

**Centro de Investigación Científica y de Educación  
Superior de Ensenada, Baja California**



---

**Maestría en Ciencias  
en Óptica con orientación en Óptica Física**

---

**Síntesis de nanopartículas de Bi@C por ablación láser de  
sólidos en líquidos**

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de  
Maestro en Ciencias

Presenta:

**Ángela Yulieth Marín Gómez**

Ensenada, Baja California, México  
2020

Tesis defendida por

**Ángela Yulieth Marín Gómez**

y aprobada por el siguiente Comité

---

Dr. Santiago Camacho López

Director de tesis

Dra. Paulina Segovia Olvera

Dr. Pedro Negrete Regagnon

Dr. Jacob Licea Rodríguez

Dra. Patricia Juárez Camacho



---

**Dr. Israel Rocha Mendoza**

Coordinador del Posgrado en óptica

---

**Dra. Rufina Hernández Martínez**

Directora de Estudios de Posgrado

*Ángela Yulieth Marín Gómez © 2020*

*Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor y director de la tesis.*

Resumen de la tesis que presenta **Ángela Yulieth Marín Gómez** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Ciencias en Óptica con orientación en Óptica Física.

### **Síntesis de nanopartículas de Bi@C por ablación láser de sólidos en líquidos**

Resumen aprobado por:

---

Dr. Santiago Camacho López  
**Director de tesis**

En este trabajo se presenta por primera vez, según la información disponible en la literatura, la obtención de nanopartículas (NPs) tipo núcleo-coraza de Bi@C, a partir de un blanco de bismuto inmerso en acetona, o en una solución coloidal de nanocarbón en agua destilada, mediante la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos (ALSL). La síntesis de nanopartículas tipo núcleo-coraza (*core-shell*, en inglés) de bismuto (semi-metal) y carbono tanto cristalino como amorfo, es propuesta mediante un método rápido y eficiente a través de una ruta óptica. Estas NPs tipo Bi@C se desean utilizar como tratamiento a cáncer de mama. La fuente empleada fue un láser de estado sólido Nd:YAG de nanosegundos (*Minilite II, Continuum*) que produce pulsos de 7 ns, con frecuencia de repetición variable de 1 a 15 Hz y elección de longitud de onda entre el fundamental, el segundo, y el tercer armónico. En este trabajo se utilizaron dos longitudes de onda, con el propósito de comparar su influencia en las características de las nanopartículas obtenidas. Se muestra que existen diferencias significativas en las NPs que se obtuvieron, mediante la síntesis con las longitudes de onda 1064 nm (fundamental) y 532 nm (segundo armónico), principalmente en dos aspectos: el tipo de recubrimiento de carbono (cristalino o amorfo) y en las características de luminiscencia de las soluciones coloidales. Se utilizaron dos medios de inmersión (acetona y solución coloidal de carbono) para la síntesis de las NPs, con el propósito de determinar cuál de estos aporta de mejor manera la fuente de carbono para recubrir el núcleo de bismuto. Se demostró que la acetona produce un recubrimiento ya sea cristalino o amorfo en las NPs, y se determinó que la síntesis en este medio es la que produce las nanopartículas de Bi@C con las características deseadas. Las características principales de las NPs son discutidas en función de los parámetros de irradiación. La morfología, distribución de tamaño y su constitución *core-shell*, así como sus propiedades fotoluminiscentes, son analizadas. Finalmente, se discuten las aplicaciones potenciales de las NPs de Bi@C en el campo de la biomedicina; en este contexto se realizaron pruebas preliminares de citotoxicidad en dos líneas celulares, una línea de células sanas (células de riñón embrionario 293T), y una línea celular de cáncer de mama (MDA-MB-231), donde se obtuvieron resultados prometedores para continuar el estudio de las NPs de Bi@C en el tratamiento terapéutico de cáncer.

**Palabras clave:** ablación láser, síntesis de nanopartículas, nanopartículas core-shell, bismuto, carbono.

Abstract of the thesis presented by **Angela Yulieth Marín Gómez** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Optics with orientation in Physical Optics

### **Bi@C nanoparticles synthesized by laser ablation of solid in liquids**

Abstract approved by:

---

Dr. Santiago Camacho López  
Thesis Director

This work presents, for the first time to the best of our knowledge, the synthesis of Bi@C core-shell nanoparticles (NPs). We used a bismuth blank immersed in either acetone or a carbon nano-onion colloidal solution in distilled water, synthesizing the Bi@C nanoparticles by using the laser ablation of solids in liquids technique (ALSL). The synthesis of core-shell Bi@C nanoparticles using a fully optical path through a fast and efficient method, is proposed. These Bi@C NPs are intended to be used as a treatment for breast cancer. A solid-state Nd: YAG laser (Minilite II, Continuum) that produces pulses of 7 ns duration, with variable repetition rate of 1 up to 15Hz was used for ALSL. In this work, the fundamental 1064nm and second harmonic 532nm wavelengths were used for the NPs synthesis, with the purpose of studying their influence on the characteristics of the obtained nanoparticles. It is shown that significant differences associated to the irradiation wavelength affect the NPs in two main aspects: the type of carbon shell (either crystalline or amorphous) and the photoluminescence features of the colloidal solutions. Two immersion media (acetone and colloidal carbon nano-onion solution) were used for the synthesis of the NPs, in order to determine which of these provides better the carbon source for the NPs shell. It was shown that acetone produces either a crystalline or amorphous shell on the NPs, and it was through this immersion liquid that the Bi@C NPs with desired characteristics were obtained. The main characteristics of the Bi@C NPs are discussed based on the irradiation parameters. Its morphology, size distribution and its core-shell constitution are analyzed, as well as its photoluminescence properties. Finally, the potential applications of these Bi@C NPs in the field of biomedicine are discussed. In this context, preliminary cytotoxicity tests were performed on two cell lines, a healthy one (embryonic kidney cells 293T), and a breast cancer cell line (MDA-MB-231). These preliminary tests yielded promising results to continue the study of Bi@C NPs as a therapeutic agent in cancer treatment.

**Keywords:** laser ablation, nanoparticles synthesis, core-shell nanoparticles, bismuth, carbon.

## **Dedicatoria**

**A mis padres quienes son fuente de amor e inspiración, los amo, siempre serán mi amor más grande y puro. Son el motorcito que me impulsa después de tantos años de estar allí siendo mis angelitos guardianes; para ustedes todo el honor y la gloria porque gracias a ustedes y a Dios puedo y estoy donde quiero estar.**

**A mi hermanita, la Nita linda, por ser más que una hermana. Te amo *Sis*, siempre te estaré enormemente agradecida por todo el amor y apoyo que me has brindado.**

## Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada por haberme dado la oportunidad de realizar mis estudios de maestría en el posgrado de Óptica.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por brindarme el apoyo económico para realizar mis estudios de maestría. No de becario: 638247

Al personal de Servicios escolares por toda la orientación y el apoyo brindado.

A Carmen Ochoa, Marla Monjaraz e Isaac Fimbres por todo su apoyo y orientación durante mis estudios, ustedes son una parte muy importante del departamento de óptica.

A los queridos y muy expertos microscopistas, Francisco Ruiz, Juan Manuel Martínez y Fabián Alonso. Por todo el apoyo y conocimiento que me brindaron para la caracterización de las muestras que forman parte de este trabajo de tesis, a ellos muchas gracias por su paciencia y dedicación.

A las amigas y cuasi hermanas que la vida me ha prestado durante mis estudios aquí en México, Ana Luisa Aguayo e Yyrx Luna Palacios, gracias niñas por todo el apoyo moral, el amor y el conocimiento que me brindaron, es muy grato haberlas conocido y haber compartido tanto con ustedes.

A Adriana y Marco por todos los momentos compartidos; gracias Adry linda por las palabras inspiradoras que me brindó y todas las porras de ánimos que me echó para motivarme.

A Guillermo Ortega, gracias porque siempre su apoyo ha sido muy valioso, por todos los momentos compartidos, por sus consejos y por ser mi gran amigo y hermano que México y la vida me dejan.

A Marino, gracias por sus palabras, apoyo y tiempo que me brindó.

A Edgardo, gracias por ser la primera persona en mostrarme la vida aquí en México, por el tiempo compartido y por las largas charlas que tuvimos, pues de todo se aprende en esta vida.

A Esteban, miles de gracias por sus palabras y apoyo desde Colombia, tierra querida; gracias negrito lindo por los consejos tan certeros que me brindó.

A mi hermana, Natalia Marín, por ser mi motor y mayor tesoro que tengo en esta vida, gracias porque siempre desde los miles de kilómetros que nos separaron, estuviste presente e intacta aquí conmigo, gracias hermanita por todo el amor, apoyo y confianza que pones en mi.

A Fernando Guerra, por todo su amor, comprensión y ternura. Muchísimas gracias por todas las vueltas que tuvimos que dar, que usted dio por y para mí. Muchísimas gracias Fer por toda la paciencia para comprenderme en esta etapa de tanta incertidumbre y estrés asociado.

A mi suegrita, Rosa María Olvera, por todo el apoyo y cariño además de siempre incluirme y hacerme sentir como en casa, en familia.

A Dios por fortalecerme y no dejarme rendir nunca, gracias padre bueno porque siempre me brindas amor y lecciones que me han ayudado a alcanzar todo lo que me he propuesto.

A Lucho, mi sensei, muchísimas gracias por todo su apoyo, paciencia y conocimiento que me brindó; muchas gracias compatriota, lo valoro y le agradezco.

A Elias por su gran conocimiento que siempre compartió con nosotros, por el apoyo y sus palabras de motivación.

A Fabianchis, por siempre regalarnos no sólo cafecito en las mañanas, sino también palabras de ánimo y aliento, Muchísimas gracias Fabián por toda la confianza y cariño que le has puesto a nuestra amistad.

A Juan, mi compatriota, por todas las charlas y convivencias de reflexión durante el posgrado. Por brindarme su conocimiento y ayuda cada que fué necesaria.

A mis primeros amigos Mexicanos, Alcira y Joe. Muchas gracias por su tiempo compartido y por tantas charlas y momentos agradables que me regalaron.

A Marcos Plata, gracias por todo el apoyo y soporte en el laboratorio.

A Yasmín Esqueda, gracias por todo el trabajo que realizamos juntas, esas largas horas que pasamos en el laboratorio trabajando hasta ya no poder; gracias por el apoyo tanto moral como académico.

A Lambo, Aldo y Yahaira, muchas gracias por todos los momentos compartidos, me divertí mucho con sus conversaciones tan entretenedoras.

A los doctores Marco y Miguel Camacho, muchísimas gracias por el apoyo y acompañamiento, sus aportes han sido muy valiosos para la culminación de este trabajo.

A mis sinodales, la Dra. Paulina Segovia, Dra. Patricia Juárez, Dr. Jacob Licea, Dr. Pedro Negrete por sus aportes, tanto académico como personal, todos y cada uno de ustedes ayudó a mi crecimiento y mejora en el ámbito personal y profesional.

Al querido y respetado Dr. Pedro Negrete, por recordarme que la ciencia/academia no debe definir mi ser, gracias por las analogías y consejos que siempre me brindó. Por resaltar que en la vida todo es pasajero y que cada cosa se debe vivir en su momento; muchas gracias pedrito por toda su sabiduría y cariño.

A la Dra. Patricia, por sus palabras de aliento y por la calidad humana que le caracteriza. Gracias por sus consejos y orientación a nivel academico como personal, pue eso nos ayuda a recordar que la calidez humana no se debe perder y que al contrario, se debe rescatar y fomentar en todo ámbito de nuestras vidas.

A toda la comunidad CICESE por este tiempo vivido, en el cual se compartió tanto en el área académica como personalmente, muchas gracias por las enseñanzas durante la divulgación de la ciencia, parte muy importante en la investigación.

Quisiera agradecer muy especialmente al doctor Santiago Camacho López, por todo el conocimiento y apoyo que me ha brindado y sobretodo la enorme paciencia que ha tenido de principio a fin.

***“Gratitude is the healthiest of all human emotions. The more you express gratitude for what you have, the more likely you will have even more to express gratitude for”.***

*Zig Ziglar*

# Tabla de contenido

|   | <b>Página</b> |
|---|---------------|
| Resumen en español .....  | ii            |
| Resumen en inglés .....   | iii           |
| Dedicatoria .....   | iv            |
| Agradecimientos .....   | v             |
| Lista de figuras .....  | ix            |
| <b>Capítulo 1. Introducción</b>   |               |
| 1.1 Antecedentes.....   | 1             |
| 1.2 Objetivos .....   | 7             |
| 1.2.1 Objetivo general.....   | 7             |
| 1.2.2 Objetivos específicos .....   | 7             |
| 1.3 Hipótesis.....  | 8             |
| 1.4 Justificación .....   | 8             |
| <b>Capítulo 2. Fundamentos para la síntesis de NPs por ALSL</b>                     |               |
| 2.1 ¿Qué es un láser?.....  | 9             |
| 2.2 Ablación láser .....  | 10            |
| 2.2.1 Ablación con pulsos láser de femtosegundos y nanosegundos.....                | 11            |
| 2.3 Microprocesado láser de materiales .....  | 12            |
| 2.4 Ablación láser de sólidos en líquidos para la formación de nanopartículas ..... | 14            |
| 2.5 Parámetros de irradiación láser .....   | 18            |
| 2.5.1 Longitud de onda del pulso.....   | 18            |
| 2.5.2 Fluencia del pulso.....   | 19            |
| 2.5.3 Duración del pulso.....   | 19            |
| 2.5.4 Frecuencia de repetición.....   | 20            |
| 2.5.5 Número de pulsos.....   | 20            |
| 2.6 Efectos plasmónicos en las nanopartículas metálicas .....                       | 21            |
| 2.6.1 Potencial de un dipolo.....   | 22            |
| 2.6.2 Condición de resonancia plasmónica.....                                       | 23            |
| 2.6.3 Secciones transversales de extinción y esparcimiento.....                     | 23            |
| 2.6.4 Eficiencias de extinción y esparcimiento.....                                 | 23            |
| 2.7 Función dieléctrica del bismuto.....  | 24            |
| 2.7.1 Ajuste para la función dieléctrica del bismuto metálico.....                  | 24            |
| 2.7.2 Simulación para la función dieléctrica del bismuto metálico.....              | 25            |

**Capítulo 3. Metodología experimental**

|  |    |
|--|----|
| 3.1 Síntesis de nanopartículas.....                      | 27 |
| 3.2. Caracterización de las nanopartículas .....         | 29 |
| 3.2.1 Espectroscopía UV-Vis-IR.....                      | 30 |
| 3.2.2 Espectroscopía Raman.....                          | 31 |
| 3.2.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) ..... | 33 |
| 3.2.4 Espectroscopía de fotoluminiscencia.....           | 34 |

**Capítulo 4. Resultados y Discusión**

|  |    |
|--|----|
| 4.1 Fluencia umbral del bismuto.....   | 36 |
| 4.1.1 Selección de fluencia para la síntesis de NPs.....   | 38 |
| 4.2 Resultados de caracterización por TEM y HRTEM.....   | 38 |
| 4.2.1 NPs de bismuto en agua destilada.....  | 39 |
| 4.2.2 Caracterización de la solución coloidal de NPs de carbono.....   | 40 |
| 4.2.3 Caracterización de las NPs de bismuto sintetizadas en solución coloidal de NPs de carbono.....               | 41 |
| 4.2.4 HRTEM de las NPs de bismuto sintetizadas en solución coloidal de carbono.....                                | 42 |
| 4.2.5 NPs de bismuto en acetona y distribución de tamaños para NPs en acetona con ablación a 532 nm y 1064 nm..... | 43 |
| 4.3 Observaciones sobre la formación de NPs de Bi bajo distintas condiciones de síntesis .....                     | 49 |
| 4.4 Espectroscopía Raman.....  | 51 |
| 4.5 Espectroscopía UV Vis.....   | 52 |
| 4.6 Espectroscopía de Luminiscencia .....  | 54 |

**Capítulo 5. Conclusiones**

|                         |    |
|-------------------------|----|
| 5.1 Trabajo futuro..... | 60 |
|-------------------------|----|

**Capítulo 6. Trabajos y presentaciones**

|   |    |
|---|----|
| 6.1 Contribuciones sesiones de póster ..... | 62 |
| 6.2 Congresos y conferencias.....           | 62 |

|                               |           |
|-------------------------------|-----------|
| <b>Literatura citada.....</b> | <b>63</b> |
|-------------------------------|-----------|

|                      |           |
|----------------------|-----------|
| <b>Apéndice.....</b> | <b>66</b> |
|----------------------|-----------|

