones y que por ende los resultados obtenidos sean consistentes. El control de dichos parámetros y la falta de repetibilidad hace que no se puedan estudiar correctamente las nanopartículas sintetizadas y que sea complicado escalar el procedimiento.

Además, puede llegar a ser complicado asegurar que el arreglo cuenta con las mismas condiciones y por lo tanto, lo que origina que los resultados obtenidos sean diferentes en

cada ablación. Esto ocasiona que exista incertidumbre al momento de sintetizar las NPs, y por ende, dificulta la comprensión y estudio del proceso de ablación con características acorde a las necesidades del usuario final.

El parámetro de enfoque representa el control de interacción de la luz láser intensa en función de la distancia a la superficie de ablación inmersa en el líquido. La variación de esta distancia establece la interacción luz - superficie - líquido. Suponiendo que se modifica el parámetro de enfoque y que las demás condiciones permanecen fijas, este parámetro modifica las propiedades de las NPs producidas (formas, tamaños, cantidad de producción de NPs).

Sin embargo, el método para conocer la ubicación del punto focal se basa en usar la información del propio láser focalizado durante la ablación, lo que representa usar a la propia ablación como medida. En este caso, esta medida es destructiva en el material conforme pasa el tiempo. De manera práctica, si fuera posible identificar la ubicación del foco a lo largo de una posición en la dirección vertical, es decir, ubicar a la superficie de una oblea inmersa en un líquido, tanto arriba o debajo del foco, se necesitaría el uso de métodos alternativos. Lo que se busca es disminuir el error humano y si es posible automatizar el proceso para garantizar la repetibilidad.

1.2 Justificación

Modificar los parámetros de enfoque permite que las propiedades de las NPs producidas durante el proceso de ablación láser cambien. El parámetro de enfoque está relacionado con la fluencia, por lo que es de esperarse que también se modifique la cantidad de material ablacionado. Sin embargo, la falta de control y de conocimiento acerca de en qué posición se encuentra la luz focalizada, complica el correcto posicionamiento del sistema en diferentes zonas de ablación.

Es por ello que implementar un método no invasivo, rápido, automatizado y preciso que permita no sólo conocer la posición del foco en el arreglo creado para realizar la ablación láser, sino también que permita identificar zonas de interacción para ablacionar. Esto sería de gran utilidad para tener un mayor control en la producción de NPs. Además, en caso de que el método vaya a escalarse o que se utilicen diferentes solventes, es importante garantizar que sea consistente en el control durante la búsqueda del foco y el proceso de ablación, y que el método no demore demasiado tiempo en completarse.

Por lo tanto, se requiere estandarizar parámetros como la potencia, y la distancia de separación de la luz intensa a la superficie del material a ablacionar, considerando diferentes zonas, o incluso la cantidad de solvente a utilizar. La ubicación de estas zonas permite estudiar los resultados de una manera más clara y garantizar que sí se tiene un control sobre la producción de las NPs.

1.3 Hipótesis

La modificación los parámetros de enfoque durante el proceso de síntesis de nanopartículas mediante ablación láser pulsada en líquidos afecta la producción y las

propiedades de las nanopartículas.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Implementar un sistema óptico de caracterización de haz gaussiano en un método de ablación láser pulsada, que permite controlar la posición del punto focal con respecto a la superficie de la oblea del material, para modificar parámetros de enfoque en la síntesis de nanopartículas en medios acuosos; logrando así estudiar y analizar los efectos que tienen estos parámetros sobre la producción de nanopartículas metálicas.

1.4.2 Objetivos particulares

- a. Garantizar la repetibilidad del proceso de síntesis de nanopartículas con la automatización de sistemas de posicionamiento motorizados y la recolección de datos, y asegurando las mismas condiciones experimentales, tales como la potencia y la posición con respecto al foco.
- b. Extraer información del proceso de ablación para su análisis.
- c. Sintetizar nanopartículas en líquidos (nanofluidos) usando los elementos cobre, plata y oro.
- d. Caracterizar los espectros de UV-Vis de las nanopartículas sintetizadas para que guíen en la fabricación respecto a la concentración y cambios significativos.
- e. Comparar las propiedades físicas de las nanopartículas del mismo grupo de elementos, así como las producidas en diferentes zonas de ablación, y comparar sus espectros UV-Vis.

2. Antecedentes

2.1 Síntesis de NPs por medio de PLAL

Existen diferentes métodos físicos, químicos y biológicos para la síntesis de NPs. Cada uno presenta diferentes ventajas y desventajas sobre los otros. En los métodos físicos existen aquellos que son asistidos por láser pulsado, entre los que se encuentran el método de ablación láser pulsada en líquidos (o PLAL, por sus siglas en inglés).

El método PLAL ha sido estudiado y ha permitido la síntesis de NPs de diferentes materiales tales como cobre, plata y oro usando como solvente agua. Sin embargo, la física y la química detrás del método no es trivial y todavía se requiere tener un mayor entendimiento. Por ejemplo, se sabe que es posible modificar el tamaño de las NPs al modificar diferentes parámetros del láser, pero aún no se logra tener un control completo de las NPs sintetizadas [1].

2.1.1 Síntesis de NPs de cobre

Las NPs basadas en cobre (Cu) y óxidos de cobre (CuO_x) son de gran interés gracias a sus propiedades ópticas, catalíticas, mecánicas y eléctricas. Esto da como resultado una gran variedad de aplicaciones que van desde el campo de la metalurgia, catálisis, e incluso optoelectrónica. Asimismo, las NPs de CuO_x presentan propiedades antibacteriales [2, 3]. A continuación se mencionan algunas de las NPs de Cu que se han sintetizado

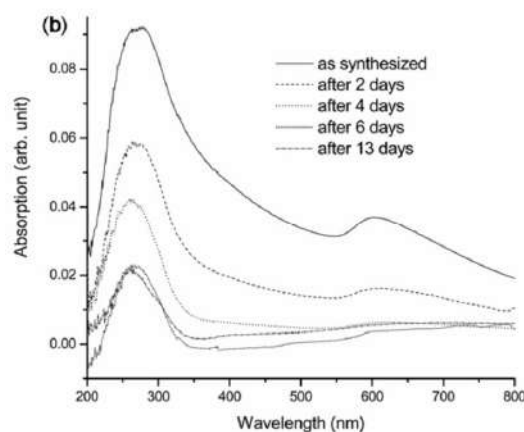


Figura 2.1: UV-Vis de NPs de cobre después de varios días. Imagen obtenida de [2].

y los resultados obtenidos.

En [2] se sintetizaron NPs de cobre usando un láser de nanosegundos, con longitud de onda de 1064 nm, con una energía por pulso de 35 mJ, durante 30 minutos. Se usaron 20 mL de agua destilada. Se obtuvieron microscopías TEM, análisis RAMAN y XRD. La sustancia coloidal obtenida presentó un color verde. Se concluyó que las NPs obtenidas presentaron la formación de Cu_2O .

El espectro UV-Vis mostró dos picos, uno en 270 nm y otro en 600 nm. Debido a la agregación y aglomeración, el tamaño de la partícula aumentó, lo que provocó que las NPs se sedimentaran y se redujera la absorbancia. Véase Figura 2.1.

De forma similar, en [3] se sintetizaron NPs de cobre usando un láser de 1060 nm, con pulsos con duración de 7 ns, y una frecuencia de 20 Hz. Como solvente se usaron 80 mL de agua destilada. Se obtuvieron los espectros UV-Vis, análisis XRD y potencial z. Se observó que la suspensión es inestable y pasa de un tono verde claro a un café claro, con la formación de precipitados en aproximadamente dos semanas. El análisis de XRD mostró que se obtuvo Cu_2O en un 95 %, y Cu metálico en un 5 % [3]. Véase Figura 2.2.

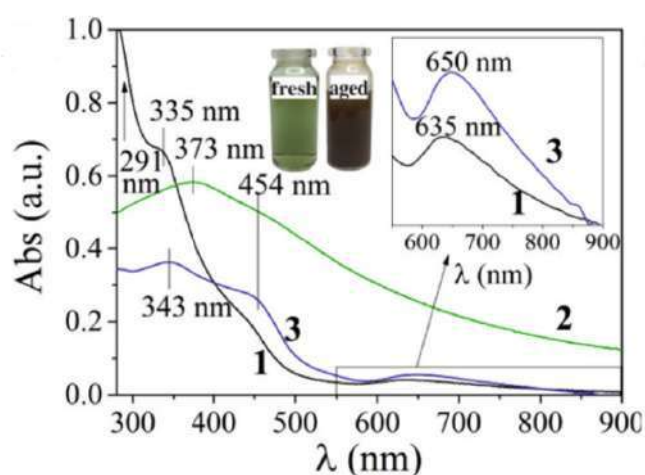


Figura 2.2: Espectro UV-Vis de NPs de cobre. La curva 1 corresponde a las NPs frescas, la curva 2 a la suspensión después de días, y la curva 3 al polvo obtenido de la suspensión fresca.

Imagen obtenida de [3].

2.1.2 Síntesis de NPs de plata

En el caso de la plata, las NPs de Ag pueden presentar alta actividad antibacterial, así como alta actividad catalítica, según la técnica usada para sintetizar las NPs. Éstas pueden ser usadas en biosensado, fotónica, electrónica, así como en tratamientos antimicrobianos [4, 5]. A continuación se mencionan algunos ejemplos donde se sintetizaron dichas NPs.

En [4] se sintetizaron NPs de plata usando ablación láser. El láser usado tenía un periodo de 6 ns, longitud de onda de 1064 nm, frecuencia de repetición de 10 Hz y usando como solvente agua (se usaron 10 mL). La energía por pulso se varió de 10 a 50

mJ.

En la Figura 2.3 se observa el espectro UV-Vis de las muestras. De 10 mJ a 40 mJ se observa una tendencia a aumentar la concentración cuando se aumenta la energía por pulso. Sin embargo, para 50 mJ, la concentración disminuyó. Además, se observa un pico intenso de resonancia de plasmón superficial en 405 nm [4].

El rango del diámetro de las NPs fue aproximadamente de 20 a 100 nm, con un diámetro promedio de aproximadamente 50 nm. El diámetro promedio no varió con la variación del pulso de energía. En todos los casos presentados se obtuvieron NPs de Ag pura [4].

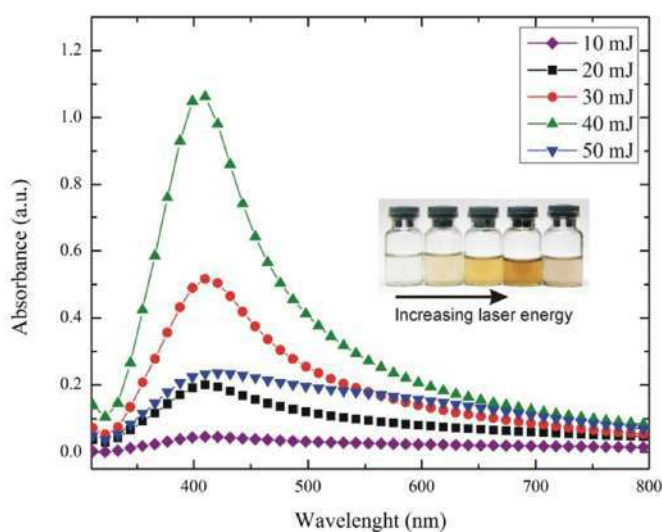


Figura 2.3: Conforme aumenta la energía por pulso se obtienen mayores concentraciones. Sin embargo, pasando los 40 mJ, la concentración disminuye.

Imagen obtenida de [4].

En el caso de [6] se sintetizaron NPs con un láser de 1064 nm, a 300 pulsos, con frecuencia de repetición de 1 Hz, energía por pulso de 700 mJ, y usando como solvente agua, en 3 mL. Asimismo, se presenta un pico intenso de resonancia de plasmón superficial en 402 nm. Con las imágenes TEM se observó la presencia de clústers de NPs semiesféricas, con una distribución uniforme de tamaños (el tamaño promedio fue de 32 nm).

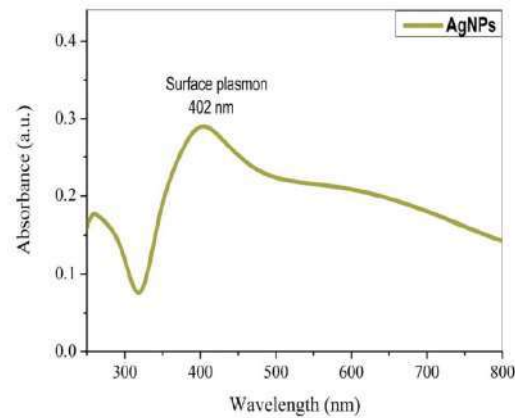


Figura 2.4: NPs de plata a 700 mJ. El pico de resonancia se encuentra en 402 nm.

Imagen obtenida de [6].

2.1.3 Síntesis de NPs de oro

Debido a las propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y mecánicas que poseen las NPs de oro, éstas pueden usarse en aplicaciones tales como liberación de fármacos, tratamiento de células cancerosas y la inmovilización de biomoléculas y aplicaciones de *targeting*. Incluso pueden usarse en la fabricación de sensores electro-químicos y en la fabricación de celdas solares [7, 8].

En [7] se sintetizaron NPs de Au. Se usó como solvente agua desionizada (50 mL). Asimismo, se usó un láser de 1064 nm, con una frecuencia de repetición de 10 Hz. Se varió la fluencia y la longitud de onda. Se observó que entre 10 y 100 mJ/cm² al aumentar la fluencia disminuye el tamaño promedio de NPs. Sin embargo, entre 100 a 300 mJ/cm², la relación es directamente proporcional.

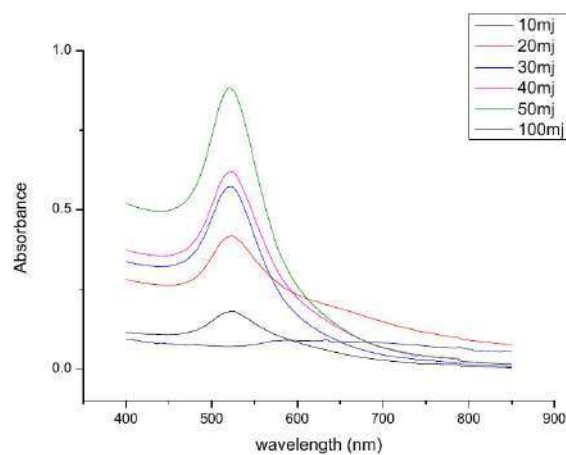


Figura 2.5: Espectro UV-Vis de NPs de Au a diferentes energías.

Imagen obtenida de [7].

También se obtuvieron los espectros UV-Vis de las diferentes muestras. Para una fluencia de 50 mJ/cm² se obtuvo el pico del plasmón con mayor intensidad. Además,

se observa que el pico del plasmón se vuelve más angosto cuando la energía del láser aumenta, lo que indica que se tienen distribuciones de tamaño más homogéneas [7].

Asimismo, se han sintetizado NPs de oro utilizando un láser de longitud de onda de 1064 nm y con una duración de pulso de 8 ns. Se usó como solvente agua desionizada. Además, se hicieron pruebas con diferentes energías y con diferentes frecuencias de repetición [8].

Como se observa en la Figura 2.6, conforme va aumentando la energía, el pico del plasmón también aumenta, hasta alcanzar 286 mJ. Para 318 mJ los espectros son bastante similares. Por el otro lado, para mayores frecuencias de repetición, los picos del plasmón también aumentan [8].

En cuanto a los tamaños, se observó que a mayores energías, menores eran los tamaños promedios de las NPs. Además, las desviaciones estándar de las distribuciones de los tamaños también se redujo al aumentar la energía. Esta relación también se observó al aumentar la frecuencia de repetición: a mayores frecuencias de repetición, menores eran los tamaños promedios y las desviaciones estándar [8].

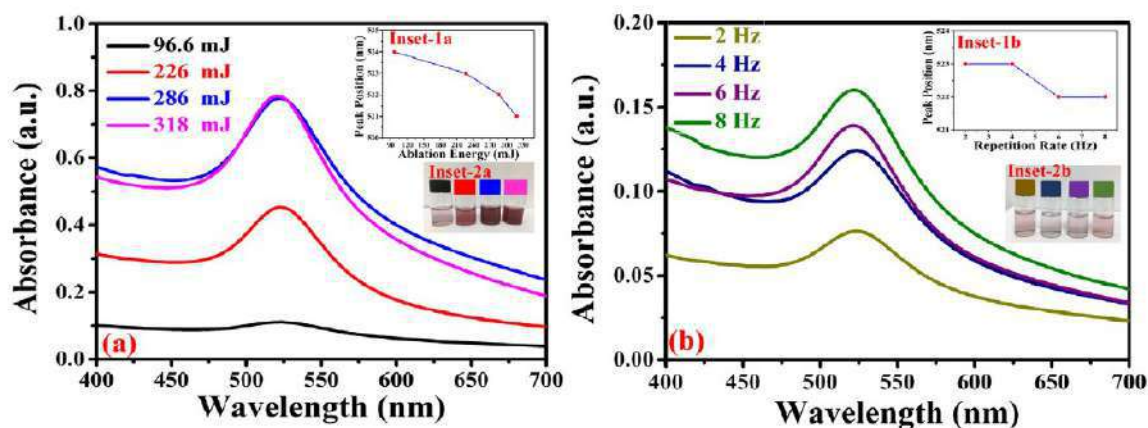


Figura 2.6: Espectro UV-Vis de NPs de Au a diferentes energías y a diferentes frecuencias de repetición.

Imagen obtenida de [8].

2.2 Obtención del foco

Dependiendo las características del láser y la aplicación que se vaya a dar al sistema óptico, existen algunos métodos que se pueden implementar para encontrar el punto focal. Estos métodos incluyen el uso de BS y cámaras CCD. El foco se observa en tiempo real en una computadora. Para enfocar la muestra se mueve sobre el eje z, hasta que en la computadora se observe un punto blanco, pequeño y muy bien definido [9, 10].

Si bien, estos métodos son sencillos de implementar, conllevan mucho error humano. Esto debido a que el usuario es quien mueve la muestra. Asimismo, estos métodos no se encuentran automatizados, no suelen ser muy precisos y necesitan usar frecuencias altas para poder visualizar el foco en la pantalla. Incluso, en algunos casos, pueden destruir a la muestra, dejándola inútil para posteriormente trabajar sobre ella.

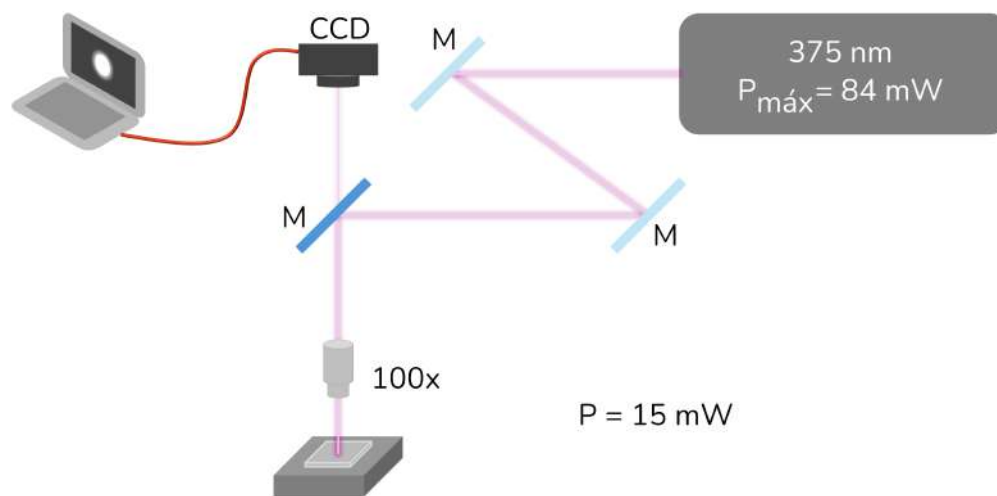


Figura 2.7: Diagrama del arreglo experimental para medir el foco usando cámara CCD. Se usó un láser UV continuo. Se debía encontrar el foco para realizar un grabado sobre la oblea de vidrio.

Autoría propia.

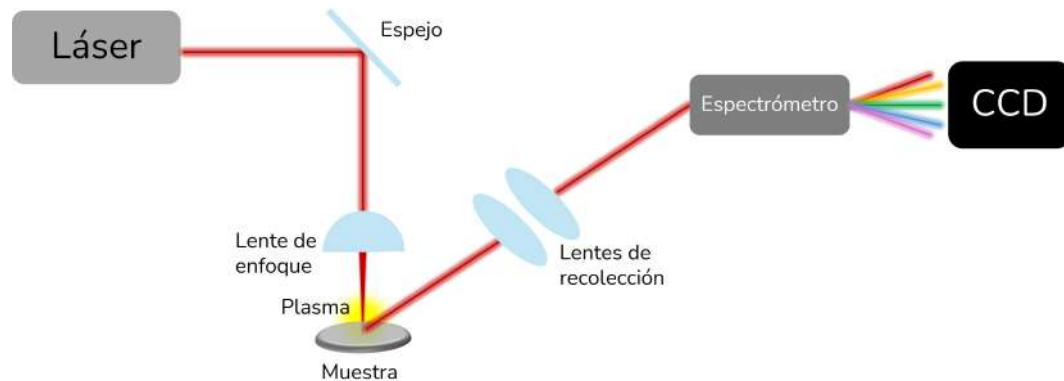
2.3 LIBS

LIBS (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*), también conocido como LIPS (*Laser Induced Plasma Spectroscopy*), es una técnica comúnmente usada para identificar constituyentes de una muestra desconocida, mediante el estudio de la emisión óptica resultante al ablacionar con láser una pequeña porción de la muestra [11].

En LIBS se usa un láser de alta potencia para ablacionar, típicamente es de nano-segundos. En esta técnica se estudia la interacción del láser con la superficie de un sólido que genera una pluma de plasma, cuya emisividad es analizada para obtener las concentraciones de las especies relevantes. La luz emitida es colectada y dispersada usando un espectrógrafo. La detección de la luz se realiza usando un CCD integrado en

el tiempo o un CCD intensificado [11, 12].

Aunque suelen usarse láseres de nanosegundos, ha crecido el interés en usar láseres de femtosegundos. Sin embargo, los mecanismos de ionización y de remoción de material usando un láser de fs aún no están completamente comprendidos. Dado que el objetivo de la técnica LIBS es la búsqueda de las condiciones más favorables para que exista la generación de plasma, para así caracterizar las muestras en diferentes ambientes, comprender la generación de plasma es importante en esta técnica [11, 13, 14].



*Figura 2.8: Diagrama del arreglo de LIBS.
Imagen modificada de [15].*

3. Fundamentación teórica

3.1 Nanopartículas y razón superficie-volumen

Se considera que una nanopartícula es un agregado de átomos unidos, con un radio de entre 1 y 100 nm. Normalmente consiste de entre 10 a 10^5 átomos [16]. Una de la gran variedad de características que presentan las NPs es su alta razón superficie-volumen [17].

Suponiendo que se logra pasar del material en forma de volumétrica a nanomateriales sin necesidad de reacciones químicas o modificaciones en los átomos, lo único que cambia es la relación entre la superficie y el área. Esto es, ahora se tiene una mayor superficie, pero con el mismo volumen que el material original [17]. Véase Figura 3.1.

Que la razón de superficie-volumen sea mayor en las NPs que en su forma macroscópica implica que será mayor su capacidad catalítica, esto es, permitirán que se lleven a cabo reacciones químicas de una forma más eficiente [17]. Asimismo, esto les proporciona propiedades ópticas y estructuras electrónicas útiles para diferentes

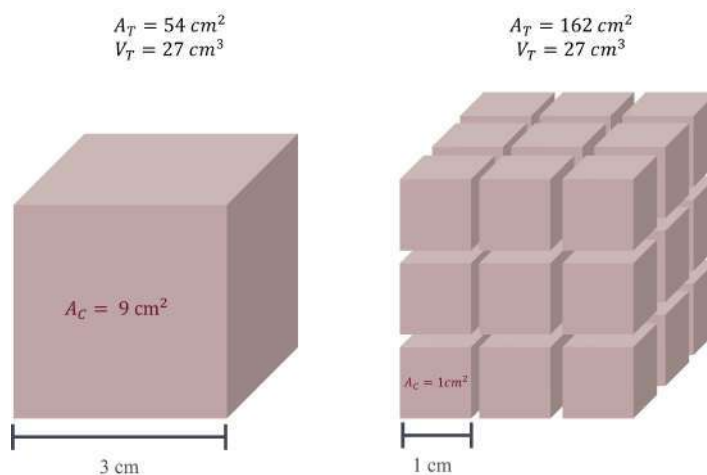


Figura 3.1: Tasa superficie-volumen. El área de un cubo de $3 \times 3 \text{ cm}$ es de 54 cm^2 , mientras que el área de 27 cubos de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ es de 162 cm^2 . Mientras que las áreas son diferentes, el volumen sigue siendo el mismo.

Autoría propia.

aplicaciones. Además, en cromatografía una mayor relación superficie volumen garantiza que se obtenga una transferencia de masa favorable [18, 19].

3.2 Enfoques para la síntesis de nanopartículas

Generalmente se identifican dos enfoques principales al momento de sintetizar nanopartículas: *bottom-up* y *top-down* [20]. En el enfoque *bottom-up* las NPs se forman mediante el crecimiento y autoensamblado de átomos y moléculas como "bloques de construcción", es decir, en este enfoque se construye el material desde las unidades más pequeñas, como son átomos, moléculas o *clusters*. En este enfoque se suelen mezclar rápidamente dos precursores [20, 21].

Por el otro lado, el enfoque *top-down* consiste en reducir el tamaño del sustrato base (un bloque del material) mediante molienda, trituración, o cualquier otro proceso físico que permita romper las partículas grandes. El *top-down* se ha centrado principalmente en métodos de desgaste, así como en métodos más complejos que involucran microfluídica y litografía. Este enfoque suele ser más simple que el *bottom-up* y es muy usado en la industria [22, 23].

A cada uno de estos enfoques pertenecen una amplia variedad de métodos para sintetizar NPs. Estos métodos, a su vez, pueden clasificarse en tres categorías: químicos, biológicos y físicos. En general, los métodos químicos y biológicos presentan un enfoque *bottom-up*, mientras que los métodos físicos suelen ser de enfoque *top-down* [20, 22]. Véase Tabla 3.1.

3.3 Métodos químicos, biológicos y físicos para la síntesis de nanopartículas

Entre los diversos métodos para sintetizar nanopartículas, los métodos químicos son los más estudiados y conocidos, además son los más usados en la síntesis de NPs. Normalmente suelen surgir de la reducción o de la descomposición térmica de precursores a átomos metálicos usando agentes reductores (que pueden ser tanto orgánicos como inorgánicos), seguidos de la agregación de átomos. Entre los métodos químicos se encuentran método sol-gel, síntesis de vapores químicos, síntesis solvotermal y síntesis hidrotermal [20, 24].

En los métodos químicos, las NPs tienden a aglomerarse fácilmente debido a sus altas energías en la superficie, resultando en una baja reducción de su actividad catalítica. Por lo que, una forma en la que se controlan los tamaños y se evitan los aglomerados es agregando agentes estabilizadores, conocidos como surfactantes, en el proceso de síntesis. Otra alternativa es emparejar las NPs con materiales de soporte, como óxidos [24].

Una de las principales problemáticas que hay al usar métodos químicos, es el control que hay para modificar el tamaño y forma de las NPs. Para lograr cambios pequeños en las NPs es necesario hacer cambios sustanciales durante el proceso de síntesis. Esto produce no sólo que sea un método difícil de controlar, sino que sea complicado alcanzar reproducibilidad [25].

Muchos de los surfactantes y agentes estabilizadores al encontrarse en la superficie, pueden afectar en las mediciones realizadas para estudiar las propiedades físico-químicas de las NPs. Además, al usar las NPs en aplicaciones de catálisis, se requiere que haya una alta accesibilidad a los átomos de la superficie, por lo que todos esos agentes y estabilizadores pueden afectar para que se dé lugar la catálisis [25].

En el caso de los métodos biológicos, estos son métodos relativamente nuevos, los cuales utilizan biomoléculas, plantas y microorganismos como agentes de recubrimiento, agentes precursores y agentes de estabilización. Se ha comprobado que las NPs sintetizadas por métodos biológicos presentan mayor biocompatibilidad que las NPs sintetizadas por otros métodos. Por lo tanto, estos métodos permiten obtener NPs que son usadas con fines médicos y cosméticos. También son usadas para crear biosensores y se estudian algunos usos en bioimagen [20, 26].

Las NPs sintetizadas por métodos biológicos han demostrado que su síntesis es amigable con el ambiente. En algunos casos, el tiempo que toma sintetizar las NPs es mucho menor que en los métodos químicos, pues dependiendo del material, puede demorar entre 2 min a 2 hrs. Sin embargo, su producción aún debe ser optimizada, particularmente para una producción industrial. También deben estudiarse estos métodos para comprender de qué forma mejorar la estabilidad de las NPs y poder producirlas con tamaños y morfologías homogéneas. Incluso debe estudiarse cómo producir NPs metálicas, pues para los métodos biológicos, esto presenta un gran desafío [26].

Finalmente se tienen los métodos físicos, los cuales suelen usar energía termal, radiación de alta energía y presión mecánica para producir condensación, evaporación, abrasión o derretimiento. Estos métodos no contaminan con solventes (como sí ocurre con los métodos químicos) y cuando las partículas quedan en una película delgada, éstas se distribuyen homogéneamente [20, 24].



Figura 3.2: Diagrama de Venn de métodos físicos. El método PLAL es un método físico que utiliza un láser pulsado para sintetizar NPs.

Autoría propia.

Cuadro 3.1: Comparación entre métodos químicos, biológicos y un método físico (PLAL).

	Métodos químicos	Métodos biológicos	PLAL
Amigables con el ambiente	No	Sí	Sí
Usan agentes reductores	Sí	Sí	No
Usan agentes de recubrimiento	Sí	Sí	No
Usan precursores	Sí	Sí	No
Son métodos que demoran menos de 1 hr	No	Sí	Algunos
Hay mayor control en las propiedades de las NPs sintetizadas	No	Sí	Sí
Sirven para sintetizar nanopartículas metálicas o para hacer recubrimientos	Sí	No	Sí

Los métodos químicos y biológicos tiene un enfoque bottom up, mientras que los métodos físicos tiene un enfoque top-down.

Algunos de los métodos más usados incluyen condensación de gas inerte, deposición de vapores, molienda de bolas de alta energía (HEBM por sus siglas en inglés) y técnicas asistidas por láser pulsado. Entre estos últimos se encuentran métodos como deposición de láser pulsado (PLD), irradiación de láser pulsado (PLIL) y ablación de láser pulsado en líquidos (PLAL) [20, 27].

Las técnicas asistidas por láser pulsado, como su nombre lo indica, usan un láser como fuente de energía para que reaccione con el material (el objetivo o la oblea). Dicha interacción se puede diseñar en diferentes ambientes para producir diversos materiales. Asimismo, estos métodos ofrecen muchos parámetros para controlar: longitud de onda del láser, potencia, frecuencia de pulso y solvente (éste último sólo en algunos métodos donde se usa). Se ha visto que controlar estos parámetros permite modificar las propiedades de las NPs sintetizadas [24, 27].

En cuanto a ventajas que ofrecen las técnicas asistidas por láser se encuentran que se trata de métodos que no usan agentes reductores, surfactantes o agentes de recubrimiento, lo que los hace más amables con el ambiente que otros métodos. Además, la ausencia de surfactantes y agentes de recubrimiento permite que se ligue la superficie de los átomos y se bloqueen los sitios activos catalíticos de las partículas [27].

Entre otras ventajas están que los arreglos experimentales no son complejos, la síntesis de las NPs suele ser rápida (menos de 1 hr, según la frecuencia). Además, se ha demostrado que se puede aumentar la producción a gramos por hora, lo que la hace adecuada para aplicaciones industriales. Asimismo, con estos métodos se pueden fabricar complejos metálicos inorgánicos y estructuras metalorgánicas (MOF), incluso se usan para la modificación superficial de nanomateriales, como nanopartículas recubiertas con moléculas orgánicas [27].

3.4 Método de ablación de láser pulsada en líquidos

El método de ablación láser pulsada, o PLA por sus siglas en inglés, es un método físico que consiste en aplicar un lente focal a varias distancias para hacer que el haz de luz converja en un punto de aproximadamente 1 mm. En dicho punto se entrega alta energía al objetivo (la oblea metálica) y permite que de la oblea se sublime el material en el medio para así formar las nanopartículas deseadas [28].

El método PLA puede realizarse en diferentes ambientes, como cuando el medio que rodea a la oblea metálica es un líquido, o incluso puede realizarse en vacío. Cuando el método PLA se realiza en líquidos, se conoce como PLAL. En el método PLAL, el líquido confina el movimiento de la pluma del plasma y por lo tanto, también se confinan varias partes del proceso de formación de las NPs (como lo son la generación, transformación y condensación del plasma) [29].

En el PLAL, cuando un haz del láser calienta la superficie de la oblea metálica, como productos iniciales se genera plasma, vapor y gotas metálicas de tamaño micrométricas o nanométricas, los cuales reaccionan con el medio líquido para formar las NPs. De estos tres posibles productos, el plasma y el vapor pueden generarse usando una alta densidad de potencia (10^8 a 10^{10} W cm⁻²). Por el otro lado, las gotas metálicas son el principal producto cuando se tienen densidades de energía bajas (10^6 a 10^7 W cm⁻²) [24, 30].

Al usar el método PLAL en metales, los mecanismos de ablación se basan en dos procesos: la evaporación térmica y la explosión eyectiva de partículas o gotas metálicas. En la evaporación térmica la pluma del plasma y el vapor se producen cuando el haz del láser reacciona con el objetivo, seguido de una interacción con el medio líquido [24, 30].