## Lista de Figuras

|    |  |    |
|----|--|----|
| 1  | Diagrama de interacción láser – blanco, donde se muestra <b>a)</b> la formación de las nano gotas del material recombinado ( en <b>b)</b> se muestra la reacción de la nano gota) y <b>b)</b> la reacción de las nano gotas del material expulsado con el medio líquido en el cual están inmersas. Adaptada de Hashida <i>et al.</i> , 2009.....   | 4  |
| 2  | Incidencia de luz láser sobre un blanco sólido, propagándose a lo largo del eje Z; $d$ es la distancia de penetración óptica .....   | 12 |
| 3  | Diagrama esquemático sobre la evolución temporal de ALSL para la formación de nanopartículas mediante esta técnica.....  | 15 |
| 4  | Mejor ajuste (líneas negras) de la función dieléctrica $\epsilon = \epsilon_1 + j\epsilon_2$ del bismuto en bulto, junto con funciones dieléctricas seleccionadas que son atribuidas al Bi en la literatura.....   | 25 |
| 5  | a) Datos reproducidos mediante simulación de la parte real de la función dieléctrica del bismuto y b) contribuciones de las transiciones interbanda y portadores de carga para la función dieléctrica del bismuto determinada en el trabajo de Toudert <i>et al.</i> , 2017, mediante la ecuación $\epsilon = \epsilon_{Drude} + \sum_{i=0}^9 \epsilon_{Lorentz,i}$ .....  | 26 |
| 6  | Arreglo Experimental para la síntesis de NPs de Bi@C mediante la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos (ALSL) con un láser pulsado de Nd:YAG con duración del pulso de $\tau_p$ 7ns; $L_M$ es la lente de magnificación; $E_x$ son los espejos que direccionan el haz; $L_p$ es la lente de procesado; y PEB es el plano equivalente de blanco.....   | 27 |
| 7  | Componentes básicos de un espectrómetro UV -Vis.....   | 31 |
| 8  | Configuración del módulo para la realización de mediciones de espectroscopía Raman. ....   | 33 |
| 9  | a) Microscopio electrónico de transmisión con el que se caracterizó tanto el tamaño y forma como el núcleo y la coraza de las NPs de Bi@C; b) elementos que conforman un microscopio electrónico de transmisión. Microscopio HRTEM- JEOL JEM- 2100F ubicado en el CNyN, unidad de nano caracterización, UNAM.....  | 34 |
| 10 | Componentes básicos para las mediciones a través de espectroscopía de fotoluminiscencia. ....  | 35 |
| 11 | Cráteres de ablación producidos por un solo pulso láser, a distintas energías por pulso; duración del pulso 7 ns, la longitud de onda de irradiación utilizada fue $\lambda = 532$ nm que corresponde a la modalidad del segundo armónico de un láser de Nd:YAG.....   | 36 |
| 12 | Sitios irradiados donde la modificación en la superficie del blanco es incipiente. ....  | 37 |
| 13 | a) Micrografía de HRTEM para NPs de bismuto sintetizadas en agua destilada a una longitud de onda de 532 nm y fluencia por pulso de $F_p = 3.3 J/cm^2$ . El tamaño de las NPs está en el orden de 20 nm con forma irregular. Las NPs presentan diferentes orientaciones cristalográficas mostradas en las magnificaciones del lado derecho de la figura, donde se marcan las distancias interplanares de: b) 3.28 Å; c) 4.0 Å; d) 4.2 Å..... | 40 |

- 14 Micrografía por HRTEM de la solución coloidal de NPs de carbono en agua destilada. Las NPs de carbono son cristalinas con forma de nanocébollas y distancia entre planos de  $7.2 \text{ \AA}$ .....41
- 15 NPs de bismuto sintetizadas en la solución coloidal de nanocébollas de carbono, a una longitud de onda de  $532 \text{ nm}$ . **a)** NPs de Bi@C a una  $F_p = 5.6 \text{ J/cm}^2$ ; **b)** NPs de Bi@C a una  $F_p = 3.3 \text{ J/cm}^2$ . En ambas Figuras se muestra un recuadro con zoom de las NPs para destacar la formación del recubrimiento de carbono.....41
- 16 Productos de la síntesis de NPs de bismuto por ablación láser en solución coloidal de nanocébollas de carbono en agua destilada. **a)** Estructuras en forma de lámina que se produjeron durante la síntesis. **b)** NPs de bismuto con coraza de grafito en forma de capas.....42
- 17 a) Micrografía TEM de NPs de bismuto sintetizadas en acetona usando una longitud de onda y fluencia por pulso de  $\lambda = 532 \text{ nm}$  y  $F_p = 3.3 \text{ J/cm}^2$ , respectivamente y b) distribución de tamaño de las NPs.....43
- 18 Micrografía TEM de NPs de bismuto sintetizadas en acetona a una longitud de onda y fluencia por pulso de  $\lambda = 532 \text{ nm}$  y  $F_p = 5.6 \text{ J/cm}^2$ , respectivamente y b) distribución de tamaño de las NPs.....44
- 19 Micrografía TEM de NPs de bismuto sintetizadas en acetona a una longitud de onda y fluencia por pulso de  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  y  $F_p = 3.3 \text{ J/cm}^2$ , respectivamente y b) distribución de tamaño de las NPs. ....44
- 20 Micrografía TEM de NPs de bismuto en acetona a una longitud de onda y fluencia por pulso de  $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ;  $F_p = 5.6 \text{ J/cm}^2$  respectivamente y b) distribución de tamaño de las NPs. .... 45
- 21 Micrografía TEM de NP de bismuto sintetizada en acetona con una longitud de onda de  $\lambda = 532 \text{ nm}$  y fluencia por pulso de  $3.3 \text{ J/cm}^2$ . Se observa con claridad la coraza alrededor de la nanopartícula de bismuto.....47
- 22 Micrografía TEM de NP de bismuto sintetizada en acetona con una longitud de onda de  $\lambda = 532 \text{ nm}$  y fluencia por pulso de  $3.3 \text{ J/cm}^2$ . Se observa en este caso una coraza de espesor irregular alrededor de la nanopartícula de bismuto.....48
- 23 NP de bismuto sintetizada en acetona con una longitud de onda de  $\lambda = 532 \text{ nm}$  y fluencia por pulso de  $3.3 \text{ J/cm}^2$ . Se observa con claridad la coraza de estructura amorfa alrededor de la nanopartícula de bismuto.....48
- 24 NP de bismuto sintetizada en acetona con una longitud de onda de  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  y fluencia por pulso de  $5.6 \text{ J/cm}^2$ . Se observa con claridad la coraza alrededor de la nanopartícula de bismuto.....49
- 25 Espectros Raman para a) NPs de bismuto sintetizadas a una longitud de onda de  $532 \text{ nm}$  y fluencia de  $3.3 \text{ J/cm}^2$  en agua destilada, solución coloidal de nanocébollas de carbono y acetona. Se incluye además el espectro Raman del bismuto en bulto. El espectro Raman para la solución coloidal de nanocébollas de carbono es mostrado en la parte b) de la figura.. ....52
- 26 Espectro UV-Vis de NPs de Bi sintetizadas en: solución coloidal de nanocébollas de carbono y en agua destilada a una longitud de onda de  $532 \text{ nm}$  y  $F_p = 5.6 \text{ J/cm}^2$ . Se muestra también el espectro de absorción de la solución coloidal de nanocébollas de carbono en agua destilada. .... 52

- 27 Espectro UV- Vis de las NPs de Bi sintetizadas en acetona a dos diferentes fluencias y longitudes de onda. .... 53
- 28 Espectros de luminiscencia de NPs de Bi@C sintetizadas en acetona a una longitud de onda de 532nm.  
a) Espectros de luminiscencia para longitudes de onda de excitación a 342 nm y 369 nm. b) Comparación entre la FL de NPs de carbono reportadas por (D. Reyes-Contrera *et al.*, 2017) y la FL de la solución coloidal de NPs de bismuto inmersas en acetona con fotografía de la muestra (en cubeta de cuarzo) mientras esta luminece.....54
- 29 Espectros de luminiscencia de NPs de Bi@C sintetizadas en acetona a una longitud de onda de 1064nm. a) Espectros de luminiscencia para longitudes de onda de excitación a 325 nm y 369 nm. b) Comparación entre la FL de NPs de carbono reportadas por (Reyes-Contreras, D *et al.*, 2017) y la FL de la solución coloidal de NPs de bismuto inmersas en acetona con fotografía de la muestra (en cubeta de cuarzo) mientras esta luminece. .... 55
- 30 Deconvolución Gaussiana para la emisión de fotoluminiscencia de las NPs de Bi@C, sintetizadas en acetona a una longitud de onda de 532 nm y a una  $F_p = 3.3 J/cm^2$ . a) longitud de onda de excitación 369nm y b) longitud de onda de excitación 342nm.. ....57
- 31 Deconvolución Gaussiana para la emisión de fotoluminiscencia de las NPs de Bi@C, sintetizadas en acetona a una longitud de onda de 1064 nm y a una  $F_p = 5.6 J/cm^2$ . a) longitud de onda de excitación 369 nm y b) longitud de onda de excitación 325 nm.....58
- 32 Resultados de citotoxicidad en línea celular de riñón embrionario, 293T; ns, no significativo; dilución en  $\frac{\mu l}{100\mu l}$  de medio de cultivo; nano 1 son las NPs sintetizadas a 532 nm y fluencia de  $3.3 J/cm^2$  ; nano 2 es una réplica de las nano 1; nano 3 son las NPs sintetizadas a 1064 nm y fluencia de  $5.6 J/cm^2$ .....68
- 33 Resultados de citotoxicidad en línea celular de cáncer de mama, MDA-MB-231; ns, no significativo; dilución en  $\frac{\mu l}{100\mu l}$  de medio de cultivo; nano 1 son las NPs sintetizadas a 532 nm y fluencia de  $3.3 J/cm^2$  ; nano 2 es una réplica de las nano 1; nano 3 son las NPs sintetizadas a 1064 nm y fluencia de  $5.6 J/cm^2$ .....69

## Lista de Tablas

|   |   |    |
|---|---|----|
| 1 | Parámetros empleados para la síntesis de NPs de Bi@C mediante la técnica de ALSL.....                           | 29 |
| 2 | Condiciones de síntesis y distribución de tamaños para las NPs de bismuto en acetona de las Figuras 17-20. .... | 46 |

# Capítulo 1. Introducción

---

## 1.1 Antecedentes

El mundo de la nanociencia y la nanotecnología, evidentemente está revolucionando el modo de vida actual. Gracias al estudio de los materiales en su forma nanoestructurada, se han descubierto nuevas propiedades fisicoquímicas y electromagnéticas, así como múltiples aplicaciones de dichos materiales en diversos campos tecnológicos, en la biología e incluso en la medicina.

Desde hace varios años, se han utilizado nanopartículas (NPs) metálicas como lo son, por ejemplo, NPs de oro y plata debido a que estos materiales cuando se encuentran en forma nanoestructurada exhiben múltiples propiedades. Estas han sido explotadas tanto en el área de la tecnología, en la implementación de sensores y dispositivos electrónicos, como para el tratamiento y terapia en el área médica, explotando las excelentes características plasmónicas de estos nanomateriales; es por esto que surge la necesidad entonces de crear y usar nuevos nanomateriales como lo son algunos metales de transición y sus óxidos, que presentan un sin número de aplicaciones en la biomedicina y biotecnología.

México es el cuarto productor de bismuto (Bi) a nivel mundial, según el ranking del 2018, con 340 toneladas métricas anuales (por delante esta China, Laos y Japón), pero como ocurre con un número importante de materias primas, este elemento es vendido en bruto (inmediatamente después de la extracción del mineral) y posteriormente es importado en la forma de productos a un precio mucho más elevado. Por tales motivos, y aprovechando el gran potencial que tiene México como productor de este elemento, se creó (en el año 2010) la iniciativa denominada BisNano, para buscar dar valor agregado al bismuto por medio de desarrollos en nanotecnología. Así se estableció una colaboración donde participan Colombia, la Unión Europea y México.

El proyecto estuvo liderado por investigadores de la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM, donde el enfoque fue implementar y explorar las propiedades y beneficios que presenta el bismuto en su forma nanoestructurada. En la UNAM ya han sido caracterizados y sintetizados nanocerámicos basados en bismuto y nanopelículas entre otros, que podrían usarse en productos tan diversos como discos duros de computadoras y celdas solares.

El bismuto es un semimetal considerado verde, que podría reemplazar al plomo y mercurio gracias a la similitud que tienen sus propiedades físicas con estos últimos. El bismuto podría reemplazarlos en una

gran cantidad de aplicaciones, ya que el plomo y el mercurio resultan muy tóxicos y dañinos para la salud y el medio ambiente.

Uno de los esfuerzos en la generación de conocimiento actual está enfocado en el desarrollo de nanopartículas novedosas, más allá de los materiales típicos y más estudiados en este campo como son el oro y la plata. La necesidad de nuevos materiales que permitan la síntesis de nanopartículas con propiedades nuevas está dictada por la evolución de la tecnología (fabricación de sensores, dispositivos opto-electrónicos, magneto-ópticos, etc) y las múltiples aplicaciones en la medicina, principalmente en el tratamiento terapéutico de enfermedades y problemas relacionados con la salud; existen también aplicaciones importantes de las nanopartículas en problemas del medio ambiente y éstas se extienden ampliamente en otras áreas del mundo biológico.

Este trabajo de tesis se concentra en la síntesis y caracterización de nanopartículas (NPs) de bismuto por medio de la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos (LASL -*laser ablation of solids in liquids*- por sus siglas en inglés o ALSL por sus siglas en español). Este estudio está motivado entre otros factores por las múltiples aplicaciones médicas del bismuto; existen diversos reportes del uso de bismuto o compuestos de éste en tratamientos de dispepsia, trastornos gastrointestinales, antitumorales, antimicrobianos y antibacterianos (Silvestru *et al.*, 1999).

El objetivo general de este trabajo de tesis, es la síntesis, por el método de ALSL de nanopartículas del tipo núcleo coraza de Bi@C, con núcleo de bismuto recubierto de una coraza de carbono, también denominadas NPs *core-shell* en el idioma inglés. El propósito es lograr la síntesis de estas NPs de Bi@C con un enfoque a futuro centrado en las potenciales aplicaciones biomédicas de las mismas.

Históricamente, el año 1786 se reconoce como el inicio del uso médico de los complejos de bismuto (Yang *et al.*, 2015). Por otro lado, el bismuto también se ha utilizado como precursor en aplicaciones avanzadas de ciencia de materiales y detección (Ouyang *et al.*, 2013; YQ *et al.*, 2013). En su forma nanoestructurada, el bismuto presenta notables propiedades plasmónicas (Toudert *et al.*, 2017).

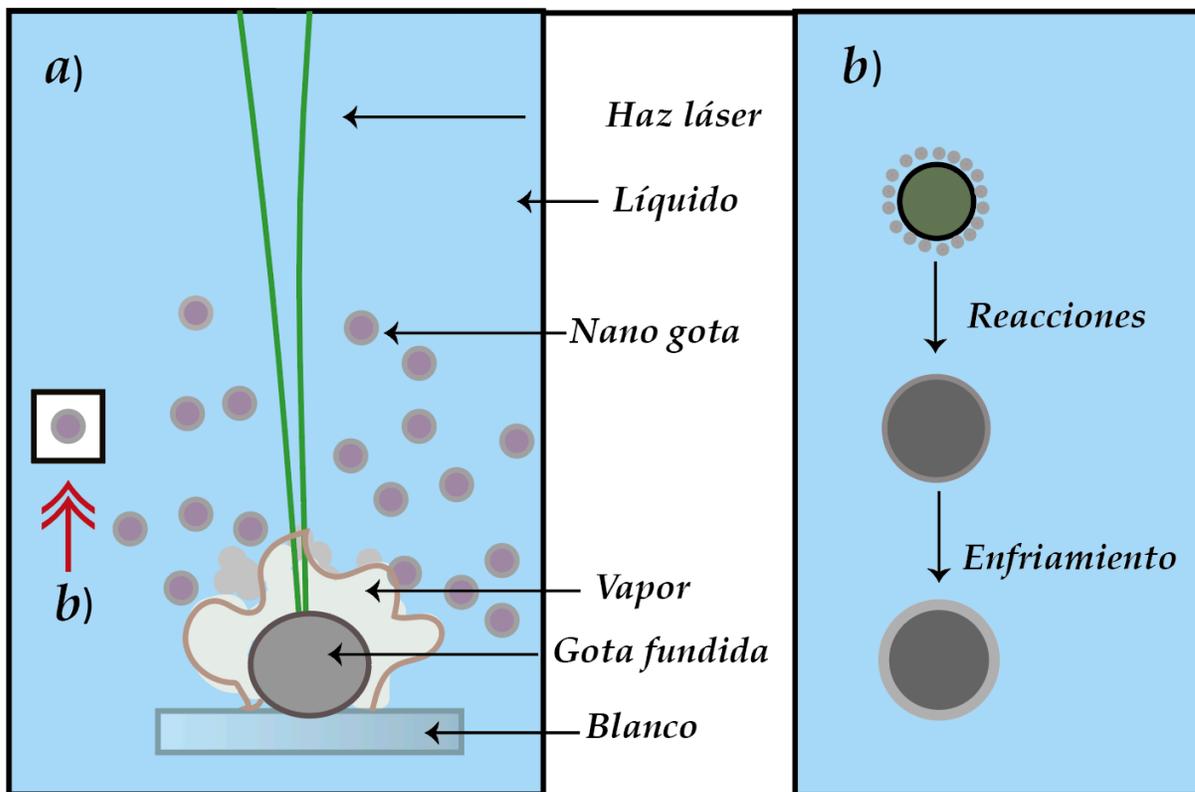
Para lograr la formación de nanopartículas de bismuto con recubrimiento de carbono, se proponen dos rutas alternativas de síntesis; la primera de estas es utilizando acetona como medio líquido de inmersión del blanco y la segunda utilizando una solución coloidal de nanocebollas de carbono en agua destilada como el medio líquido de inmersión.

La importancia de realizar un recubrimiento de carbono en las NPs de bismuto radica, por un lado, en disminuir cualquier efecto de toxicidad que la NP de bismuto pudiera presentar, conservando así las características de biocompatibilidad; por otro lado, el carbono nanoestructurado presenta luminiscencia (Reyes-Contreras, D *et al.*, 2017) lo cual le confiere a estas NPs Bi@C características de marcador luminiscente, y siendo el bismuto un material plasmónico se espera una intensificación de la luminiscencia debido a la resonancia plasmónica de las NPs.

La obtención de las nanopartículas núcleo coraza de Bi@C propuestas en esta tesis, ofrecen una herramienta potencial para la intervención y tratamiento de pacientes con problemas de cáncer de mama, ya que algunos compuestos de bismuto en su forma nanoestructurada, han sido utilizados en la realización de fototerapia para el tratamiento de esta enfermedad (Deng *et al.*, 2018). En general, se han utilizado diversos compuestos de bismuto tanto en la medicina, como en microbiología y farmacología (Briand y Burford, 1999; Bi *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2018).

La técnica ALSL es una técnica relativamente nueva en la síntesis de nanopartículas por métodos físicos; esta es una de las técnicas más eficientes hoy día para la síntesis de nanopartículas, puesto que además de ser una técnica limpia, ALSL se considera una técnica de síntesis rápida, versátil y también verde (Zeng *et al.*, 2012); lo último puesto que no requiere de químicos tóxicos para la síntesis. Una gran diversidad de nanomateriales se pueden sintetizar utilizando ALSL (Amendola y Meneghetti, 2013; Yu *et al.*, 2008; Bagga *et al.*, 2013), de una manera simple y rápida en comparación con las largas horas de síntesis y tratamientos térmicos que comúnmente otras técnicas, principalmente químicas, requieren para la síntesis de NPs.

La técnica ALSL se muestra esquemáticamente en la Figura 1 y consiste en la ablación del material de interés (blanco), es decir, en la vaporización del sólido, cuando éste es irradiado por un pulso láser de alta intensidad (Zeng *et al.*, 2012). El vapor generado se ioniza muy rápidamente debido al alto calentamiento obtenido durante la interacción, y a la alta intensidad de la irradiación láser que es capaz de producir el rompimiento de los enlaces atómicos del material. El vapor ionizado (plasma) se expande rápidamente debido a la repulsión coulombiana (Hashida *et al.*, 2009). Después éste se condensa en el líquido en forma de nanopartículas en un lapso de tiempo muy corto; las nanopartículas pueden reaccionar químicamente con el medio líquido generando en su caso nanopartículas con un recubrimiento, resultado de la reacción química.



**Figura 1.** Diagrama de interacción láser – blanco, donde se muestra **a)** la formación de las nano gotas del material recombinado ( en **b)** se muestra la reacción de la nano gota) y **b)** la reacción de las nano gotas del material expulsado con el medio líquido en el cual están inmersas. Adaptada de Hashida *et al.*, 2009.

En la Figura 1 se ilustra cada una de las etapas que llevan a la formación de las nanopartículas. El pulso de luz láser incide sobre la superficie del blanco, se incrementa la temperatura alcanzando el punto de fusión en el material, generándose pequeñas gotas de material fundido. Las gotas se encuentran en una nube de vapor caliente e ionizado debido a las altas temperaturas alcanzadas durante la irradiación y a la alta intensidad del pulso láser; durante la expansión del plasma ocurre un proceso de expulsión de las nano gotas fundidas y un proceso de condensación del plasma en el medio líquido (ver Figura 1a). Al interactuar con el medio, las nano gotas y el plasma condensado reaccionan químicamente con el medio y se enfrían rápidamente, lo cual induce la formación de las nanopartículas (ver Figura 1b).

En la literatura se pueden encontrar numerosos reportes sobre la síntesis de nanopartículas de bismuto con recubrimientos de distinta naturaleza. Dadashi y colaboradores (Dadashi *et al.*, 2018) reportaron la síntesis de NPs de bismuto con coraza de trióxido de bismuto ( $Bi@Bi_2O_3$ ), haciendo incidir un láser pulsado de estado sólido, Nd: YAG a 1064 nm, sobre un blanco de bismuto de 99.9% de pureza, el cual

está inmerso en 60 ml de agua destilada. Se utilizó una energía por pulso de 118 mJ, una frecuencia de repetición de 10 Hz y un tiempo de irradiación de 5 minutos; observaron que las nanopartículas que ellos obtuvieron eran esféricas con diámetro promedio de 27 nm y que estas soluciones coloidales de NPs de bismuto al estar inmersas en agua, con el paso del tiempo, empiezan a sufrir oxidación formándose una coraza que recubre al núcleo de bismuto.

Por otro lado, Velarde y colaboradores (Velarde *et al.*, 2013) sintetizaron NPs de bismuto con un láser pulsado de Nd:YAG con duración de los pulsos de 5 ns, a una longitud de onda de 1064 nm con una frecuencia de repetición de 10 Hz, una energía por pulso de 143 mJ y un tiempo de irradiación de 6 minutos. Utilizaron una lente de microprocesado de 125 mm de distancia focal en dos medios líquidos, agua destilada y etanol. Los resultados muestran que se obtuvieron NPs de geometría esférica para ambos medios, sin embargo, a diferencia del etanol, cuando el medio de inmersión del blanco es agua destilada, se obtienen además de NPs de bismuto, NPs de trióxido de bismuto ( $Bi_2O_3$ ). Cabe destacar que a la fluencia de  $7.8 J/cm^2$  se obtuvieron nanotubos de dicho óxido. En general para ambos medios el tamaño de las nanopartículas obtenidas fue de 2-30 nm.

En otro trabajo similar publicado por Morales y colaboradores (Morales *et al.*, 2019), se sintetizaron NPs de bismuto, se estudió el proceso de oxidación de las soluciones coloidales, desde el día en que se realiza la síntesis, el día cero, hasta los 15 días posteriores a la síntesis de las soluciones. Para tal propósito, ellos utilizaron un láser de Nd:YAG a 1064 nm con duración de los pulsos de 7 ns, frecuencia de repetición de 15 Hz y energía por pulso de 50 mJ. Cabe resaltar que en este caso se utilizó un haz láser sin enfocar. Se obtuvieron NPs de bismuto en agua destilada sin que las NPs presenten oxidación durante el mismo día de síntesis, sin embargo, a partir del segundo día, se observó que las NPs en solución empezaron a presentar oxidación, esto debido a la interacción de las NPs de bismuto con el medio líquido (agua destilada) y el oxígeno disponible en el medio de inmersión. Se observó que para el día cero de síntesis (día en que se realizó la síntesis de las NPs), las NPs obtenidas, son NPs de bismuto con geometría esférica y tamaño de nanopartícula menor a 100 nm, pero a partir del segundo día, la solución coloidal se oxida y se obtienen NPs de óxido de bismuto en la fase alfa del trióxido de bismuto  $\alpha-Bi_2O_3$ . También reportan que con el paso del tiempo las NPs alcanzan un mayor grado de oxidación, esto promueve su aglomeración, alcanzando tamaños a escala micrométrica.

Contreras y colaboradores (Reyes-Contreras, D *et al.*, 2017) sintetizaron NPs de núcleo de cobre y coraza de carbono, Cu@C, usando un láser de estado sólido Nd:YAG, utilizando la emisión fundamental de 1064 nm, con pulsos de nanosegundos a una frecuencia de repetición de 15 Hz. Utilizaron una lente con

distancia focal de 135 mm y fluencia por pulso de  $5m J/cm^2$ . El blanco fue inmerso en 10 ml de acetona al 100% y fue irradiado a diferentes tiempos de exposición, conservando constantes los parámetros de irradiación láser como fluencia y frecuencia de repetición. El objetivo principal del trabajo fue lograr la síntesis de nanopartículas núcleo coraza y estudiar su luminiscencia; en particular la aportación luminiscente es del recubrimiento de carbono, el cual se forma sobre el núcleo metálico de cobre debido a la descomposición de la acetona durante la irradiación láser. Las NPs de Cu@C obtenidas son esféricas, de aproximadamente 10nm de diámetro. La luminiscencia de las soluciones coloidales es dependiente del tiempo de ablación y el tiempo de “maduración” de las muestras, es decir, del tiempo que permanecen las NPs en la solución coloidal después de la síntesis, el cual fue de hasta 30 días.

Por su parte Madrigal y colaboradores (Madrigal *et al.*, 2018) sintetizaron NPs con núcleo de molibdeno y coraza de grafito MoC@Grafito usando tolueno como medio de inmersión del blanco de molibdeno. El tolueno es un compuesto orgánico, que al igual que la acetona, al ser irradiado a altas intensidades láser, se descompone termoquímicamente creando una fuente de carbono que se aprovecha en la síntesis de las NPs. En dicho trabajo se reporta la síntesis de NPs con dos tipos de recubrimiento de carbono sobre el núcleo de molibdeno. En uno de los casos el recubrimiento es de carbono amorfo el cual es aportado por la descomposición del tolueno, mientras que en el otro caso el carbono del recubrimiento se encuentra en fase grafito, esto es debido a que en este caso las NPs se sintetizan al ablacionar simultáneamente un blanco de grafito y el blanco de molibdeno. El recubrimiento de grafito toma la estructura conocida como nanocebolla, denominación que adquiere por la estructura de capas que presenta (Bartelmess y Giordani, 2014; Mohapatra *et al.*, 2016; Zeiger *et al.*, 2016).

En el presente trabajo se desarrolla un método sencillo de síntesis de nanopartículas de bismuto con una coraza de carbono, denotadas como Bi@C. El bismuto es un material que, además de abundante, presenta propiedades físicas, ópticas e incluso terapéuticas que pueden ser aprovechadas en su forma de nanopartículas. Por otro lado, el carbono nanoestructurado es comúnmente utilizado como un biomarcador gracias a sus propiedades luminiscentes, de modo que, la síntesis exitosa de estas nanopartículas núcleo-coraza de Bi@C ofrece un nanomaterial novedoso que puede ser utilizado, por ejemplo, para excitar protoporfirinas para aplicaciones en terapia fotodinámica (Sengar *et al.*, 2018), entre otras aplicaciones médicas y biológicas.

Esta tesis está dividida en seis capítulos: el capítulo de introducción, capítulo 1; en el capítulo 2, se presentan los fundamentos de la síntesis de nanopartículas por ablación láser de sólidos en líquidos; en el capítulo 3, se presenta la metodología empleada para el desarrollo experimental del trabajo, en donde se

describe el proceso de síntesis y caracterización de las nanopartículas; en el capítulo 4, se presentan los resultados experimentales y la discusión de los mismos; en el capítulo 5 se presentan las conclusiones y la propuesta de trabajo a futuro. Finalmente, en el capítulo 6 se mencionan los trabajos y presentaciones llevadas a cabo durante la realización de este trabajo de investigación.

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 Objetivo general

El objetivo general del trabajo experimental presentado es sintetizar nanopartículas con núcleo semimetálico de bismuto y coraza de carbono, a partir de un blanco de bismuto inmerso en acetona, o bien en una solución coloidal de carbono, mediante la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos (ALSL).

### 1.2.2 Objetivos específicos

- ❖ Sintetizar nanopartículas de Bi en agua destilada mediante la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos.
- ❖ Sintetizar nanopartículas de Bi@C en acetona mediante la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos.
- ❖ Sintetizar nanopartículas de Bi@C en una solución coloidal de carbono mediante la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos.
- ❖ Caracterizar las nanopartículas obtenidas mediante las siguientes técnicas: microscopía TEM y HRTEM, espectroscopia Raman, espectroscopia UV-VIS y fotoluminiscencia.
- ❖ Interpretar los resultados obtenidos en el contexto de la información disponible en la literatura.
- ❖ Sugerir potenciales aplicaciones de las NPs de Bi@C en base a sus características y propiedades.

### 1.3 Hipótesis

Si hay presencia de una fuente de carbono en el medio líquido durante la síntesis de NPs de bismuto por ablación láser, permitirá la formación de nanopartículas del tipo núcleo-coraza Bi@C. Esta estructura favorece la luminiscencia del carbono debido a la resonancia plasmónica del bismuto.

### 1.4 Justificación

Es bien sabido que los materiales nanoestructurados encuentran múltiples aplicaciones en diversos campos de la tecnología industrial y médica. Por lo tanto, es de interés científico y tecnológico actual el desarrollo de nuevos nanomateriales. Por su parte, el bismuto nanoestructurado es un material de gran abundancia en México y con grandes propiedades tanto en el ámbito tecnológico, por sus cualidades de semi metal, como en el ambiente médico mediante sus propiedades plasmónicas para tratamiento por ejemplo con terapia fotodinámica en pacientes que presenten tumores cancerígenos (Sengar *et al.*, 2018).

Las anteriores razones motivan este trabajo en hacer uso del elemento bismuto, con lo cual se propone la síntesis de nanopartículas de Bi@C con fines futuros en el tratamiento de cáncer de mama.

## Capítulo 2. Fundamentos para la síntesis de NPs por ALSL

---

La óptica es una rama de la física que se encarga del estudio y análisis del comportamiento y fenomenología de la luz. Dependiendo del tipo de proceso o fenómeno físico que se quiere describir, existen tres clasificaciones de la óptica: óptica clásica, óptica física y óptica moderna.

La óptica clásica, es básicamente la óptica geométrica, en la cual se describe la propagación de la luz en configuración de rayos que viajan en línea recta; en la óptica física se trata a la luz como una onda electromagnética, y se describen fenómenos como la interferencia y la difracción. En la óptica moderna se describen efectos cuánticos, en sistemas donde el tamaño de partícula es mucho menor a la longitud de onda de excitación.

Una herramienta muy útil en la óptica moderna es el láser, dispositivo que fue inventado en 1960 por Theodore Harold Maiman en Hughes Research Laboratories y que hoy en día es usado en múltiples ramas de la investigación e industria (Rawicz, 2008).

### 2.1 ¿Qué es un láser?

Es un dispositivo capaz de amplificar la emisión de luz que se genera en un medio (gas, líquido o sólido) conocido como medio activo, o medio de ganancia, y que es bombeado ya sea eléctrica u ópticamente. El láser opera como un oscilador óptico. Éste está constituido de una cavidad resonante en la cual se encuentra un medio de ganancia, el cual se encarga de amplificar la luz que pasa a través de él; a la salida de la cavidad láser se obtiene un haz de luz intenso, coherente y altamente monocromático. El término (castellanizado) láser viene del acrónimo en inglés LASER, por *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, es decir, luz amplificada por emisión estimulada de radiación.

El proceso de emisión estimulada de radiación está ligado a fenómenos cuánticos en los cuales se dan procesos de absorción, excitación y emisión de radiación entre niveles atómicos o moleculares de energía.

En cuanto al modo de emisión existen dos tipos de láseres, los de emisión en modo continuo (también conocidos como de onda continua) y los de emisión pulsada; estos últimos pueden emitir pulsos extremadamente cortos, con duración en el orden de femtosegundos ( $10^{-15}$  s). Los láseres de emisión

continua producen energías grandes pero potencias moderadas, mientras que los láseres pulsados pueden alcanzar potencias pico extremadamente altas, con energías pequeñas, esto debido a la duración extremadamente corta que se puede alcanzar con estos pulsos (Liu *et al.*, 2009; Khan *et al.*, 2009; Shirk, 1999; Olsen y Alting, 1995).

## 2.2 Ablación láser

El proceso de ablación láser consiste en la remoción de material de la superficie de un sólido por la acción de la irradiación láser, ya sea este un láser pulsado o de emisión continua. La energía óptica depositada en la superficie del sólido es absorbida y se produce una rápida fundición-evaporación o sublimación del material. La nube de material evaporado o sublimado alcanza la energía suficiente para experimentar ionización y por lo tanto la formación de un plasma.

Desde su invención, se ha utilizado una diversidad de láseres para realizar procesamiento de materiales, como lo es la ablación láser sobre materiales en fase sólida, en especial los láseres pulsados de estado sólido como el láser de Nd:YAG (el cual está constituido por un cristal de YAG dopado con neodimio); con el mismo propósito se han usado los láseres de excímero (constituidos por un medio activo de mezcla de gases, con emisión en el UV). El láser de Nd:YAG es sencillo de adecuar al arreglo típico de microprocesado de materiales y el costo de mantenimiento es bajo comparado con los láseres de excímero, cuyo mantenimiento es más elevado puesto que estos utilizan gas halógeno cuya vida útil es baja. Aunque, una ventaja de láseres de excímero es una mayor potencia de salida comparada con los láseres de Nd:YAG.

En el procesamiento de materiales también se utilizan láseres de pulsos ultracortos, principalmente los láseres de pulsos con duración de femtosegundos. Estos tienen la ventaja de que, debido a la duración de los pulsos, se suprimen en gran medida los efectos térmicos colaterales que pueden afectar el proceso de ablación láser en materiales. Los láseres de femtosegundos más conocidos son aquellos que operan con un cristal de Ti:Zafiro y en años recientes se han desarrollado láseres de femtosegundos de fibra óptica.