Posteriormente, el proceso continua cuando la pluma de plasma se expande, luego se enfría durante la expansión y se produce una rápida transferencia de energía al líquido circundante. Este fenómeno produce una burbuja de cavitación, que se expande

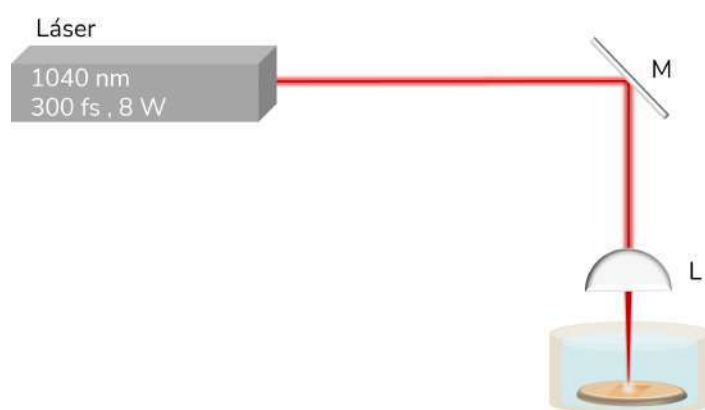


Figura 3.3: Montaje experimental del método PLAL: El láser pasa por un espejo que lo dirige a lente, donde los haces convergen e inciden en el objetivo.

Autoría propia.

y colapsa a medida que la burbuja extiende su radio máximo en cien microsegundos. Durante el colapso de la burbuja, las NPs se liberan al entorno líquido (como se ve en la Figura 3.4) para formar una solución coloidal. Este proceso es característico en láseres de nano y microsegundos [24, 31].

En el proceso de eyección explosiva, fragmentos sólidos y gotas calientes de tamaño nanométrico o micrométrico se eyectan directamente del objetivo al líquido para formar las NPs. La eyección explosiva es el proceso que predomina para láseres con energía pico alta en tiempos cortos (láseres de pico o femtosegundos) [24, 31].

3.4.1 Ventajas del método PLAL

Como se mencionó con anterioridad, el método PLAL, al ser un método físico de enfoque *top-down*, es más sencillo de implementar que los métodos químicos y biológicos. En resumen, no usa agentes de recubrimiento, ni precursores ni agentes reductores. Esto lo hace no solo amigable con el medio ambiente, sino que permite la ausencia de surfactantes y agentes de recubrimiento que es ventajosa ya que estas moléculas pueden ligar la superficie de los átomos y bloquear catalíticamente los sitios tensoactivos de las partículas [27]. Asimismo, permite usar como solvente el agua, compuesto abundante y con capacidad de disolver muchas sustancias.

De igual forma, se puede incluir que debido a alto flujo de energía en la focalización del láser, casi cualquier material puede ser ablacionado (si se tiene la energía suficiente) para producir las NPs. Con el método PLAL incluso se puede obtener un mayor control de las características de las NPs sintetizadas con el dominio del ambiente líquido y de las propiedades del láser. Incluso es posible sintetizar NPs que pueden ser difíciles de preparar en otros métodos [30].

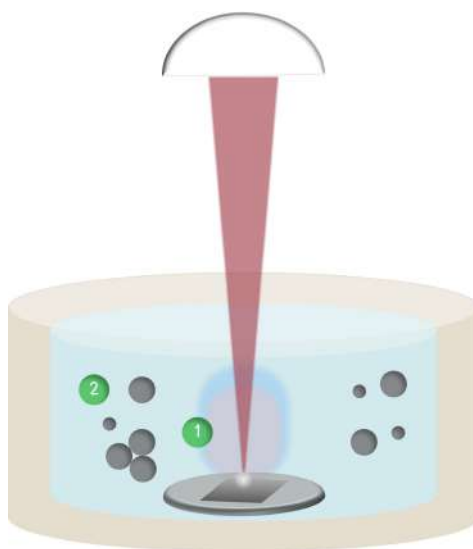


Figura 3.4: Método PLAL: 1) Plasma generado durante la ablación, 2) NPs generadas.

Autoría propia.

3.4.2 Parámetros del método PLAL

Existen diferentes parámetros que pueden modificarse al momento de sintetizar nanopartículas usando el método PLAL. Se ha observado que modificar alguno de estos parámetros afecta a la estructura y tamaño de las nanopartículas. Asimismo, pueden propiciar la generación de óxidos o de aglomerados.

Tipo de solvente

Uno de esos parámetros "flexibles" es el solvente. Se ha observado que al usar agua desionizada, metanol, hexano y acetonitrilo para sintetizar NPs de níquel, se obtienen NPs con diferente estructura. Al ablacionar en agua, las Nps son fcc y se llegó a obtener NiO (únicamente en agua se presentaron óxidos). En metanol se obtienen NPs con estructura fcc. Por el otro lado, en hexano y acetonitrilo se obtuvieron combinaciones de NPs con estructuras fcc y hcp. En hexano predominaron las estructuras fcc, mientras que en acetonitrilo predominaron las hcp [32].

Asimismo, ablacionando Cu en agua desionizada, metanol, acetonitrilo, etanol, propanol, butanol, etilenglicol y hexano. En todas las muestras, a excepción de aquella que usó como solvente metanol, mostraron tener estructuras fcc de Cu. En la presencia de metanol se observó la formación de CuO. En la muestra cuyo solvente era acetonitrilo se presentó Cu(I) en forma rombohedral [33].

Longitud de onda

La longitud de onda del láser determina la profundidad de penetración en la oblea al interaccionar, y por lo tanto, la profundidad de la ablación en el objetivo. La profundidad de penetración aumenta con el aumento de la longitud de onda si se tienen las mismas condiciones de absorción en el material. Esto sugiere que la masa ablacionada por pulso puede aumentar al aumentar la longitud de onda del pulso. Asimismo, la longitud de onda afecta la cantidad y el tamaño de las NPs ablacionadas. En general, a mayor longitud de onda se obtienen mayores tamaños y mayor cantidad de masa ablacionada [34].

Se ha observado que NPs de paladio ablacionadas en agua desionizada y usando tres diferentes longitudes de onda, 355 nm, 532 nm y 1064 nm, existe una relación directamente proporcional entre la longitud de onda y el tamaño de las NPs. Asimismo, se observó que para la longitud de onda de 1064 nm la desviación estándar de la distribución de tamaños de las NPs fue mayor [35].

Duración del pulso y frecuencia del pulso

En la síntesis de TiO₂, usando como solvente agua desionizada, longitud de onda de 1064 nm, y variando la duración de pulso, entre nano y picosegundos. Con pulsos de nanosegundos se formó dióxido de titanio (rutilo), mientras que con picosegundos se presentó la formación de coloides estables con anatasa como fase de óxido dominante. [36].

También se ha ablacionado silicio y en cobre, en vacío, utilizando pulsos de femto y nanosegundos. Se observó que en nanosegundos predominan los efectos térmicos. En pulsos de femtosegundos la conducción de calor es prácticamente despreciable. Además, hay una ausencia de fase líquida (esto permite tener un mayor control en el proceso de "perforación") [31].

Por otro lado, en el mismo trabajo también se estudió el número de pulsos por ablación. Tanto en pulsos de nano y femtosegundos se observó que para mayor cantidad de pulsos, mayor es la profundidad de ablación [31]. En otro estudio, en el caso de pulsos de nanosegundos, al ablacionar silicio con frecuencias de entre 1 y 40 Hz se encontró una relación entre el tamaño promedio de las NPs y la frecuencia, en donde es posible determinar un valor óptimo de frecuencia para obtener los tamaños más pequeños de las NPs [37].

Fluencia

La fluencia es definida como la energía del láser por unidad de área (J/cm^2) en el objetivo. Se puede expresar como la energía del láser por pulso en el área del punto del láser sobre el objetivo. Sus unidades son J/cm^2 [27].

En cuanto a fluencia (energía del láser por unidad de área), en la síntesis de paladio se ha observado que a mayor fluencia mayor es el tamaño promedio de las NPs. Además, al aumentar la fluencia también aumenta la desviación estándar de la distribución de los tamaños [35].

Se ha observado que al ablacionar aluminio en agua desionizada, con una longitud de onda de 1064 nm y a tres fluencias diferentes (1 J, 3 J y 5 J) fue posible cambiar el tamaño de las NPs. De esta forma, para 3 J se obtuvieron los tamaños más grandes (48 nm), mientras que para 1 J y 5 J se obtuvieron 27 nm y 40 nm, respectivamente. Además, se vio que la concentración de las NPs ablacionadas a 5 J fue la mayor de todas [38].

El efecto de la fluencia sobre la concentración de NPs también se presentó en la síntesis de NPs de silicio, usando como solvente etanol, una longitud de onda de 532 nm, un ancho de pulso de 13 ns, y variando la fluencia de entre 0.15 a 0.45 J/cm^2 . Se notó que conforme la fluencia aumentaba de 0.15 a 0.31 J/cm^2 , la masa de las NPs ablacionadas también aumentaron. Sin embargo, en este estudio se observó que a mayor fluencia, menor el tamaño de NPs [39].

Asimismo, al ablacionar obleas de silicio usando como solvente etanol, con una longitud de onda de 532 nm, ancho de pulso de 13 ns y un pulso de 10 Hz se observó que a medida que aumentaba la fluencia, aumentaba la producción de NPs. La mayor producción de NPs se obtuvo con una fluencia crítica. Para fluencias bajas, fue menor la producción de NPs, y para fluencias muy altas la producción incrementaba ligeramente. Una posible explicación es que a medida que aumentaba el número de NPs, la absorción del camino óptico inhibía la ablación en el objetivo de silicio. A medida que la ablación disminuía, la producción de nanopartículas también disminuía [39].

Por el otro lado, la nucleación solo ocurre cuando la concentración alcanza el límite de sobresaturación. A baja fluencia, hay pocos átomos de silicio en la columna de plasma. En estas condiciones, es difícil alcanzar el límite de sobresaturación y, en consecuencia, la nucleación es difícil. Por lo tanto, solo se creó un pequeño número de núcleos. Durante el proceso de crecimiento, los átomos de silicio se unieron a los núcleos hasta que todos los átomos circundantes se consumieron. Estos átomos tenían sitios de nucleación limitados a los que unirse; por lo tanto, los núcleos crecieron rápidamente, lo que dio lugar a partículas de gran tamaño. A mayor densidad energética, la situación se invirtió.

Debido a la alta concentración, el límite de sobresaturación se puede alcanzar fácilmente [39].

Parámetros de enfoque

La condición del enfoque del láser es un parámetro que influye en la distribución de tamaños y en la forma de las NPs. La forma en la que se altera el punto en el que se enfoca el láser es moviendo y ajustando la posición de la montura del lente. Con un objetivo fijo, la ablación puede realizarse en tres posiciones: arriba del foco, debajo del foco o en el foco [27]. Véase Figura 3.5.

Nuevamente, con pulsos de nanosegundos se sintetizaron nanopartículas de oro, usando una longitud de onda de 1064 nm o de 532 nm, y a una frecuencia de 10 Hz. Se observó que el tamaño promedio de las NPs es mayor cuando la oblea de oro es ablacionada en el punto focal, en comparación de si es ablacionada arriba del foco o debajo del foco [7].

3.5 Generación de plasma y generación de ablación

La generación de plasma depende de los parámetros del láser como lo son los pulsos, la energía, la longitud de onda, así como las propiedades del material que se ablaciona y las condiciones del medio. Asimismo, las interacciones del láser con la materia así como los mecanismos que dan origen a la ablación son diferentes según el ancho del pulso. Sin embargo, particularmente, los mecanismos físicos detrás de la ionización y la remoción de material en láseres de femtosegundos aún no están completamente debatidos y se siguen estudiando [11].

Durante las interacción del láser de fs con el material, la energía del fotón se transfiere a los electrones. Si la energía cinética libre de los electrones es lo suficientemente alta después de la absorción del fotón, entonces puede transferir energía a un electrón ligado

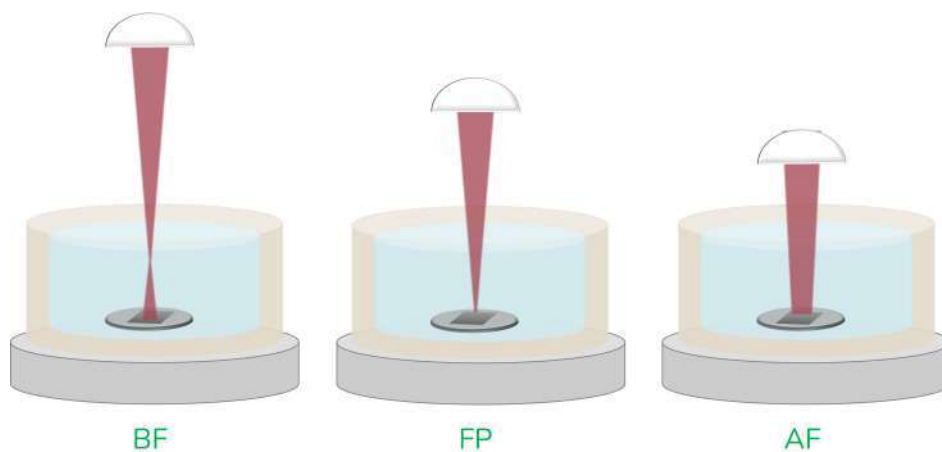


Figura 3.5: Zonas de ablación en el método PLAL. BF: debajo del foco, FP: en el foco, AF: arriba del foco. Para modificar el enfoque se suele ajustar la posición del láser.

Autoría propia.

durante la colisión para así superar el potencial de ionización. En este proceso, conocido como ionización por medio de impacto de electrón, puede ser posible duplicar el número de electrones libres después de las colisiones y de las absorciones de energía: ocurre una "avalancha" de electrones, lo que se conoce como plasma [11].

Por el otro lado, la ablación láser se define como la remoción de material de una oblea de interés mediante absorción directa de la energía del láser. La formación de plasma ocurre cuando láseres pulsados con alta energía son enfocados en la oblea tal que la densidad de energía sobrepasa el umbral de ablación del material. Particularmente, en láseres de fs , existen dos mecanismos que resultan de la remoción de material y de la ablación: ablación débil y ablación fuerte, también llamados explosión de Coulomb y vaporización térmica, respectivamente [11].

La ablación débil predomina en láseres con bajas intensidades y cerca del umbral de ablación. Los electrones excitados son expulsados de la superficie de la oblea, creando campos eléctricos de separación de cargas entre los electrones expulsados y los átomos altamente ionizados en la superficie de la oblea. La separación de cargas ocurre si la energía absorbida por electrones excede el nivel de Fermi, permitiendo a los electrones escapar de la oblea. Si la energía del electrón es mayor que la energía de enlace de los iones en la red, el campo eléctrico resultante empuja a los iones fuera de la oblea, resultando en la remoción de pocos nanómetros de profundidad de la oblea, dejando una superficie lisa [11].

Por el otro lado, en la ablación fuerte, a altas intensidades del láser, arriba del umbral de ablación, la fase explosiva es seguida de una vaporización térmica del material en forma volumétrica que se convierte en el mecanismo dominante de remoción. En esta ablación, la tasa de material removido es mayor que en la ablación débil; además de que la superficie de la oblea queda con cráteres rugosos. En ambos casos, aunque la cantidad de material removido cambia, se produce plasma [11].

3.6 Punto focal

En la focalización de un láser, el punto focal es una región en el espacio donde el radio del haz alcanza el mínimo (véase Figura 3.6). Para la propagación de la luz en un medio no absorbente, el punto focal es el punto en el que se alcanza la intensidad óptica máxima. También se le conoce como cintura del haz [40].

Existe una relación entre la distancia focal, el diámetro del *spot* y la profundidad del foco (DOF, por sus siglas en inglés). Para grandes distancias focales, el diámetro del *spot* así como la DOF aumentan [41]. Esto se ve matemáticamente como:

$$\varnothing_{\text{spot}} = \frac{4f\lambda M^2}{\pi d} \quad (3.1)$$

siendo $\varnothing_{\text{spot}}$ el diámetro del spot, f la distancia focal, d el diámetro del haz en la posición del lente y M el factor de propagación del haz ($M = 1$ si se trata de un haz gaussiano). A la eq. (3.1) se le conoce como criterio de Rayleigh. Por otro lado, a la distancia axial dentro de la cual el ancho del haz no es mayor que un factor multiplicado

por su valor mínimo, de tal modo que su área esté dentro de un factor de 2 del mínimo, se le conoce como DOF y viene dada por [41, 42]:

$$\text{DOF} = \frac{8\lambda}{\pi} \left(\frac{f}{d} \right)^2 \quad (3.2)$$

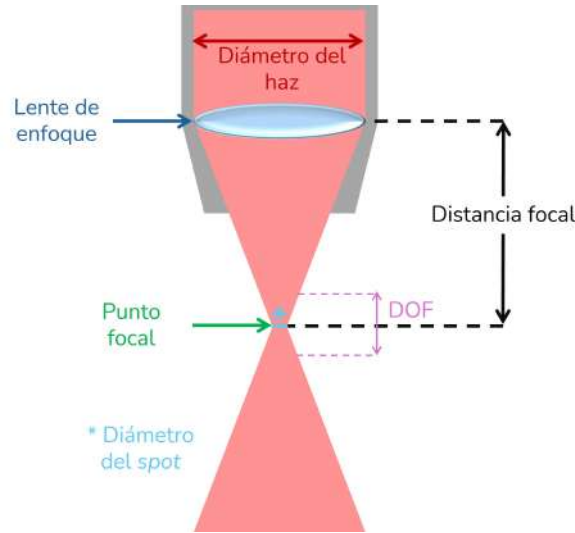


Figura 3.6: Punto focal de un haz gaussiano. El haz del láser se encuentra desenfocado, pero al pasar por el lente se enfoca hasta se llegar al punto focal. Posteriormente se vuelve a desenfocar.

Imagen modificada de [41].

3.7 Irradiancia

Una forma simplificada en la que se pueden estudiar los láseres, es considerándolos como haces gaussianos. Se dice que un haz es gaussiano cuando su perfil de irradiancia (potencia por unidad de área [43]) sigue una distribución ideal gaussiana (véase eq. (3.3)). Este perfil es simétrico alrededor del centro del haz y decrece conforme aumenta la distancia del centro del haz que es perpendicular a la dirección de propagación [44, 45].

$$I(r, z) = I_0 e^{\frac{-2r^2}{D^2(z)}} = \frac{2P}{\pi D^2(z)} e^{\frac{-2r^2}{D^2(z)}} \quad (3.3)$$

En (3.3), I_0 representa la irradiancia pico en el centro del haz, P la potencia total del haz, r la distancia radial del eje, z la distancia propagada del plano donde el frente de onda es plano, y $D(z)$ el radio del haz donde la irradiancia es $1/e^2$ (o bien 13.5 %) de I_0 (véase Figura 3.7) [45].

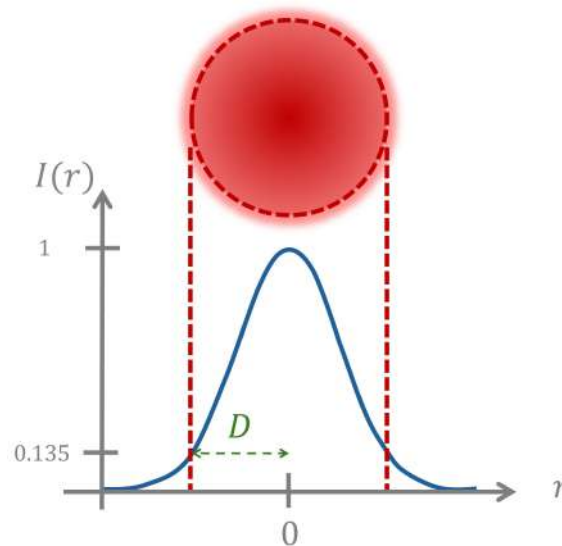


Figura 3.7: Los perfiles de irradiancia gaussiana son simétricos alrededor del centro del haz, y decrecen cuando la distancia del centro del haz perpendicular a la dirección de propagación aumenta.

Imagen modificada de [45].

Que la irradiancia también dependa de $D(z)$ implica que la irradiancia no permanece constante mientras que el haz se propaga por el espacio. Debido a la difracción, un haz gaussiano convergerá y divergerá desde un área llamada cintura del haz, representada por D_0 (valor mínimo del diámetro que puede tener el haz) [45]. Esto se puede observar en la Figura 3.6 y en la Figura 3.8, donde se aprecia que dos veces la cintura del haz equivalen al diámetro del spot.

Asimismo, el haz converge y diverge equitativamente en ambos lados de la cintura del haz por un ángulo de divergencia θ (véase eq. (3.4)). Es importante mencionar que eq. (3.4) es sólo una aproximación de campo lejano, por lo que se hace más precisa

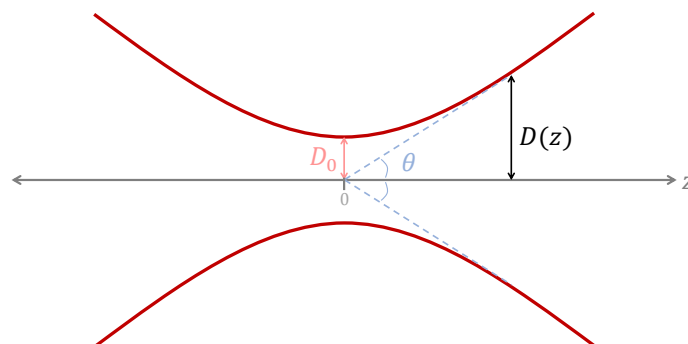


Figura 3.8: Cintura del haz y radio del haz gaussiano. Se considera que la cintura del haz se encuentra en $z = 0$.

Diagrama modificado de [45].

conforme aumenta la distancia lejos de la cintura del haz aumenta [45].

$$\theta = \frac{\lambda}{\pi D_0} \quad (3.4)$$

3.8 Fluencia

Los láseres pulsados emiten pulsos discretos de energía a una frecuencia definida. La energía por pulso está dada por la eq. (3.5), siendo P_{av} la potencia promedio y f_{rep} la frecuencia [45].

$$E_{pulse} = \frac{P_{av}}{f_{rep}} \quad (3.5)$$

Por otro lado, la fluencia se define como la energía entregada por unidad de área (o por área efectiva). Matemáticamente se representa como en la eq. (3.6) [46].

$$F = \frac{E_{pulse}}{\pi D^2(z)} \quad (3.6)$$

3.9 Distancia de Rayleigh

Como se observa en la Figura 3.6, a lo largo del eje z el radio del haz, $D(z)$, no permanece constante. $D(z)$ viene dado por [45]:

$$D(z) = D_0 \sqrt{1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi D_0^2} \right)^2} \quad (3.7)$$

La distancia de Rayleigh (z_R) de un haz gaussiano es el valor de z para el cual el área de la sección transversal del haz se duplica [45]. Por ejemplo, para $D(0) = D_0$, el área

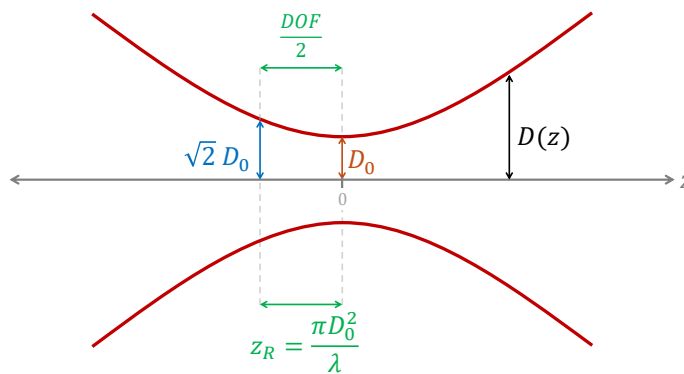


Figura 3.9: Para $D(0) = D_0$, si se aumenta el ancho del haz tal que $D(z) = \sqrt{2} D_0$, entonces $z = z_R$, lo que se conoce como distancia de Rayleigh.

Imagen modificada de [45].

de la sección transversal es πD_0^2 . Para que el área sea $2\pi D_0^2$, entonces $D(z) = \sqrt{2}D_0$. Igualando esta expresión con la eq. (3.7) y despejando z , se obtiene que:

$$z = z_R = \frac{\pi D_0^2}{\lambda} \quad (3.8)$$

A dicho valor de z se le conoce como distancia de Rayleigh, y se representa como z_R [42, 45]. De forma más general, eq. (3.7) puede representarse como en la eq. (3.9), donde z_0 es la posición en donde se encuentra D_0 [47].

$$D(z) = D_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z - z_0}{z_R} \right)^2} \quad (3.9)$$

3.9.1 Decaimientos y distancia de Rayleigh

El radio del haz ($D(z)$) aumenta conforme aumenta $|z|$. Esto es, conforme más se aleje del origen, mayor será $D(z)$. Al aumentar $D(z)$, la irradiancia decaerá, como se puede ver en la eq. (3.3). Esto implica que en el foco (en la posición donde se encuentra el radio mínimo del haz, D_0), se verá un *spot* del haz definido e intenso, y al alejarse del foco, este *spot* se atenuará y aumentará de tamaño. Esto se observa como a continuación.

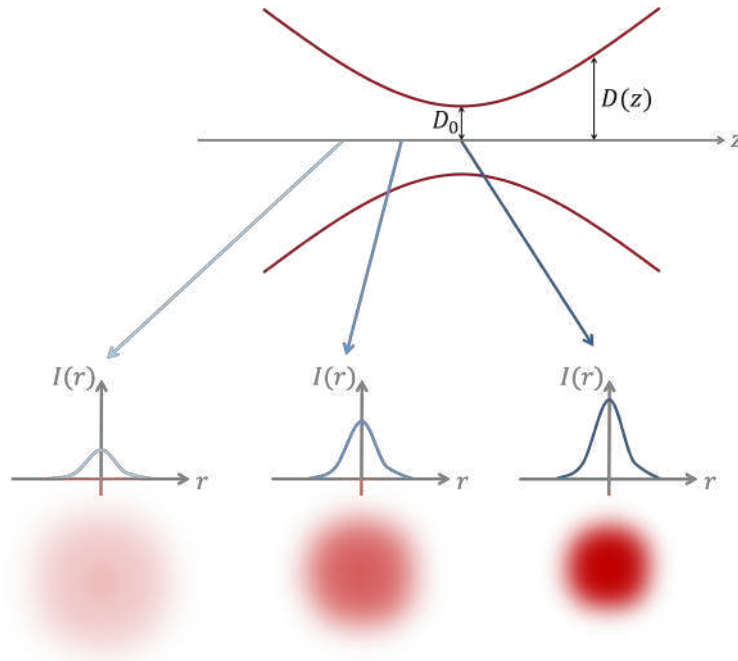


Figura 3.10: Irradiancias del haz gaussiano normalizado como función de la distancia radial a diferentes valores de z : $z = 0$, $z = z_R$ y $z = 2z_R$.

Diagrama modificado de [42] y de [45].

Por el otro lado, la fluencia, al ser inversamente proporcional al área, disminuye conforme $D(z)$ aumenta. La fluencia máxima se obtiene en la cintura del haz (para $D(0) = D_0$). Asimismo, dado que el foco se encuentra en el valor de z para el cual el ancho del haz es el mínimo, es decir, entonces en D_0 no sólo se obtiene la fluencia máxima, sino que ahí se encuentra el foco.

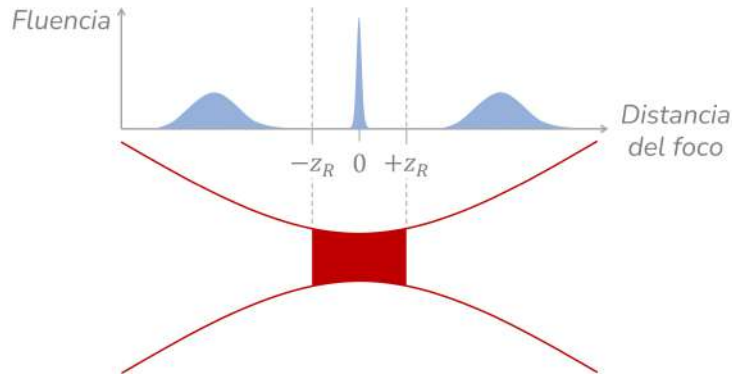


Figura 3.11: En el foco se obtiene la fluencia máxima y conforme se aleje del foco la fluencia va disminuyendo. Además, en el foco la proyección tiene la cintura más angosta.

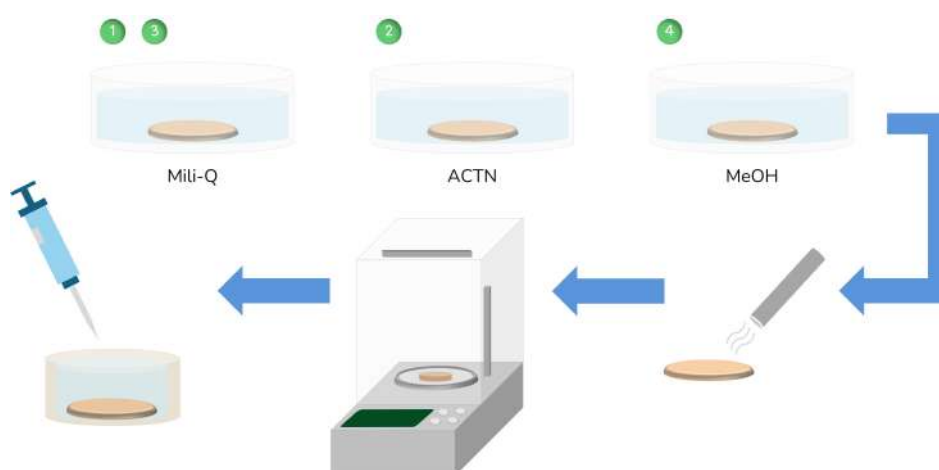
Diagrama modificado de [47].

4. Metodología

4.1 Preparación de la muestra

La muestra se limpia usando agua mili-Q, acetona y metanol. Primeramente se sumerge en agua, luego se sumerge en acetona, se vuelve a colocar en el recipiente con agua, y finalmente se enjuaga con metanol. De esta forma se asegura la eliminación de polvo y grasa. Posteriormente, la muestra se seca.

Una vez limpia la oblea, ésta debe pesarse. Llevar el registro del peso permite saber cuánta masa se ha ablacionado, por lo que se debe pesar antes del proceso de ablación y después del proceso de ablación. Ya pesada la muestra, ésta se coloca en un recipiente donde se llena con 5 mL de agua mili-Q. En la Subsección 4.3.2 se detalla por qué se llena con 5 mL.



*Figura 4.1: Pasos para la preparación de la muestra.
Autoría propia.*



Figura 4.2: La muestra se limpia usando agua mili-Q, acetona y metanol.

Autoría propia.

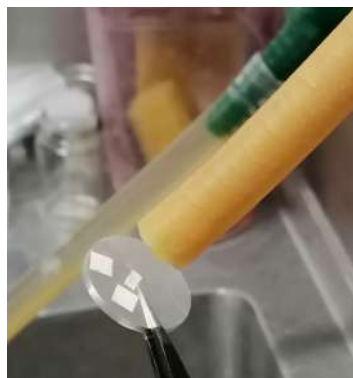


Figura 4.3: La muestra es secada para posteriormente colocarla en el recipiente.

Autoría propia.



Figura 4.4: La muestra se pesa antes y después de la ablación.

Autoría propia.



Figura 4.5: Se colocan 5 mL de agua mili-Q.

Autoría propia.

4.2 Obtención del foco

Se utiliza el arreglo experimental de la Figura 4.6. Primero el haz pasa por un sistema de polarización que inicia con la placa de media onda (*half waveplate*, WP), lo que ocasiona que una pequeña parte reflectada del haz pase al fotodetector 1, el cual funciona como señal del *trigger* del osciloscopio. La otra fracción del haz, ahora polarizada, pasa hacia el espejo para luego dirigirse hacia la lente que se usa para enfocar en el *target* (la oblea metálica).

El haz incide sobre la oblea y después de la interacción de dicho haz, regresa por el mismo camino que siguió al inicio. La luz de interacción, al pasar nuevamente por el polarizador en el regreso, una fracción del haz pasa al segundo fotodetector. La señal es leída en el osciloscopio es con el voltaje pico debido a la luz generada en la interacción de la señal del plasma producido a una determinada altura.

Para evitar lo menos posible que la medición sea destructiva en el material, se establecen solo cuatro puntos para la búsqueda de foco. Aunque son únicamente cuatro puntos, son lo suficientemente representativos de la ablación para un recorrido sobre la oblea metálica. También se reduce la potencia promedio con una frecuencia de repetición de pulsos baja de 40 Hz, parámetro con el cual se genera plasma, pero muy poca ablación.

Al obtener la gráfica del voltaje medido a una determinada altura, se obtiene el valor máximo del voltaje pico y se almacena este valor, junto con el valor de la posición en z correspondiente a dicho valor. Posteriormente, el sistema de posicionamiento con los motores en x y y se mueven entre los cuatro puntos deseados. Entre un punto y otro de la oblea, con un proceso automatizado de medición, se hace un escaneo en los cuatro puntos propuestos (véase Figura 4.7 donde realiza un recorrido en z para cada punto).

Para verificar una posible inclinación de la oblea, se realizan las cuatro mediciones del voltaje pico máximo, que corresponde a los cuatro vértices del cuadrado que se observa en la Figura 4.8. Por practicidad y estandarización, el foco usado para la ablación corresponde al promedio de los cuatro focos obtenidos en dichos vértices. Al finalizar el proceso de búsqueda del foco se obtiene como resultado gráficas similares a la Figura 4.9 y a la Figura 4.10. Con estas gráficas se establece el valor de la altura que se fija para realizar la ablación. Asimismo, este proceso toma aproximadamente 11 minutos en hacer las mediciones y en crear las gráficas.