Los láseres de onda continua también son utilizados en el procesado de materiales, sin embargo, en este caso los efectos térmicos contribuyen con un daño colateral significativo que afecta de manera negativa el resultado de ablación, produciendo daño extendido más allá de la zona de interés. Por lo tanto, es

preferible llevar a cabo la ablación utilizando láseres pulsados (Liu *et al.*, 2009; Khan *et al.*, 2009; Shirk, 1999; Olsen y Alting, 1995).

En el caso de ablación con láseres pulsados, la remoción de material en la superficie del sólido (para irradiación con un solo pulso), se inicia a una fluencia característica, la cual se conoce como fluencia umbral de ablación y se denota usualmente como  $F_u$ . La fluencia por pulso que se utiliza durante el proceso de ablación se puede escribir como:

$$F_p = \frac{E_p}{A}, \quad (1)$$

donde  $E_p$  es la energía por pulso y  $A$  es el área de la sección transversal del haz láser sobre la superficie del sólido, siendo entonces sus unidades de  $J/cm^2$ . De acuerdo a la expresión (1), la fluencia por pulso aplicada durante el proceso de ablación se puede variar de dos maneras relativamente simples: ajustando la energía por pulso o bien modificando el tamaño del haz láser sobre la superficie del sólido.

Otro parámetro de relevancia en el proceso de ablación es la longitud de onda que se utiliza en la irradiación, ya que como es bien sabido, la absorción óptica de los materiales depende de la longitud de onda con la que estos se irradian y determina la distancia de penetración óptica, por lo tanto, también el volumen de interacción. Consecuentemente, la cantidad de material evaporado o sublimado por pulso depende de la longitud de onda, especialmente para pulsos láser cortos (nanosegundos) o ultracortos (picosegundos a femtosegundos) donde la distancia de difusión térmica durante la interacción es muy pequeña. En este caso, el volumen de material ablacionado está determinado por la distancia de penetración óptica y el radio del haz láser en la superficie del sólido (Sdorra *et al.*, 1992).

### **2.2.1 Ablación con pulsos láser de femtosegundos y nanosegundos**

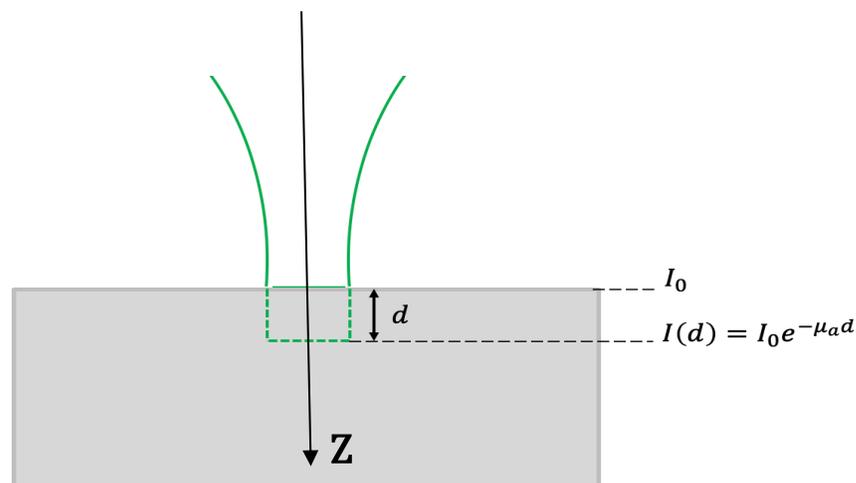
En el proceso de ablación con láseres de pulsos ultracortos, como son los láseres de femtosegundos, debido a la duración de los pulsos, las irradiancias que se alcanzan son muy altas. Esto genera plasmas prácticamente instantáneos con temperaturas y presiones muy altas, favoreciendo la eficaz remoción de material en la superficie del sólido. También dada la duración de los pulsos, la cual es extremadamente corta con respecto al tiempo característico de difusión de calor en el material, no se induce daño catastrófico en la vecindad de la zona donde ocurre la interacción.

Para el caso de ablación de sólidos con láseres de pulsos cortos, en el orden de nanosegundos, hay grandes diferencias en la interacción con respecto a la interacción con láseres de femtosegundos. En este caso, los efectos térmicos en el sólido son significativos, esto porque la interacción es más prolongada y permite que el proceso de difusión de calor afecte una zona extendida en el blanco, la cual rebasa la frontera de la zona confinada por la sección transversal del haz láser, es decir, la zona de interacción óptica. Esto favorece un mayor volumen de material donde ocurre fundición y posteriormente vaporización del mismo. En este caso de ablación con pulsos de nanosegundos, es posible que parte del pulso láser incidente sea absorbido por la nube de vapor que se crea con la parte inicial del pulso; esto causa la ionización del material evaporado, formando un plasma que se expande rápidamente (Chichkov *et al.*, 1996).

### 2.3 Microprocesado láser de materiales

Como se mencionó anteriormente, el proceso de ablación se puede caracterizar en base a la densidad de energía mínima necesaria para inicializar la remoción de material en la superficie del sólido, es decir, en función de la fluencia umbral de ablación  $F_u$ . Cuando se desea realizar el microprocesado láser de un material, el paso inicial es la determinación de la fluencia umbral de ablación del material de interés; ésta depende del coeficiente de absorción óptico del material y de parámetros de irradiación como la duración del pulso y la frecuencia de repetición, especialmente para frecuencias de repetición altas (separación temporal entre pulsos menor al tiempo característico de difusión de calor en el material).

El proceso de ablación se puede describir mediante el modelo de fotoablación, como se ilustra en la Figura 2.



**Figura 2.** Incidencia de luz láser sobre un blanco sólido, propagándose a lo largo del eje Z;  $d$  es la distancia de penetración óptica.

Partiendo de la ley de Beer – Lambert (ecuación 2) la cual describe cómo es la absorción óptica que sufre un haz de luz de irradiancia incidente  $I_0$  al propagarse en un medio material (Schaaf, 2010).

$$I(z) = I_0 e^{-\mu_a z}, \quad (2)$$

donde  $I_0$  es la irradiancia incidente,  $\mu_a$  es el coeficiente de absorción y  $z$  es la distancia de propagación.

Entonces para que haya remoción/expulsión del material durante la irradiación láser, la irradiancia a lo largo de una distancia  $z$ ,  $I(z)$ , debe ser mayor o al menos igual a la fluencia umbral  $I_u$ , la cual es característica del blanco, expresión 3:

$$I(z) \geq I_u, \quad (3)$$

donde  $I_u$  es la intensidad umbral.

Usando la expresión para la ley de Beer-Lambert, podemos escribir:

$$I_0 e^{-\mu_a z} = I_u, \quad (4)$$

o bien, la expresión a una distancia de penetración  $z = d$ :

$$I_0 e^{-\mu_a d} = I_u, \quad (5)$$

donde  $d$  es la profundidad del cráter de ablación.

Para una irradiancia  $I_0$  igual o mayor que  $I_u$  se puede determinar la profundidad del cráter de ablación como se indica enseguida:

$$e^{-\mu_a d} = \frac{I_u}{I_0}; \quad (6)$$

$$d = \frac{1}{\mu_a} \ln \frac{I_0}{I_u}. \quad (7)$$

Ahora, recordando que la potencia se define como la energía por unidad de tiempo y la irradiancia está a su vez dada como la energía por unidad de área y por unidad de tiempo como se muestra en la ecuación 8.

$$P = \frac{E_p}{\tau_p}; I = \frac{E_p}{A \cdot \tau_p}, \quad (8)$$

donde  $\tau_p$  es la duración del pulso láser y, además, la fluencia está dada como la energía por unidad de área; se puede expresar la irradiancia como sigue:

$$I_0 = \frac{F_0}{\tau_p}; I_u = \frac{F_u}{\tau_p}. \quad (9)$$

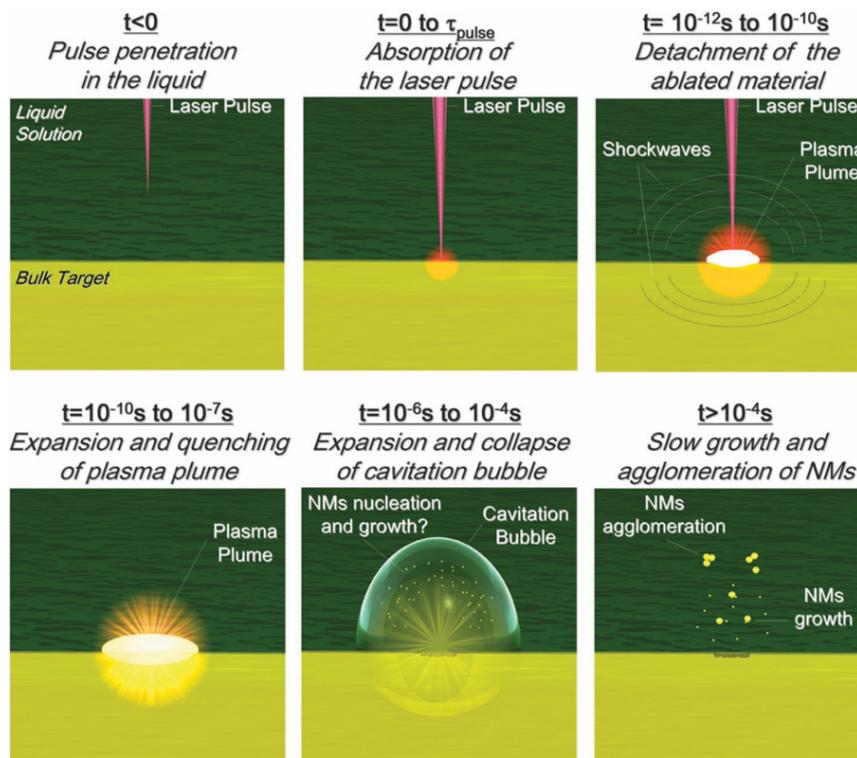
De tal manera que la ecuación (9) en la ecuación (7) resulta:

$$d(F) \equiv \left[ \frac{1}{\mu_a} \right] \ln \left[ \frac{F_0}{F_{u1}} \right], \quad (10)$$

donde  $F_0$  es la fluencia incidente,  $\mu_a$  es el coeficiente de absorción óptica del material, y  $F_u$  es la fluencia umbral de ablación. Debemos notar que en la ecuación (7) el término  $\frac{1}{\mu_a}$  corresponde a la distancia de penetración óptica, es decir, a la distancia de propagación donde la irradiancia ha decaído a  $1/e$  del valor de la irradiancia incidente. La profundidad del cráter de ablación  $d(F)$  es proporcional a la distancia de penetración óptica, modulada logarítmicamente por la razón entre la fluencia incidente y la fluencia umbral de ablación. Es necesario aquí hacer énfasis en que tanto el coeficiente de absorción  $\mu_a$  como la fluencia umbral de ablación son intrínsecos a cada material.

## 2.4 Ablación láser de sólidos en líquidos para la formación de nanopartículas

En esta sección se abordará la evolución temporal de los mecanismos físicos de interacción luz-materia durante el proceso de ALSL, los cuales son detallados y mostrados en la Figura 3 (Amendola y Meneghetti, 2013). Estos autores han descrito el mecanismo de síntesis de nanopartículas mediante la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos de la siguiente manera:



**Figura 3.** Diagrama esquemático sobre la evolución temporal de ALSL para la formación de nanopartículas mediante esta técnica; Tomado de Amendola y Meneghetti, 2013.

Para  $t < 0$ : propagación del pulso láser en el medio líquido.

Es importante que el líquido que se elige para la síntesis de las nanopartículas, además de cumplir con las propiedades físico-químicas requeridas, posea propiedades ópticas que permitan una interacción óptima con el blanco. Por ejemplo, se debe evitar el rompimiento dieléctrico del líquido, para evitar la formación de una nube de plasma y consecuentemente burbujas de cavitación en la proximidad del blanco. En cuyo caso existiría un apantallamiento del pulso incidente sobre el blanco por absorción óptica en el plasma o bien por reflexiones en la burbuja de cavitación. Esto restaría eficacia al proceso de ablación, afectando el mecanismo de formación de las nanopartículas. Para evitar el rompimiento dieléctrico del líquido este debe tener un coeficiente de absorción óptico tanto lineal como no lineal despreciable a la longitud de onda del haz incidente.

Para  $0_{\text{segundos}} \leq t \leq \tau_{\text{pulso}}$ : absorción del pulso láser.

En este lapso dominan las propiedades ópticas del blanco y la duración del pulso, puesto que de esto depende la cantidad de energía del pulso láser que será absorbida por el material y el mecanismo de interacción que dará lugar al proceso de ablación. Como se señaló anteriormente, la profundidad del cráter de ablación está determinada por el coeficiente de absorción óptica del material y la razón entre la fluencia incidente y la fluencia umbral de ablación. De la energía absorbida por el blanco, y del mecanismo de interacción, depende si se tiene un proceso de ablación que pasa por la fase de fundición y posteriormente por evaporación térmica, o bien se tiene una sublimación súbita en forma de plasma (ionización del blanco).

Para  $10^{-12}_{\text{segundos}} \leq t \leq 10^{-10}_{\text{segundos}}$  : desprendimiento del material ablacionado.

Cuando la energía del pulso ha sido absorbida por el material, dominado por procesos de fotoionización, (Hu *et al.*, 2014; Rethfeld *et al.*, 2004) el material de la superficie empieza a desprenderse debido a procesos de calentamiento, fundición y vaporización (Nedialkov *et al.*, 2004).

En general existen tres fenómenos que conducen al desprendimiento del material ablacionado: la vaporización, la ebullición normal y la ebullición explosiva. De estos tres procesos físicos, el que predomina para el régimen de pulsos de nanosegundos, el cual es el que se aprovecha en este trabajo de tesis, es la ebullición explosiva (Amendola y Meneghetti, 2013).

La ebullición explosiva se obtiene cuando un material es sobrecalentado hasta alcanzar la temperatura necesaria para que el material inicie su ebullición, todo esto ocurre de manera muy rápida, en el orden de nanosegundos.

Para  $10^{-10}_{\text{segundos}} \leq t \leq 10^{-7}_{\text{segundos}}$  : expansión y enfriamiento de la pluma de plasma.

Además del proceso de ebullición explosiva durante la interacción luz láser-blanco, se genera una pluma de plasma (Schaaf, 2010). Este plasma interactúa con el blanco y el medio líquido. La interacción del plasma con el blanco conlleva a la formación de NPs por descomposición espinoidal (separación en el medio líquido de las componentes allí contenidas, en diferente composición química y propiedades físicas) (Amendola y Meneghetti, 2013). Debido a la interacción que se presenta entre el plasma y el medio líquido de inmersión, se favorece la formación de una burbuja de cavitación. Esta burbuja confina el plasma cerca

de la superficie del blanco y además controla la tasa de enfriamiento del plasma, de tal manera que éste se prolonga unos nanosegundos después de que el pulso láser termina.

La formación de NPs ocurre más allá de la duración del pulso láser y continúa hasta que el plasma se extingue debido al enfriamiento.

Cabe resaltar que en la literatura aún no se tiene completa certeza de en qué instante de tiempo se empieza a presentar el fenómeno de nucleación y crecimiento de las nanopartículas, puesto que esto está estrictamente relacionado con las condiciones de presión, temperatura y concentración de nanomaterial que se está formando.

Para  $10^{-6} \text{ segundos} \leq t \leq 10^{-4} \text{ segundos}$  : Expansión y colapso de la burbuja de cavitación.

El proceso de ALSL lleva a la formación de burbujas de cavitación las cuales son inducidas por la energía que es cedida de la pluma de plasma al medio, en cuyo caso el diferencial de presión y temperatura que implica la alta irradiancia utilizada, provoca la formación de burbujas de cavitación que se expanden por unas decenas de microsegundos y pueden alcanzar diámetros máximos del orden de uno o dos milímetros. A medida que la burbuja se expande, su temperatura disminuye rápidamente, la presión en la burbuja disminuye hasta un valor por debajo de la presión del líquido que la rodea y su tamaño alcanza su máximo; finalmente la burbuja colapsa emitiendo una onda de choque que se propaga en el medio líquido. Con la emisión de la onda de choque concluye el proceso de ablación del sólido en el líquido.

Algunos aspectos sobre el proceso de formación de NPs por ALSL señalados por (Amendola y Meneghetti, 2013) y que han sido estudiados por otros investigadores, son los siguientes:

- ❖ No se conoce con certeza el estado de la formación de las NPs y su distribución espacial durante la expansión y colapso de la burbuja.
- ❖ Las NPs que se forman antes de la burbuja de cavitación pueden viajar en la frontera de la burbuja ubicándose en el medio líquido, aunque algunos autores consideran que las NPs se forman en el interior de la burbuja durante su expansión.
- ❖ Es importante señalar que las NPs que se forman dentro de la burbuja están sometidas a una temperatura considerablemente más alta y por mayor tiempo que aquellas que se encuentran en el

líquido circundante, esto debido a que además de la alta temperatura del gas dentro la burbuja, la conductividad térmica es menor en el gas que en el líquido.

- ❖ El gradiente de temperatura entre el gas de la burbuja y el líquido puede originar la nucleación y condensación de NPs en la interface.
- ❖ La temperatura y presión alcanzadas en el punto de colapso se ha estimado del orden de  $10^3$  K y  $10^{10}$   $P_a$  (similares a las de la pluma de plasma) lo cual puede ocasionar la aglomeración y transiciones de fase en las NPs.