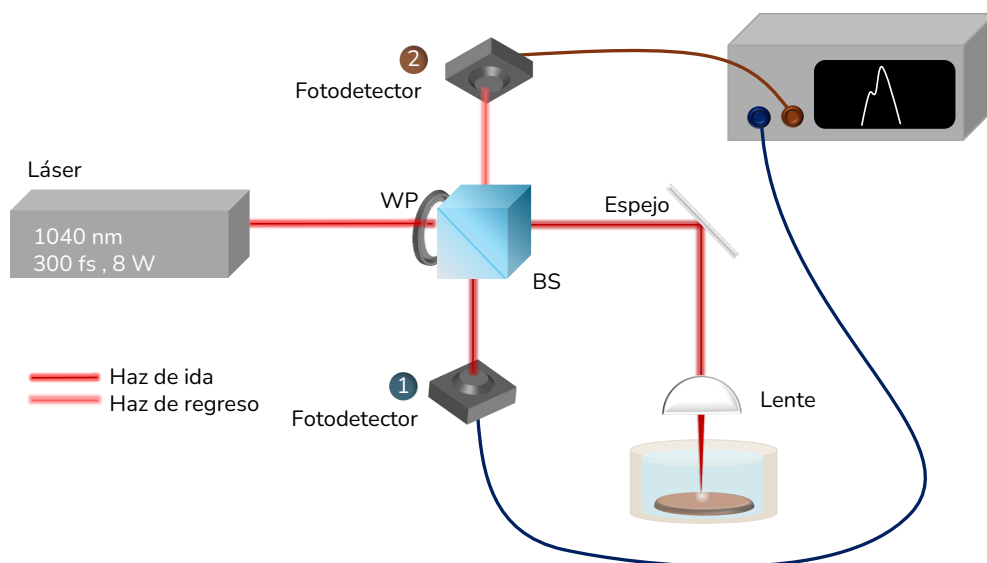


Figura 4.6: Arreglo experimental para encontrar el foco. WP corresponde a waveplate y BS corresponde a beamsplitter.
Autoría propia.

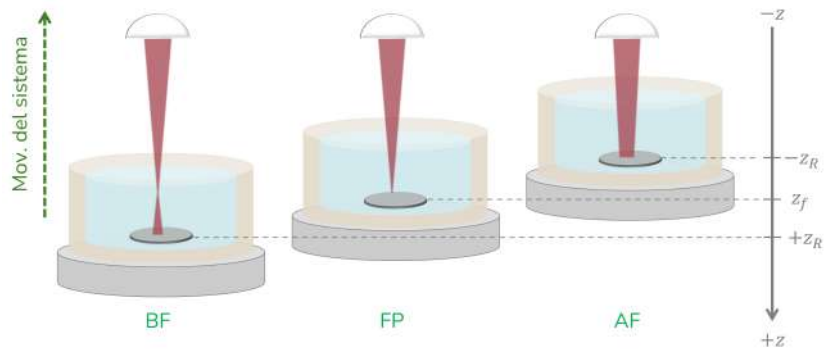


Figura 4.7: El sistema se encuentra en una altura z_1 donde hace una medición. Después pasa a la altura z_2 , toma otra medida, y así sucesivamente hasta llegar a z_n . Nótese que entre z_1 y z_n se encuentra la altura a la que está el foco, además $z_1 > z_n$.

Autoría propia.

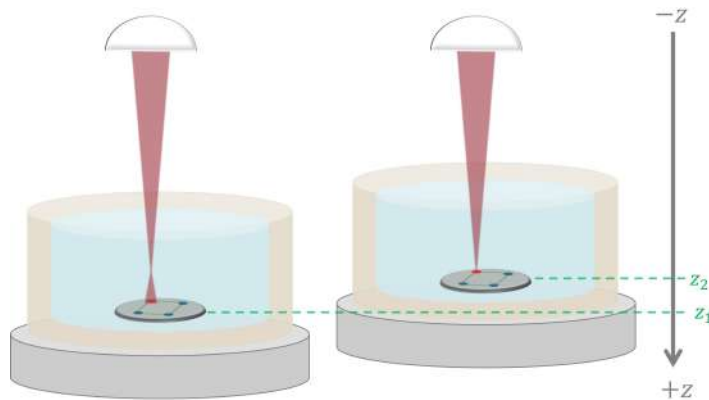


Figura 4.8: El procedimiento de la Figura 4.7 se realiza en el punto rojo, y al finalizar se hace en un punto distinto, así sucesivamente hasta haber hecho mediciones en los cuatro puntos.

Autoría propia.

4.2.1 Lectura de las gráficas

Con los datos obtenidos del osciloscopio se obtienen gráficas similares a la Figura 4.9 y Figura 4.10. La gráfica de la Figura 4.9 representa todas las señales vistas en el osciloscopio en función de la posición del motor en z respecto a la superficie de la oblea metálica. Para una determinada altura se obtienen diferentes señales del voltaje pico. Esta señal, conforme se va acercando al foco, va aumentando la intensidad y conforme se aleja del foco, la señal va disminuyendo. Interesa conocer el valor de la altura para el cual la intensidad de la señal es máxima.

Por el otro lado, la gráfica. El pico de la izquierda de la figura Figura 4.11 representa la altura a la cual el foco se encuentra en la superficie de la oblea. Por el otro lado, el pico de la derecha representa la altura en la que el foco se encuentra en la superficie

del agua. La distancia entre picos está relacionada con el volumen de agua mili-Q que contiene el recipiente.

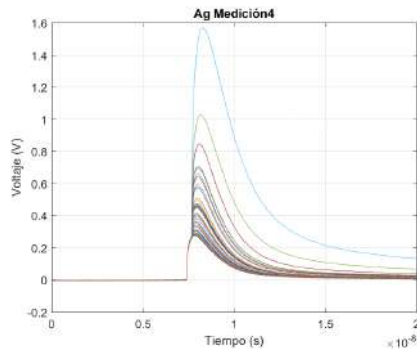


Figura 4.9: Medición del voltaje pico en cada valor de la altura. La señal más intensa se obtiene cuando el foco se encuentra sobre la superficie de la oblea.

Autoría propia.

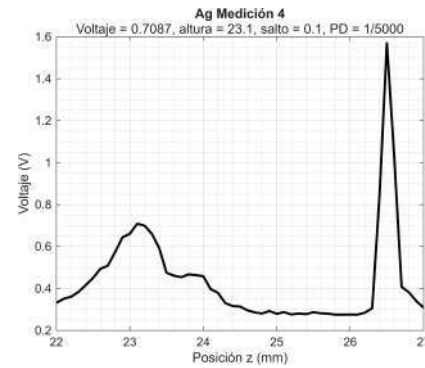


Figura 4.10: Por cada altura se obtiene el voltaje pico máximo. Se grafica voltaje pico máximo contra la posición en z (la altura).

Autoría propia.

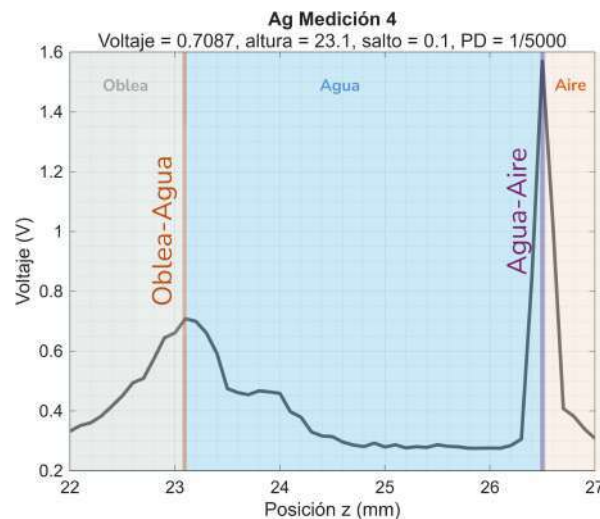


Figura 4.11: El pico de la izquierda corresponde al foco cuando se encuentra sobre la superficie de la oblea. El pico de la derecha corresponde al foco cuando se encuentra sobre la superficie del agua. La separación entre picos está relacionada con el volumen de agua usada para llenar el contenedor.

Autoría propia.

Para el caso de la Figura 4.11, para valores menores a 23.1 mm se encuentra con la oblea. Para valores mayores a 23.1 mm pero menores a 26.5 mm se encuentra el agua. Valores mayores a 26.5 mm corresponden al aire. Es decir, es posible identificar tres zonas y dos "interfaces": oblea-agua y agua-aire. Dado que el sistema tiene un recorrido en z que se mueve desde 27 a 22 mm, se puede decir que el sistema se mueve de "abajo" hacia "arriba" (véase Figura 4.7).

4.3 Establecimiento de parámetros

4.3.1 Aristas del cuadrado

Si bien, ya se tenía establecido que se necesita de un cuadro de 5×5 mm, cuando se hacen las pruebas no se tienen fijos los puntos en los que se ubica el cuadrado. Es por ello que para estandarizar se eligen las coordenadas $P_1 = (15, 20)$, $P_2 = (20, 20)$, $P_3 = (20, 25)$ y $P_4 = (15, 25)$. De esta forma primero se hace la medición del foco en P_1 , posteriormente en P_2 , luego P_3 y finalmente en P_4 (véase Figura 4.12).

4.3.2 Determinación de volumen

Dado que el contenedor tiene la capacidad de ser llenado de 3 a 5 mL, para recubrir completamente la oblea metálica con líquido, se realizaron las siguientes pruebas para establecer un valor fijo de volumen en las ablaciones. Para ello, se realiza primero la prueba haciendo las mediciones del foco en un mismo punto, pero utilizando diferentes cantidades de volumen de agua.

Con la Figura 4.13 se observa que la distancia entre picos representa la distancia entre la superficie de la oblea y el agua. Por lo que es conveniente elegir el volumen de 5 mL, pues da un mayor rango de distancia y se puede establecer una posición aproximada del foco. Estas condiciones de recorrido de la luz están definidas por el volumen del agua, es decir, por el índice de refracción por donde pasa la luz.

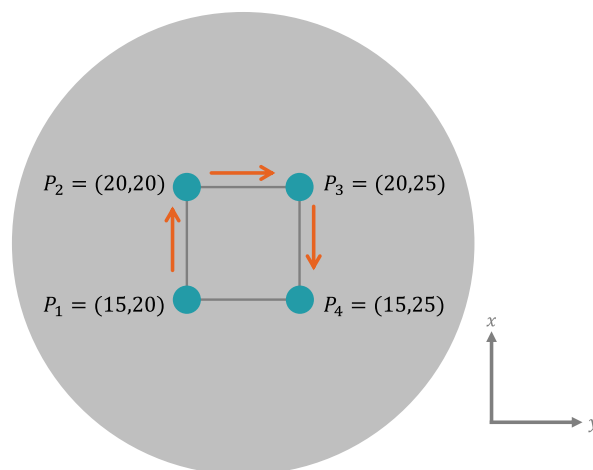


Figura 4.12: Vértices del cuadrado. Se hacen mediciones en los cuatro puntos y el foco que se establece es el promedio de los cuatro. Las flechas naranjas indican el orden en el que se hacen las mediciones en cada punto. La oblea tiene un diámetro de 2.54 cm y el cuadrado que se ablaiona es de 5×5 mm.

Autoría propia.

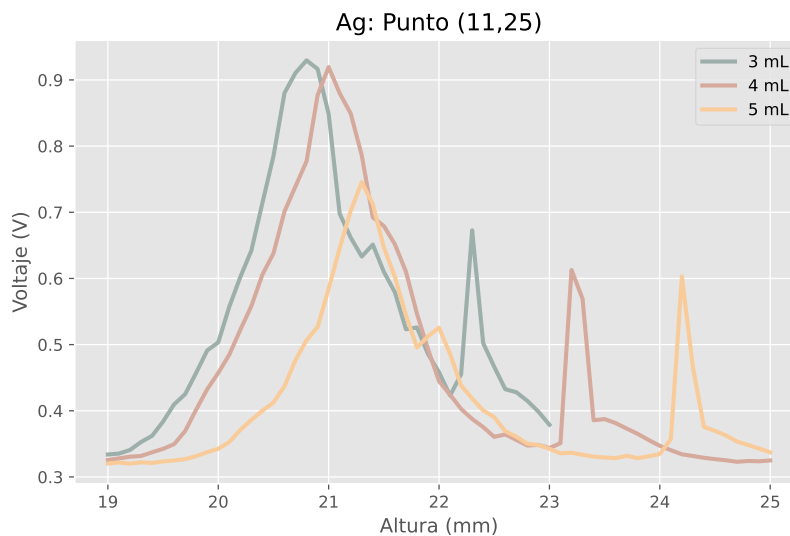


Figura 4.13: Obtención del foco en el mismo punto con diferentes volúmenes. Para un volumen de 5 mL se tiene mayor margen para medir y ablacionar antes de que el agua se evapore.

Autoría propia.

4.3.3 Frecuencia de repetición

Otro de los parámetros que deben definirse es la frecuencia de repetición. Dado que se trata de un método no invasivo, se buscan valores en los que se presente plasma, pero no haya ablación. Para ello se prueban frecuencias de repetición de 20 Hz a 40 Hz.

Se encontró que incluso con 20 Hz se percibe la señal de generación de plasma y hay poco ruido. Sin embargo, en elementos, como el molibdeno la señal es baja, e incluso en algunos materiales no se distingue completamente. Con 40 Hz la señal sí se distingue en varios elementos y no se daña la muestra. Sin embargo, hay ligeramente mayor ruido en la medición. Se establece este valor con el objetivo de estandarizar las mediciones, sin importar de qué material se trate.

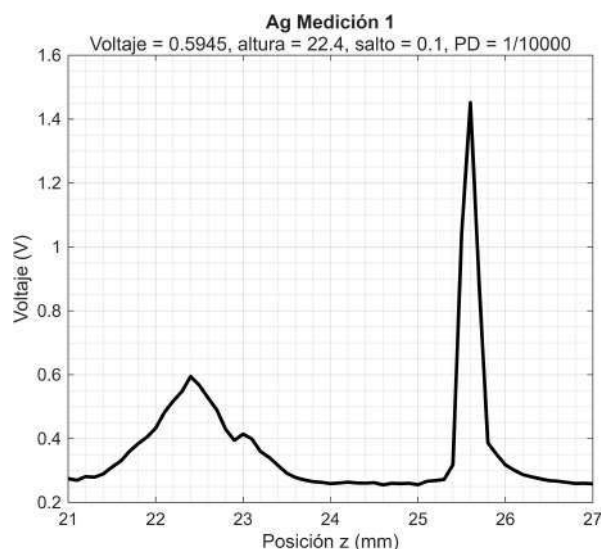


Figura 4.14: Frecuencia de repetición a 20 Hz. La gráfica se ve más suave. La señal de interés llega a aproximadamente 0.6 V.

Autoría propia.

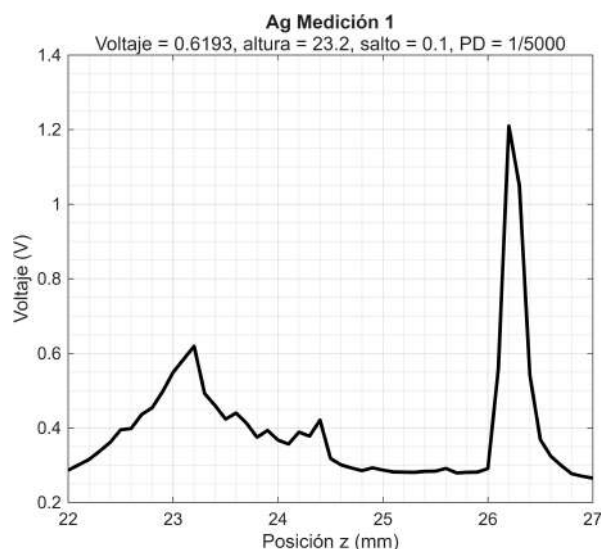


Figura 4.15: Frecuencia de repetición a 40 Hz. La gráfica presenta más ruido. La señal de interés llega a aproximadamente 0.7 V.

Autoría propia.

4.4 Repetibilidad del método

Al realizar la medición del foco en los cuatro vértices del cuadrado (véase Figura 4.12). Si la superficie de las obleas usadas es homogénea y no presenta rugosidad, entonces es de esperar que los resultados sean prácticamente los mismos. En la Figura 4.16, por ejemplo, en los cuatro puntos donde se realizó la búsqueda de los focos obtenidos se encuentran ubicados a la misma altura: $z = 23.7$.

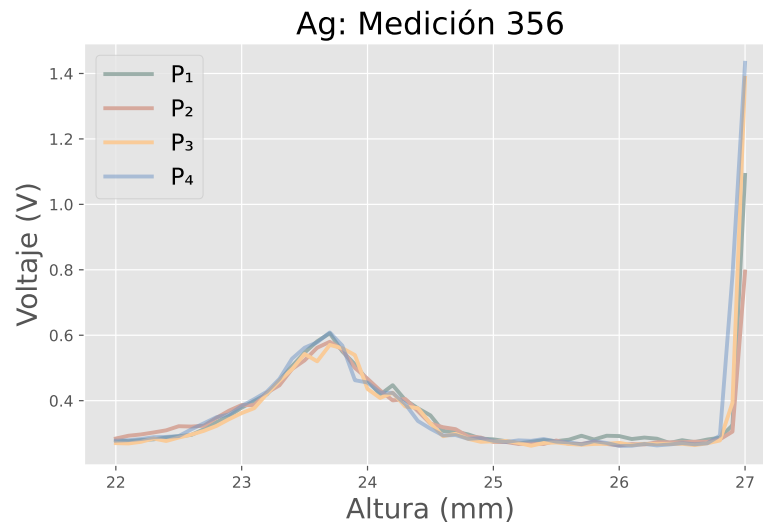


Figura 4.16: Medición del foco en los cuatro puntos del cuadrado. En las cuatro mediciones el foco se encontró en 23.7.

Autoría propia.

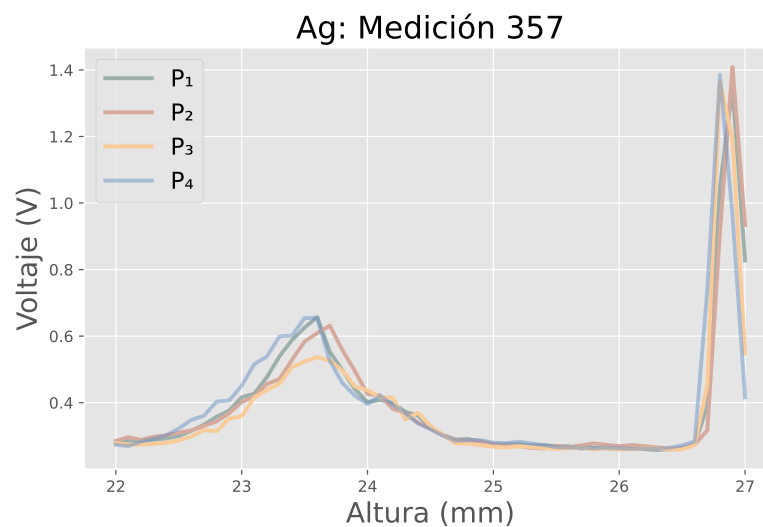


Figura 4.17: Medición del foco en los cuatro puntos del cuadrado. Los focos obtenidos fueron 23.6, 23.7, 23.6 y 23.6.

Autoría propia.

Asimismo, se tiene que considerar la curvatura de la tensión superficial del agua en el llenado del contenedor donde se desea ablacionar. No es lo mismo ablacionar en el centro del contenedor, donde la superficie del agua es casi plana y paralela a la oblea, que ablacionar en las curvaturas cerca de las paredes del contenedor. En posiciones donde participen estas curvaturas pueden existir cambios en la posición del pico de las interfaces. Es de esperarse que se considere a la superficie de la oblea metálica plana y

el contenedor paralelo a esta superficie.

Para el caso de la respetabilidad, el pico que indica la posición del foco sobre la superficie del metal incluso en condiciones con curvatura o un poco inclinadas, se obtienen buenos valores de repetibilidad. En el siguiente ejemplo, el foco se encuentra entre 23.1 mm y 23.3 mm en cuatro mediciones diferentes realizadas para el punto $P_1 = (15, 20)$. Esto garantiza que bajo las mismas condiciones se obtienen resultados bastantes cercanos.

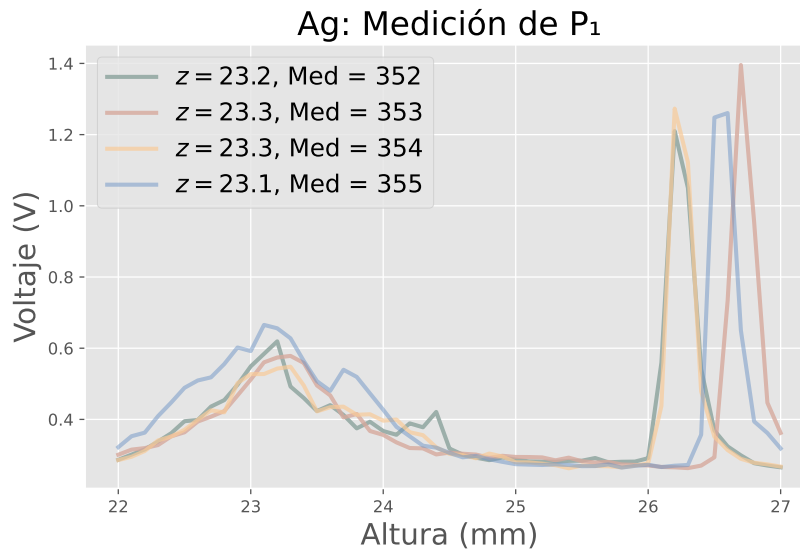


Figura 4.18: Medición del foco en el vértice $P_1 = (15, 20)$ en las mediciones 352, 353, 354 y 355.

Autoría propia.

4.5 Ablación láser

Una vez ubicado el foco en los cuatro vértices de la oblea se obtiene el promedio de los cuatro puntos. Dicho promedio es el valor de la altura a la que se realiza la ablación. Este valor permanecerá fijo durante el proceso de ablación.

Por otro lado, para ablacionar, se hace uso de los motores en x y y . El sistema de posicionamiento establece un recorrido estándar donde se sigue un camino como el de la Figura 4.19, al que se le llama ciclo. En un solo ciclo se recorren 10.05 mm. También se establecen 0.025 mm de desplazamiento sobre el eje y para así evitar que se traslapen los pulsos y se ablacione en la misma zona.

En total el ciclo de la Figura 4.19 se recorre por 100 veces, es decir, hay un recorrido total de 1.005 m durante la ablación. Asimismo, durante la ablación se fija una frecuencia de repetición de 40 kHz con una potencia promedio de 600 mW. El proceso de ablación dura aproximadamente 15 minutos.

Al finalizar el proceso se obtienen las NPs contenidas en el agua mili-Q, formando una sustancia coloidal. El coloide se almacena en un frasco de vidrio, donde se diluye con 5 mL de agua mili-Q. La oblea se limpia y se pesa, de esta forma se sabe cuánta masa se arrancó durante la ablación para tener contenedores con la masa ablacionada en 10 ml de agua en total.

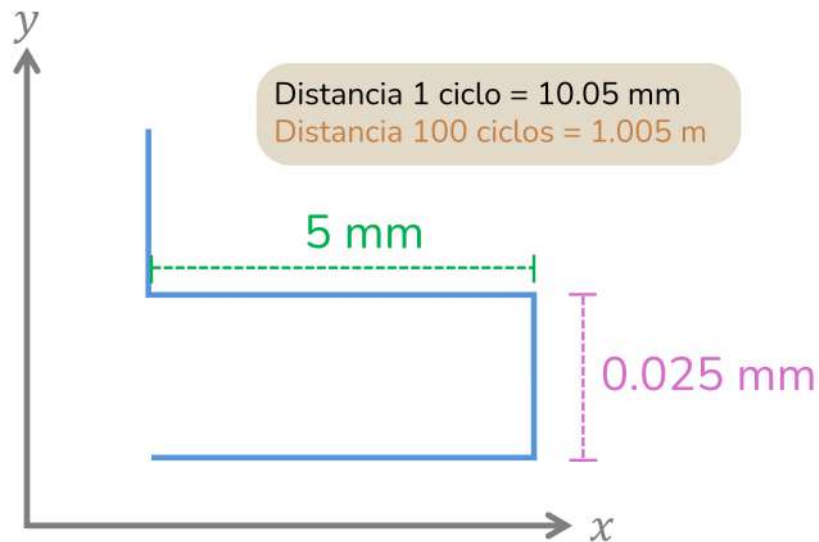


Figura 4.19: Distancia recorrida por ciclo y distancia recorrida por 100 ciclos. Durante la ablación se recorren 1.005 m.

Autoría propia.

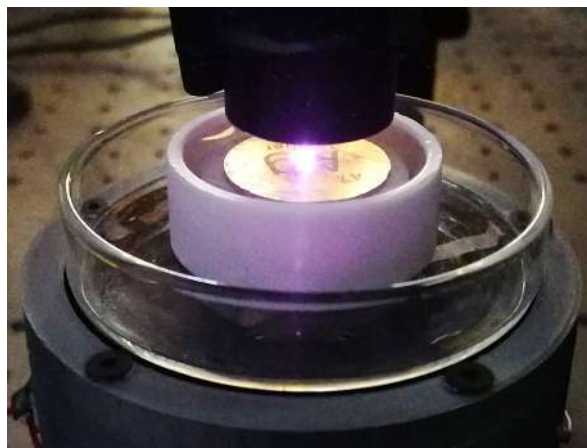


Figura 4.20: Proceso de ablación. Ablación de oblea de Ag. El brillo que se observa corresponde al plasma producido durante el proceso.

Autoría propia.

4.5.1 Distancia del foco

Para determinar a qué distancia del foco se realizan las ablaciones AF y BF, primero se calcula la distancia de Rayleigh. Este valor servirá como referencia al momento de hacer

las ablaciones. Para ello se considera $f = 11.60 \pm 0.116$ mm, $M^2 = 1.20$ y $\lambda = 1040 \pm 5$ nm. Estos datos se obtienen de la ficha técnica del lente y del láser usado [48, 49].

Para calcular el diámetro del haz en la posición del lente (d), se usa el método de navaja de Foucault. Como se observa en la Figura 3.7, se debe obtener el valor de r_1 para el cual $I(r_1) = 0.135I_0$ y el valor de r_2 para el cual $I(r_2) = 0.865I_0$. De esta forma, el diámetro del spot es $\varnothing_{\text{spot}} = r_1 - r_2$.

Para este caso, la potencia máxima medida es de 1.0590 W, por lo que se debe buscar en qué radios se obtiene 0.1430 W y 0.9160 W. Identificando estos radios, se obtiene la diferencia y el resultado es el diámetro del haz a la distancia del lente de enfoque. Para el cálculo de incertidumbres se usa el método propuesto en [50].

Cuadro 4.1: Método de la navaja para obtención del diámetro del haz d . La incertidumbre del motor es de ± 0.029 μm [51].

Radio	Potencia (%)	r (mm)	$r_1 - r_2$ (mm)
r_1	0.135	20.7799 ± 0.000029	1.2299 ± 0.0410
r_2	0.865	19.5500 ± 0.000029	

Una vez obtenido el valor de d , el diámetro del haz, es posible determinar el diámetro del spot, $\varnothing_{\text{spot}}$. Todas las mediciones se convierten a μm , y se utiliza el método propuesto en [50] para la propagación de incertidumbres:

$$\varnothing_{\text{spot}} = \frac{4(11600)(1.040)(1.20)}{\pi(1229.9)} \mu\text{m}$$

$$\varnothing_{\text{spot}} = 14.987 \mu\text{m}$$

$$\Delta\varnothing_{\text{spot}} = \sqrt{\left(\frac{\partial\varnothing_{\text{spot}}}{\partial f}\Delta f\right)^2 + \left(\frac{\partial\varnothing_{\text{spot}}}{\partial \lambda}\Delta \lambda\right)^2 + \left(\frac{\partial\varnothing_{\text{spot}}}{\partial d}\Delta d\right)^2}$$

$$\Delta\varnothing_{\text{spot}} = 0.167 \mu\text{m}$$

Dado que $\varnothing_{\text{spot}} = 2D_0$, entonces se tiene que:

$$D_0 = \frac{\varnothing_{\text{spot}}}{2}$$

$$D_0 = 7.494 \mu\text{m}$$

$$\Delta D_0 = \sqrt{\left(\frac{dD_0}{d\varnothing_{\text{spot}}}\Delta\varnothing_{\text{spot}}\right)^2}$$

$$\Delta D_0 = 0.083 \mu\text{m}$$

Por lo tanto, la distancia de Rayleigh, usando la eq. (3.8) es:

$$z_R = \frac{\pi(7.494)^2}{1.040} \mu m$$

$$z_R = 169.622 \mu m$$

$$\Delta z_R = \sqrt{\left(\frac{\partial z_R}{\partial D_0} \Delta D_0\right)^2 + \left(\frac{\partial z_R}{\partial \lambda} \Delta \lambda\right)^2} \mu m$$

$$\Delta z_R = 3.861 \mu m$$

Distancia de Rayleigh

$$z_R = 169.622 \pm 3.861 \mu m$$

4.5.2 Reconstrucción de gaussiano

Durante la generación de las gráficas de voltaje contra posición en z se observa que para algunos materiales se forma una densidad de probabilidad localizada (que se le conocerá como "gaussiano" en este trabajo). En otros materiales, como el oro, la plata y el cobre, el gaussiano tiene ruido o incluso el mismo haz se refleja debido a la superficie del metal, provocando deformaciones en la punta de dicho gaussiano. Esta deformación también se puede deber a la formación de burbujas de cavitación; o incluso a que, en materiales con baja energía de ionización, donde el plasma se forma con mayor facilidad, la superficie de la oblea se encuentra cambiando rápidamente.

Si bien, los picos generados por el ruido pueden disminuirse aumentando el número de mediciones a considerar, estos también pueden resolverse con un suavizado de la curva con *software*. Dado que el aumento de mediciones representa un aumento en el tiempo requerido para la medida del osciloscopio, tomar el promedio de la medición es una solución práctica. Otra forma puede ser modificar el ancho del pulso, que es mucho más complicado de controlar. Por lo anterior, una vez obtenida la señal de voltajes promedio en el osciloscopio, se utiliza el *software* MatLab para aproximar el gaussiano con un suavizado de la curva.

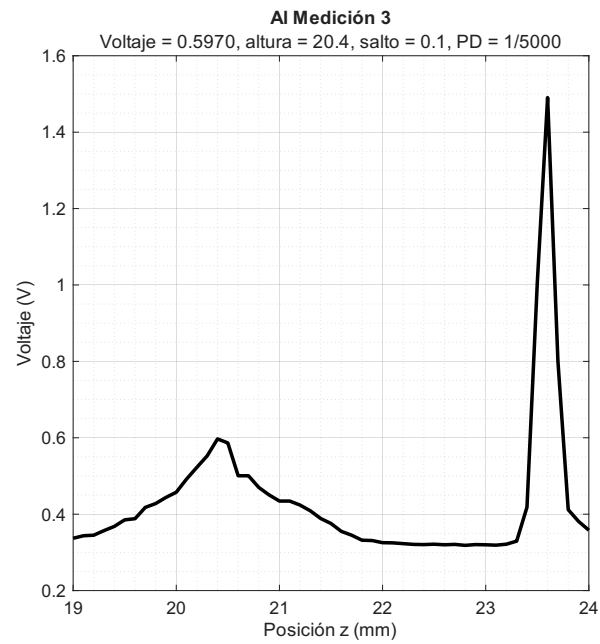


Figura 4.21: Al medir el foco en el aluminio se observa la formación de un gaussiano.

Autoría propia.

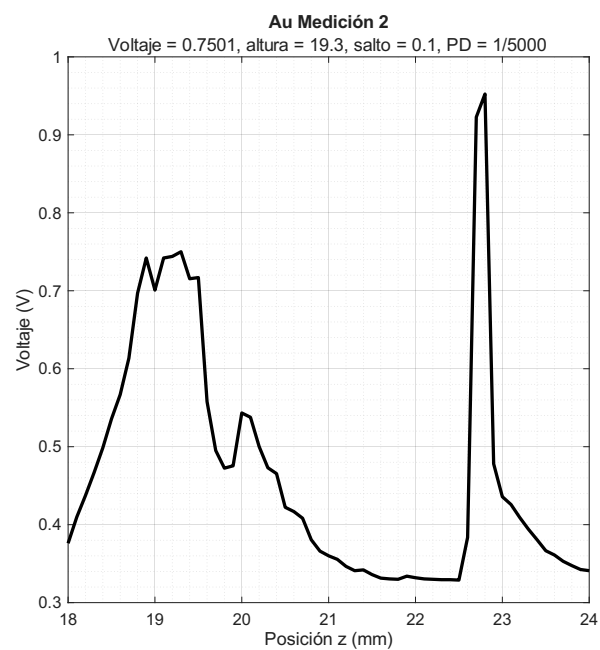


Figura 4.22: Señal obtenida sin reconstrucción. El gaussiano no se forma adecuadamente.

Autoría propia.

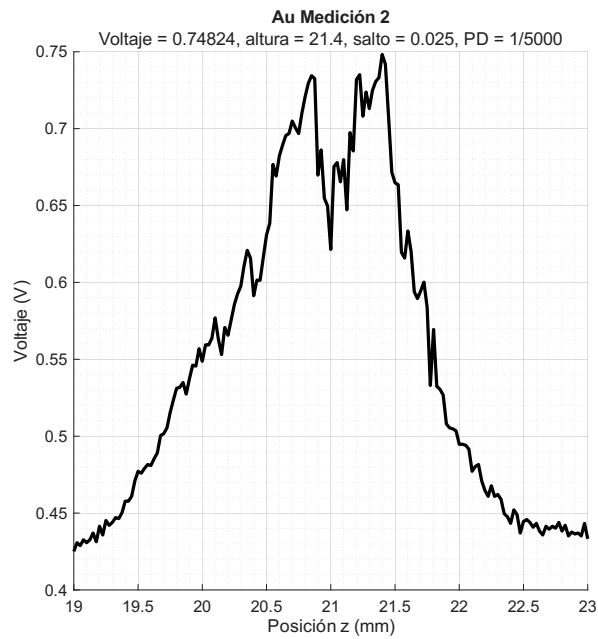


Figura 4.23: A pesar de haber disminuido el salto, el gaussiano no se forma completamente. Existen otros factores, además de la resolución y del ruido, que evitan la generación del gaussiano.

Autoría propia.

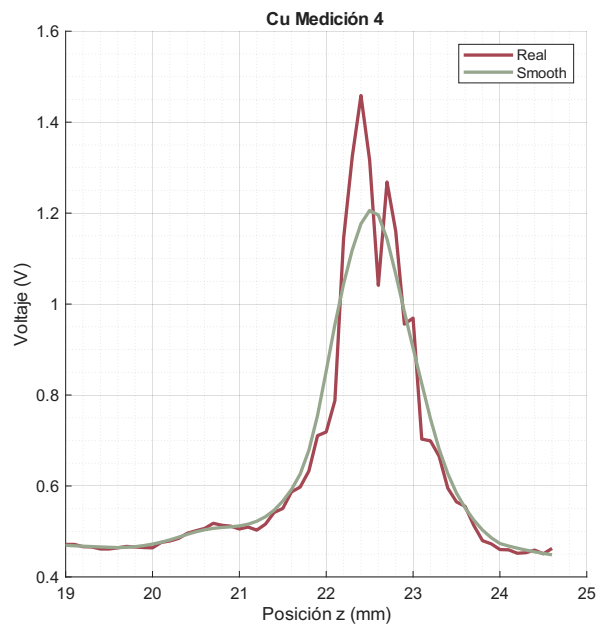


Figura 4.24: Ejemplo de generación del gaussiano. La línea verde es el gaussiano reconstruido. El foco se encuentra en 22.6.

Autoría propia.

4.5.3 Estandarización de distancia de ablación

Después de determinar la distancia de Rayleigh, Rayleigh en donde se encuentra la cintura del haz, se busca identificar la mejor posición para producir NPs y realizar las ablaciones. Para ello, se realizó la ablación de líneas en una oblea metálica a diferentes distancias de Rayleigh con respecto al foco. Se ablacionó a 7, 6, 5, 4, 3 y 1 distancias de Rayleigh debajo del foco (BF), se realizó una línea en el foco, y nuevamente a 1, 2, 3, 4 y 5 distancias de Rayleigh arriba del foco (AF), mostrado en la Figura 4.25.

Se observa que desde el foco hasta la tercera distancia AF y BF el grosor de las líneas de ablación va gradualmente disminuyendo debido a que la ablación es cortada por la formación de burbujas de cavitación que impide dicha ablación. Después de superar las cuatro distancias de Rayleigh las líneas de ablación comienzan a desaparecer considerablemente. Esto indica que a partir de $4z_R$ se está lo suficientemente alejado de la oblea para lograr producir ablación.

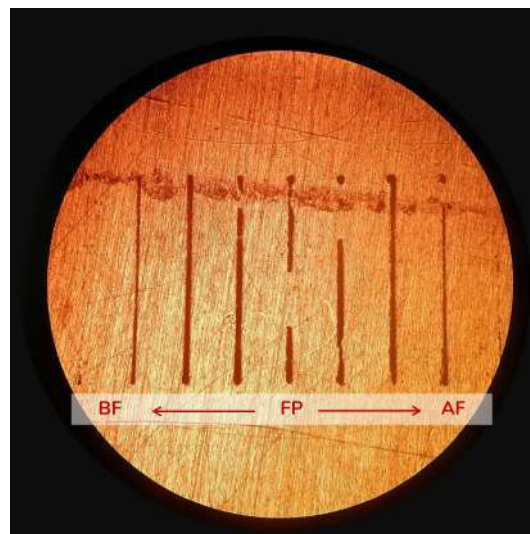


Figura 4.25: Ablación a diferentes posiciones con respecto al foco. Después de tres distancias de Rayleigh ya no se ablaiona correctamente la oblea.

Autoría propia.

Se repiten las ablaciones, pero ahora solo a dos y tres distancias de Rayleigh a BF y AF. Se observa que nuevamente, a una distancia BF y AF, así como en el foco, la línea de ablación no es continua, lo que sugiere que existe una mayor formación de burbujas. Por el otro lado, a dos distancias de Rayleigh las líneas se ven más intensas y son continuas.

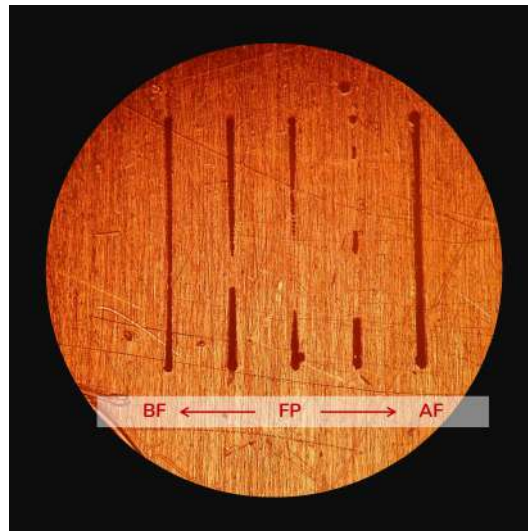


Figura 4.26: Ablación a diferentes posiciones con respecto al foco. A dos distancias BF y AF se observan líneas más definidas.

Autoría propia.

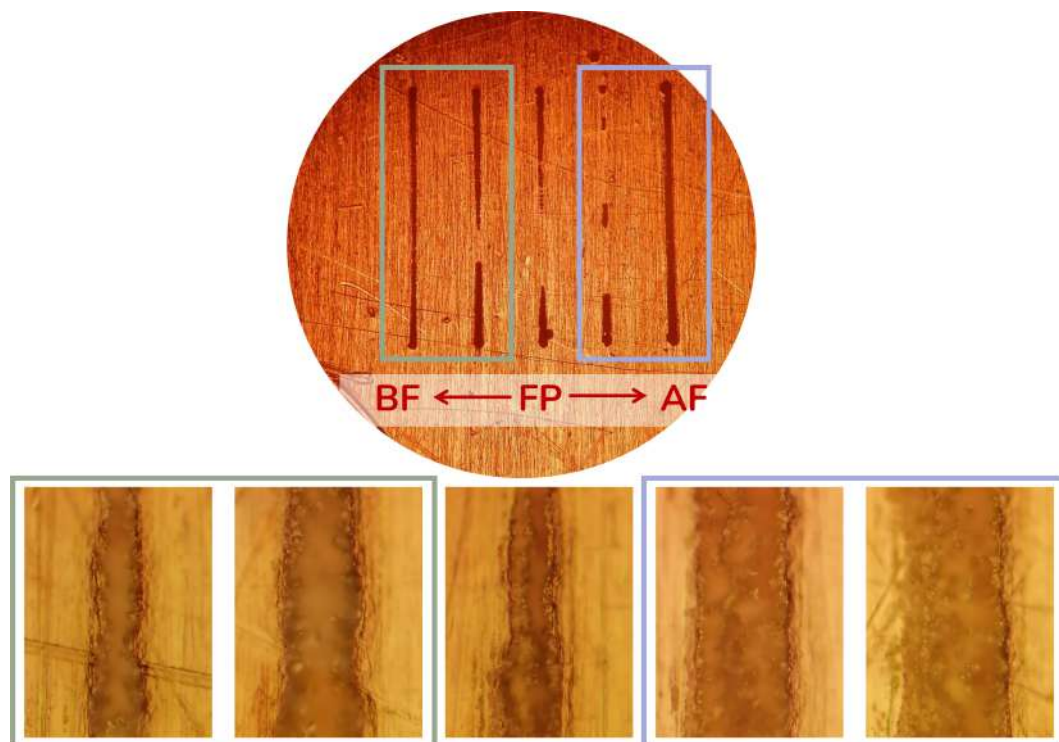


Figura 4.27: Líneas de ablación a diferentes distancias de Rayleigh. Se logran observar algunos de los cráteres formados durante la ablación.

Autoría propia.

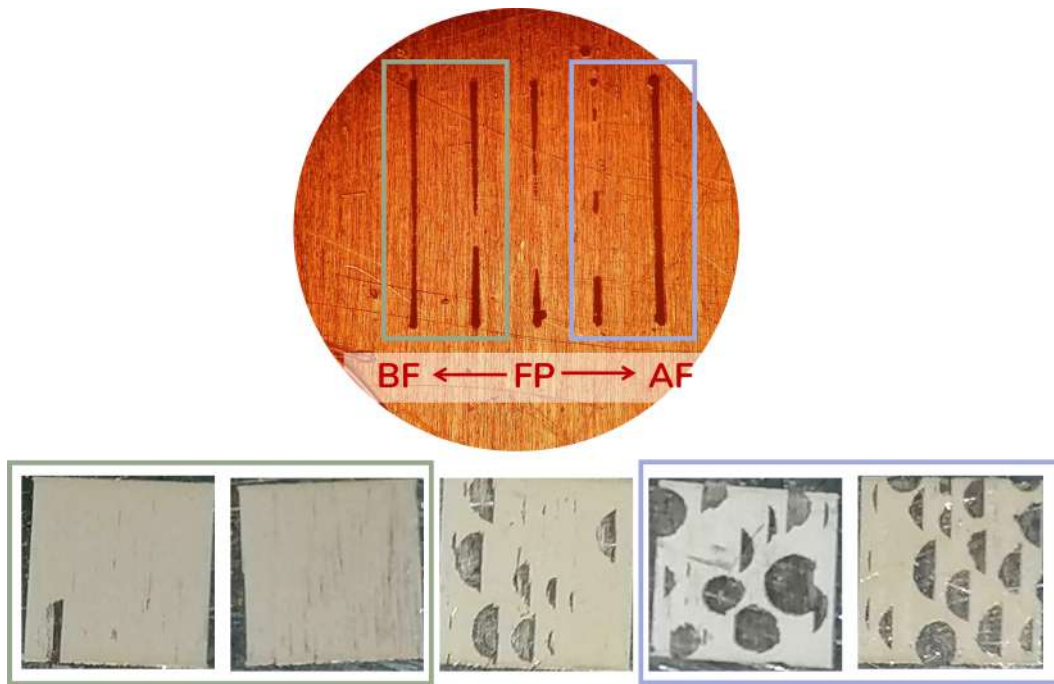


Figura 4.28: Áreas de ablación a diferentes distancias de Rayleigh. En AF se forman burbujas de cavitación mucho más grandes que en BF.

Autoría propia.

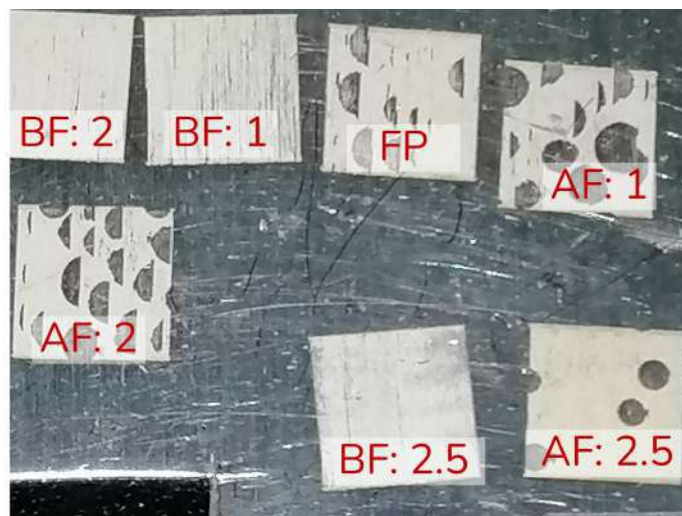


Figura 4.29: Burbujas generadas durante ablación en diferentes zonas. Se indica la zona (AF, FP o BF) y a qué distancia del foco se ablacionó. Hay menor presencia de burbujas a $2.5z_R$.

Autoría propia.

Se observa que en las zonas AF se presenta mayor formación de burbujas. Estas burbujas son de tamaño macroscópico (se observan fácilmente y sin usar microscopio). Asimismo, en BF también hay formación de burbujas, pero éstas son de menores tamaños

y se producen en menor cantidad.

Se hacen ablaciones en el foco, a una, dos y dos y media distancias de Rayleigh. Se compara la generación de burbujas, los colores y las masas de las muestras. Con estos resultados se establece a qué distancia del foco se harán las ablaciones a AF y a BF.

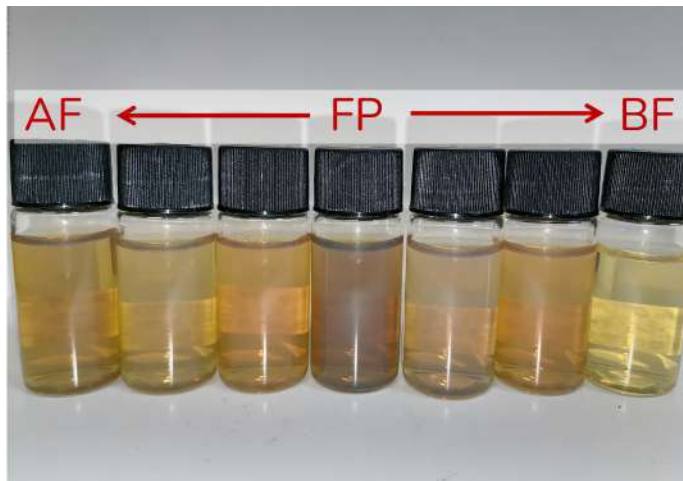


Figura 4.30: Ablaciones de plata en diferentes zonas. El color más intenso se obtiene al ablacionar en FP.

Autoría propia.

Cuadro 4.2: Masas de las muestras obtenidas al ablacionar en diferentes zonas. z_R indica a cuántas distancias de Rayleigh alejadas están, y la distancia del foco indica a cuántos mm alejados del foco están.

Zona	z_R	Distancia del foco (mm)	Masa (mg)
BF	2.5	+0.425	~ 0.2
BF	2	+0.340	0.3
BF	1	+0.170	0.3
FP	0	0	0.4
AF	1	-0.170	~ 0.4
AF	2	-0.340	0.3
AF	2.5	-0.4250	~ 0.4

Se observa que la mayor cantidad de masa ablacionada se obtiene al ablacionar en el foco (donde la fluencia es máxima, lo cual concuerda con la bibliografía revisada). Conforme la zona de ablación se va alejando del foco la masa tiende a disminuir (excepto a $2.5 z_R$, donde aumentó). Además, a $2.5 z_R$ la generación de burbujas se reduce considerablemente. Para estandarizar el proceso se establece que las ablaciones se harán a $2.5 z_R$.

Toda la metodología seguida para realizar las ablaciones se resumen en el diagrama de la Figura 4.31. Además, en el Anexo A se incluye la metodología seguida en forma de

lista de verificación.

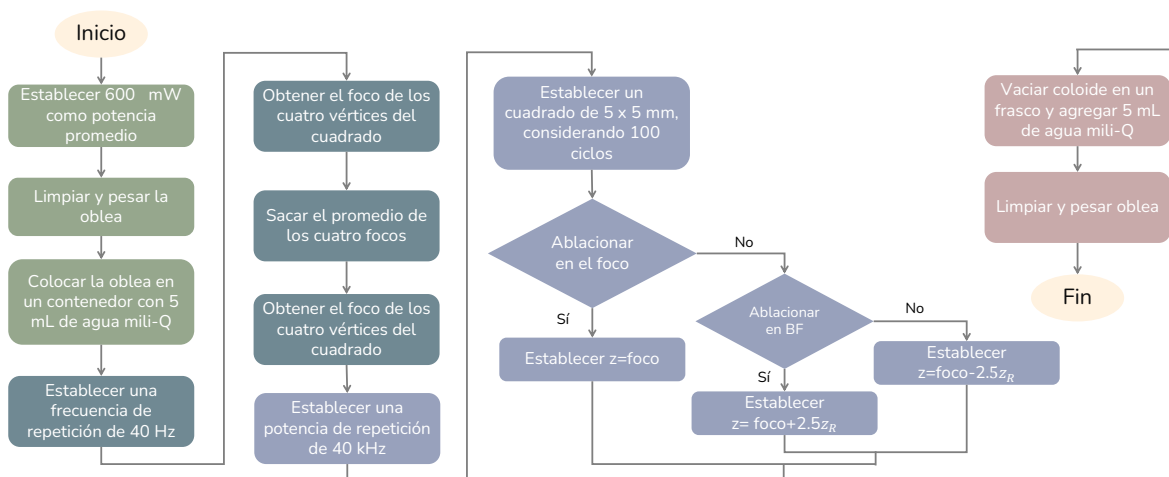


Figura 4.31: Diagrama de flujo de la metodología seguida. La metodología se reduce a preparar la muestra (recuadros verdes), obtener el foco (recuadros azules), ablacionar (recuadros morados) y almacenar la muestra (recuadros rosas).

Autoría propia.

4.5.4 Repetibilidad

El procedimiento descrito anteriormente se resume con el diagrama de la Figura 4.31. Siguiendo el proceso detallado, se repiten dos diferentes ablaciones con las mismas condiciones mencionadas. Como se observa en la Figura 4.32, a simple vista se ve que las NPs sintetizadas en la misma zona comparten las mismas características. Esto es algo que no se había logrado previamente a la investigación realizada.



Figura 4.32: NPs ablacionadas en las zonas (de izquierda a derecha) AF, AF, FP, FP, BF y BF. Se observa que las NPs sintetizadas en la misma zona a simple vista comparten las mismas características.

Autoría propia.

4.5.5 Elementos

Se ablacionan los elementos del grupo 11: cobre, plata y oro. Estos elementos, son metales de transición que se caracterizan por tener incompleto el subnivel d. Esto les brinda la capacidad de generar compuestos paramagnéticos, tener alta capacidad catalítica y una tendencia a generar iones complejos [52].

Asimismo, la plata y el oro son metales nobles. Se caracterizan por tener una mayor resistencia a varios agentes corrosivos, siendo el oro el que presenta mayor resistencia. Además, tienen un potencial de reducción positivo contra el hidrógeno, es decir, tienen una mayor tendencia a ganar electrones que el hidrógeno [53].

Por el otro lado, el cobre es un metal que reacciona fácilmente con el oxígeno para producir óxidos. En esta reacción el metal pierde electrones, los cuales gana el oxígeno. El cobre presenta tres estados de oxidación +1, +2 y 3, siendo +2 el más estable [52, 54].

4.5.6 Efecto de la potencia promedio (P_{aveg})

En una ablación usando la configuración previamente descrita, la producción del material no es constante a lo largo del tiempo. La causa de esto depende de diferentes factores, entre ellos, que el material ablacionado comienza a obstruir el camino de la luz, provocando que baje la intensidad de ablación. Incluso la evaporación del líquido puede provocar que material llegue a cubrir una de las caras de la lente focalizadora.

Lo anterior se verifica, ya que después de un cierto número de ablaciones, o bien, después de ablacionar elementos que desprenden mucho material de la oblea, la potencia promedio, P_{aveg} disminuye. Se observó que para obtener las mismas condiciones es necesario verificar el valor de P_{aveg} . Aunque su valor baja entre 40-20 mW, esta disminución afecta considerablemente a la cantidad de NPs sintetizadas, provocando incluso que la producción de NPs sea nula.

Aunque se usaron diferentes valores de P_{aveg} , para efectos de esta tesis, se establece como estandarización trabajar en cada ablación con un valor de $P_{\text{aveg}} = 600$ mW, valor para el cual ocurre ablación en la mayoría de las obleas de materiales usadas. De esta forma, después de cada ablación se mide la potencia y en caso de que ésta disminuya, el lente se debe limpiar.

4.6 Otras consideraciones

Pueden ocurrir casos en los que el sistema se desalinea, ya sea el láser o bien, la base donde está montada la muestra. En ambos casos, las gráficas obtenidas para ubicar la posición del foco se distorsionan, por lo que es necesario verificar que el sistema se encuentre alineado. Para el caso del láser, debe observarse la forma gaussiana del spot. En cuanto a la base, basta con colocar un nivel en diferentes orientaciones.

Otro aspecto a considerar para la ablación es las propiedades superficiales, es decir considerar la rugosidad de las obleas o si éstas fueron ablacionadas múltiples veces. Si las obleas se pulen con materiales orgánicos, éstas deben limpiarse correctamente

hasta asegurar que ya no quedan residuos de dicho material. Si es necesario, puede hacerse un baño sónico en las obleas para la remoción dichos residuos. Un exceso de productos y la falta de remoción de materiales orgánicos evita que ocurra la ablación, por lo que no se remueve material.

4.7 Caracterización

Finalmente, una vez obtenidas las NPs, éstas se caracterizan usando espectroscopía UV - Vis. Los espectros se obtienen inmediatamente después de haber almacenado los nanofluidos, y después de unas semanas se vuelve a tomar el espectro. Esto se hace debido a que con el tiempo las NPs pueden llegar a presentar cambios en el color o pueden presentar la formación de aglomerados.

Además, con ayuda de simulación del *scattering* de Mie en MatLab (obtenida de [55]), junto con los valores de permitividad calculados de [56], se obtienen los tamaños aproximados de las muestras. Las NPs plasmónicas (como oro y plata) son altamente eficientes para absorber y para dispersar luz. Al cambiar el tamaño, forma y composición de las NPs, la respuesta óptica se puede ajustar desde las regiones ultravioleta, visible y cercana al infrarrojo del espectro electromagnético [57].

Con la simulación del Mie *scattering* se puede determinar de forma aproximada un valor promedio de los tamaños de las NPs (que para ser consideradas NPs deben contar con un radio de entre 1 y 100 nm). Asimismo, con ayuda de los espectros UV - Vis también se tiene noción de las diferencias entre los tamaños de las NPs ablacionadas en diferentes zonas de la focalización. EL tamaño de las NPs fue verificado con microscopía, donde se obtuvieron microscopías SEM de algunas de las muestras.

5 . Resultados y discusión

Para realizar ablaciones en las zonas BF, FP y AF primero se obtienen los focos de los cuatro puntos de referencia establecidos y mediante las distancias medidas a las superficies de las obleas metálicas del sistema de posicionamiento automatizado, se establecen las zonas de ablacionado con la ayuda de la cintura del haz. También se obtienen las masas ablacionadas, los espectros UV-Vis, las microscopías SEM. Al final se incluyen los cálculos de los tamaños de NP usando el código en Matlab [55] y utilizando los valores experimentales del índice de refracción y coeficiente de extinción obtenidos de [56]. El proceso se realiza para el cobre, la plata y el oro.

5.1 Cobre

5.1.1 Obtención del foco

Si bien el número de ciclos (100), la frecuencia de repetición de pulsos (40 Hz) y la potencia promedio (600 mW) fueron parámetros que se mantuvieron en todos los casos, los "saltos" sí llegaron a modificarse. Estos "saltos" son los incrementos usados en los desplazamientos en z. Esto permitió estudiar con mayor precisión ciertas partes del gaussiano.

Se realizaron varias pruebas debido a que en el caso de diferentes materiales, las emisiones del plasma detectadas con el fotodetector 2 del arreglo experimental pueden tener mayor ruido o tener señales débiles. Por lo anterior, se puede requerir una mayor precisión, suavizado de las mediciones experimentales debido al ruido generado en la ablación. Esto se puede obtener mediante la reconstrucción de la cintura del haz.

En el Anexo A.2 se encuentran las gráficas obtenidas para localizar el foco. Se obtiene el foco en cada punto y se calcula el promedio de los focos obtenidos. En la Tabla 5.1 se resumen los resultados obtenidos de dichas gráficas.

Cuadro 5.1: Posición del foco con respecto a la superficie de la oblea y posición en la que se realizó la ablación. Resultados del cobre.

Zona ablacionada	Posición del foco (mm)	Altura a la que se ablaciona (mm)
BF	16.650	17.075
FP	16.625	16.625
AF	16.600	16.175

5.1.2 NPs sintetizadas

Como se muestra en la siguiente foto de Figura 5.1, se puede observar a los nanofluidos de cobre obtenidos con el sistema automatizado para la síntesis de nanopartículas por ablación láser en agua mQ justo después de la ablación. Se observan las muestras en tres diferentes zonas de la cintura del haz experimental obtenida. De izquierda a derecha se tienen las zona AF, el punto focal FP y la zona BF.



Figura 5.1: NPs de Cu después de ablacionar. De izquierda a derecha: AF, FP y BF.

Autoría propia.



Figura 5.2: NPs de Cu después de cuatro semanas. Las muestras se sedimentaron y se presentaron cambios de color.

Autoría propia.



Figura 5.3: NPs de Cu después de seis semanas. Disminuyó la intensidad de los colores y las sedimentaciones de BF aumentaron de tamaño.

Autoría propia.

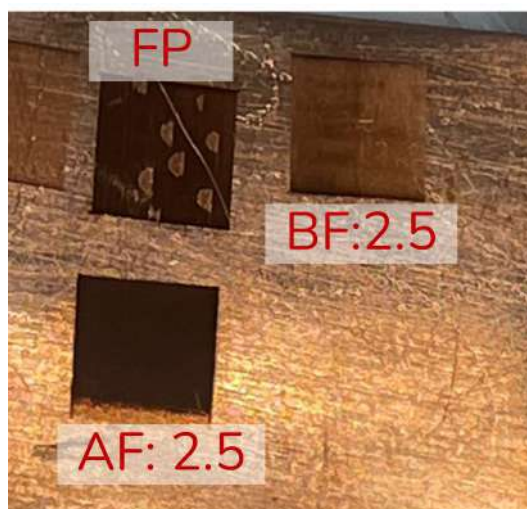


Figura 5.4: Superficie de la oblea de Cu después de ablacionar. Se generaron burbujas en FP.

Autoría propia.

En la Figura 5.3 se muestran los nanofluidos en la tercera semana, donde las NPs comenzaron a precipitarse. Además, los colores de los nanofluidos disminuyeron en intensidad. Para la cuarta semana se observó que la zona BF prácticamente se volvió incolora, ya que la mayoría del material se precipitó.

En el caso del punto focal (FP), se cambió de color a un tono rojizo claro. En la zona AF el color permaneció verde, pero disminuyó su intensidad. En la zona FP fue donde se formaron burbujas de cavitación macroscópicas. En la foto de la Figura 5.4, se muestra la huella producida por el recorrido de la ablación en la superficie de la oblea de cobre. Se muestran las tres zonas de la cintura del haz.

5.1.3 Masa ablacionada

En la Tabla 5.2 se muestra la diferencia de la masa medida antes de ablacionar y después de ablacionar. En la zona AF y en el punto focal se obtuvo la mayor cantidad de masa ablacionada.

Cuadro 5.2: Masa ablacionada en oblea de cobre, en las tres zonas. La zona BF es donde mayor masa se extrae.

Zona ablacionada	Masa (mg)
BF	1.0
FP	1.1
AF	1.1

5.1.4 Espectros UV-Vis

Los espectros obtenidos justo después de realizar la ablación confirmaron la obtención de NPs de Cu. Las NPs ablacionadas en la zona AF presentaron una mayor absorbancia.

Después de seis semanas, hubo cambios en el color de los nanofluidos, además de que en las NPs de la zona BF se formaron precipitados, lo cual se observa en los espectros de la Figura 5.6.

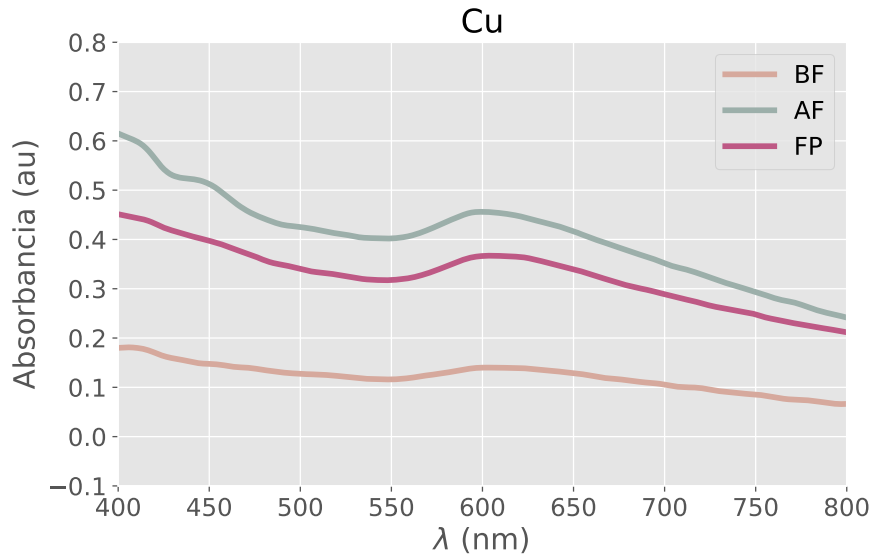


Figura 5.5: Espectros UV-Vis del cobre después de ablación. La muestra AF presenta mayor concentración.

Autoría propia.

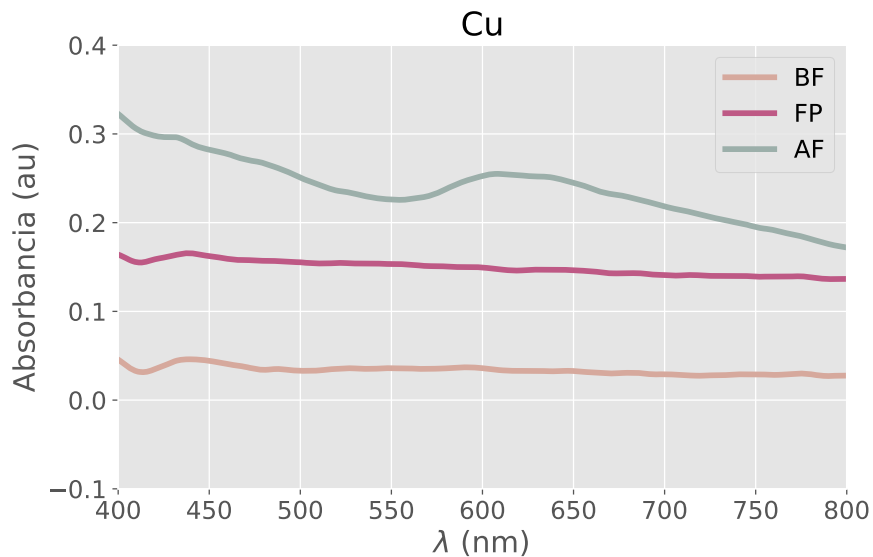


Figura 5.6: Espectros UV-Vis del cobre después de seis semanas.

Autoría propia.

Cuadro 5.3: Picos del espectro UV-Vis de NPs del cobre.
Picos del espectro UV-Vis de NPs del cobre.

Zona	Después de ablacionar (au)	Después de 6 semanas (au)
BF	601.16	—
FP	600.78	—
AF	595.91	592.56

Por los ligeros corrimientos que se observan en la Figura 5.5, las muestras de la zona AF son ligeramente más pequeñas que las de la zona BF y las ablacionadas en el punto focal. Asimismo, no sólo se observa que la absorbancia disminuyó considerablemente en las tres muestras después de seis semanas (comportamiento que también se observó en [58]), sino también que para el caso de las NPs ablacionadas en las zonas BF y en el foco desapareció el pico característico. En el caso de la zona BF, el pico prácticamente permaneció igual. Esto indica que no hubo cambios en los tamaños de las NPs de dicha zona.

5.1.5 Tamaños

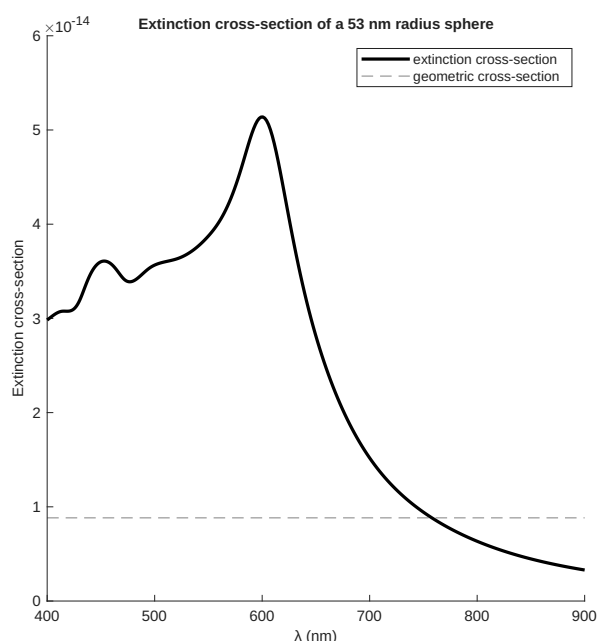


Figura 5.7: Coeficiente de extinción de NPs de Cu de radio de 53 nm. El pico se encuentra en 600.65 nm.

Autoría propia.

Se prueba la simulación proponiendo diferentes tamaños hasta que el pico de extinción coincida con el pico presentado en el espectro de UV-Vis. Para el cobre, esto se logra para NPs de 53 nm de radio. En el caso de la absorción, se observó un pico en 577.31 nm y en la dispersión se observó en 611.24 nm. Se muestra la gráfica del coeficiente de extinción (Figura 5.7), el cual es la suma de los coeficientes de absorción y dispersión.

5.2 Plata

Se repite el procedimiento, pero ahora usando una oblea de plata.