Para  $t > 10^{-4}$  s: Crecimiento lento y aglomeración de nanomateriales.

En esta etapa final del proceso de ALSL, las modificaciones en el material ablacionado son debidas en su mayoría a procesos de recombinación y condensación que sufre el plasma. Dependiendo de las condiciones físico-químicas tanto del nanomaterial ablacionado y suspendido en el líquido, como del medio líquido de inmersión del blanco, se pueden presentar reacciones químicas (como oxidación) o modificaciones de los nanomateriales como aglomeración, y posteriormente incluso se puede tener precipitación de los mismos después de un periodo prolongado.

## 2.5 Parámetros de irradiación láser

Otros factores que determinan las características de los nanomateriales que son sintetizados a través de ablación láser, son los parámetros de irradiación láser que a continuación se describen.

### 2.5.1 Longitud de onda del pulso

Es importante conocer a qué longitud de onda presentan absorción tanto el blanco como la solución líquida, esto para evitar absorción óptica importante en el medio líquido, lo cual ocasionaría que la energía depositada sobre el blanco sólido sufra una atenuación igualmente importante, afectando la eficacia de ablación y por lo tanto la producción de nanopartículas.

Un parámetro importante para el procesado de materiales, es el coeficiente de absorción, puesto que este define 1) el acoplamiento del láser con el material (e.g “laser-energy coupling”, Mensink *et al.*, 2019) y 2) la profundidad de la interacción láser-materia mediante la penetración óptica, la cual está dada por el inverso del coeficiente de absorción.

Además, se ha reportado en la literatura que a longitudes de onda más cortas, por ejemplo UV, los materiales metálicos presentan cráteres de ablación bien definidos y confinados al área irradiada, esto en comparación con la ablación en el infrarrojo cercano que es absorbida por defectos e impurezas en blancos metálicos y que generan un perfil irregular de ablación en el área irradiada (Nichols *et al.*, 2006).

### **2.5.2 Fluencia del pulso**

La fluencia, es decir, la cantidad de energía por pulso por unidad de área, afecta directamente la cantidad de material ablacionado; se ha reportado en la literatura, que a mayores fluencias, se producen nanopartículas con mayor distribución y tamaño (Al-Mamun *et al.*, 2012).

Por otro lado, la fluencia es un parámetro muy importante en el procesamiento de materiales. Cuando se quiere realizar ablación láser sobre un blanco, es necesario caracterizar la fluencia umbral de ablación del material. La fluencia umbral de ablación define la densidad de energía necesaria para iniciar la remoción de material en la superficie de un blanco dado.

Como ya se mostró en la sección 2.3, la profundidad de ablación láser, tiene una relación inversa con el coeficiente de absorción óptica del material y es función logarítmica de la razón entre la fluencia incidente y la fluencia umbral de ablación.

### **2.5.3 Duración del pulso**

En el procesado de materiales con láseres pulsados, hay dos factores dominantes en la interacción de la luz con la materia, estos son 1) la irradiancia pico que alcanza y 2) el tiempo de interacción radiación-materia.

La irradiancia está definida como la energía del pulso por unidad de área y por unidad de tiempo. Entonces la duración del pulso, junto con el tamaño del haz, determinan la irradiancia y esta puede ser muy alta si los pulsos son muy cortos. A irradiancias altas se puede llegar a la formación de plasma; por ejemplo, para un láser con duración de pulso de 7 ns, como el usado en este trabajo, y para una energía por pulso de 7 mJ, manteniendo el diámetro del haz de irradiación en  $100 \mu\text{m}$ , se obtiene una irradiancia de  $1.27 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ .

El tiempo de interacción radiación - materia, en el caso de ALSL fue descrito detalladamente en la sección 2.4.

#### **2.5.4 Frecuencia de repetición**

Define el intervalo temporal entre cada pulso, lo que implica que, a mayor frecuencia de repetición de los pulsos láser, menor es el intervalo temporal entre los mismos. Cada pulso que llega al blanco lo modifica en cierto grado, de tal manera que cada pulso que incide sobre el mismo punto del blanco interactúa con un blanco que ha sido modificado anteriormente. Para frecuencias de repetición altas, donde la separación entre pulsos consecutivos es menor, por ejemplo, al tiempo característico de difusión de calor, la modificación del blanco se acentúa debido a efectos térmicos acumulativos, o bien efectos de incubación.

#### **2.5.5 Número de pulsos**

El número de pulsos utilizado durante la irradiación es equivalente al tiempo que la muestra es sometida a irradiación láser y determina la cantidad de nanopartículas que serán obtenidas. Si se puede estimar la tasa de ablación por pulso, puede estimarse el número de nanopartículas que serán obtenidas por pulso, esto si se conoce la distribución de tamaños de las NPs producidas.

Es importante señalar que la tasa de ablación por pulso depende de varios factores como por ejemplo los diversos tipos de materiales que se utilizan para realizar la ablación, éste puede ser un metal, un dieléctrico, o un semiconductor, lo cual significa propiedades físicas distintas y por lo tanto una interacción láser materia distinta, dominada por fenómenos físicos distintos. Otro factor importante que influye en la tasa de ablación es el medio líquido en el cual se encuentra inmerso el blanco. También cuando se utiliza

un láser enfocado sobre la superficie del blanco, la tasa de ablación se puede ver afectada si durante el proceso de ablación se modifica la posición de la cintura del haz con respecto a la superficie del blanco.

## 2.6 Efectos plasmónicos en las nanopartículas metálicas

En nanopartículas metálicas como es el interés en este trabajo, la oscilación de la densidad de carga superficial es comúnmente llamada plasmones de superficie localizados (PSL) y esto es el resultado de la oscilación colectiva de los electrones de conducción en los límites físicos de la geometría de las nanopartículas. Este tipo de plasmón de superficie localizado se presenta solo cuando el tamaño de las NPs que están siendo irradiadas es mucho menor a la longitud de onda con la cual se este irradiando (Zhu *et al.*, 2009).

$$Tamaño_{nanopartículas} \ll \lambda_{excitación}$$

La geometría de las NPs es uno de los parámetros importantes para predecir el comportamiento o resonancia del plasmón localizado, ya que este depende fuertemente de la forma, tamaño de partícula y del tipo de interfaz/medio que se use.

Aquí se presenta un breve análisis para partículas con geometría esférica, puesto que son las que más se han utilizado y por tanto se cuenta con mayor disponibilidad de herramientas analíticas, además que, las NPs que se obtuvieron en este trabajo mediante la síntesis por ALSL son predominantemente esféricas.

Para el caso del plasmón de superficie localizado en una nanopartícula, es condición necesaria que el tamaño de partícula debe ser mucho menor a la longitud de onda de la luz de excitación, como se mencionó anteriormente y lo que puede aproximarse a que las NPs por ser pequeñas comparadas con la longitud de onda de excitación, “ven” un campo eléctrico uniforme; esto permite que, a frecuencias ópticas, se pueda hacer uso de la aproximación cuasi estática para describir al plasmón.

Partiendo del hecho de que la NP se encuentra inmersa en un campo eléctrico uniforme que hace oscilar a sus electrones de conducción ocasionando que la NP se polarice, hay una respuesta electromagnética que es el momento dipolar el cual es proporcional al campo eléctrico aplicado. La constante de proporcionalidad es llamada polarizabilidad del material, la cual indica la facilidad con la que la NP esférica se polariza.

### 2.6.1 Potencial de un dipolo

Una carga puntual (un electrón) con carga  $q$  en un medio con función dieléctrica  $\epsilon_m$ , tiene un potencial de campo dado por:

$$\vec{V} = \frac{q}{\epsilon_m r} \hat{r}. \quad (11)$$

A su vez, esta carga puntual tiene un campo eléctrico que corresponde al gradiente del potencial asociado a la carga y esto es el cambio del potencial eléctrico con respecto a cada una de las componentes vectoriales que representan la carga puntual. Este campo se escribe como:

$$\vec{E} = \frac{q}{\epsilon_m r^2} \hat{r}. \quad (12)$$

Para el caso de nanopartículas se considera un campo eléctrico uniforme donde se aprovecha esto para utilizar la aproximación cuasi estática y se obtiene que la polarizabilidad de una partícula esférica sometida a un campo uniforme está dada por:

$$P = \epsilon_m \alpha E_0, \quad (13)$$

donde  $\alpha$  es el factor de polarizabilidad que indica la facilidad con la que las nanopartículas esféricas se polarizan debido al campo aplicado.

A su vez, el factor de polarizabilidad está definido como:

$$\alpha = \frac{\epsilon_e - \epsilon_m}{\epsilon_e + 2\epsilon_m} a^3, \quad (14)$$

siendo  $a$  el diámetro de la esfera,  $\epsilon_e$  la función dieléctrica de la esfera y  $\epsilon_m$  la función dieléctrica del medio en el que está inmersa la esfera.

### 2.6.2 Condición de resonancia plasmónica

En el caso de NPs metálicas, como en el presente trabajo, para tener resonancia plasmónica se debe cumplir que la parte real de la función dieléctrica  $\varepsilon_e$  de las NPs sea negativa y que, por el contrario, la parte imaginaria de la función dieléctrica del medio  $\varepsilon_m$  en el que están inmersas las NPs, sea siempre positiva.

Observando la ecuación (14), se tiene que la condición de resonancia para una partícula con geometría esférica, es cuando la parte real del valor de su constante dieléctrica es igual a menos  $2\varepsilon_m$ , es decir,

$\Re\{\varepsilon_e\} = -2\varepsilon_m$ , la cual corresponde a la resonancia del plasmón localizado de superficie (PLS).

### 2.6.3 Secciones transversales de extinción y esparcimiento

Por otro lado, las secciones transversales de extinción y esparcimiento dentro de la aproximación cuasi estática, se relacionan con la polarizabilidad de la siguiente forma (Bohren y Huffman, 1983):

$$C_{ext} = k\Im\{\alpha\}, \quad (15)$$

$$C_{esp} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2, \quad (16)$$

donde  $k$  es el número de onda,  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  y  $\Im$  representa la parte imaginaria de la polarizabilidad.

### 2.6.4 Eficiencias de extinción y esparcimiento

Utilizando la ecuación (13) de la polarizabilidad para una partícula esférica, se obtienen las eficiencias de extinción y de esparcimiento en función de las funciones dieléctricas de la NP y del medio (Bohren y Huffman, 1983).

$$Q_{ext} = 4x\Im\left\{\frac{\varepsilon_e - \varepsilon_m}{\varepsilon_e + 2\varepsilon_m}\right\}, \quad (17)$$

$$Q_{esp} = \frac{8x^4}{3} \left| \frac{\epsilon_e - \epsilon_m}{\epsilon_e + 2\epsilon_m} \right|^2, \quad (18)$$

$x = ka$  representa el parámetro de tamaño.

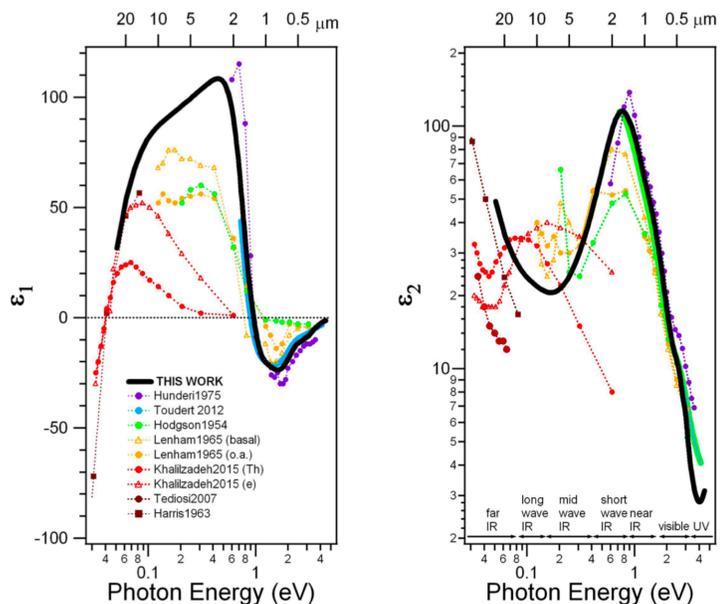
De las equivalencias mostradas en (17) y (18), se puede observar que la eficiencia  $Q_{ext}$  es proporcional a  $x$  mientras que  $Q_{esp}$  es proporcional a  $x^4$ , donde se evidencia que para partículas muy pequeñas (esto es  $x \ll 1$ ), el esparcimiento es despreciable y el fenómeno prevalece debido a efectos de absorción, la cual es denotada por la eficiencia de extinción,  $E_c$  (17). Análogamente, para partículas grandes se favorecerán efectos de esparcimiento, mientras que los efectos de absorción podrán despreciarse.

## 2.7 Función dieléctrica del bismuto

Como se mostró en las secciones anteriores, es muy importante conocer la función dieléctrica del material del cual están compuestas las NPs, para poder predecir o modelar la resonancia debida al plasmón localizado de superficie; en este caso, es de nuestro interés el bismuto que, aunque es un semi-metal presenta características plasmónicas.

### 2.7.1 Ajuste para la función dieléctrica del bismuto metálico

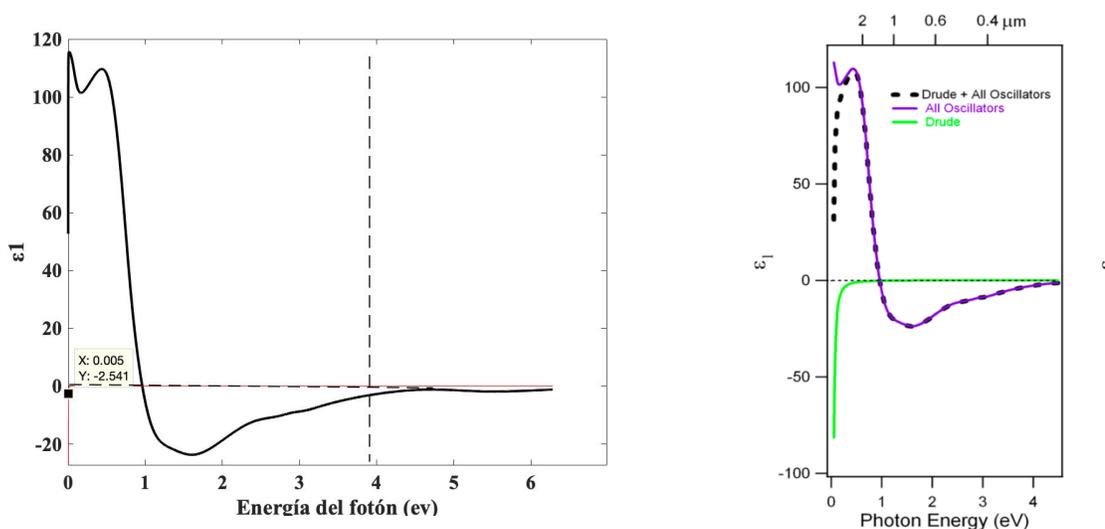
Toudert y colaboradores (Toudert *et al.*, 2017) llevaron a cabo (en el Instituto de Óptica, CSIC, Madrid, España) un estudio completo de la función dieléctrica del bismuto desde el infrarrojo lejano hasta el ultravioleta cercano. La Figura 4 muestra un ajuste de la función dieléctrica para el bismuto, en conjunto con la función dieléctrica para el mismo material reportada por diversos autores en la literatura.



**Figura 4.** Mejor ajuste (líneas negras) de la función dieléctrica  $\epsilon = \epsilon_1 + j\epsilon_2$  del bismuto en bulto, junto con funciones dieléctricas seleccionadas que son atribuidas al Bi en la literatura. Tomada de Toudert *et al.*, 2017.

### 2.7.2 Simulación para la función dieléctrica del bismuto metálico

Gracias a los estudios realizados por este grupo en Madrid y el soporte de información proporcionada por ellos, estos valores para la función dieléctrica fueron reproducidos, véase la Fig. 5. Esto permite conocer el valor teórico de la resonancia del plasmón de superficie localizado para NPs de bismuto, con geometría esférica e inmersas en un medio con función dieléctrica  $\epsilon_m = 1$ .



**Figura 5.** a) Datos reproducidos mediante simulación de la parte real de la función dieléctrica del bismuto y b) contribuciones de las transiciones interbanda y portadores de carga para la función dieléctrica del bismuto determinada en el trabajo de Toudert *et al.*, 2017, mediante la ecuación  $\epsilon = \epsilon_{Drude} + \sum_{i=0}^9 \epsilon_{Lorentz,i}$ .