5.2.1 Obtención del foco

En el Anexo A.3 se encuentran las gráficas obtenidas para localizar el foco. En cada uno de los cuatro puntos se obtuvo el foco y se calculó el promedio. En la Tabla 5.4 se resumen los resultados obtenidos.

Cuadro 5.4: Posición del foco con respecto a la superficie de la oblea y posición en la que se realizó la ablación. Resultados de la plata.

Zona ablacionada	Posición del foco (mm)	Altura a la que se ablaciona (mm)
BF	21.175	21.600
FP	21.250	21.250
AF	21.125	20.700

5.2.2 NPs sintetizadas



Figura 5.8: NPs de Ag después de ablacionar. De izquierda a derecha: AF, FP y BF.

Autoría propia.



Figura 5.9: NPs de Ag después de dos semanas. De izquierda a derecha: AF, FP y BF.

Autoría propia.



Figura 5.10: NPs de Ag después de cuatro semanas. De izquierda a derecha: AF, FP y BF.

Autoría propia.



Figura 5.11: NPs de Ag después de seis semanas. Los colores disminuyeron ligeramente en intensidad. De izquierda a derecha: AF, FP y BF.

Autoría propia.

Los tonos amarillos en las NPs de Ag implican que se tiene el nanofluido es una solución, mientras que tonalidades opacas y cercanas al gris indican la presencia de aglomerados [59]. Tampoco se presentó sedimentación. Los colores de las tres muestras permanecen prácticamente igual.

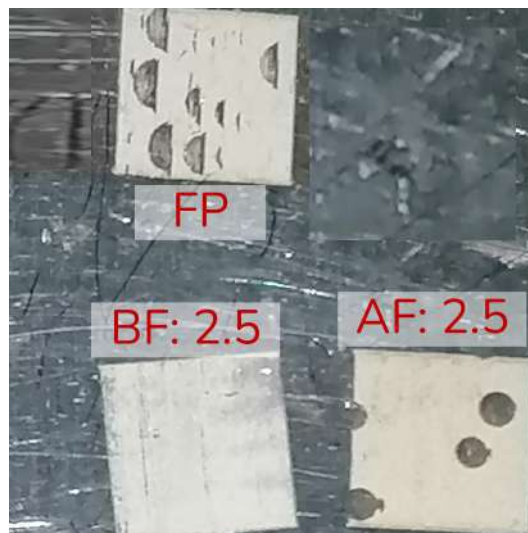


Figura 5.12: Superficie de la oblea de Cu después de ablacionar. Se generaron burbujas en AF y en FP.

Autoría propia.

En FP y AF se presentaron burbujas de cavitación macroscópicas. Las burbujas de FP tienen forma de media luna. Las burbujas de BF también tienen forma de media luna, pero únicamente se ven bajo microscopio.

5.2.3 Masa ablacionada

En la Tabla 5.5 se muestra la diferencia de la masa medida antes de ablacionar y después de ablacionar. En la zona AF se obtuvieron menos de 0.4 mg (por resolución del equipo no se sabe con exactitud), pero en el foco se obtuvo mayor cantidad de masa ablacionada (0.4 mg).

Cuadro 5.5: Masa ablacionada en oblea de plata, en las tres zonas. La zona FP es donde mayor masa se extrae.

Zona ablacionada	Masa (mg)
BF	~ 0.2
FP	0.4
AF	~ 0.4

5.2.4 Espectros UV-Vis

Por los picos de absorbancia se observa que prácticamente las tres muestras presentan tamaños similares. Además, el pico que presenta mayor absorbancia es el de las muestras ablacionadas en el foco. Esto podría indicar que debido a que en el foco se obtiene la mayor fluencia, los nanofluidos sintetizados presentan una mayor concentración que en las otras zonas (lo cual también concuerda con que en el foco la muestra obtenida presentó mayor intensidad en el color y mayor masa ablacionada).

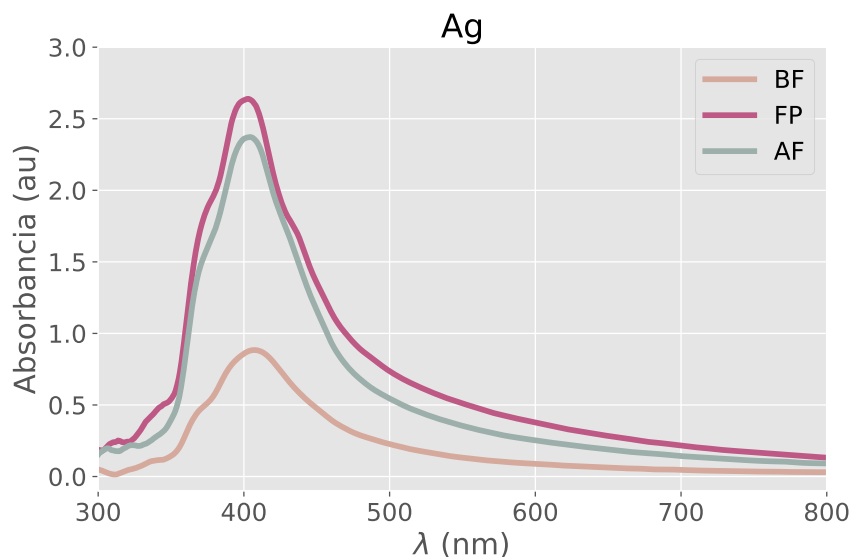


Figura 5.13: Espectros UV-Vis de la plata. La muestra FP presenta mayor concentración.

Autoría propia.

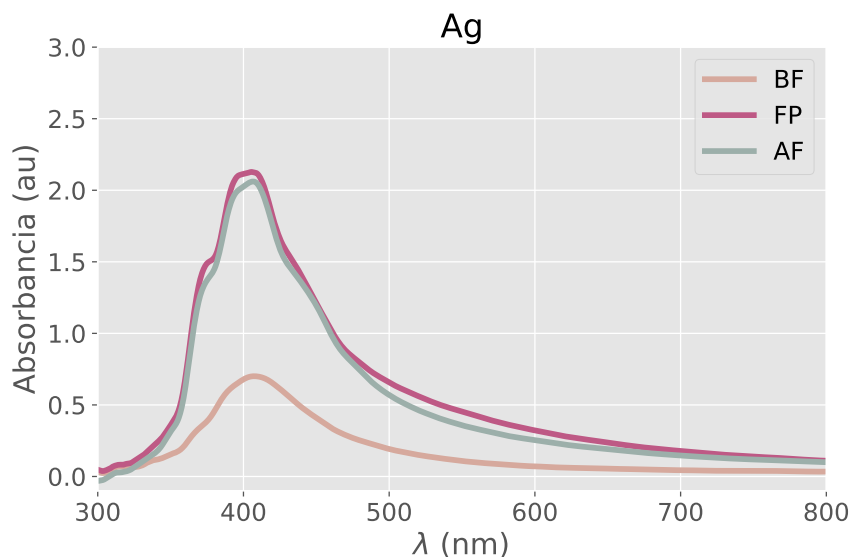


Figura 5.14: Espectros UV-Vis de la plata después de seis semanas. La muestra FP presenta mayor concentración.

Autoría propia.

Cuadro 5.6: Picos del espectro UV-Vis de NPs de plata.
Picos del espectro UV-Vis de NPs de plata.

Zona	Después de ablacionar (au)	Después de 6 semanas (au)
BF	403.00	400.56
FP	401.61	403.51
AF	401.35	402.14

Se observa que seis semanas después de la ablación, la absorbancia disminuyó considerablemente en las NPs de FP y AF. Esto se confirma con las fotografías, pues se observa la ligera disminución en la intensidad de color que se presentó. Asimismo, los picos obtenidos prácticamente no presentaron cambios, por lo que no hubo corrimiento (y por ende no hubo cambios en tamaños).

5.2.5 Tamaños

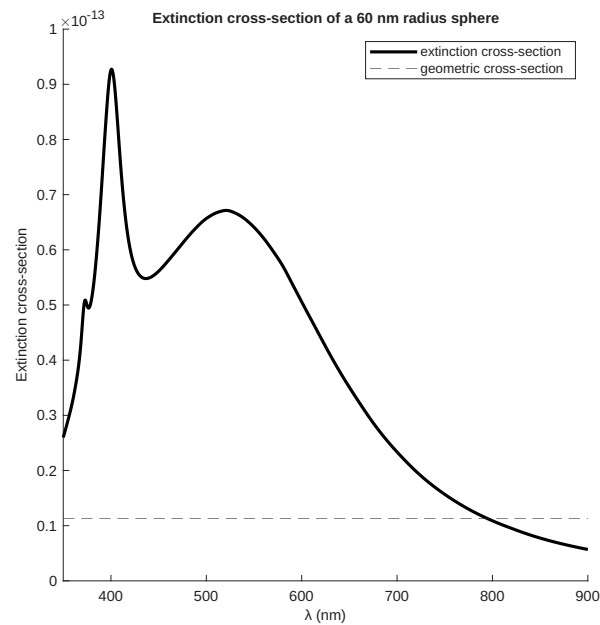


Figura 5.15: Coeficiente de extinción de NPs de Ag de radio de 60 nm. El pico se encuentra en 400.58 nm.

Autoría propia.

Nuevamente se prueba la simulación proponiendo diferentes tamaños hasta que el pico de extinción coincida con el pico presentado en el espectro de UV-Vis. Para la plata, esto se logra para NPs de 60 nm de radio. Los picos de absorción y de dispersión se encuentran en 400.58 nm y 401.35 nm, respectivamente. Se muestra la gráfica del coeficiente de extinción (Figura 5.15).

5.2.6 Microscopías SEM

Fue posible obtener microscopías SEM de las NPs ablacionadas en el punto focal. Se observa a grandes rasgos que la distribución de tamaños es muy ancha. Esto probablemente se puede corregir realizando una segunda ablación para "pulverizar" las NPs y reducir sus tamaños, o incluso usando una centrifuga para quitar las NPs con tamaños más grandes. Además, las NPs parecen presentar "picos" y no ser completamente esféricas.

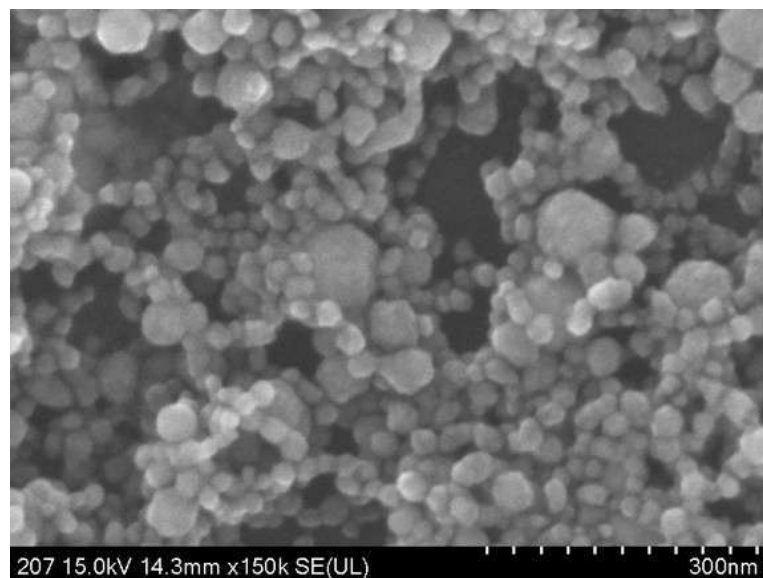


Figura 5.16: Microscopías SEM de la plata en el punto focal. Las NPs no son completamente esféricas.

Autoría propia.

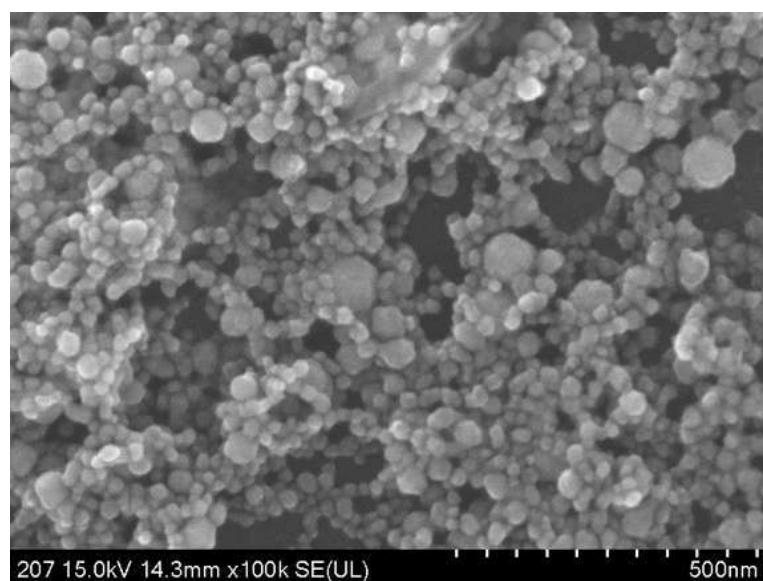


Figura 5.17: Microscopías SEM de la plata en el punto focal. Se observa una amplia distribución de tamaños.

Autoría propia.

5.3 Oro

Finalmente se repite el procedimiento utilizado la oblea de oro.

5.3.1 Obtención del foco

En el Anexo A.4 se encuentran las gráficas obtenidas para localizar el foco. En la Tabla 5.7 se muestran los promedios de los focos obtenidos en los puntos, y el valor elegido para ablacionar.

Cuadro 5.7: Posición del foco con respecto a la superficie de la oblea y posición en la que se realizó la ablación. Resultados del oro.

Zona ablacionada	Posición del foco (mm)	Altura a la que se ablaciona (mm)
BF	16.025	16.450
FP	16.325	16.325
AF	16.325	15.900

5.3.2 NPs sintetizadas

De acuerdo con [60], si las NPs de oro presentan tonalidades cercanas al rojo, significa que el nanofluido es una solución y que no se formaron agregados. Por el otro lado, tonalidades cercanas al azul-morado son características de la formación de agregados. No se presenta sedimentación en las tres zonas. Además, a diferencia de los dos elementos anteriores, en las ablaciones no se presentó la formación de burbujas.



Figura 5.18: NPs de Au después de ablacionar. De izquierda a derecha: AF, FP y BF.
Autoría propia.



Figura 5.19: NPs de Au después de una semana. De izquierda a derecha: AF, FP y BF.
Autoría propia.



Figura 5.20: NPs de Au después de dos semanas. De izquierda a derecha: AF, FP y BF.

Autoría propia.



Figura 5.21: NPs de Au después de cuatro semanas. De izquierda a derecha: AF, FP y BF.

Autoría propia.

5.3.3 Masa ablacionada

En la Tabla 5.8 se muestra la diferencia de masas obtenidas antes y después de ablacionar. En el punto focal se obtuvo la mayor cantidad de masa ablacionada.

Cuadro 5.8: Masa ablacionada en oblea de oro, en las tres zonas. La zona BF es donde mayor masa se extrae.

Zona ablacionada	Masa (mg)
BF	1.0
FP	~ 0.3
AF	~ 0.1

5.3.4 Espectros UV-Vis

Similar al caso de la plata, las NPs de la zona FP presentaron la mayor absorbancia, lo que concuerda con los colores con mayor intensidad obtenidos en esa zona. Los picos obtenidos en las zonas BF y FP son prácticamente similares, por lo que se puede inferir que sus tamaños también son similares. Por el otro lado, las NPs de la zona AF están ligeramente recorridas hacia la izquierda, por lo que éstas NPs podrían tener tamaños ligeramente más pequeños que las de las otras dos zonas.

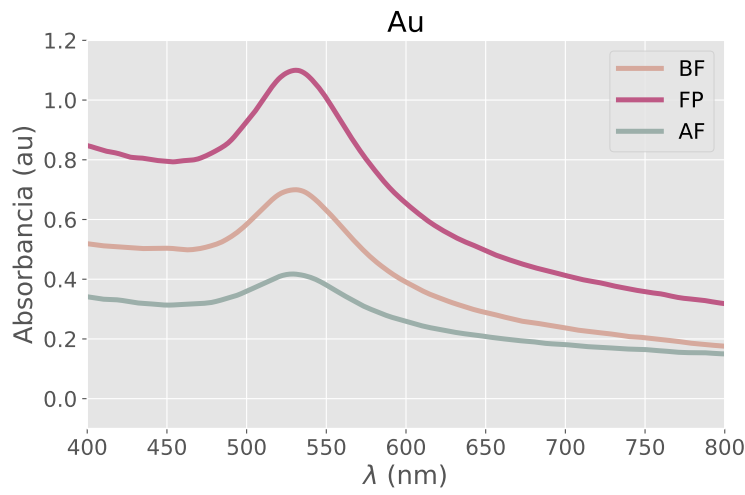


Figura 5.22: Espectros UV-Vis del oro. La muestra FP presenta mayor concentración.
Autoría propia.

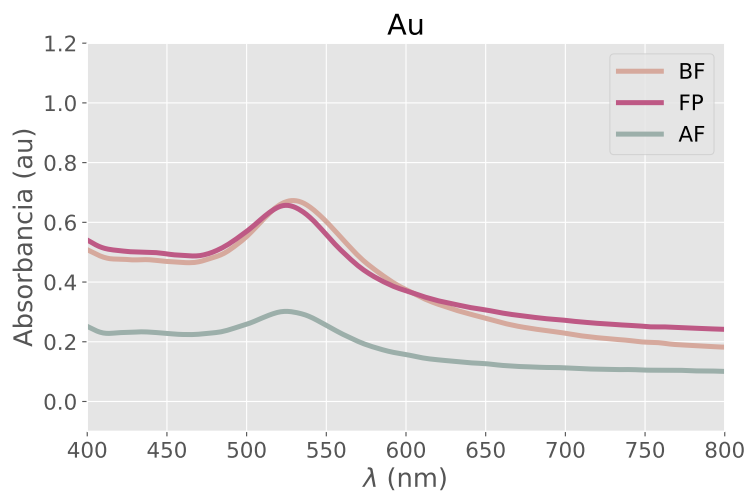


Figura 5.23: Espectros UV-Vis del oro después de cuatro semanas.
Autoría propia.

Cuadro 5.9: Picos del espectro UV-Vis de NPs del oro.
Picos del espectro UV-Vis de NPs del oro.

Zona	Después de ablacionar (au)	Después de 6 semanas (au)
BF	527.15	525.73
FP	527.28	521.33
AF	524.30	521.20

Después de seis semanas, la posición de los picos de absorbancia de las zonas BF y AF no presentó cambios significativos. En el caso de las NPs ablacionadas en el punto focal se presenta un ligero corrimiento hacia la izquierda. Esto también concuerda con el ligero y sutil cambio de color que se percibió en las NPs ablacionadas en la zona FP: de un color rosa-rojo intenso, pasó a asemejarse más a un morado intenso.

5.3.5 Tamaños

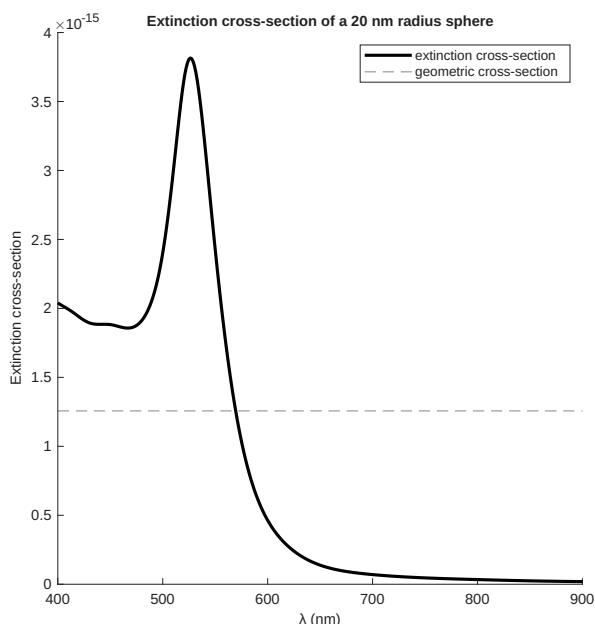


Figura 5.24: Coeficiente de extinción de NPs de Au de radio de 20 nm. El pico se encuentra en 526.21 nm.

Autoría propia.

Probando la simulación con diferentes valores de radio se obtiene que el radio de las NPs de oro son de aproximadamente 20 nm. En el caso de la absorción, se observó un pico en 526.21 nm y en la dispersión se observó en 534.32 nm. Se muestra la gráfica del coeficiente de extinción, el cual es la suma de los coeficientes de absorción y dispersión.

5.3.6 Microscopías SEM

Se obtuvieron las microscopías SEM de las muestras ablacionadas en el punto focal. A diferencia de la plata, las NPs observadas en las microscopías parecen ser más esféricas. Asimismo, la distribución de tamaños se ve más angosta que en el caso de la plata.

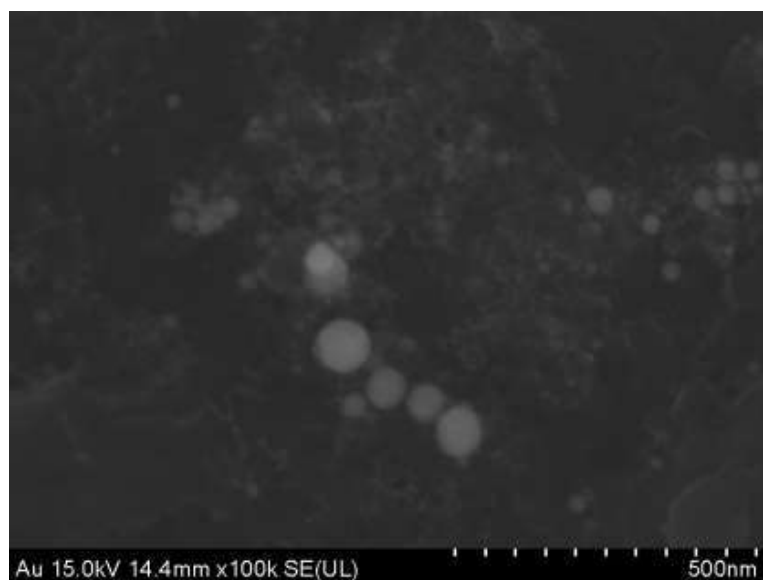


Figura 5.25: Microscopías SEM de oro en el punto focal. Las NPs no son esféricas.

Autoría propia.

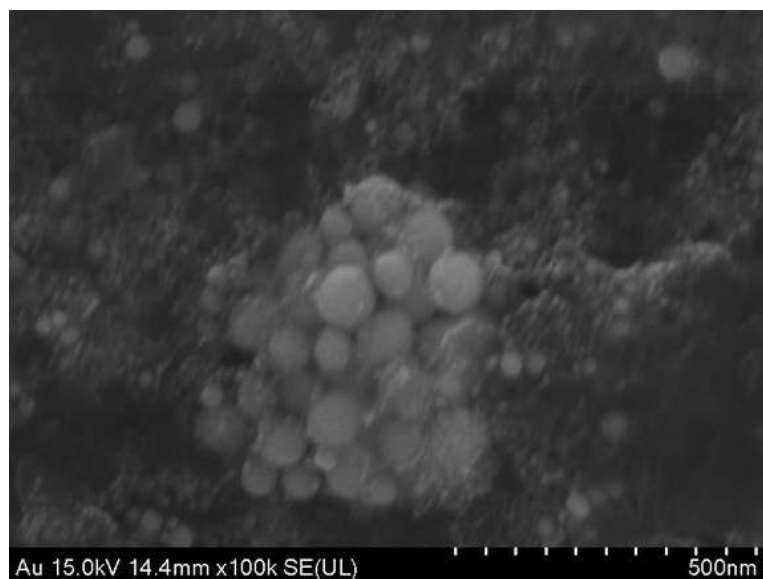


Figura 5.26: Microscopías SEM del oro en el punto focal. Se observa una distribución de tamaños más angosta.

Autoría propia.

5.4 Discusión de resultados

5.4.1 Obtención del foco

El método propuesto para la obtención del foco es no invasivo, tarda pocos minutos, y cuenta con la automatización del proceso de captura de datos del osciloscopio y del movimiento del sistema de motores. Esto lo convierte en una buena alternativa frente a los métodos que utilizan cámaras CCD, pues estos métodos conllevan mucho error humano, pueden no ser precisos y pueden incluso dañar la muestra.

Asimismo, se observó que las gráficas obtenidas, antes de hacer el ajuste gaussiano, seguían la misma tendencia para obleas del mismo tipo. De esta forma, sin importar el tamaño o la forma de la oblea, las obleas de cobre, por ejemplo, presentaban un gaussiano similar. Esto podría sugerir que el método podría ser usado como una técnica de caracterización, que similar a como ocurre con la técnica LIBS, utiliza el plasma (el cual cambia según el elemento que se usa) para hacer las caracterizaciones.

5.4.2 Formación de óxidos

De los tres elementos, las NPs de plata y oro no presentaron cambios significativos de color ni en los espectros UV-Vis. Por el otro lado, las NPs de cobre fueron las que presentaron cambios drásticos: cambios de color, en la intensidad del color y presencia de sedimentación. Los cambios de color sugieren cambios en las formas, tamaños e incluso pueden sugerir la formación de óxidos.

Cuando los metales que se ablacionan son reactivos, como ocurre con el cobre, estos suelen reaccionar con el agua, fomentando la formación de nanoestructuras con óxidos metálicos [61]. La formación de óxidos se confirmó con los espectros UV-Vis mostrados en Figura 2.1 y en Figura 2.2. Esto también se confirmó con el cambio de coloración de las muestras de la zona FP: de color azul-verde pasaron a un rojizo, característico cuando el cobre se oxida. Sin embargo, lo ideal sería determinar los componentes de las NPs usando alguna técnica de caracterización como difracción de rayos X, para así determinar en qué tanto porcentaje de óxidos hay en la muestra.

Por el otro lado, la plata y el oro, al tratarse de metales nobles, tienen poca reactividad con líquidos y gases. Por lo tanto, al ablacionar un metal noble en agua es muy probable que se obtengan NPs de su correspondiente elemento [61]. Esto se comprobó con los espectros UV-Vis obtenidos, pues estos corresponden a los de NPs de Ag y de Au puros.

5.4.3 Absorbancia

Para el caso de plata y oro las muestras de la zona FP fueron las que tuvieron colores con mayor intensidad. Esto también se ve reflejado en los espectros UV-Vis, donde la absorbancia fue la mayor. En el caso de la plata, la zona FP también coincide con la zona donde se obtuvo la mayor cantidad de masa ablacionada (lo que explicaría el porqué de la tonalidad más intensa en esa zona). Esto concuerda con la ley de Lambert-Beer, la cual establece que la absorbancia es directamente proporcional al producto del coeficiente de extinción por la longitud del camino y la concentración de la solución. Por lo tanto, bajas absorbancias están relacionadas con bajas concentraciones y viceversa [62].

Después de seis semanas los espectros del cobre cambiaron drásticamente. En los espectros de las zonas FP y AF desaparecieron los picos, tal y como también ocurrió en [58]. Asimismo, la absorbancia en BF también disminuyó. En los espectros de la plata y del oro también hubo disminución de la absorbancia, pero la posición de los picos permaneció igual, excepto en la zona FP del oro, donde hubo un sutil corrimiento a la izquierda (lo que podría indicar una ligera disminución en el tamaño de las NPs).

Los picos de absorbancia de las NPs de cobre también coinciden con los colores presentados en las muestras. Para el caso del cobre, el pico se encontraba cerca de los 600 nm, lo que indica que absorbe entre el naranja y el amarillo, y por ende la muestra se ve en un tono azul-verdoso. Por otro lado, para el caso de la plata, el pico de absorbancia se encuentra en 400 nm, lo que implica que absorbe el azul y la muestra se vería de color amarillo-naranja. Esto concuerda con los nanofluidos obtenidos.

En las NPs de oro, el pico de la absorbancia se encuentra cerca de 527 nm, esto implica que absorbe en verde y por ende, el color de la sustancia es rojo [63]. Además, es característico en NPs de oro de tamaños pequeños. Esto concuerda con las NPs obtenidas, que presentaron un color entre rojo y rosa, además de que presentaron tamaños relativamente pequeños (radios de 20 nm).

5.4.4 Estabilidad

Cambios en el color de las sustancias indican presencia de contaminantes o degradación, o incluso cambios morfológicos y estructurales de las NPs debido al ambiente que las rodea [64, 65]. Esta estabilidad también se observa en las NPs de Ag y de Au, cuyos colores permanecieron prácticamente sin cambios.

Asimismo, por la evolución de los espectros UV-Vis se puede monitorear la estabilidad de las soluciones de las NPs [59]. Las NPs de oro y plata fueron más estables que las de cobre, pues, a excepción de los cambios de la absorbancia, la cual disminuyó, no hubo cambios drásticos. En el caso de las del cobre, estos cambios sí fueron drásticos.

5.4.5 Tamaños de las NPs y *scattering* de Mie

Los radios de las muestras fueron de aproximadamente 53, 60 y 20 nm para Cu, Ag y Au, respectivamente. Esto indica que se obtuvieron NPs, pues cumplen con el requisito de tener un radio menor a 100 nm. En el caso de las NPs de oro ablacionadas en el punto focal, se presentó un ligero corrimiento hacia la izquierda, lo que podría indicar una posible disminución del tamaño de las NPs.

Las NPs de Cu dispersan la luz cerca del color rojo (611.24 nm). Además, el pico de dispersión es mayor que el de absorción, lo cual indica que se obtuvieron NPs de tamaños mayores a 40 nm [66]. Para el caso de las NPs de plata dispersan la luz a 401.35 nm y 520 nm, que corresponden al color azul y al verde. Esto es característico en NPs de Ag de grandes tamaños, como lo son NPs de 60 nm de diámetro [63]. Las características descritas de las NPs de Ag pueden servir para la fabricación de celdas solares [66].

Para el caso del oro, la absorción predomina más que el *scattering*. Esto es común en NPs con tamaños de menos de 20 nm [63]. Además, estos picos de absorción y

dispersión son característicos en NPs de oro esféricas con aplicaciones en bioimagen: se pueden obtener imágenes de células y tejidos mediante técnicas como la microscopía de resonancia de plasmón multifotónico y la tomografía fotoacústica. Asimismo, la dispersión de luz de las NPs de Au se ha aprovechado para obtener imágenes ópticas en tiempo real del precáncer mediante microscopía de reflectancia confocal [67].

5.4.6 Generación de burbujas

Tanto en cobre como en plata se presentaron burbujas con forma de "media luna" en las zonas FP. En el cobre esta zona coincidió con la formación de óxidos en la zona FP. En el caso de las NPs de oro no hubo formación de burbujas macroscópicas.

La aparición de estas burbujas no se había presentado en las ablaciones previas a implementar el método de obtención del foco. De esta forma no sólo se tiene mayor control sino que también se pueden estudiar de una forma más organizada las NPs y los fenómenos presentes durante la ablación (como la generación de burbujas). Se puede estudiar por qué en algunos elementos sí se generan las burbujas, de qué depende que en algunas zonas se presenten, o incluso si éstas son las responsables de la formación de óxidos.

6. Conclusiones

La caracterización del haz y de la oblea usada para ablacionar implicaban el uso de técnicas que destruían la muestra. Dado que la oblea debía usarse después de identificar la posición del foco, los métodos existentes no eran útiles. Por lo tanto, se implementó un sistema óptico que permite la identificación del foco: al método tradicional del PLAL se le agregaron dos fotodetectores y un divisor de haz, logrando así ver en el osciloscopio la señal del voltaje generada por el plasma.

Con la señal leída del osciloscopio se hizo un escaneo a lo largo de un determinado rango de alturas, para así obtener gráficas de voltaje pico máximo contra alturas. De esta forma, en las gráficas se identificaron tres regiones: metal, agua y aire. El pico en la interfaz metal-agua correspondía al valor máximo de voltaje producido debido al plasma generado en el metal. Por lo tanto, la altura a la que se encontraba ese valor representaba la altura a la que se encontraba el foco.

El método propuesto también es un método automatizado: la captura de datos del osciloscopio y el movimiento de los motores se encuentra automatizado, por lo que disminuye considerablemente el error humano y lo hace más preciso. Asimismo, se encuentra estandarizado, lo que no sólo brinda mayor control, sino que también se garantiza que es repetible. Esto representa un gran avance para la producción de NPs por medio de PLAL, pues los métodos para ubicar el foco implicaban un gran error humano, poca precisión y falta de repetibilidad.

Este método funciona con frecuencias de repetición de pulso de 40 Hz. Esta frecuencia, a pesar de ser lo suficientemente baja como para no dañar la muestra, es la necesaria para generar plasma y que se distinga una señal en el osciloscopio. Asimismo, el método de identificación del foco demora aproximadamente 11 minutos, y el proceso de ablación dura 15 minutos. Esto lo convierte en un método no destructivo y rápido en comparación con otros métodos.

Con la metodología implementada se pudo mejorar el control de la producción de NPs: ahora es posible controlar la distancia a la que se realizará la ablación. Esto facilita modificar algunas de las propiedades de las NPs, así como controlar si se presentarán burbujas macroscópicas. Además, esto permite identificar las muestras por zonas y estudiarlas de una forma más organizada.

En el caso de la plata, que fue el elemento más estudiado, se realizó la ablación

a 2.5 distancias de Rayleigh pues a esa distancia casi no hay presencia de burbujas macroscópicas y todavía se alcanza a ablacionar material de la oblea. Para las NPs de Au y Cu se podrían hacer ablaciones a diferentes distancias de Rayleigh, comparar los resultados y fijar distancias más óptimas para cada material. Incluso se podrían estudiar minuciosamente la formación de dichas burbujas.

En cuanto a las NPs sintetizadas, éstas tuvieron radios menores a 100 nm. Se observó en las NPs más pequeñas predominaba la absorción sobre la dispersión. Los picos de absorción y dispersión de las NPs de plata son de utilidad para la fabricación de celdas solares. Los picos de absorción y dispersión del oro, así como sus tamaños, hacen que sean útiles en la obtención de imágenes en medicina y biología. Después de seis semanas, los espectros UV-Vis de la plata y del oro indican que las NPs fueron más estables que las del cobre. Esto también se confirmó con los cambios de color presentados en Cu y con la presencia de sedimentación.

Algo que se observó fue que las gráficas de voltaje contra posición son diferentes para cada material. De forma análoga a la técnica de caracterización LIBS, el método de obtención del foco utiliza una señal emitida por el plasma producido al incidir el haz en diferentes elementos. Por lo tanto, el método propuesto también podría utilizarse como técnica de caracterización, por lo que más estudios y mediciones deben realizarse para entender mejor el proceso de generación de plasma y para mejorar la técnica de medición.

Más adelante se deben realizar otras caracterizaciones de las NPs, como difracción de rayos X, para determinar completamente la composición de éstas. Se podrían obtener microscopías SEM de las NPs de Cu para tener una idea de su morfología y utilizando un DLS se podrían corroborar los tamaños aproximados. Asimismo se espera poder controlar otras propiedades de las NPs modificando otros parámetros, como podría ser modificar su forma cambiando la energía por pulso. Incluso se espera mejorar la estabilidad de las NPs de cobre utilizando un solvente diferente. De esta forma se podrían producir NPs cuyas propiedades se acoplen totalmente a las necesidades del usuario final.

Dado que el método propuesto requiere de menos de 30 minutos para encontrar el foco y realizar las ablaciones, además de que prácticamente no genera residuos, podrían estudiarse su viabilidad para llevarlo a la industria. Podría optimizarse aún más el proceso, así como identificar cuántas ablaciones se pueden realizar considerando la vida útil del láser. Además, debe plantearse cuál es la capacidad máxima de NPs que se podrían producir. Esto, junto con el estudio para tener un mayor control en la producción y propiedades de las NPs podrían permitir que el método se realizara a un nivel industrial.

Aunque aún se trata de un trabajo en proceso, con la metodología implementada ahora se tiene un mayor control sobre el método de síntesis de NPs y sobre la producción de éstas, además de que existe repetibilidad en la producción de las mismas. Asimismo, el método tiene potencial para ser usado como complemento para caracterizar materiales. Sin embargo, principalmente, gracias al sistema implementado, se observó que existen diferencias en las propiedades de las NPs según la zona en la que fueron ablacionadas, las cuales a futuro pueden estudiarse más a detalle.

Bibliografía

- ¹V. Amendola y M. Meneghetti, "Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles", *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **11**, 3805-21 (2009).
- ²R. Swarnkar, S. Singh y R. Gopal, "Effect of aging on copper nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in water: Structural and optical characterizations", *bulletin of material science* **34**, 1363-1369 (2009).
- ³D. A. Goncharova, T. S. Kharlamova, I. N. Lapin y V. A. Svetlichnyi, "Chemical and Morphological Evolution of Copper Nanoparticles Obtained by Pulsed Laser Ablation in Liquid", *The Journal of Physical Chemistry C* **123**, 21731-21742 (2019).
- ⁴H. Qayyum, W. Ahmed, S. Hussain, G. Khan, Z. Rehman, S. Ullah, T. Rahman y A. Dogar, "Laser synthesis of surfactant-free silver nanoparticles for toxic dyes degradation and SERS applications", *Optics & Laser Technology* **129**, 106313 (2020).
- ⁵A. Sati, T. N. Ranade, S. N. Mali, H. K. Ahmad Yasin y A. Pratap, "Silver Nanoparticles (AgNPs): Comprehensive Insights into Bio/Synthesis, Key Influencing Factors, Multifaceted Applications, and Toxicity-A 2024 Update", *ACS Omega* **10**, 7549-7582 (2025).
- ⁶M. I. Rahmah, A. Ahmed, T. Al-Rashid y A. Qasim, "Preparation of Silver Nanoparticles Using Laser Ablation for In Vitro Treatment of MCF-7 Cancer Cells with Antibacterial Activity", *Plasmonics* **19**, 1-9 (2023).
- ⁷H. Imam, K. Elsayed, M. Ballel y R. Ramdan, "Effect of Experimental Parameters on the Fabrication of Gold Nanoparticles via Laser Ablation", *Opt Photon J* **2**, 10.4236/opj.2012.22011 (2012).
- ⁸H. Alluhaybi, S. Ghoshal, W. W. Shamsuri, B. Alsobhi, A. Salim y G. Krishnan, "Pulsed laser ablation in liquid assisted growth of gold nanoparticles: Evaluation of structural and optical features", *Nano-Structures & Nano-Objects* **19**, 100355 (2019).
- ⁹B. X. Cao, M. Bae, H. Sohn, J. Choi, Y. Kim, J. -o. Kim y J. Noh, "Design and Performance of a Focus-Detection System for Use in Laser Micromachining", *Micromachines* **7**, 10.3390/mi7010002 (2016).
- ¹⁰J. Du, F. Li, F. Peng, S. Wang y W. Yan, "Large-range and high-precision autofocus method based on an annular DOE for a laser direct writing system", *Opt. Express* **30**, 6981-6990 (2022).
- ¹¹S. Harilal, J. Freeman, P. Diwakar y A. Hassanein, "Femtosecond laser ablation: Fundamentals and Applications", en *Laser Induced Breakdown Spectroscopy: Theory and Applications* (Springer, 2014) cap. 6, págs. 143-152.

- ¹²S. Harilal, J. Freeman, P. Diwakar y A. Hassanein, "Physical Processes in Optical Emission Spectroscopy", en *Laser Induced Breakdown Spectroscopy: Theory and Applications* (Springer, 2014) cap. 2, págs. 31-33.
- ¹³S. Harilal, J. Freeman, P. Diwakar y A. Hassanein, "Laser-Matter Interaction in LIBS Experiments", en *Laser Induced Breakdown Spectroscopy: Theory and Applications* (Springer, 2014) cap. 1, pág. 3.
- ¹⁴S. Harilal, J. Freeman, P. Diwakar y A. Hassanein, "Applications of LIBS to the Analysis of Metals", en *Laser Induced Breakdown Spectroscopy: Theory and Applications* (Springer, 2014) cap. 7, pág. 171.
- ¹⁵Universität Münster, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)*, disponible en <https://www.uni-muenster.de/Planetology/en/ifp/research/geologischeplanetologie/LIBS.html>, 2025.
- ¹⁶Springer, "Introduction to Nanotechnology", en *Springer Handbook of Nanotechnology*, ed. por B. Bhushan, 2.^a ed. (Springer Berlin, Heidelberg, 2004) cap. 1, págs. 1-2.
- ¹⁷M. Pozzi, S. Jonak Dutta, M. Kuntze, J. Bading, J. S. Rüßbült, C. Fabig, M. Langfeldt, F. Schulz, P. Horcajada y W. J. Parak, "Visualization of the High Surface-to-Volume Ratio of Nanomaterials and Its Consequences", *Journal of Chemical Education* **101**, 3146-3155 (2024).
- ¹⁸F. P. Zamborini, L. Bao y R. Dasari, "Nanoparticles in Measurement Science", *Analytical Chemistry* **84**, PMID: 22148733, 541-576 (2012).
- ¹⁹C. Nilsson, S. Birnbaum y S. Nilsson, "Use of nanoparticles in capillary and microchip electrochromatography", *Journal of Chromatography A* **1168**, Editors' Choice I, 212-224 (2007).
- ²⁰S. Kumari, S. Raturi, S. Kulshrestha, K. Chauhan, S. Dhingra, K. András, K. Thu, R. Khar-gotra y T. Singh, "A comprehensive review on various techniques used for synthesizing nanoparticles", *Journal of Materials Research and Technology* **27**, 1739-1763 (2023).
- ²¹N. Abid, A. M. Khan, S. Shujait, K. Chaudhary, M. Ikram, M. Imran, J. Haider, M. Khan, Q. Khan y M. Maqbool, "Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review", *Advances in Colloid and Interface Science* **300**, 102597 (2022).
- ²²C. Pandit, A. Roy, S. Ghotekar, A. Khusro, M. N. Islam, T. B. Emran, S. E. Lam, M. U. Khandaker y D. A. Bradley, "Biological agents for synthesis of nanoparticles and their applications", *Journal of King Saud University - Science* **34**, 101869 (2022).
- ²³R. R. Chokkareddy, T. Niranjana, B. Kabane y G. Redhi, "Current Advances in Biosynthesis of Silver Nanoparticles and Their Applications", en (oct. de 2018), págs. 165-198.
- ²⁴J. Zhang, M. Chaker y D. Ma, "Pulsed laser ablation based synthesis of colloidal metal nanoparticles for catalytic applications", *Journal of Colloid and Interface Science* **489**, Laser Synthesis, 138-149 (2017).
- ²⁵V. Amendola y M. Meneghetti, "Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles", *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **11**, 3805-21 (2009).
- ²⁶P. Singh, Y.-J. Kim, D. Zhang y D.-C. Yang, "Biological Synthesis of Nanoparticles from Plants and Microorganisms", *Trends in Biotechnology* **34**, 588-599 (2016).

- ²⁷T. Jayaraman, K. Karuppasamy, S. J. Lee, S. Rani R, H. - S. Kim, S. Pasha, M. Ashokkumar y M. Choi, "Fundamentals and comprehensive insights on pulsed laser synthesis of advanced materials for diverse photo - and electrocatalytic applications", *Light: Science & Applications* **11**, 10.1038/s41377-022-00904-7 (2022).
- ²⁸S. J. Lee, J. Theerthagiri y M. Y. Choi, "Time-resolved dynamics of laser-induced cavitation bubbles during production of Ni nanoparticles via pulsed laser ablation in different solvents and their electrocatalytic activity for determination of toxic nitroaromatics", *Chemical Engineering Journal* **427**, 130970 (2022).
- ²⁹R. Singh y R. Soni, "Chapter 11 - Laser-Induced Heating Synthesis of Hybrid Nanoparticles", en *Noble Metal-Metal Oxide Hybrid Nanoparticles*, ed. por S. Mohapatra, T. A. Nguyen y P. Nguyen-Tri, Micro and Nano Technologies (Woodhead Publishing, 2019), págs. 195-238.
- ³⁰H. Zeng, X. -W. Du, S. C. Singh, S. A. Kulinich, S. Yang, J. He y W. Cai, "Nanomaterials via Laser Ablation/Irradiation in Liquid: A Review", *Advanced Functional Materials* **22**, 1333-1353 (2012).
- ³¹B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben y A. Tünnermann, "Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids", *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **63**, 109-115 (1996).
- ³²H. J. Jung y M. Y. Choi, "Specific Solvent Produces Specific Phase Ni Nanoparticles: A Pulsed Laser Ablation in Solvents", *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, 14647-14654 (2014).
- ³³T. Begildayeva, S. J. Lee, Y. Yu, J. Park, T. H. Kim, J. Theerthagiri, A. Ahn, H. J. Jung y M. Y. Choi, "Production of copper nanoparticles exhibiting various morphologies via pulsed laser ablation in different solvents and their catalytic activity for reduction of toxic nitroaromatic compounds", *Journal of Hazardous Materials* **409**, 124412 (2021).
- ³⁴D. Zhang, B. Gökce y S. Barcikowski, "Laser Synthesis and Processing of Colloids: Fundamentals and Applications", *Chemical Reviews* **117**, PMID: 28191931, 3990-4103 (2017).
- ³⁵J. Kim, D. Amaranatha Reddy, R. Ma y T. K. Kim, "The influence of laser wavelength and fluence on palladium nanoparticles produced by pulsed laser ablation in deionized water", *Solid State Sciences* **37**, 96-102 (2014).
- ³⁶E. Giorgetti, M. Muniz-Miranda, S. Caporali, P. Canton, P. Marsili, C. Vergari y F. Giammanco, "TiO₂ nanoparticles obtained by laser ablation in water: Influence of pulse energy and duration on the crystalline phase", *Journal of Alloys and Compounds* **643**, 10.1016/j.jallcom.2014.11.117 (2014).
- ³⁷Y. -L. WANG, W. XU, Y. ZHOU, L. -Z. CHU y G. -S. FU, "Influence of pulse repetition rate on the average size of silicon nanoparticles deposited by laser ablation", *Laser and Particle Beams* **25**, 9-13 (2007).
- ³⁸V. Piriawong, V. Thongpool, P. Asanithi y P. Limsuwan, "Effect of Laser Pulse Energy on the Formation of Alumina Nanoparticles Synthesized by Laser Ablation in Water", *Procedia Engineering* **32**, ISEEC, 1107-1112 (2012).
- ³⁹P. Chewchinda, O. Odawara y H. Wada, "The effect of energy density on yield of silicon nanoparticles prepared by pulsed laser ablation in liquid", *Applied Physics A* **117**, 10.1007/s00339-014-8293-7 (2014).

- ⁴⁰R. Paschotta, *Focus*, RP Photonics Encyclopedia, disponible en <https://www.rp-photonics.com/focus.html>, 2021.
- ⁴¹A. Martínez-Conde, T. Krenke, S. Frömel-Frybort y U. Müller, "Review: Comparative analysis of CO₂ laser and conventional sawing for cutting of lumber and wood-based materials", *Wood Science and Technology* **51**, 10.1007/s00226-017-0914-9 (2017).
- ⁴²B. Saleh y M. Teich, "Beam Optics", en *Fundamentals of Photonics* (John Wiley & Sons, Ltd, 1991) cap. 3, págs. 80-107.
- ⁴³Springer, "The Properties of Light", en *Springer Handbook of Lasers and Optics*, ed. por F. Träger (Springer Berlin, Heidelberg, 2007) cap. 1, pág. 17.
- ⁴⁴E. Hecht, "Diffraction", en *Optics*, 5.^a ed. (Pearson, Estados Unidos, 2017) cap. 10, págs. 494-496.
- ⁴⁵Edmund Optics, *Laser Optics. Catalog and resource guide*, RP Photonics Encyclopedia, disponible en <https://quad2.mydigitalpublication.com/publication/?i=814165&p=1&view=issueViewer>, 2024.
- ⁴⁶Lidaris, *Laser Peak Fluence, Peak Irradiance (Intensity) and Peak Power*, LIDT Database, disponible en <https://lidaris.com/lidt-infobase/laser-peak-fluence-intensity-and-peak-power/>, 2025.
- ⁴⁷M. Alamo, C. Soncco, R. Helaconde, J. Alba y A. Gago, "Laser spot measurement using simple devices", *AIP Advances* **11**, 075016 (2021).
- ⁴⁸ThorLabs Inc., *N-BK7 Plano-Convex Lenses (Uncoated)*, disponible en https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=112&pn=LA1540, 2025.
- ⁴⁹MKS Instruments Inc., *Spirit One*, MKS Spectra Physics, disponible en https://www.spectra-physics.com/medias/sys_master/resources/hfa/h24/9954705768478/SpiritOne-Datasheet/SpiritOne-Datasheet.pdf, 2024.
- ⁵⁰L. Kirkup y R. Frenkel, "Calculation of uncertainties", en *An Introduction to uncertainty in measurement using the GUM*, 1.^a ed. (Cambridge University Press, 2006) cap. 7, págs. 97-102.
- ⁵¹ThorLabs Inc., *50 mm (1.97") Compact Motorized Translation Stage*, disponible en https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=3002, 2025.
- ⁵²C. Raymond y K. Goldsby, "Química de los metales de transición y compuestos de coordinación", en *Química*, 12.^a ed. (Mc Graw Hill, 2017) cap. 23, págs. 995-997.
- ⁵³G. Schlamp, "Noble Metals and Noble Metal Alloys", en *Springer Handbook of Materials Data*, ed. por H. Warlimont y W. Martienssen (Springer International Publishing, Cham, 2018), págs. 339-412.
- ⁵⁴T. Brown, E. Lemay, B. Bursten, C. Murphy y P. Woodward, "Oxidation-Reduction Reactions", en *Chemistry. The central science*, 12.^a ed. (Pearson, 2012) cap. 4, pág. 131.
- ⁵⁵A. Baldi, *Mie_Scattering_and_Absorption_Sphere*, disponible en https://la.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/110165-mie_scattering_and_absorption_sphere, 2025.
- ⁵⁶P. B. Johnson y R. W. Christy, "Optical Constants of the Noble Metals", *Phys. Rev. B* **6**, 4370-4379 (1972).
- ⁵⁷NanoComposix, *Plasmonics*, disponible en <https://nanocomposix.com/pages/plasmonics>, 2025.

- ⁵⁸N. Silva, S. Ramírez, I. Díaz, A. Garcia y N. Hassan, "Easy, Quick, and Reproducible Sonochemical Synthesis of CuO Nanoparticles", *Materials* **12**, 10.3390/ma12050804 (2019).
- ⁵⁹NanoComposix, *Silver Nanoparticles: Optical Properties*, disponible en <https://nanocomposix.com/pages/silver-nanoparticles-optical-properties>, 2025.
- ⁶⁰NanoComposix, *Gold Nanoparticles: Optical Properties*, disponible en <https://nanocomposix.com/pages/gold-nanoparticles-optical-properties>, 2025.
- ⁶¹H. Zeng, X. - W. Du, S. C. Singh, S. A. Kulinich, S. Yang, J. He y W. Cai, "Nanomaterials via Laser Ablation/Irradiation in Liquid: A Review", *Advanced Functional Materials* **22**, 1333-1353 (2012).
- ⁶²V. Gonzalez, B. Kharisov e I. Gómez, "Preparation, optical characterization and stability of gold nanoparticles by facile methods", *Revista Mexicana de Física* **65**, 690 (2019).
- ⁶³NanoComposix, *Plasmonic Color Engineering*, disponible en <https://nanocomposix.com/pages/color-engineering>, 2025.
- ⁶⁴L. - M. Sakiroff, P. Chennell, M. Yessaad, B. Pereira, Y. Bouattour y V. Sautou, "Evaluation of color changes during stability studies using spectrophotometric chromaticity measurements versus visual examination", *Scientific Reports*, <https://doi.org/10.1038/s41598-022-13025-3> (2022).
- ⁶⁵K. Ozaki, F. Nishiyama y K. Takahiro, "Color Changes in Ag Nanoparticle Aggregates Placed in Various Environments: Their Application to Air Monitoring", *Nanomaterials*, 10.3390/nano11030701 (2021).
- ⁶⁶A. Bansal, J. S. Sekhon y S. S. Verma, "Scattering Efficiency and LSPR Tunability of Bimetallic Ag, Au, and Cu Nanoparticles", *Plasmonics* **9**, 143-150 (2014).
- ⁶⁷P. Jain, K. S. Lee, I. El-Sayed y M. El-Sayed, "Calculated Absorption and Scattering Properties of Gold Nanoparticles of Different Size, Shape, and Composition: Applications in Biological Imaging and Biomedicine", *The journal of physical chemistry. B* **110**, 7238-48 (2006).

A. Anexos

A.1 Lista de verificación del proceso de ablación

Se incluye el *checklist* del proceso de ablación usado para la ablación láser en el laboratorio de Óptica y Fotónica.

Proceso de ablación

Laboratorio de Óptica y Fotónica

Elaborado por Angélica Díaz Díaz

Checklist

1. Revisar que los fotodetectores, el osciloscopio, el láser y la computadora estén encendidos.
2. Colocar el motor z a una altura de 45 mm y medir la potencia. Debe ser de 600 mW . En caso de que sea menor a 600 mW considerar:
 - (a) El lente puede estar sucio. Se debe limpiar con paños de papel y propanol.
 - (b) Usando el *waveplate* modificar la potencia hasta alcanzar el valor deseado.
 - (c) Alinear el láser.

En caso de que sea mayor a 600 mW basta con mover el *waveplate*.
3. Limpiar la oblea que se usará. Para ello:
 - (a) En tres recipientes de vidrio colocar agua MQ, acetona y metanol. Primeramente pasar la oblea en agua MQ y luego a la acetona. Posteriormente enjuagar en el agua MQ y luego pasar al recipiente con metanol. Al final deberá secarse usando el aire. En todo el proceso deben usarse pinzas.
 - (b) Limpiar el recipiente enjuagando con agua MQ y posteriormente enjuagar con metanol. Secar con el aire.
 - (c) Pesar la oblea.
 - (d) Colocar la oblea en el recipiente. Tarar y llenar con agua. Dependiendo del recipiente llenar con:
 - (e) Chico: 4 mL de agua
 - (f) Mediano 5 mL de agua
 - (g) Grande $10 - 15\text{ mL}$ de agua

No es recomendable llenar con el mínimo de agua, pues el agua se evaporará y habrá mayor ruido. Lo recomendable es que el agua esté al tope del contenedor. Es posible modificar el solvente (se puede usar acetona, metanol, etc.).
4. Colocar los motores en $(15, 20, 45)$. Estas coordenadas son el centro del plano xy , por lo que al colocar el recipiente se debe verificar que el láser y la oblea estén alineados.

5. Crear lista con posiciones.
Se deben agregar los puntos del plano xy . Estos se encuentran predefinidos: $(15, 20)$, $(20, 20)$, $(20, 25)$ y $(15, 25)$. En caso de querer más puntos, o de querer modificar los ya existentes, se debe modificar la lista.
La lista de coordenadas donde se medirá el foco deberán guardarse en una variable llamada *lista*.
6. Una vez alineada la oblea con el láser y obtenidos los puntos en los que se buscará el foco, se debe usar el código **prueba_focos.m**:
 - (a) Modificar valores iniciales:
 inicioY: Valor de la altura en el que empezará a medir los focos.
 finalY: Valor de la altura en el que terminará de medir los focos.
 Y1: Incremento de altura (con 0.1 se obtiene buena resolución).
 PD: Pulse divider, el dato es meramente informativo.
 material: Material a ablacionar. Dato informativo.
 prueba: Nombre que se desea asignar a la prueba.
 folder: Carpeta de la computadora donde se guardarán los resultados.
 Se recomienda que $\text{inicioY} > \text{finalY}$ para que haya menos ruido. Para un recipiente lleno con 5 mL en el que se ablacionará plata, $\text{inicioY}=25$ y $\text{finalY}=19$ es un buen rango de alturas.
 - (b) Correr el código. Este debe correrse dentro de la carpeta *pulses_exp_R2_5_1*, de lo contrario marcará un error relacionado con las funciones para mover los motores.
 Verificar que el osciloscopio esté configurado con la opción *Set_Volt_2*. De lo contrario, el código marcará un error relacionado con "VISA".
 Si el código corre correctamente, al finalizar se guardarán todas las variables en un archivo *.mat*, y se guardará en un archivo *.txt* todo lo que se imprimió en la terminal de Matlab. También se guardarán las gráficas. Con todos estos datos, es posible ver los valores de z en donde se localizó el foco.

NOTA: En caso de que el pico del agua es mayor que el pico del material se reduce el intervalo de búsqueda del foco para que no encuentre el foco del agua, o

bien, pueden revisarse los datos guardados en `.mat` para obtener los valores exactos de las posiciones del foco en cada punto.

7. Correr el código **smooth_focos.m**. Probar con diferentes valores de porcentaje entre 0 – 1 hasta que se forme el gaussiano.
8. Sacar el promedio de los focos obtenidos.
Si la superficie es homogénea, no suele haber mucha diferencia entre los valores del foco en cada punto.
9. Correr el código **generar_camino_gusano**. El primer valor de entrada es la esquina inferior izquierda del triángulo donde se ablacionará. El segundo valor indica el ancho del cuadrado (es el salto en x). El tercer valor es el salto en y (no debe ser menor a 0.025). El último valor indica el número de ciclos. Una forma de correr el código es la siguiente:

```
lista_ablacion = generar_camino_gusano([15, 20, 19], 5,  
                                       0.025, 100)
```

El cual indica que se ablacionará en un cuadrado de 5×5 mm, en el intervalo en x [15, 20] y el intervalo en y [20, 25]. El valor de $z = 19$ será el valor de la altura en el que se ablacionará (este valor quedará fijo, aquí va el promedio de la altura de los focos obtenidos).

Verificar que las coordenadas se guardan en la variable *lista_ablacion*.

10. Correr el código **ablacion.m**. Este código guarda la lista de posiciones en las que se ablacionó. También guarda lo que se imprime en la consola durante la ablación en un archivo *.txt*.

A.2 Obtención del foco en cobre

A.2.1 Zona BF

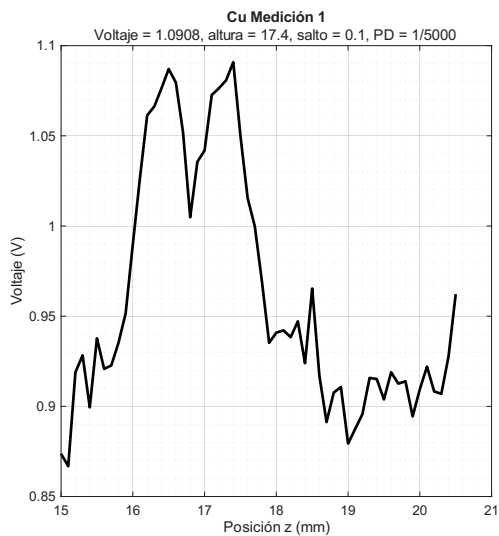


Figura A.1: Obtención del foco en la medición 1. Gráfica antes de reconstruir.

Autoría propia.

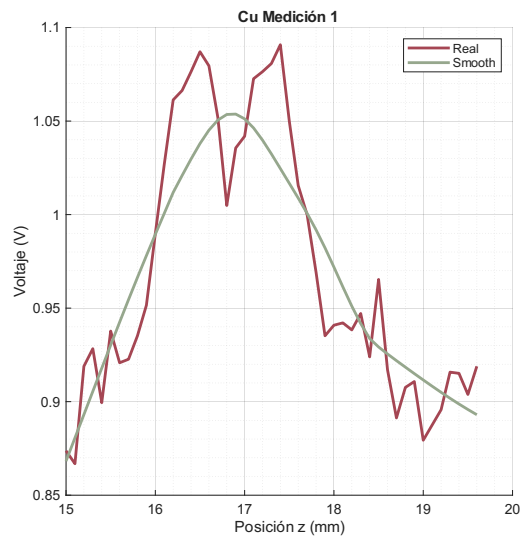


Figura A.2: Obtención del foco usando la gráfica reconstruida. El foco se encuentra en 16.9.

Autoría propia.

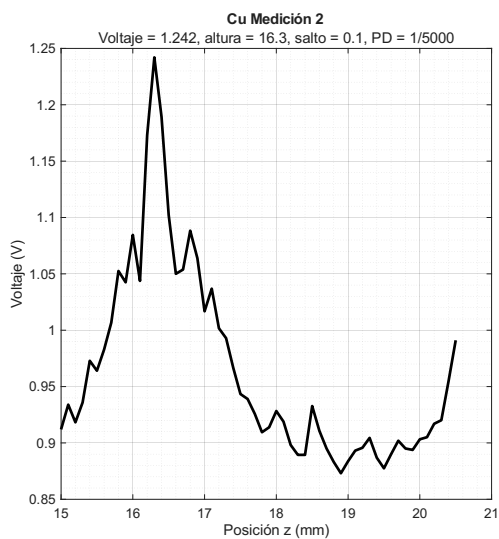


Figura A.3: Obtención del foco en la medición 2. Gráfica antes de reconstruir.

Autoría propia.

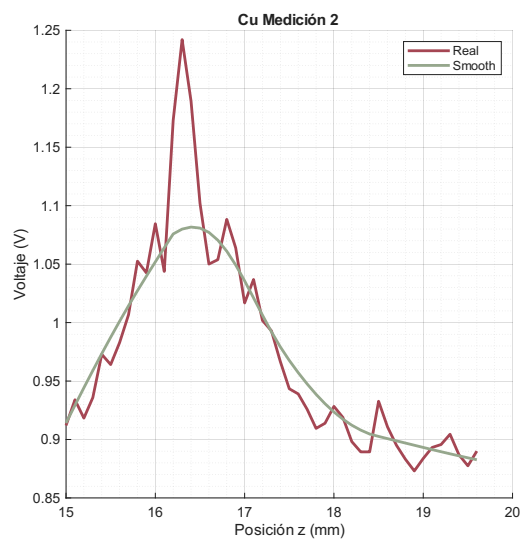


Figura A.4: Obtención del foco usando la gráfica reconstruida. El foco se encuentra en 16.4.

Autoría propia.

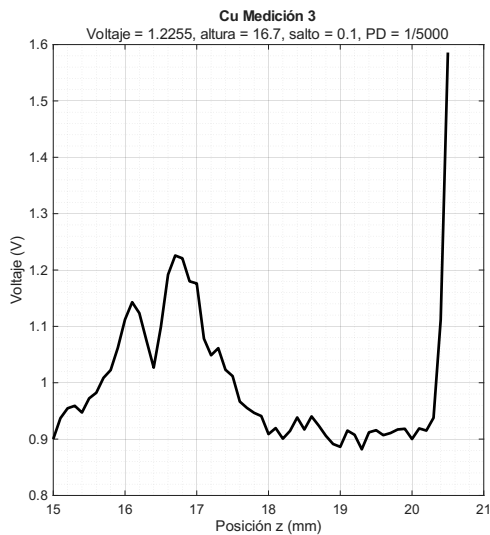


Figura A.5: Obtención del foco en la medición 3. Gráfica antes de reconstruir.

Autoría propia.

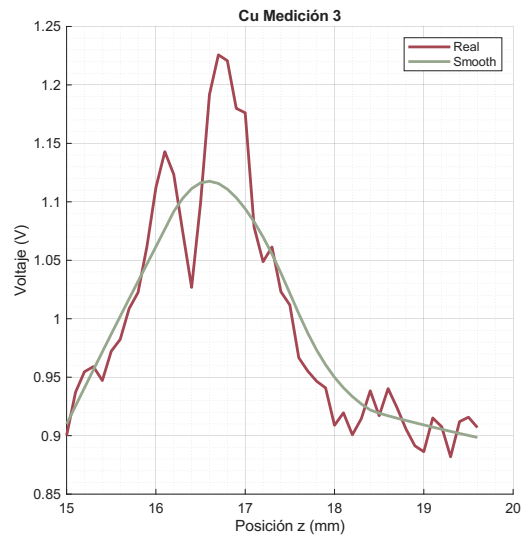


Figura A.6: Obtención del foco usando la gráfica reconstruida. El foco se encuentra en 16.6.

Autoría propia.

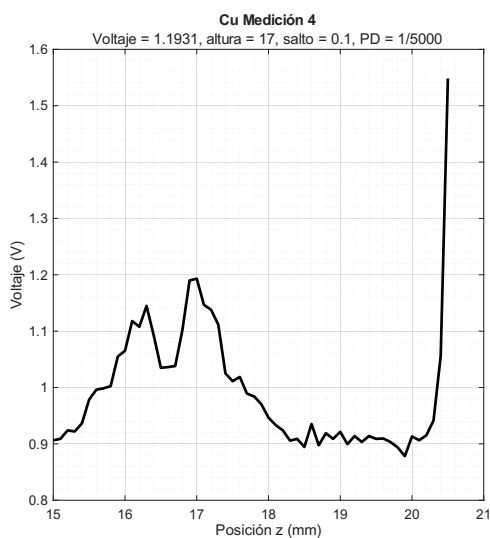


Figura A.7: Obtención del foco en la medición 4. Gráfica antes de reconstruir.

Autoría propia.

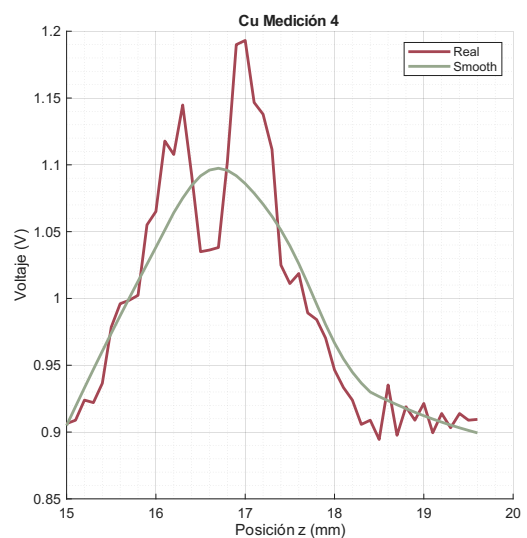


Figura A.8: Obtención del foco usando la gráfica reconstruida. El foco se encuentra en 16.7.

Autoría propia.

Posición del foco
 $z = 16.65$

Para ablacionar en la zona BF se estableció la distancia $z = 17.075$ el lugar para hacer la ablación.

A.2.2 Zona FP

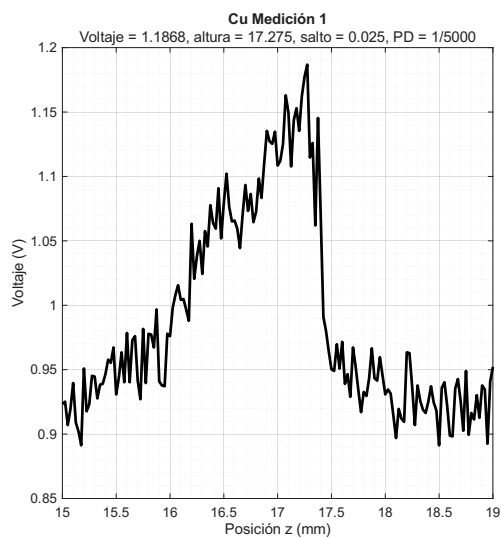


Figura A.9: Obtención del foco en la medición 1. Gráfica antes de reconstruir.

Autoría propia.