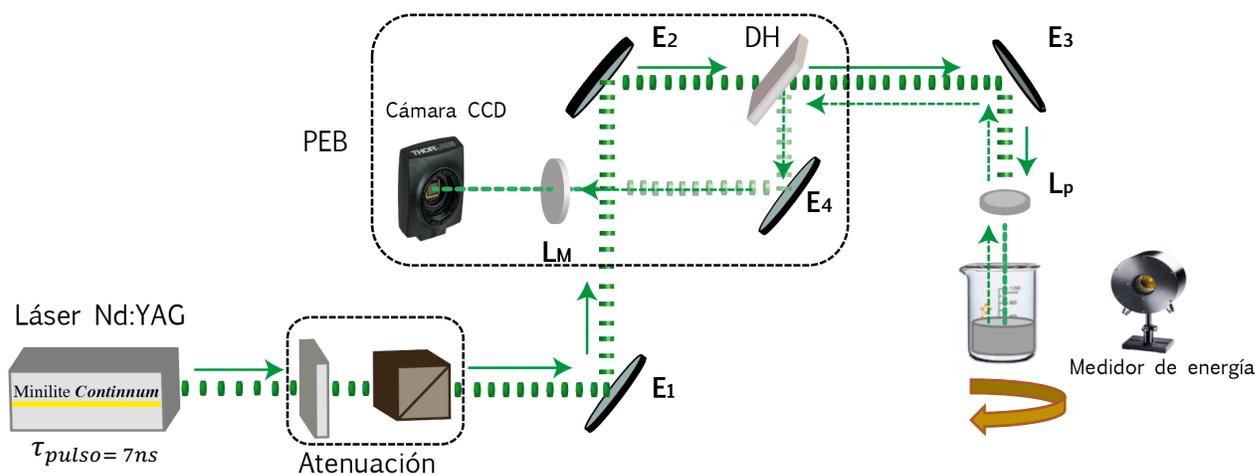
De estas curvas se observa que para cuando  $\varepsilon_e = -2$  el valor de la energía del fotón es alrededor de 3.9 eV, lo cual corresponde a un valor de longitud de onda de aproximadamente **318 nm**, el cual es atribuido al *valor máximo de absorción del plasmón de superficie localizado para el bismuto para NPs de geometría esférica*.

## Capítulo 3. Metodología experimental

Como se estableció en el capítulo 1 de esta tesis, el propósito central de este trabajo es la síntesis de nanopartículas de bismuto con recubrimiento de carbono, mediante la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos. En el presente capítulo se describe entonces la metodología experimental que se utilizó para la síntesis de nanopartículas de bismuto (NPs de Bi) mediante la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos (ALSL). Además, se describen brevemente las técnicas y el proceso de caracterización de las nanopartículas.

### 3.1 Síntesis de nanopartículas

Para la síntesis de las nanopartículas se utilizó el montaje experimental mostrado en la Figura 6, el cual consiste en hacer incidir un láser pulsado, sobre un blanco (en este caso bismuto), con el propósito de remover/desprender material del blanco de bismuto, el cual está inmerso en un líquido. En este experimento se tuvo un debido control de los parámetros de irradiación como lo son la longitud de onda con la que se irradió el blanco de bismuto, la fluencia por pulso, la frecuencia de repetición de los pulsos láser y el tiempo de síntesis.



**Figura 6.** Arreglo Experimental para la síntesis de NPs de Bi@C mediante la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos (ALSL) con un láser pulsado de Nd:YAG con duración del pulso de  $\tau_p 7 \text{ ns}$ ;  $L_M$  es la lente de magnificación;  $E_x$  son los espejos que direccionan el haz;  $L_p$  es la lente de procesamiento; y PEB es el plano equivalente de blanco.

Como se observa en la Figura 6, a la salida del láser, el haz pasa por un par de elementos ópticos (placa retardadora de media onda y un cubo polarizador) con el fin de ajustar/atenuar la energía de los pulsos. Posterior a esto, el haz llega a un espejo periscopio  $E_1$ , encargado de direccionar el haz hacia la parte superior del arreglo donde llega a otro espejo  $E_2$ , pasa por un divisor de haz DH (90:10), y finalmente llega a otro espejo  $E_3$  el cual direcciona el haz hacia la lente de microprocesado (LP) que enfoca el haz sobre la superficie del blanco de bismuto. El haz es reflejado por la superficie del blanco sobre el cual se va a realizar ablación siendo la cantidad de luz reflejada dependiente de las propiedades ópticas intrínsecas al blanco.

El haz retro-reflejado por el blanco, pasa a través de la lente de microprocesado, llega al espejo  $E_3$  y nuevamente incide sobre el divisor de haz, que se encarga de enviar este haz de luz hacia el espejo  $E_4$  y desde éste a la lente magnificadora (LM) que enfoca sobre una cámara CCD (a esta configuración se le conoce como el PEB, plano equivalente de blanco). La cámara CCD ubicada en el PEB permite capturar el perfil de intensidad del haz que incide sobre el blanco; de esta manera se puede caracterizar en tiempo real el haz que incide sobre el blanco. Se puede conocer con exactitud no solo el tamaño del haz, sino también el perfil de intensidad y la ubicación de la cintura del haz con respecto a la superficie del blanco. Si se conoce con precisión el tamaño del haz sobre la superficie del blanco entonces se puede determinar con exactitud la fluencia por pulso incidente. Esta fluencia por pulso se determina de la energía por pulso que tiene el haz, la cual es medida por el detector de energía que se encuentra frente a la muestra y dividida entre el área del haz el cual se obtiene de la medición del diámetro del haz con la cámara CCD.

El equipo láser que se utilizó para el proceso de ablación, es un láser de estado sólido de Nd:YAG (Minilite II Continuum), con una longitud de onda de 1064 nm en su emisión fundamental (infrarrojo cercano) y su segundo armónico de 532 nm (verde); la duración del pulso es de 7 ns, y la frecuencia de repetición de 1 a 15 Hz. La energía máxima por pulso láser es de 50 mJ y 25 mJ, para el fundamental y el segundo armónico, respectivamente.

Por otro lado, para obtener el recubrimiento (coraza) de carbono, se realizó la síntesis de las nanopartículas de bismuto en dos medios líquidos con contenido de carbono: a) una solución coloidal de nanopartículas de carbono del tipo nanocebollas (0.06 g de NPs de carbono en 250 ml de agua destilada) y b) acetona (pureza del 99.6%). En este caso las nanocebollas de carbono, por un lado, y por otro la descomposición de la acetona al ser irradiada, proveen la fuente de carbono para lograr el recubrimiento con este material de las nanopartículas de bismuto resultantes del proceso de ablación. Con el propósito de lograr una ablación homogénea en la superficie del blanco, éste se mantiene en movimiento rotatorio y desplazamiento lateral constante hasta completar la síntesis.

El blanco de bismuto se sumergió en la solución coloidal de carbono o en la acetona para sintetizar las NPs de Bi@C. Este método fue reportado por (Reyes- Contreras, D *et al.*, 2017), quienes estudiaron la síntesis de NPs de Cu@C por ALSL utilizando acetona como medio líquido. En el trabajo de investigación de esta tesis, las nanopartículas de Bi@C se sintetizaron por irradiación láser de un blanco de bismuto de alta calidad (99,99 %, Lesker) sumergido en el medio líquido apropiado. Todas las irradiaciones se llevaron a cabo con la emisión fundamental (1064 nm) o con el segundo armónico (532 nm) del láser de Nd:YAG; el espesor de la capa del líquido por encima del blanco de bismuto, es decir, el camino óptico que recorre el haz láser en el líquido fue de 4 mm.

Los parámetros de síntesis de las NPs de Bi@C por ALSL son mostrados en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Parámetros empleados para la síntesis de NPs de Bi@C mediante la técnica de ALSL.

| Blanco   | Bismuto  |
|--|--|
| <i>Medio líquido de inmersión para el blanco de Bi</i> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Agua destilada</li> <li>• Acetona ACS al 99.6%</li> <li>• Solución coloidal de nanocebollas de carbono en agua destilada</li> </ul> |
| <i>Camino óptico en el líquido</i>                     | 4 mm   |
| <i>Tiempo de síntesis</i>                              | 1 h  |
| <i>Lente de procesado</i>                              | 5 cm de distancia focal  |
| <i>Fluencia por pulso</i>                              | 3.3 J/cm <sup>2</sup> ; 5.6 J/cm <sup>2</sup>  |
| <i>Frecuencia de repetición</i>                        | 10 Hz  |
| <i>Velocidad de giro del blanco de Bi</i>              | 1 ciclo/ s   |

### 3.2. Caracterización de las nanopartículas

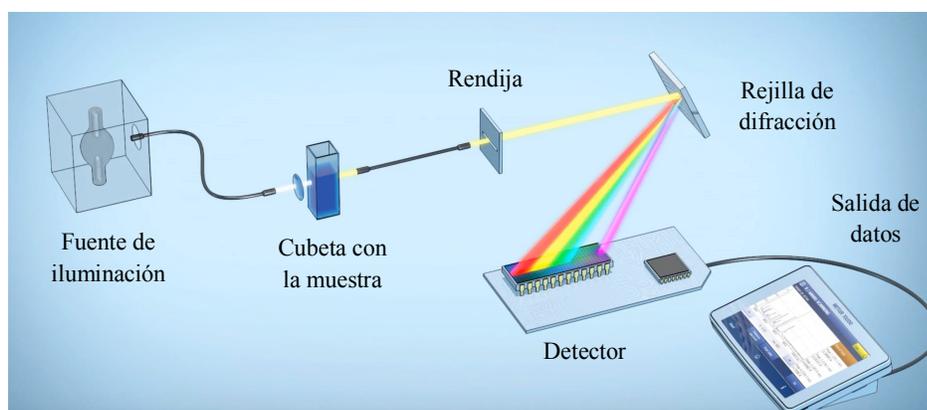
Una vez obtenidas las nanopartículas en las soluciones coloidales, se procedió a su caracterización. Para esto, se utilizaron las técnicas de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés de “*High Resolution Transmission Electron Microscopy*”), para evaluar las características morfológicas de las NPs obtenidas. Para estudiar la forma estructural de las NPs se utilizó espectroscopía

microRaman; para estudiar las propiedades ópticas de absorbanza de las soluciones coloidales obtenidas después de cada síntesis, se realizaron mediciones de espectroscopía UV-Vis-IR en un rango espectral de (200- 1100 nm). Finalmente, para analizar las propiedades de luminiscencia de las soluciones coloidales, se utilizó un fluorímetro para obtener los espectros de luminiscencia.

### 3.2.1 Espectroscopía UV-Vis-IR

Una vez obtenidas las soluciones coloidales de NPs de Bi en diferentes medios, se procedió a caracterizar estas soluciones mediante espectroscopía UV-Vis. Esto con el propósito de analizar la absorbanza de las soluciones de NPs y su posible asociación con alguna resonancia plasmónica, la cual depende de la interface metal-dieléctrico, de la forma y tamaño de las NPs. Los espectros de absorbanza se obtuvieron usando un espectrómetro VARIAN CARY 50, que tiene un rango espectral de 200-1100 nm y resolución espectral de 1 nm, cuyos componentes básicos se muestran en la Figura 7.

Las soluciones coloidales fueron vertidas en una cubeta de cuarzo con un camino óptico de 7.5 mm (tamaño de la cubeta). La cubeta se introdujo en el espectrómetro (entre la lámpara de bombeo y la fotocelda de detección), donde se realizaron las mediciones de absorbanza dentro del rango espectral que se mencionó arriba.



**Figura 7.** Componentes básicos de un espectrómetro UV -Vis.

Como se ilustra en la Figura 7, el espectrómetro está conformado por una fuente de iluminación que comúnmente es una lámpara de deuterio o tungsteno, la cual se hace incidir sobre la cubeta que contiene

la muestra a analizar. La luz que no es absorbida, es decir la luz que se transmite, pasa a través de una rendija incidiendo después sobre una rejilla de difracción; la luz difractada incide sobre el detector, que es comúnmente un arreglo lineal CCD.

Las mediciones de absorbancia y/o transmitancia se realizan primero en las soluciones de referencia, en este caso, la solución coloidal de nanocarbón y la acetona. Después de realizar esta medición, se procede a realizar la otra medición de la cubeta que contiene la muestra de las soluciones coloidales de las NPs sintetizadas por ALSL. Finalmente, a través del software del equipo, se realiza el procesamiento de datos de la absorbancia y/o transmitancia tomando en cuenta el espectro de las soluciones de referencia; de esta manera se obtiene la absorbancia debida a las NPs obtenidas en la síntesis.

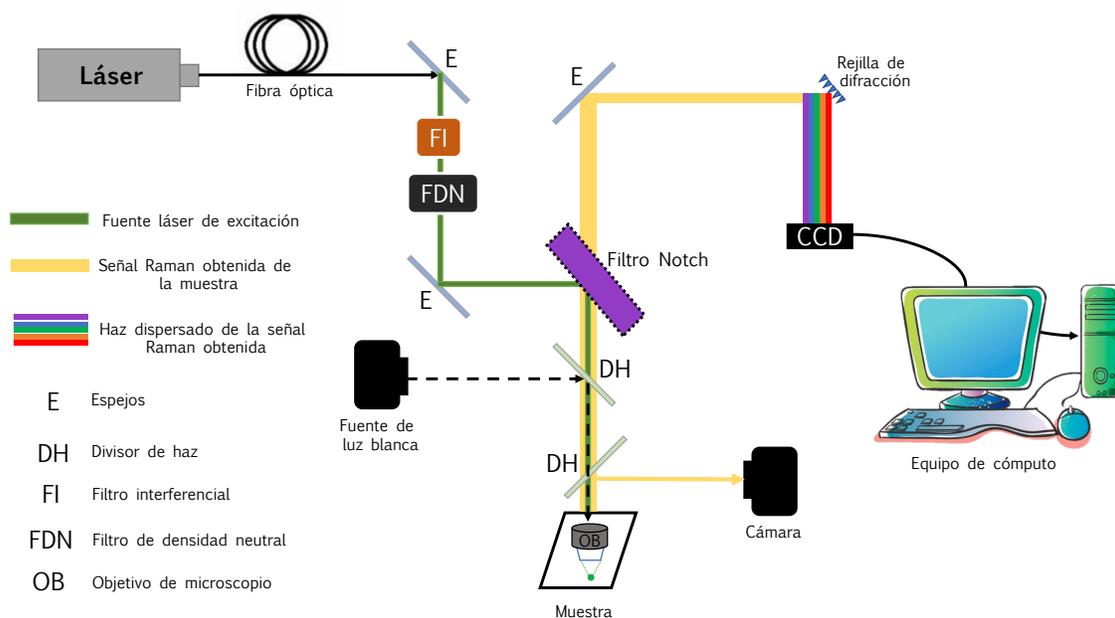
### **3.2.2 Espectroscopía Raman**

Las NPs se caracterizaron también mediante espectroscopía Raman, la cual proporciona información sobre la estructura química y fase cristalina del material que se analiza. Esta técnica se basa en el fenómeno del esparcimiento inelástico de la luz y se produce al incidir un haz de luz sobre un material; la energía del fotón incidente es absorbida por las moléculas o átomos que se encuentran en un cierto nivel fonónico de energía y son excitados a un nivel fonónico virtual de energía superior. Así, el fotón esparcido puede tener una energía mayor que el fotón incidente, si éste absorbe energía del fonón, o bien el fotón esparcido tendrá una energía menor que el incidente si éste cedió energía al fonón. Cuando el fotón esparcido tiene una energía menor a la del fotón incidente, se dice que tenemos esparcimiento Stokes, y por el contrario si el fotón esparcido tiene una energía mayor que la del fotón incidente se dice que tenemos esparcimiento Anti-Stokes.

En el caso de materiales nanoestructurados, el espectro Raman característico puede diferir con respecto al espectro Raman del mismo material en su forma macroscópica o en bulto. Esto debido al fuerte confinamiento que existe en un nanomaterial.

El instrumento que se usó para el estudio de espectroscopía Raman fue un equipo microRaman Xplora Horiba, que está constituido principalmente por las componentes mostradas en la Figura 8. La fuente de excitación que se utilizó es un láser de estado sólido de Nd:YAG con emisión a 532 nm. El láser es guiado a través de elementos ópticos hacia la muestra, donde la luz es enfocada por un objetivo de microscopio

sobre la muestra, este mismo objetivo de microscopio recolecta la luz esparcida. La señal de luz esparcida pasa a través de un filtro notch el cual como su nombre lo indica, filtra los fotones incidentes que no cambian su energía (frecuencia), permitiendo que se transmita solo la señal Raman obtenida; posterior a esto, la señal Raman pasa por una rejilla de difracción donde es separada espectralmente; la señal finalmente llega a un dispositivo CCD en el cual se convierten estas señales ópticas en respuestas eléctricas que son procesadas en la computadora para generar los espectros Raman.



**Figura 8.** Configuración del módulo para la realización de mediciones de espectroscopía Raman, adaptado de (Esqueda Barrón, 2013).

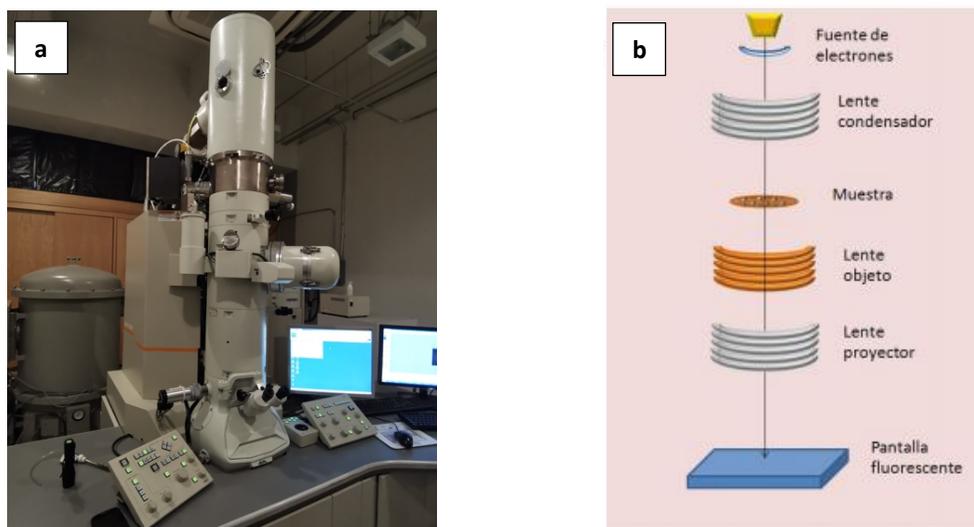
Para la realización de este estudio, las soluciones coloidales de NPs fueron sonicadas durante 15 minutos con el propósito de dispersar las soluciones; para la medición de cada muestra, se depositaron 6 gotas de solución sobre un portaobjetos y se aplicó calor mediante una lámpara incandescente para acelerar la evaporación del medio líquido y conseguir una muestra seca de las NPs.

### 3.2.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Esta técnica de caracterización se usó con el propósito de conocer e identificar el patrón morfológico de las nanopartículas, para distintas condiciones de síntesis y variaciones en los parámetros de irradiación láser.

Se tomaron imágenes con el microscopio TEM de alta resolución (HRTEM), dado que en alta resolución se puede obtener información de los planos atómicos de los elementos que conforman las nanopartículas, que en este caso son bismuto y carbono; entonces es posible identificar el núcleo y la coraza de las NPs Bi@C.

Para analizar las NPs mediante esta técnica, fue necesario primero sonicar durante 10 minutos el vial que contenía la muestra con el fin de homogenizar la solución coloidal; posterior a esto se deposita una gota de la muestra en una rejilla de cobre con recubrimiento de FORMAV (parlodion 2%). Finalmente se deja secar la muestra para llevarla a observación en el microscopio mostrado en la Figura 9.



**Figura 9.** a) Microscopio electrónico de transmisión con el que se caracterizó tanto el tamaño y forma como el núcleo y la coraza de las NPs de Bi@C; b) elementos que conforman un microscopio electrónico de transmisión. Microscopio HRTEM- JEOL JEM- 2100F ubicado en el CNYN, unidad de nano caracterización, UNAM.

Como se muestra en la Figura 9 b), el microscopio requiere de una fuente de electrones, por lo general se utiliza un filamento de tungsteno, seguido de una lente magnética condensadora la cual enfoca los electrones sobre la muestra. Los electrones transmitidos llegan a una lente de objetivo y después a otra

lente que finalmente proyecta estos electrones sobre una pantalla fluorescente que permitirá recuperar la micrografía en 2D de la muestra.

El microscopio HRTEM, a diferencia del microscopio convencional TEM, permite obtener micrografías con una mayor resolución espacial, puesto que se usa otro tipo de filamento que comúnmente es un filamento de emisión de campo (los electrones son extraídos de un filamento metálico a través de potentes campos eléctricos); además es operado a voltajes de aceleración mayores por lo tanto se requieren mayores niveles de vacío en el sistema.

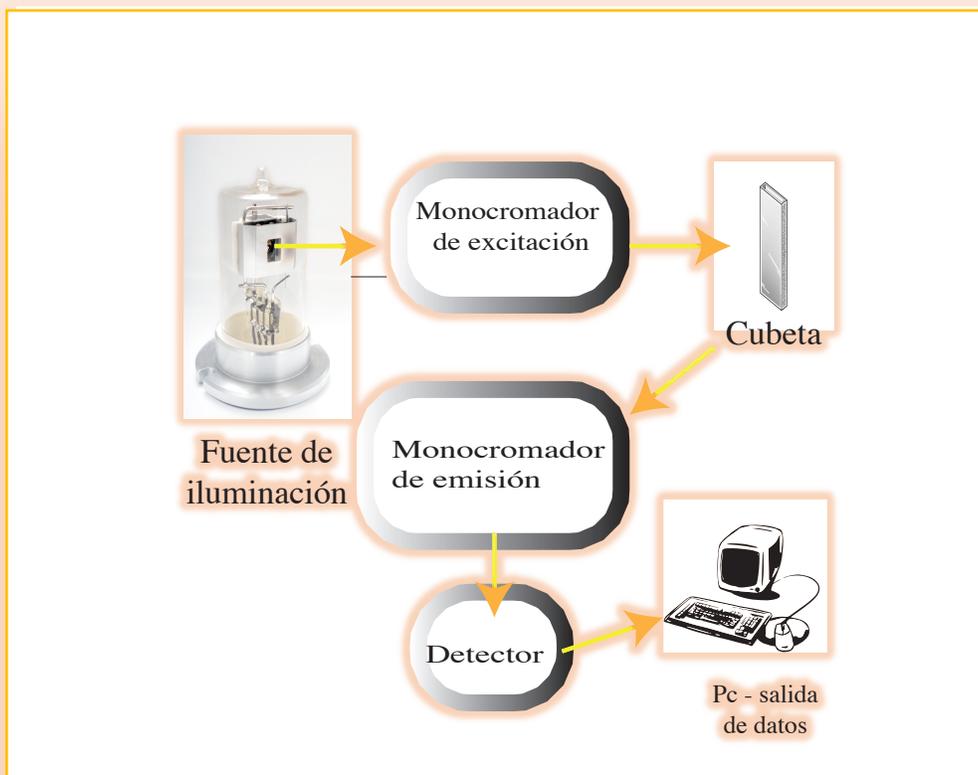
### **3.2.4 Espectroscopía de fotoluminiscencia**

La fotoluminiscencia es la emisión de luz de un material o compuesto durante su relajación que ha sido foto excitado. Como su nombre lo indica, los fotones son los encargados de excitar la muestra, haciendo que los átomos del material pasen a un nivel energético superior. Posteriormente el material responderá a esta excitación con emisión de luz que llevará al material nuevamente al estado basal o de mínima energía.

Para el estudio de este fenómeno físico existe una técnica de espectroscopía conocida como fotoluminiscencia, que consiste en hacer incidir luz sobre la muestra, típicamente en el rango espectral de 200-1200 nm. Parte de esta luz es absorbida y posterior a esto se produce la emisión de luz característica de los niveles excitados. Esto da como resultado un espectro producto de la luz emitida por el decaimiento desde los distintos niveles de energía que fueron excitados.

El equipo utilizado para realizar las mediciones por espectroscopía de luminiscencia fue un fluorímetro *Horiba Photon Technology International Quantum Master 8075*, con un rango de bombeo de 200-1200 nm y capacidad de resolución de 0.1 nm. Las muestras a analizar son sonicadas durante 10 minutos para homogenizar las soluciones coloidales; posteriormente cada una de estas son depositadas en viales de cuarzo para ser introducidas finalmente en el equipo de medición que se mencionó arriba.

En la Figura 10 se ilustra de manera genérica la conformación de un sistema de medición de fotoluminiscencia, es decir, se indican los componentes básicos que son necesarios en la instrumentación de un fluorímetro.



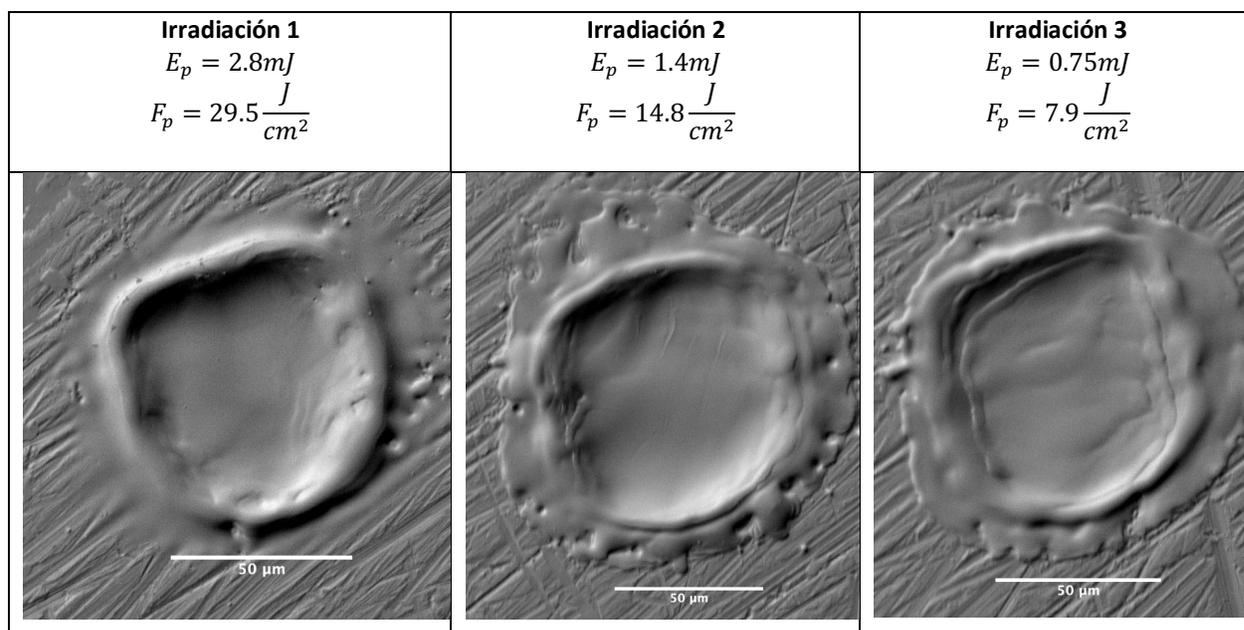
**Figura 10.** Componentes básicos para las mediciones a través de espectroscopía de fotoluminiscencia.

## Capítulo 4. Resultados y discusión

### 4.1 Fluencia umbral del bismuto

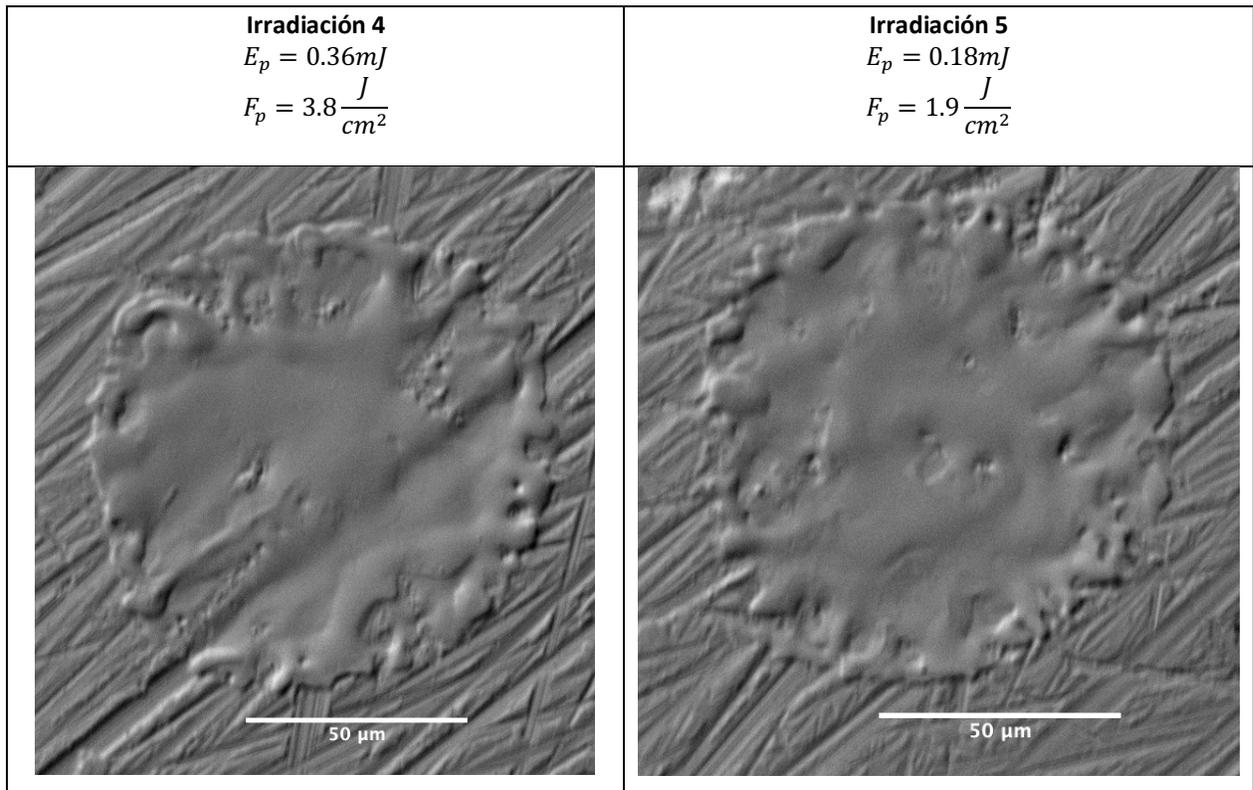
Un parámetro muy importante de conocer o determinar cuándo se trabaja en el procesamiento de materiales con láseres, es la fluencia umbral de ablación del material. Este umbral establece la posibilidad de remover material en la superficie de la muestra de interés. En el caso que estudiamos en esta tesis, la síntesis de nanopartículas requiere del fenómeno de ablación para proveer el material a partir del cual nuclearán las nanopartículas. Por lo tanto, la primera tarea de este trabajo consistió en determinar la fluencia umbral del blanco de bismuto.

Para determinar el valor de la fluencia umbral por pulso para el bismuto se realizaron cinco irradiaciones sobre el blanco, utilizando un solo pulso por sitio irradiado. Se seleccionaron cinco valores de energía por pulso de tal manera que para las energías altas se obtuviera claramente la ablación del blanco, mientras que para las energías bajas no ocurriera ablación o esta se presentara de manera incipiente. A continuación, en la Figura 11 se muestran las micrografías SEM de los sitios irradiados.



**Figura 11.** Cráteres de ablación producidos por un solo pulso láser, a distintas energías por pulso; duración del pulso 7 ns, la longitud de onda de irradiación utilizada fue  $\lambda = 532$  nm que corresponde a la modalidad del segundo armónico de un láser de Nd:YAG.

En la Figura 12, se muestran dos sitios irradiados con energías por pulso menores a aquellas utilizadas en los casos mostrados en la Figura 11. Se puede observar que la modificación en la superficie del blanco es incipiente y, por lo tanto, podemos establecer el umbral de ablación alrededor de estos valores de energía por pulso. Utilizando la energía por pulso y el tamaño del haz láser sobre el blanco se puede establecer la fluencia correspondiente a cada uno de los pulsos láser utilizados en estos experimentos de ablación.



**Figura 12.** Sitios irradiados donde la modificación en la superficie del blanco es incipiente.

En la literatura se ha reportado que el valor de fluencia umbral de ablación para una película delgada de bismuto de 500 nm de espesor, es de  $105 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  (Reyes-Contreras, A *et al.*, 2017). Por otra parte, de acuerdo al modelo de fotoablación que se describe en el capítulo 2, y considerando los resultados experimentales de las Figuras 11 y 12, se estimó que el valor de la fluencia umbral de ablación para el bismuto en bulto es de aproximadamente  $1.3 \text{ J}/\text{cm}^2$ .

La discrepancia entre los valores de fluencia umbral de ablación para una película delgada de bismuto y el material en bulto puede explicarse en términos del proceso de difusión de calor. En el caso de la película delgada depositada sobre un sustrato de vidrio, el calor generado por el pulso láser se concentra en la película de bismuto, elevando rápidamente su temperatura en la zona de interacción; esto dada la baja

conductividad térmica del sustrato de vidrio en comparación con el bismuto. En el caso del bismuto en bulto, el calor generado por el pulso láser se distribuye rápidamente sobre este, lo que impide un rápido incremento de temperatura en la zona de interacción. Por lo tanto, se requiere una fluencia mayor en el caso del bismuto en bulto para alcanzar el umbral de ablación.

#### **4.1.1 Selección de fluencia para la síntesis de NPs**

Para llevar a cabo los experimentos de síntesis de NPs se eligieron inicialmente cuatro fluencias las cuales fueron  $3.3 J/cm^2$ ,  $4.6 J/cm^2$ ,  $5.6 J/cm^2$  y de  $7.9 J/cm^2$ , pero una vez que se realizó la síntesis se encontró que las características de las soluciones coloidales de NPs obtenidas (para cada una de estas cuatro fluencias), no presentaron diferencias significativas. Por lo tanto, se puede concluir que no es necesario realizar la síntesis con las cuatro fluencias y a partir de las observaciones en la Figura 12, se decidió realizar la síntesis de las nanopartículas con un valor de fluencia entre  $1.9 J/cm^2$  y  $3.8 J/cm^2$  y otro valor de fluencia cercano a los valores de fluencia mostrados en la Figura 11; posterior a esto se decidió trabajar solo con dos fluencias,  $3.3 J/cm^2$  y  $5.6 J/cm^2$ .