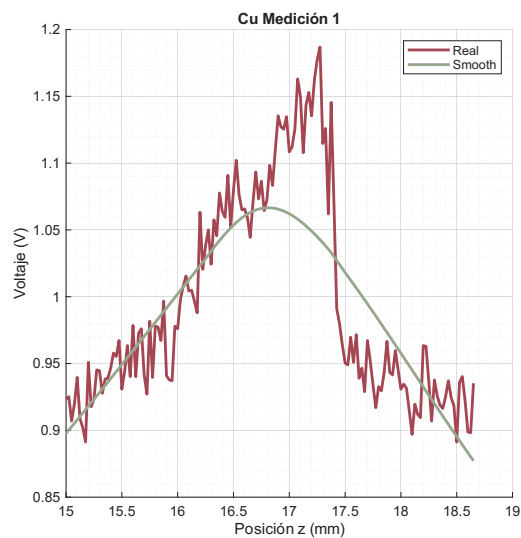


Figura A.10: Obtención del foco usando la gráfica reconstruida. El foco se encuentra en 16.8.

Autoría propia.

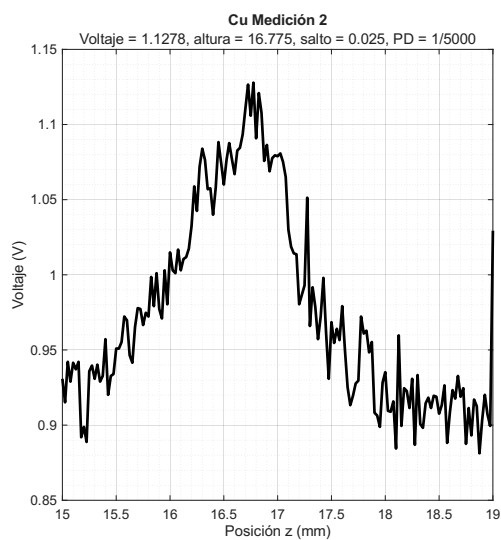


Figura A.11: Obtención del foco en la medición 2. Gráfica antes de reconstruir.

Autoría propia.

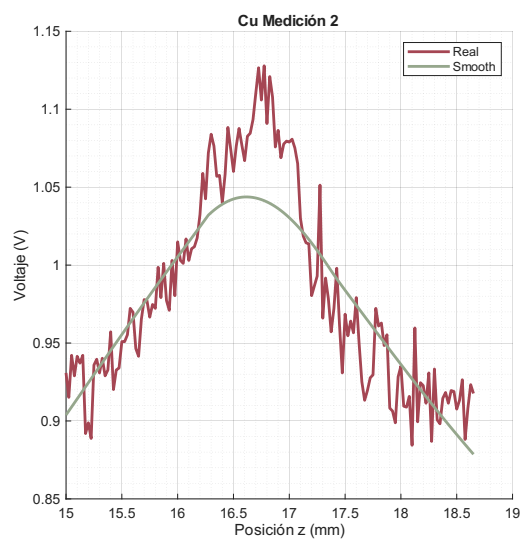


Figura A.12: Obtención del foco usando la gráfica reconstruida. El foco se encuentra en 16.250.

Autoría propia.

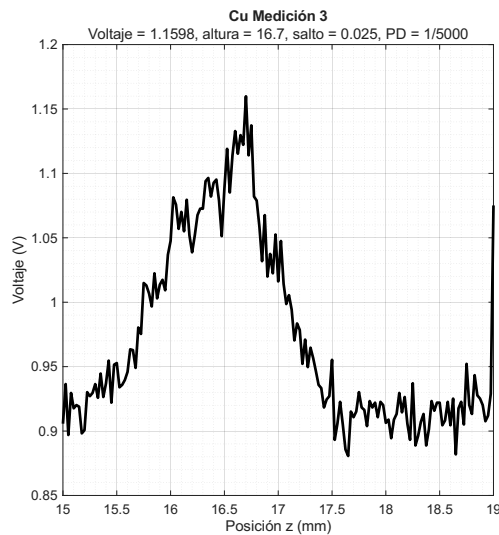


Figura A.13: Obtención del foco en la medición 3. Gráfica antes de reconstruir.

Autoría propia.

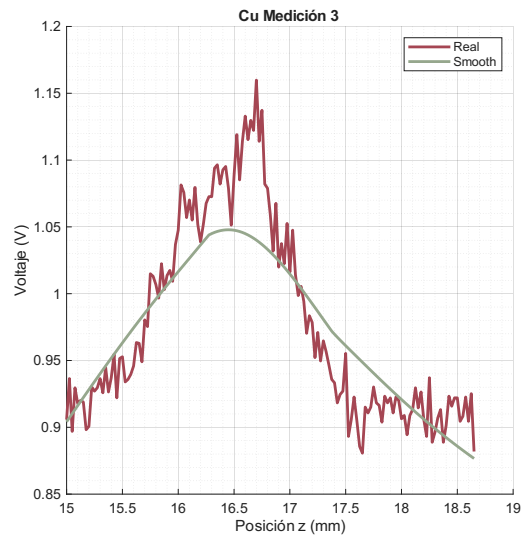


Figura A.14: Obtención del foco usando la gráfica reconstruida. El foco se encuentra en 16.450.

Autoría propia.

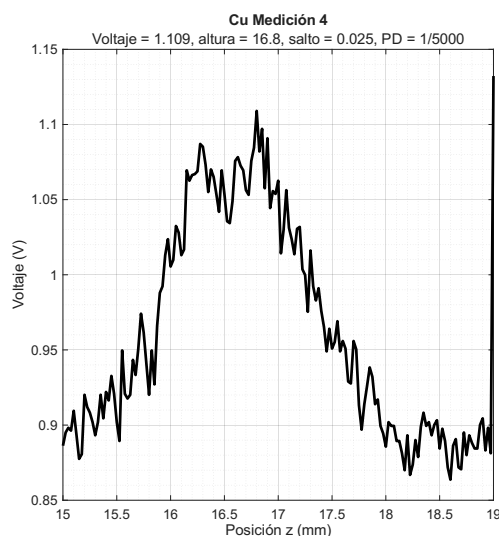


Figura A.15: Obtención del foco en la medición 4. Gráfica antes de reconstruir.

Autoría propia.

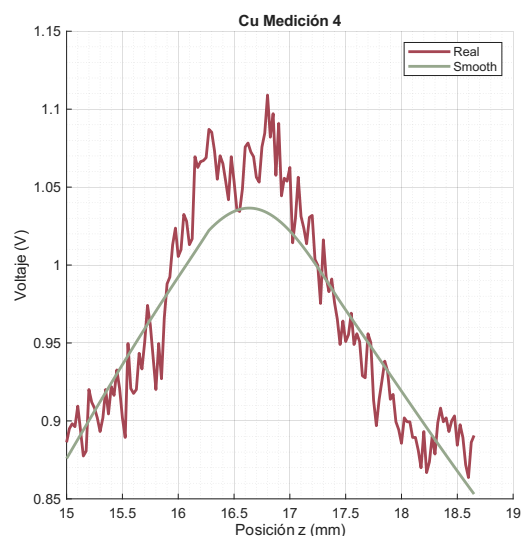


Figura A.16: Obtención del foco usando la gráfica reconstruida. El foco se encuentra en 16.250.

Autoría propia.

Posición del foco
 $z = 16.625$

Para ablacionar en el punto focal FP se estableció la distancia $z = 16.625$ el lugar para realizar la ablación.

A.2.3 Zona AF

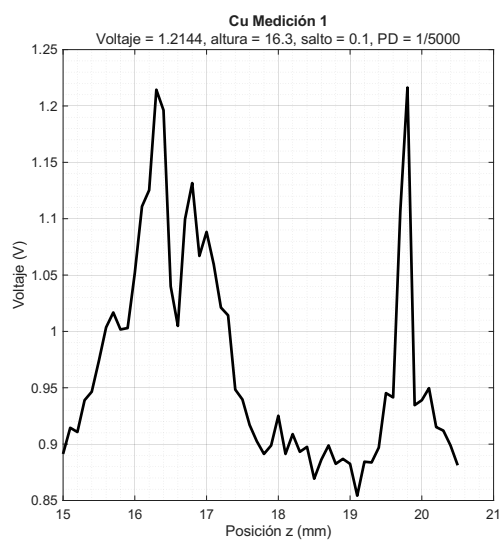


Figura A.17: Obtención del foco en la medición 1. Gráfica antes de reconstruir.

Autoría propia.

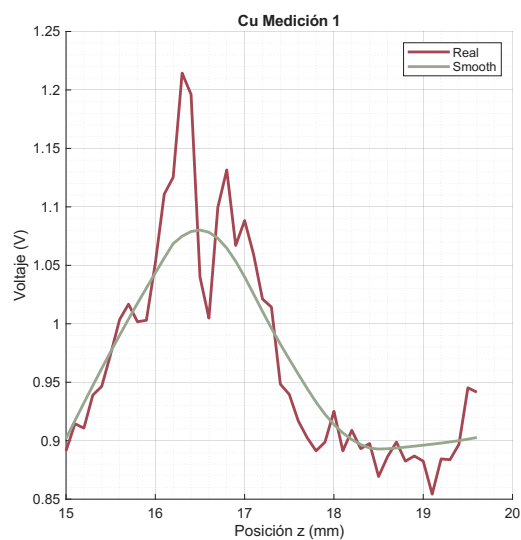


Figura A.18: Obtención del foco usando la gráfica reconstruida. El foco se encuentra en 16.5.

Autoría propia.

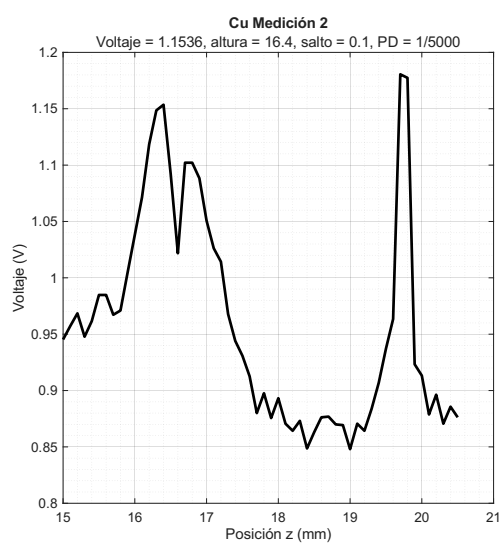


Figura A.19: Obtención del foco en la medición 2. Gráfica antes de reconstruir.

Autoría propia.

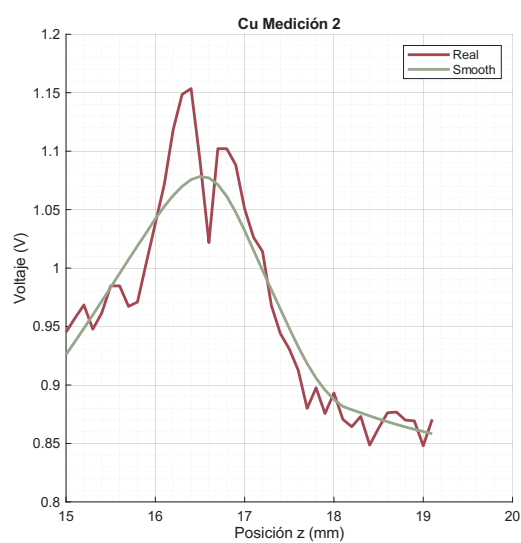


Figura A.20: Obtención del foco usando la gráfica reconstruida. El foco se encuentra en 16.5.

Autoría propia.

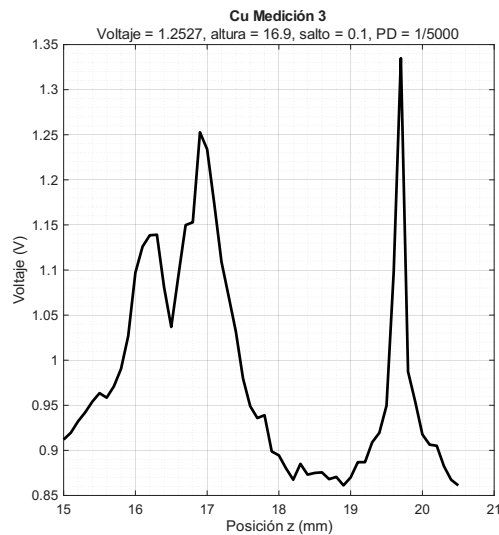


Figura A.21: Obtención del foco en la medición 3. Gráfica antes de reconstruir.

Autoría propia.

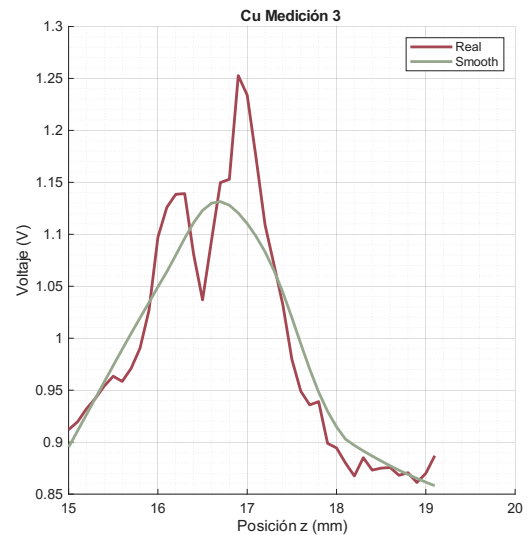


Figura A.22: Obtención del foco usando la gráfica reconstruida. El foco se encuentra en 16.7.

Autoría propia.

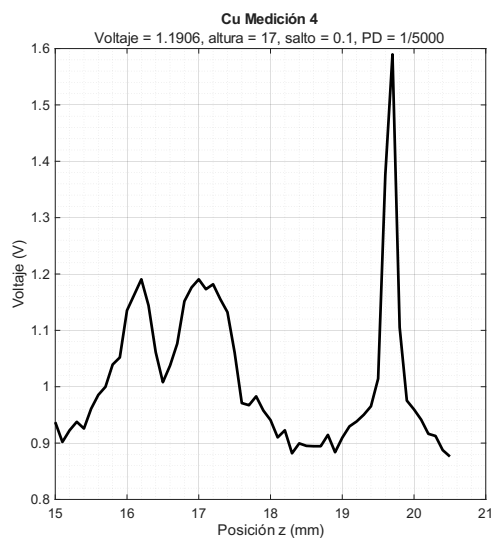


Figura A.23: Obtención del foco en la medición 4. Gráfica antes de reconstruir.

Autoría propia.

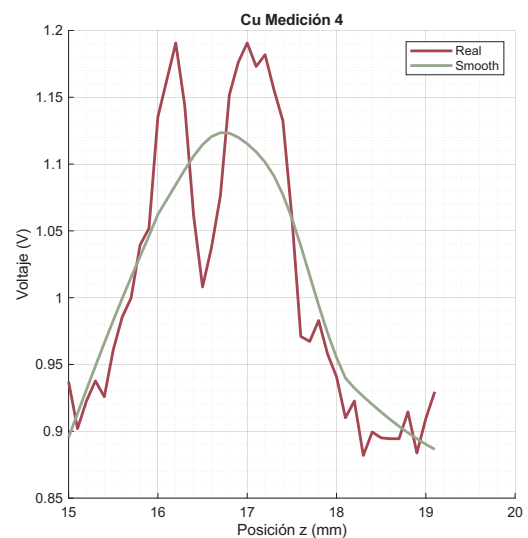


Figura A.24: Obtención del foco usando la gráfica reconstruida. El foco se encuentra en 16.7.

Autoría propia.

Posición del foco
 $z = 16.6$

Para ablacionar en la zona AF se estableció la posición $z = 16.175$ el lugar para realizar la ablación.

A.3 Obtención del foco en plata

A.3.1 Zona BF

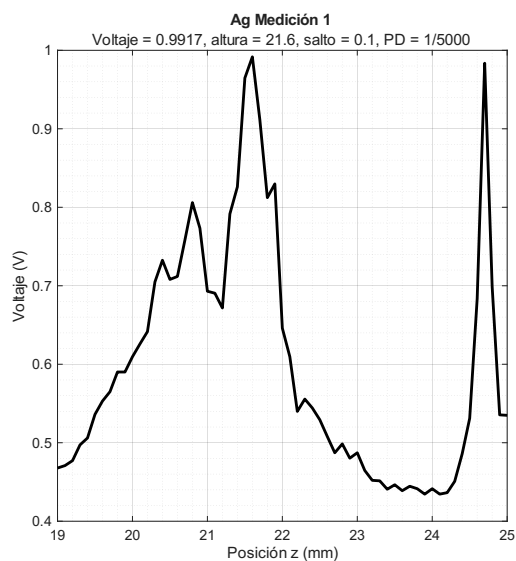


Figura A.25: Obtención del foco en la medición 1. Gráfica antes de reconstruir.

Autoría propia.

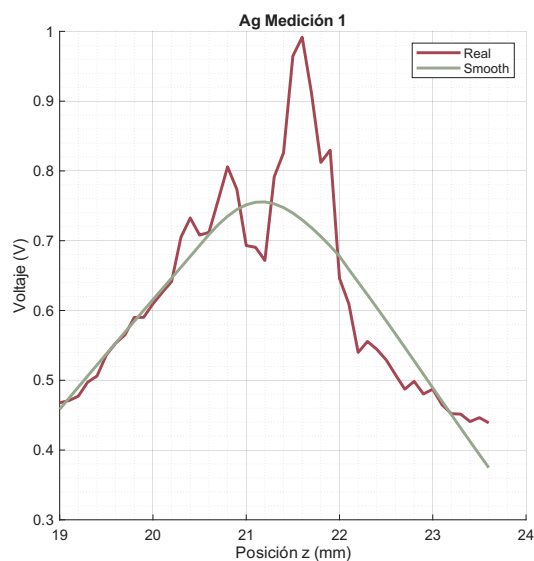


Figura A.26: Obtención del foco usando la gráfica reconstruida. El foco se encuentra en 21.2.

Autoría propia.

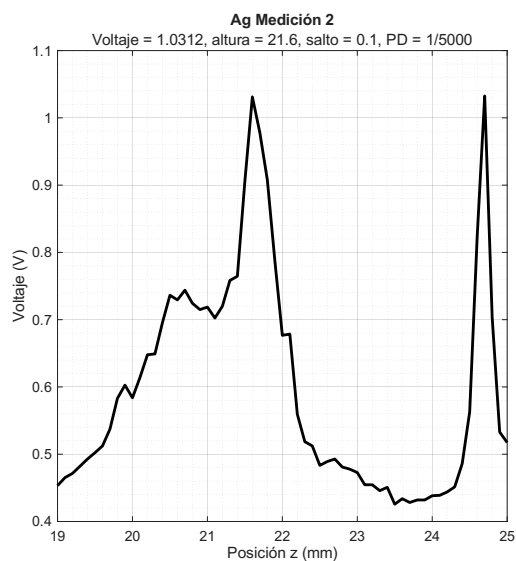


Figura A.27: Obtención del foco en la medición 2. Gráfica antes de reconstruir.

Autoría propia.

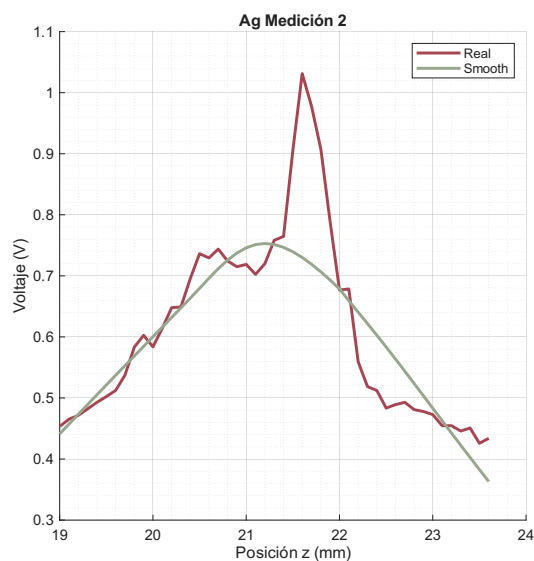


Figura A.28: Obtención del foco usando la gráfica reconstruida. El foco se encuentra en 21.2.

Autoría propia.

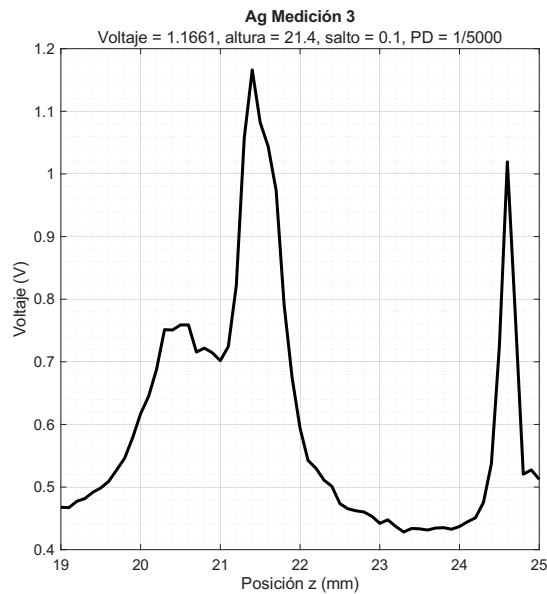


Figura A.29: Obtención del foco en la medición 3. Gráfica antes de reconstruir.

Autoría propia.

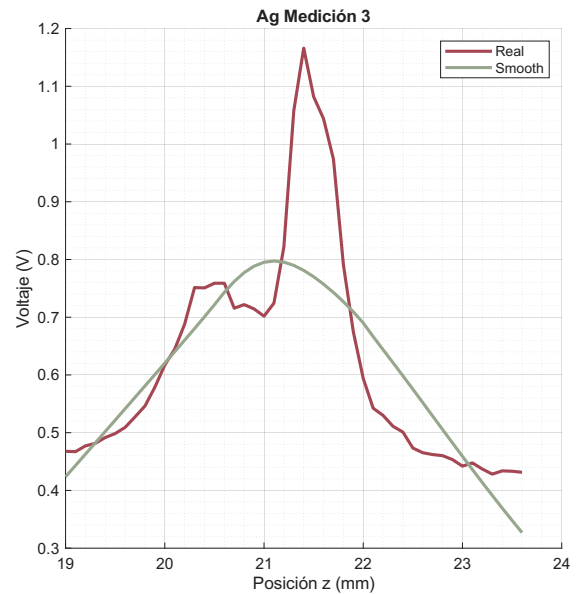


Figura A.30: Obtención del foco usando la gráfica reconstruida. El foco se encuentra en 21.1.

Autoría propia.

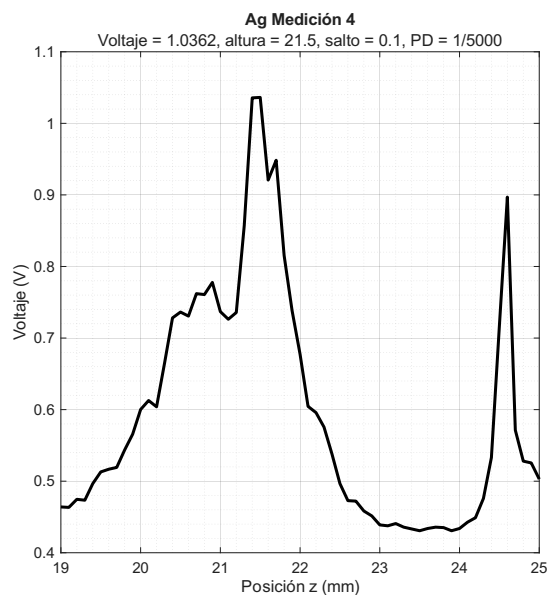


Figura A.31: Obtención del foco en la medición 4. Gráfica antes de reconstruir.

Autoría propia.

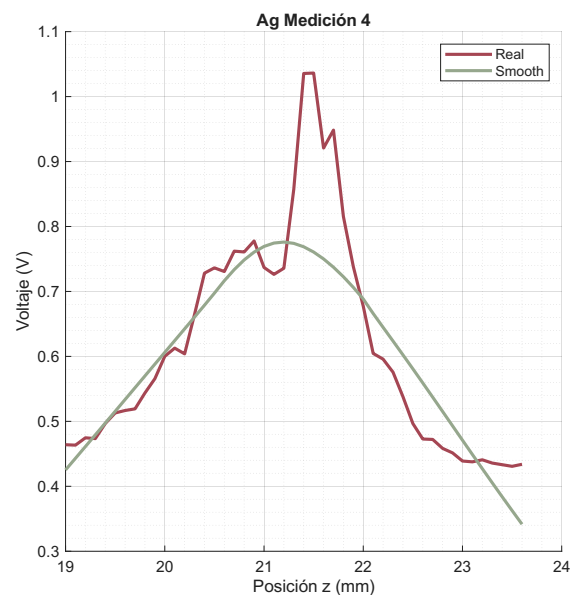


Figura A.32: Obtención del foco usando la gráfica reconstruida. El foco se encuentra en 21.2.

Autoría propia.

Posición del foco
 $z = 21.175$

Para ablacionar en la zona BF se estableció la distancia $z = 21.6$ para hacer la ablación.

A.3.2 Zona FP

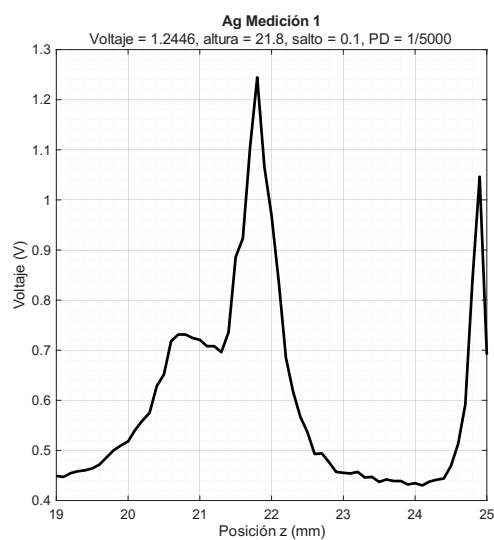


Figura A.33: Obtención del foco en la medición 1. Gráfica antes de reconstruir.

Autoría propia.

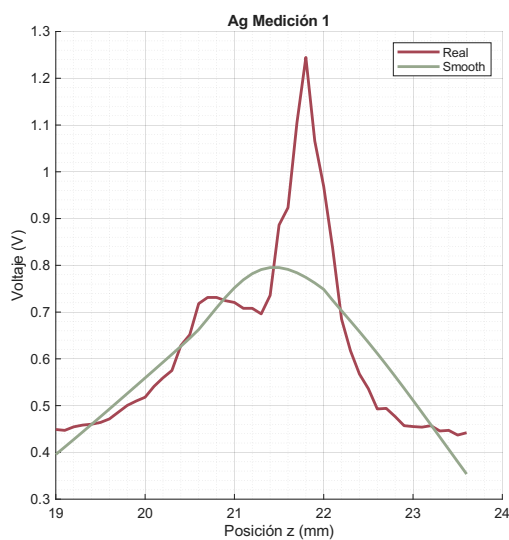


Figura A.34: Obtención del foco usando la gráfica reconstruida. El foco se encuentra en 21.4.

Autoría propia.

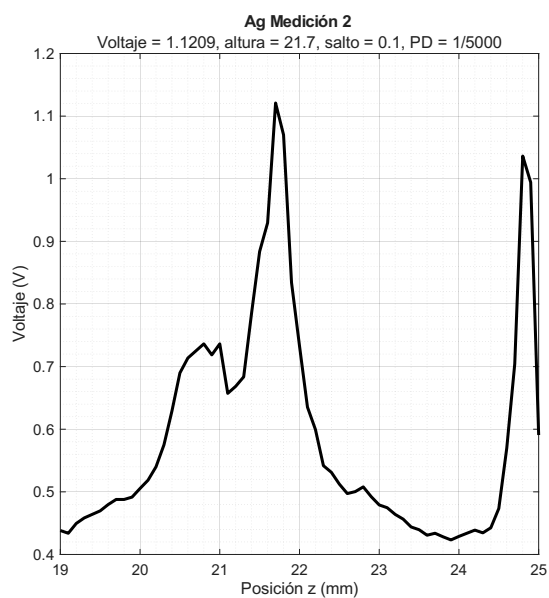


Figura A.35: Obtención del foco en la medición 2. Gráfica antes de reconstruir.

Autoría propia.

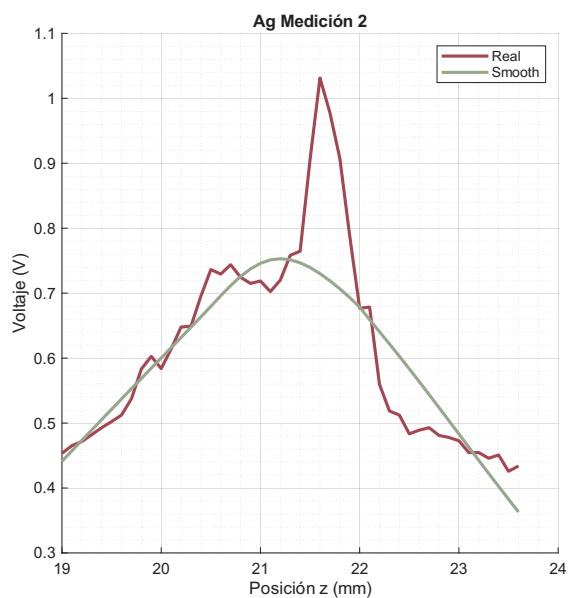


Figura A.36: Obtención del foco usando la gráfica reconstruida. El foco se encuentra en 21.3.

Autoría propia.

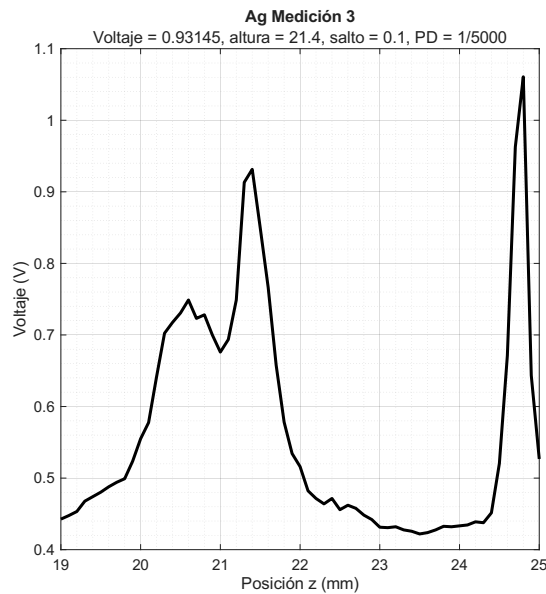


Figura A.37: Obtención del foco en la medición 3. Gráfica antes de reconstruir.

Autoría propia.

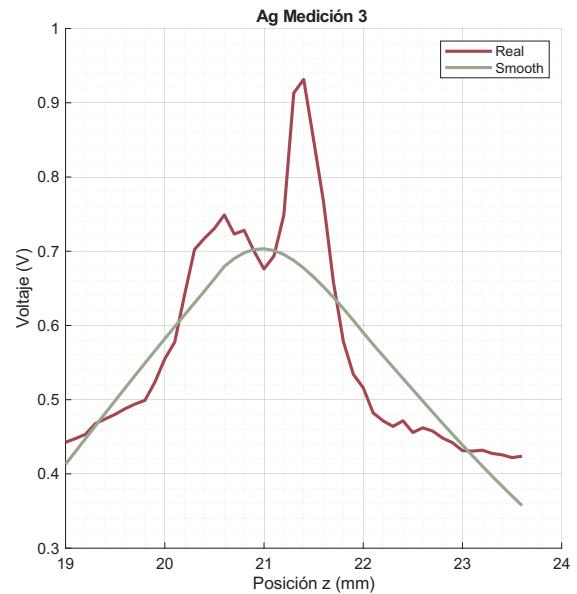


Figura A.38: Obtención del foco usando la gráfica reconstruida. El foco se encuentra en 21.0.

Autoría propia.

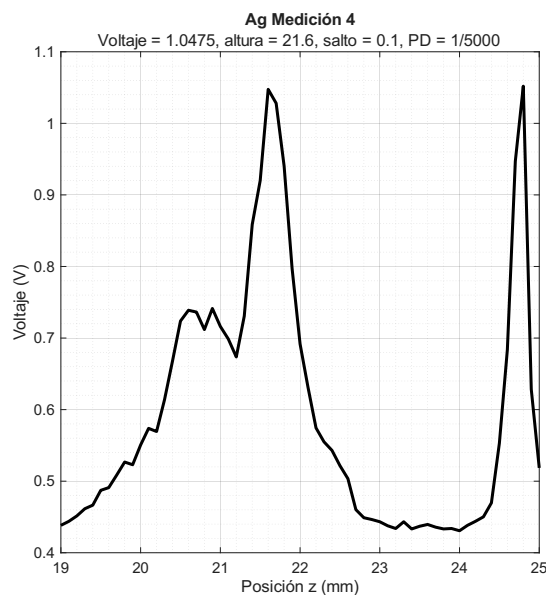


Figura A.39: Obtención del foco en la medición 4. Gráfica antes de reconstruir.

Autoría propia.

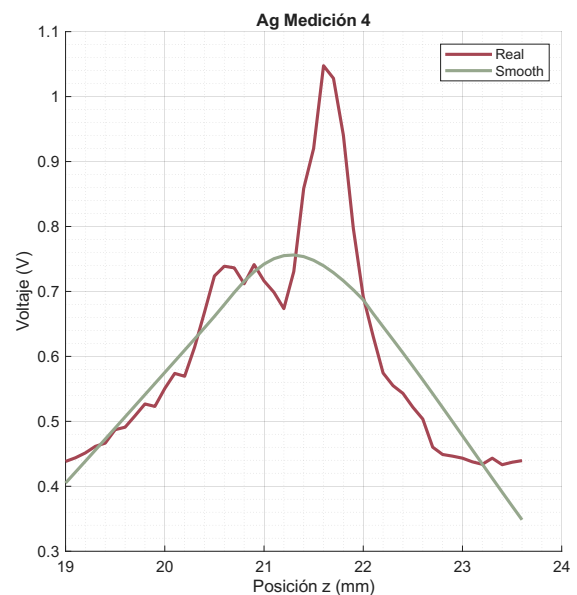


Figura A.40: Obtención del foco usando la gráfica reconstruida. El foco se encuentra en 21.3.

Autoría propia.

Posición del foco
 $z = 21.25$

Para ablacionar en el punto focal FP se estableció la distancia $z = 21.25$ para realizar la ablación.

A.3.3 Zona AF

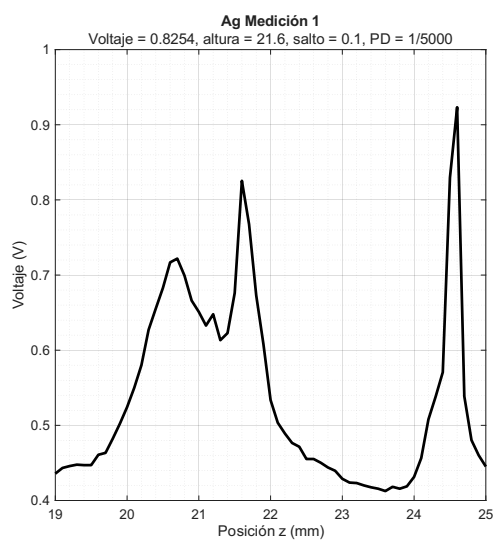


Figura A.41: Obtención del foco en la medición 1. Gráfica antes de reconstruir.

Autoría propia.

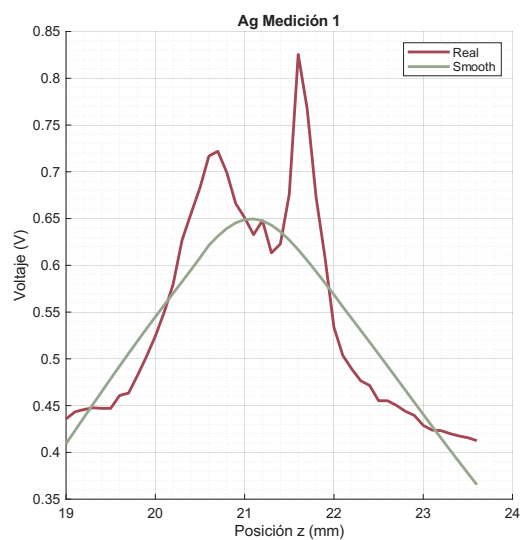


Figura A.42: Obtención del foco usando la gráfica reconstruida. El foco se encuentra en 21.1.

Autoría propia.

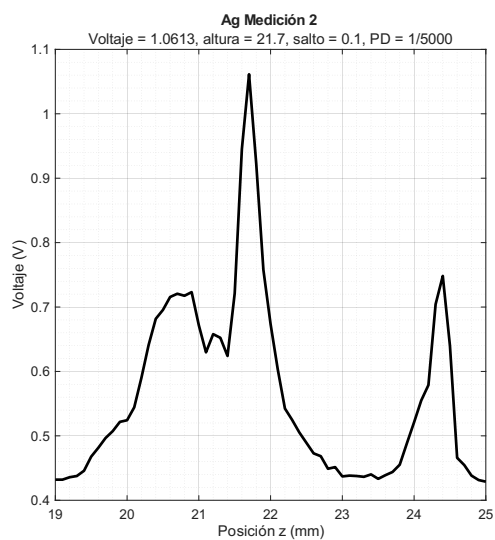


Figura A.43: Obtención del foco en la medición 2. Gráfica antes de reconstruir.

Autoría propia.

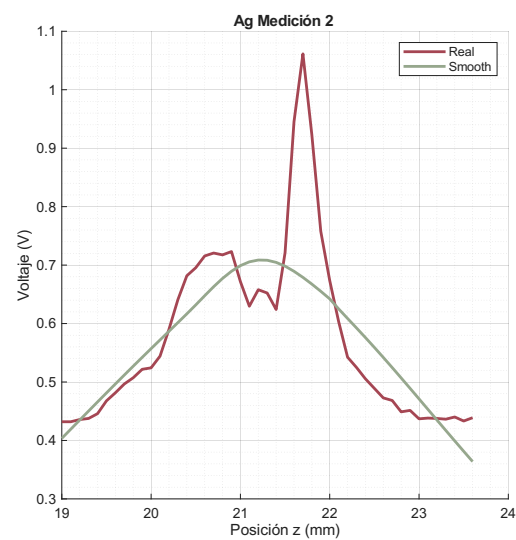


Figura A.44: Obtención del foco usando la gráfica reconstruida. El foco se encuentra en 21.2.

Autoría propia.

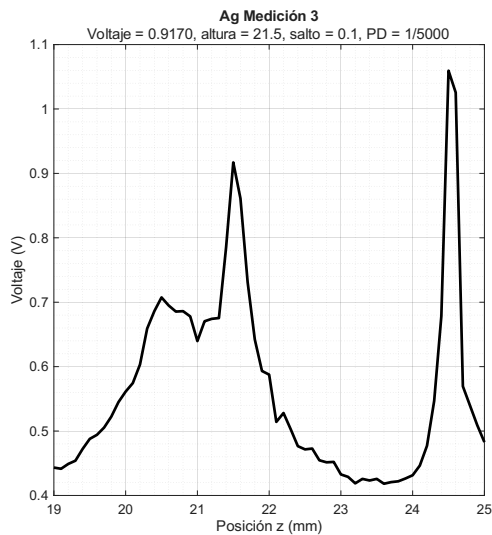


Figura A.45: Obtención del foco en la medición 3. Gráfica antes de reconstruir.

Autoría propia.

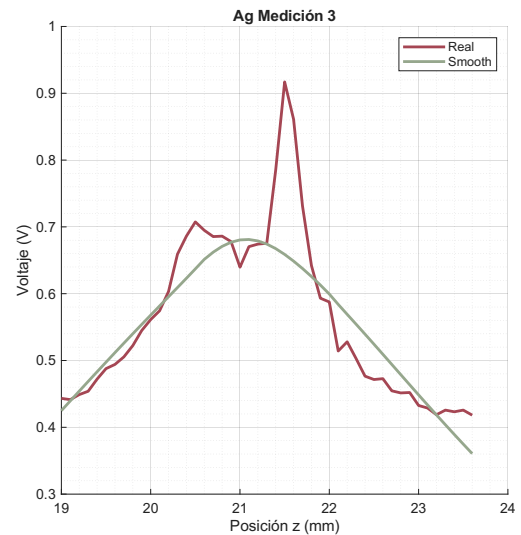


Figura A.46: Obtención del foco usando la gráfica reconstruida. El foco se encuentra en 21.1.

Autoría propia.

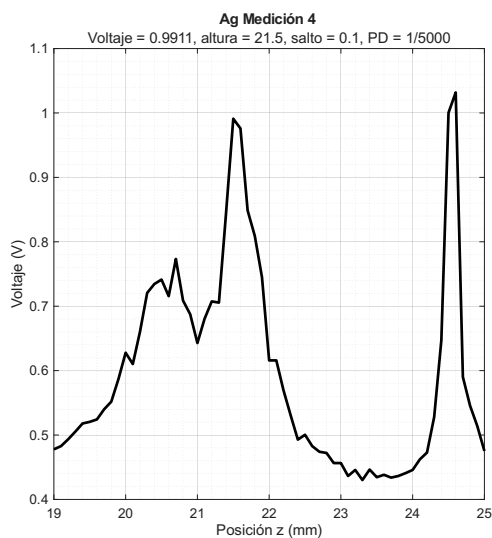


Figura A.47: Obtención del foco en la medición 4. Gráfica antes de reconstruir.

Autoría propia.

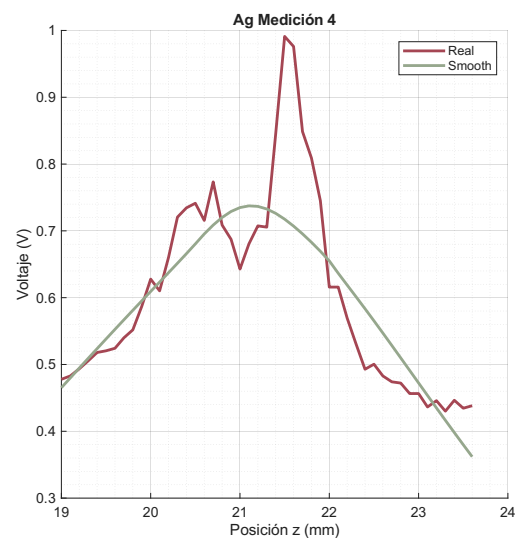


Figura A.48: Obtención del foco usando la gráfica reconstruida. El foco se encuentra en 21.1.

Autoría propia.

Posición del foco
 $z = 21.125$

Para ablacionar en la zona AF se estableció la distancia $z = 20.7$ para realizar la ablación.

A.4 Obtención del foco en oro

A.4.1 Zona BF

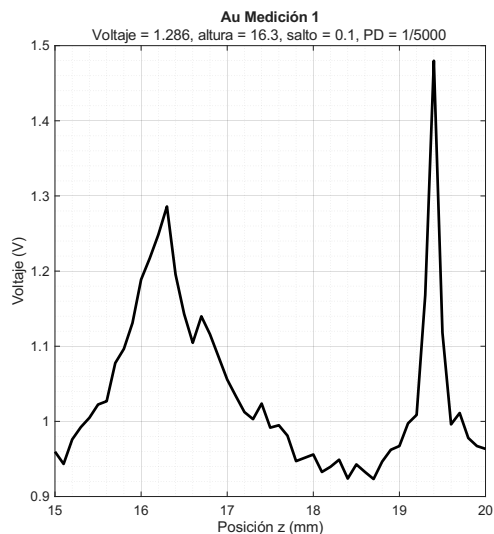


Figura A.49: Obtención del foco en la medición 1. Gráfica antes de reconstruir.

Autoría propia.

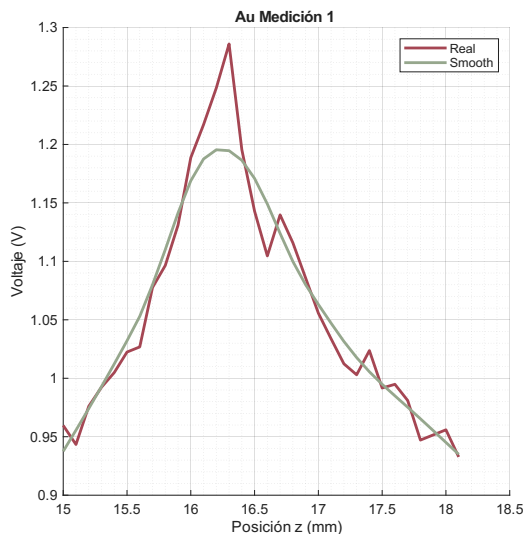


Figura A.50: Obtención del foco usando la gráfica reconstruida. El foco se encuentra en 16.2.

Autoría propia.

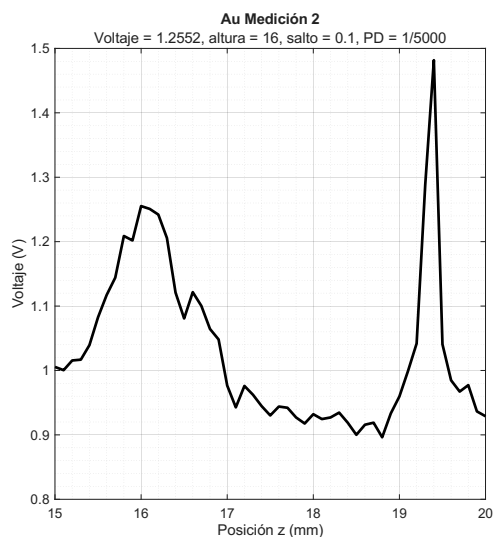


Figura A.51: Obtención del foco en la medición 2. Gráfica antes de reconstruir.

Autoría propia.

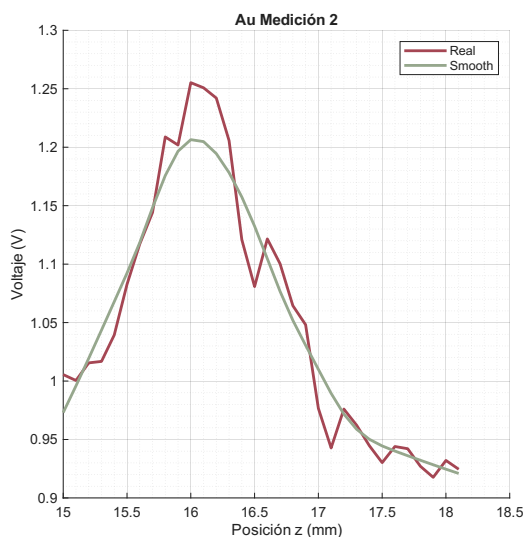


Figura A.52: Obtención del foco usando la gráfica reconstruida. El foco se encuentra en 16.0.

Autoría propia.

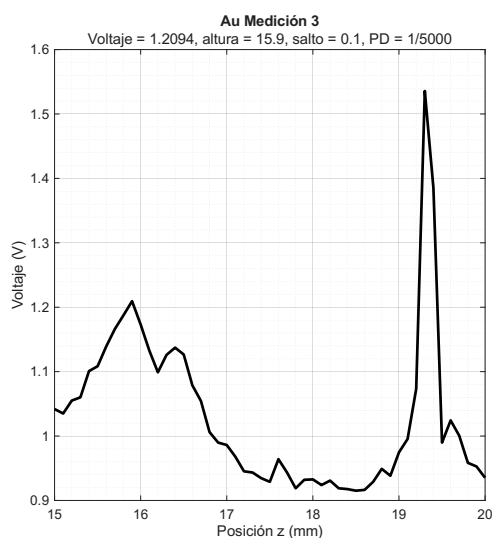


Figura A.53: Obtención del foco en la medición 3. Gráfica antes de reconstruir.

Autoría propia.

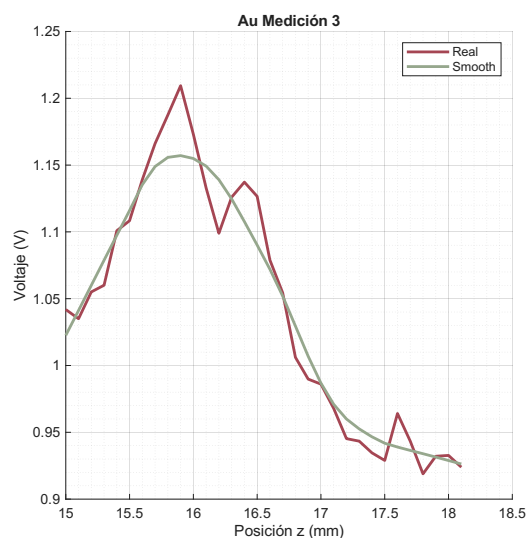


Figura A.54: Obtención del foco usando la gráfica reconstruida. El foco se encuentra en 15.9.

Autoría propia.

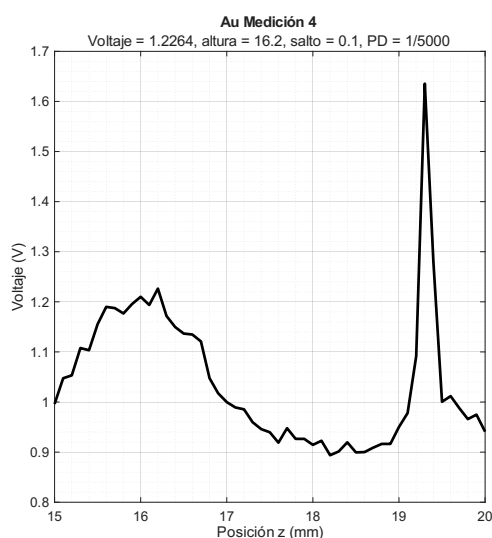


Figura A.55: Obtención del foco en la medición 4. Gráfica antes de reconstruir.

Autoría propia.

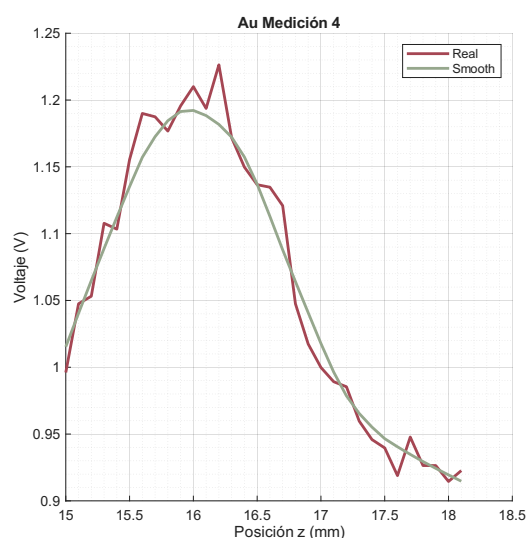


Figura A.56: Obtención del foco usando la gráfica reconstruida. El foco se encuentra en 16.0.

Autoría propia.

Posición del foco
 $z = 16.025$

Para ablacionar en la zona del punto focal FP se estableció la distancia $z = 16.45$ para realizar la ablación.

A.4.2 Zona FP

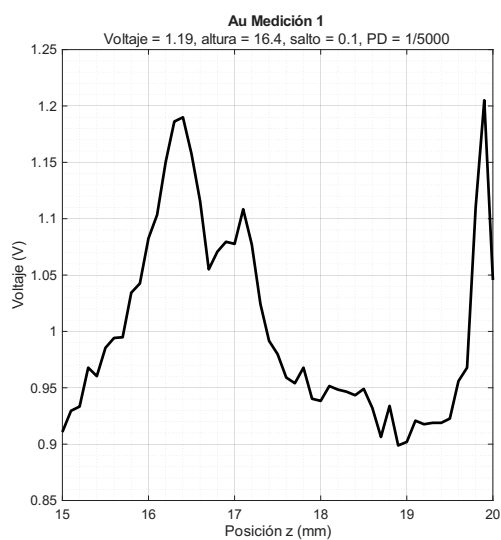


Figura A.57: Obtención del foco en la medición 1. Gráfica antes de reconstruir.

Autoría propia.

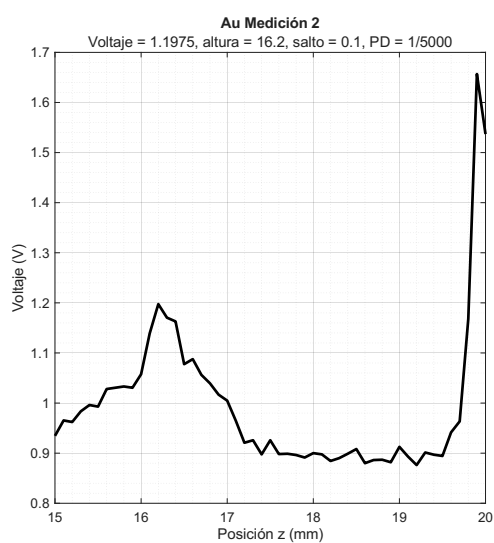


Figura A.59: Obtención del foco en la medición 2. Gráfica antes de reconstruir.

Autoría propia.

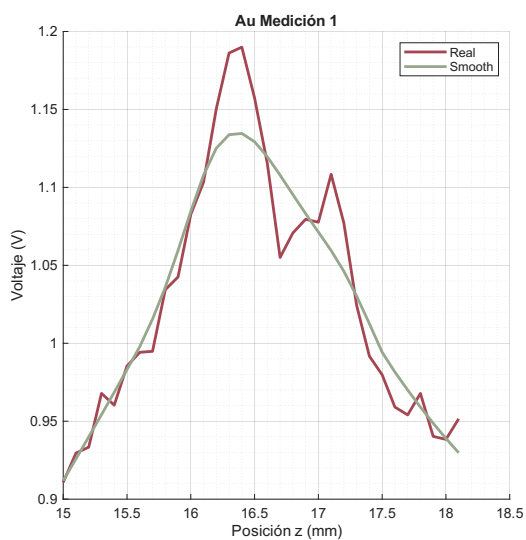


Figura A.58: Obtención del foco usando la gráfica reconstruida. El foco se encuentra en 16.7.

Autoría propia.

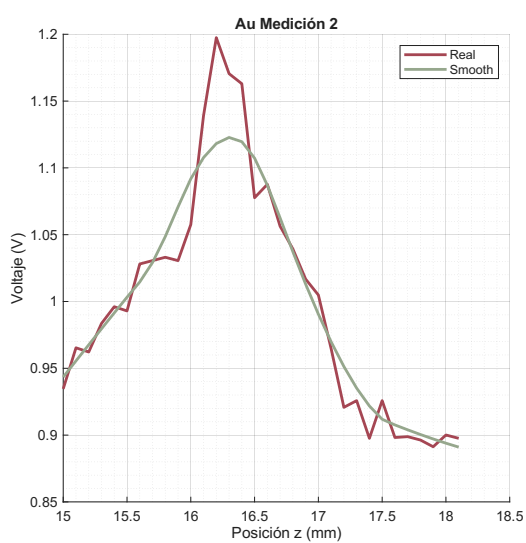


Figura A.60: Obtención del foco usando la gráfica reconstruida. El foco se encuentra en 16.3.

Autoría propia.

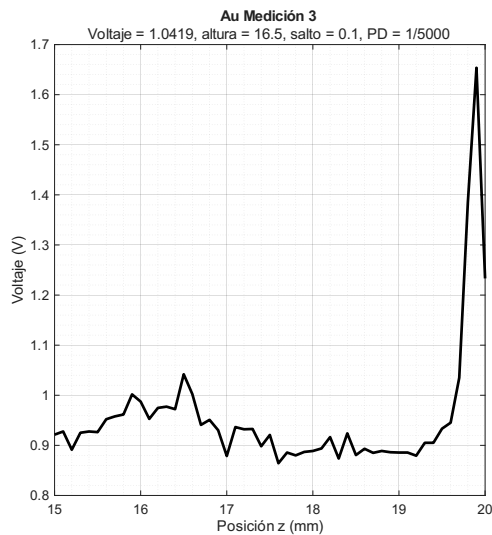


Figura A.61: Obtención del foco en la medición 3. Gráfica antes de reconstruir.

Autoría propia.

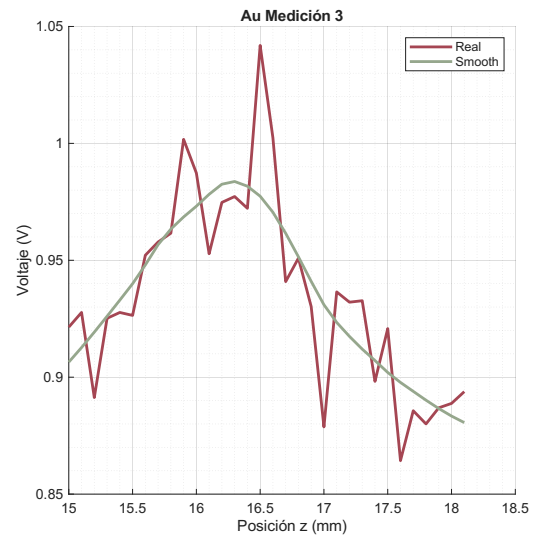


Figura A.62: Obtención del foco usando la gráfica reconstruida. El foco se encuentra en 16.3.

Autoría propia.

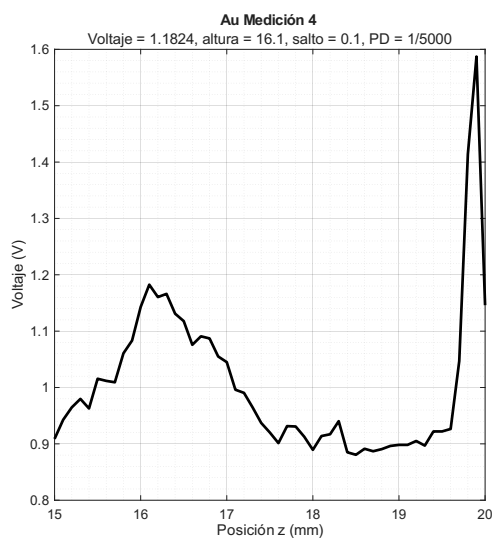


Figura A.63: Obtención del foco en la medición 4. Gráfica antes de reconstruir.

Autoría propia.

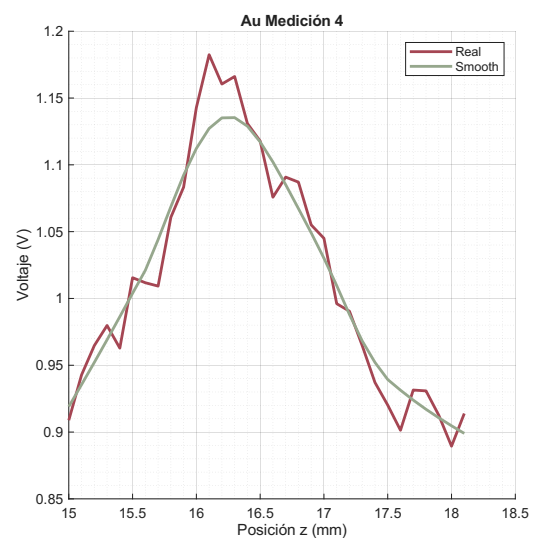


Figura A.64: Obtención del foco usando la gráfica reconstruida. El foco se encuentra en 16.3.

Autoría propia.

Posición del foco
 $z = 16.325$

Para ablacionar en el punto focal FP se estableció la distancia $z = 16.325$ para realizar la ablación.

A.4.3 Zona AF

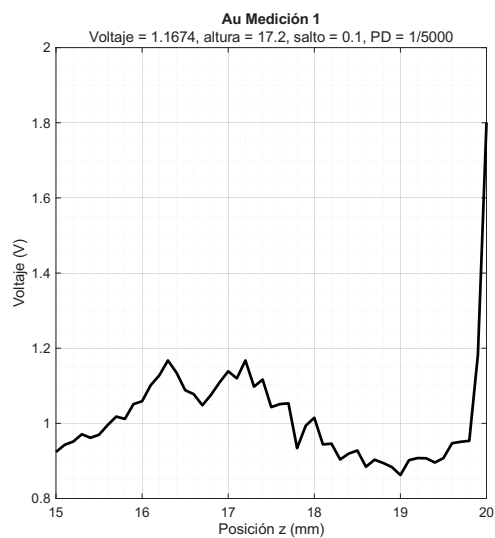


Figura A.65: Obtención del foco en la medición 1. Gráfica antes de reconstruir.

Autoría propia.

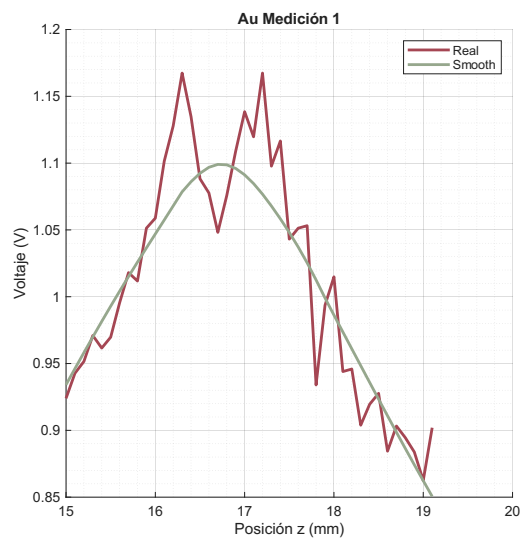


Figura A.66: Obtención del foco usando la gráfica reconstruida. El foco se encuentra en 16.7.

Autoría propia.

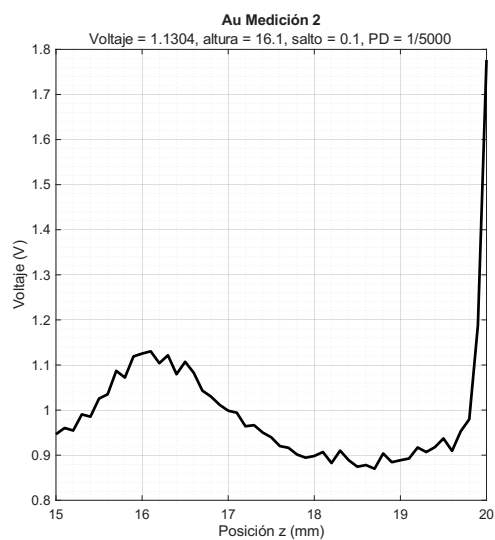


Figura A.67: Obtención del foco en la medición 2. Gráfica antes de reconstruir.

Autoría propia.

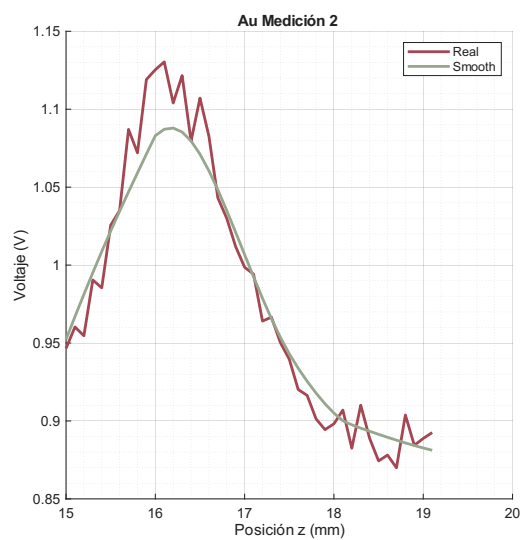


Figura A.68: Obtención del foco usando la gráfica reconstruida. El foco se encuentra en 16.2.

Autoría propia.

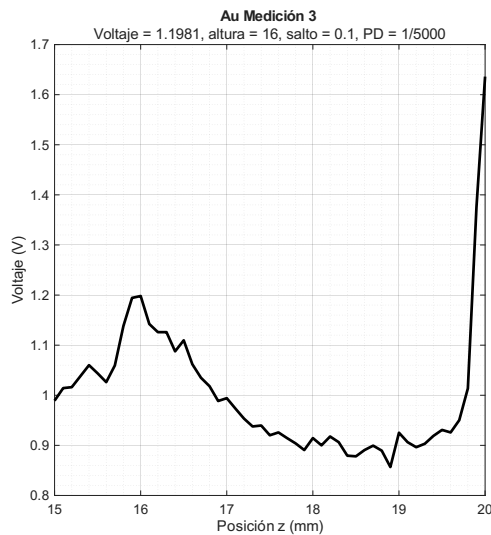


Figura A.69: Obtención del foco en la medición 3. Gráfica antes de reconstruir.

Autoría propia.

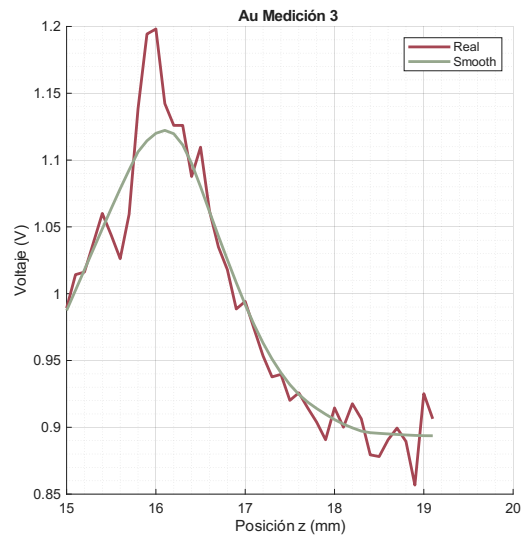


Figura A.70: Obtención del foco usando la gráfica reconstruida. El foco se encuentra en 16.1.

Autoría propia.

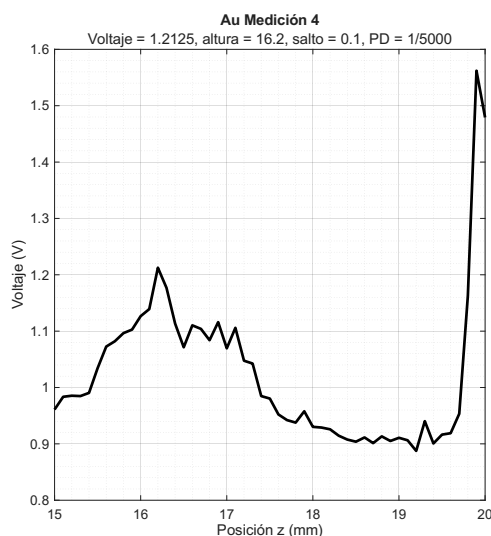


Figura A.71: Obtención del foco en la medición 4. Gráfica antes de reconstruir.

Autoría propia.

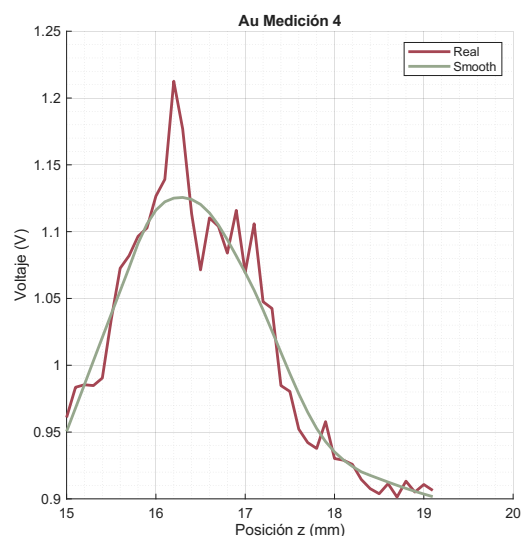


Figura A.72: Obtención del foco usando la gráfica reconstruida. El foco se encuentra en 16.3.

Autoría propia.

Posición del foco
 $z = 16.325$

Para ablacionar en la zona AF se estableció la distancia $z = 15.9$ para realizar la ablación.