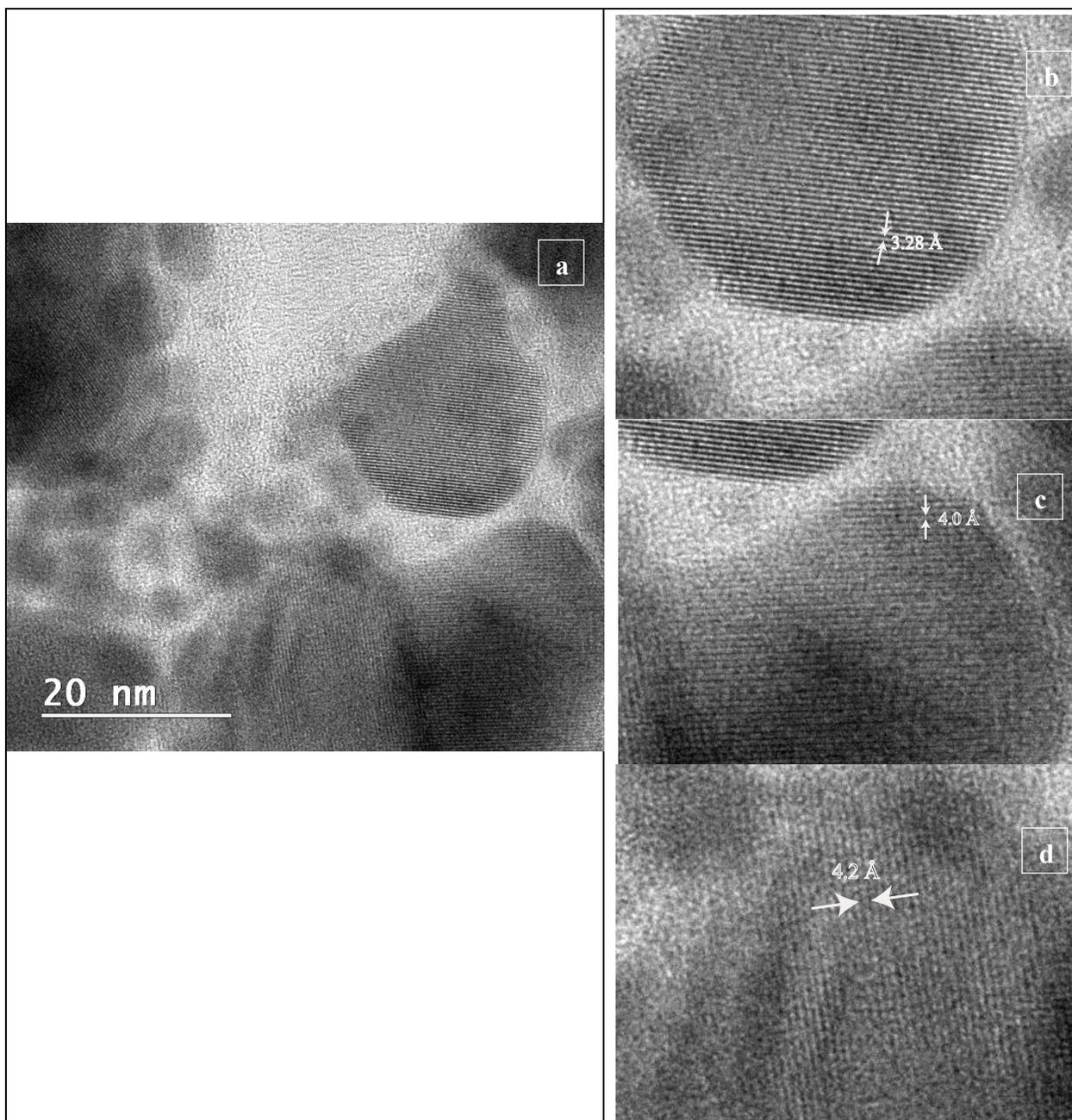
La síntesis se realizó en 5 ml de solución con una columna de líquido de 4mm sobre la superficie del blanco. El blanco se hizo girar a una velocidad constante de 1 ciclo/segundo. El tiempo de irradiación se fijó a 1 hora, y se utilizó una frecuencia de repetición de 10 Hz. El haz láser se enfocó utilizando una lente de procesado de 5 cm de distancia focal.

#### **4.2 Resultados de caracterización por TEM y HRTEM**

Como es sabido, la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM), o bien, su versión de alta resolución (HRTEM), permite llevar a cabo un análisis de las características morfológicas y tamaño de distintos materiales nanoestructurados. En esta sección, se describen las características de las NPs de Bi@C, obtenidas mediante el método de ablación láser de sólidos en líquidos.

#### 4.2.1 NPs de bismuto en agua destilada

Se realizó la caracterización por microscopía HRTEM a las NPs de bismuto, con el propósito de estudiar los cristales de bismuto que se forman después de la síntesis de nanopartículas. El resultado de la síntesis de nanopartículas de bismuto utilizando una longitud de onda de 532 nm en agua destilada se muestra en la Figura 13.



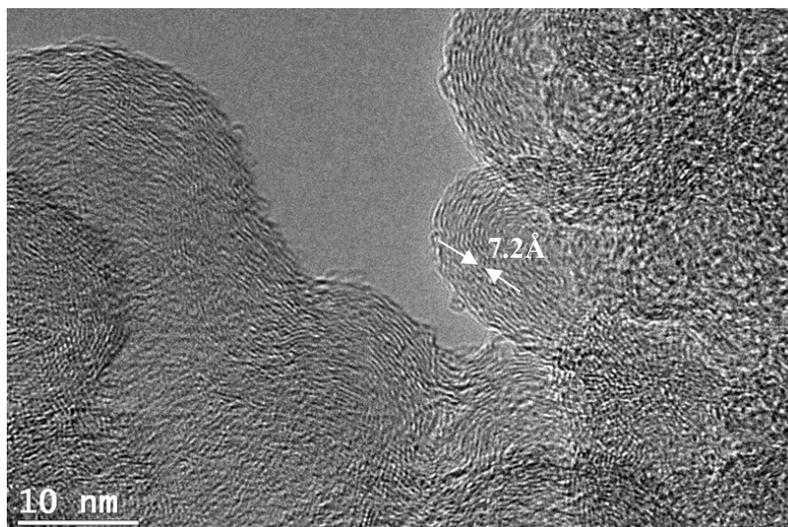
**Figura 13.** a) Micrografía de HRTEM para NPs de bismuto sintetizadas en agua destilada a una longitud de onda de 532 nm y fluencia por pulso de  $F_p = 3.3 \text{ J/cm}^2$ . El tamaño de las NPs está en el orden de 20 nm con forma irregular. Las NPs presentan diferentes orientaciones cristalográficas mostradas en las magnificaciones del lado derecho de la figura, donde se marcan las distancias interplanares de: b) 3.28 Å; c) 4.0 Å; d) 4.2 Å.

Como puede observarse en la Figura 13, las nanopartículas de bismuto son cristalinas con planos atómicos muy bien definidos; además las nanopartículas carecen de coraza. En las nanopartículas que se observan en la micrografía de la Figura 13 a), se pueden identificar tres diferentes distancias interplanares; éstas corresponden a la misma estructura cristalina de bismuto, sin embargo, dado que las nanopartículas se encuentran en distintas orientaciones unas con respecto a otras se pueden apreciar distintos planos interatómicos separados por distancias distintas (ver Figuras 13b-d).

De la base de datos *X'pert HighScore Plus*, del laboratorio de microscopía de transmisión electrónica, ubicado en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN), UNAM, Ensenada, B.C. se obtuvo la hoja de datos para los parámetros cristalográficos del bismuto. Las distancias interplanares de las NPs fueron medidas con la ayuda del software Image J y cuyas imágenes son mostradas en las Figuras 13b, 13c y 13d. Las distancias interplanares medidas en la Figura 13 son diferentes a las reportadas en la base de datos para la forma cristalina romboédrica del bismuto (Ver apéndice B). Se debe tomar en cuenta que dicha base de datos, corresponde a bismuto formado en condiciones significativamente distintas a las condiciones de síntesis de las nanopartículas de bismuto obtenidas en el laboratorio mediante la técnica de ALSL. En el proceso de ablación láser se alcanzan condiciones extremas de síntesis, donde el bismuto se somete a condiciones de formación de plasma; durante este proceso se alcanzan temperaturas y presiones muy elevadas en el plasma, el cual al recombinarse y reaccionar con el medio líquido se condensa y da lugar a la formación de las nanopartículas. Bajo estas condiciones, que además ocurren en tiempos extremadamente cortos (del orden de la duración del pulso láser), tanto el plasma como las nanopartículas generadas, se encuentran en condiciones fuera de equilibrio termodinámico. Por lo tanto, se puede esperar que la estructura cristalina de las nanopartículas obtenidas por ALSL no sea necesariamente la misma que se obtendría para el bismuto en condiciones de equilibrio termodinámico (ver Apéndice B).

#### **4.2.2 Caracterización de la solución coloidal de NPs de carbono**

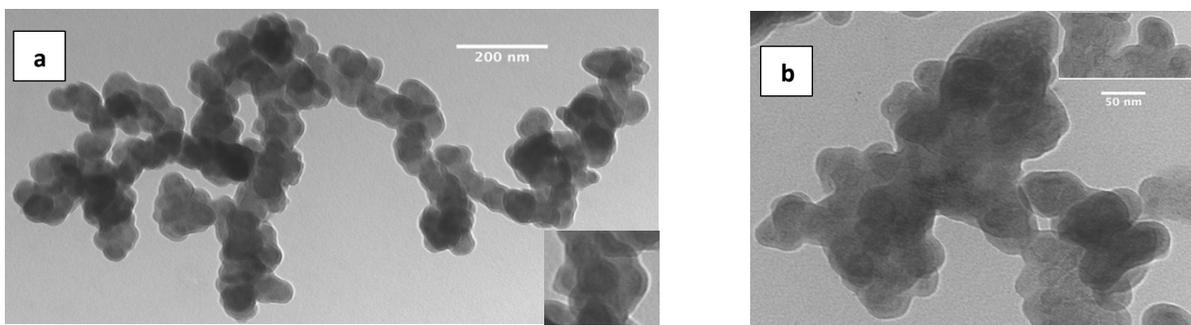
Dado que uno de los medios que se utilizaron para la síntesis consistió en una solución coloidal de NPs de carbono en agua destilada, en la Figura 14 se presenta una micrografía HRTEM de dichas NPs. Se puede observar que las nanopartículas tienen una forma semiesférica y están constituidas por capas concéntricas; estas nanopartículas son conocidas como nanocebollas debido a su conformación por capas concéntricas.



**Figura 14.** Micrografía por HRTEM de la solución coloidal de NPs de carbono en agua destilada. Las NPs de carbono son cristalinas con forma de nanocébollas y distancia entre planos de 7.2 Å.

#### 4.2.3 Caracterización de las NPs de bismuto sintetizadas en solución coloidal de NPs de carbono

Después de realizar la síntesis de NPs de bismuto en un medio de inmersión de agua destilada, caracterizar estos cristales de bismuto que se formaron y además de la caracterización del medio líquido de inmersión en el que se sintetizarán NPs (solución coloidal de nanocébollas de carbono, Fig. 14), se realizó entonces la síntesis de NPs de bismuto ya con un medio líquido que proporcionara la fuente de carbono para obtener partículas tipo Bi@C. Este medio fue solución coloidal de nanocébollas de carbono; en la Figura 15 se muestran las micrografías TEM de las NPs de bismuto que se sintetizaron a una longitud de onda de 532 nm.

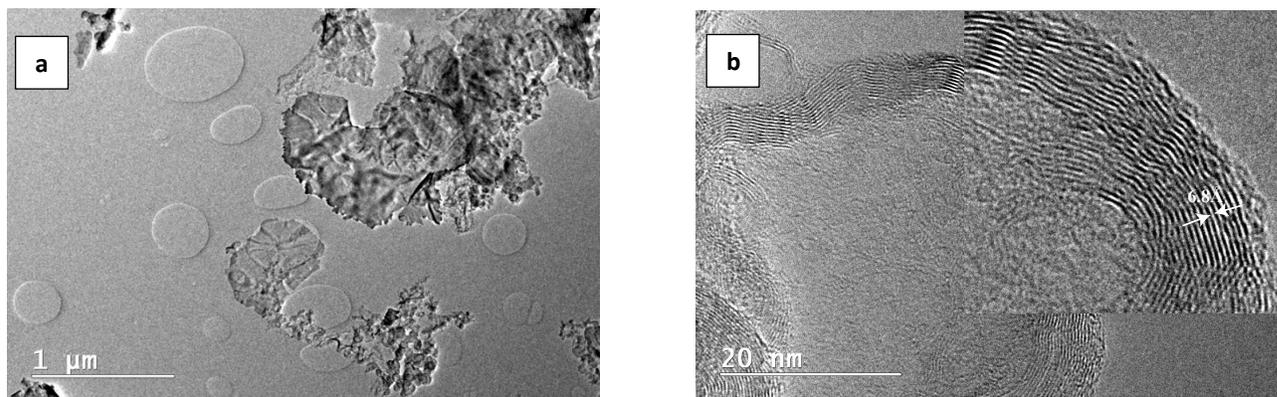


**Figura 15.** NPs de bismuto sintetizadas en la solución coloidal de nanocébollas de carbono, a una longitud de onda de 532 nm. **a)** NPs de Bi@C a una  $F_p = 5.6 J/cm^2$ ; **b)** NPs de Bi@C a una  $F_p = 3.3 J/cm^2$ . En ambas Figuras se muestra un recuadro con zoom de las NPs para destacar la formación del recubrimiento de carbono.

Como se puede observar de la Figura 15, en ambas muestras las NPs tienden a aglomerarse. Para las dos fluencias utilizadas las NPs tienen características similares; tienen forma semiesférica, el tamaño está en el orden de los 50 nm. Además, se debe destacar que estas NPs están constituidas por un núcleo y una capa a manera de recubrimiento o coraza. Por lo tanto, es conveniente realizar HRTEM para obtener información con mayor resolución sobre el núcleo y la coraza en estas NPs.

#### 4.2.4 HRTEM de las NPs de bismuto sintetizadas en solución coloidal de carbono

Se realizó microscopía electrónica de transmisión de alta resolución en las soluciones coloidales de NPs de bismuto obtenidas en la solución coloidal de nanocébollas de carbono. Los resultados se muestran en la Figura 16. Se puede observar en la Figura 16 a) que además de las NPs se obtuvo la formación de estructuras en forma de láminas con tamaños en el orden de 1  $\mu\text{m}$ . No abordaremos en esta tesis el origen, ni la naturaleza de dichas estructuras, pero podemos especular que podría tratarse de la formación de láminas de grafeno resultado de la ablación láser y posible fragmentación de las nanocébollas que constituyen la solución coloidal de síntesis. En la Figura 16 b) se puede observar el núcleo de las NPs rodeado por la coraza en forma de capas, característico de las nanocébollas. Nuestros resultados muestran que de la ablación láser del blanco de bismuto y la solución coloidal de nanocébollas se obtiene la síntesis de nanopartículas de Bi@C, donde la coraza de carbono está constituida de una estructura cristalina con distancias interplanares en el orden de 6.8 Å que corresponden al carbono en forma de grafito, según la base de datos *X'pert HighScore Plus*.

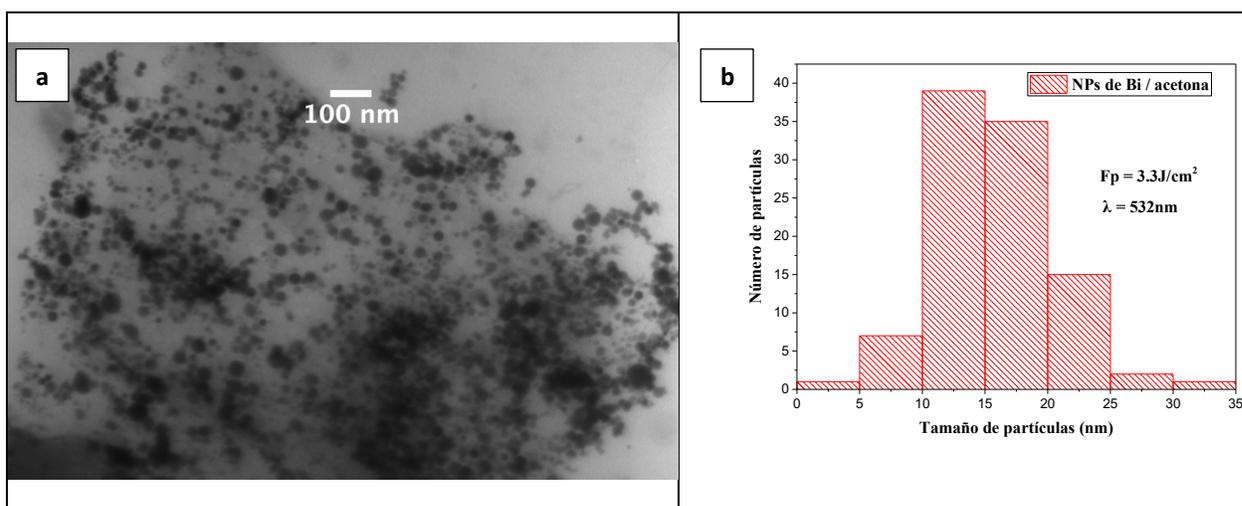


**Figura 16.** Productos de la síntesis de NPs de bismuto por ablación láser en solución coloidal de nanocébollas de carbono en agua destilada. **a)** Estructuras en forma de lámina que se produjeron durante la síntesis. **b)** NPs de bismuto con coraza de grafito en forma de capas.

#### 4.2.5 NPs de bismuto en acetona y distribución de tamaños para NPs en acetona con ablación a 532 nm y 1064 nm.

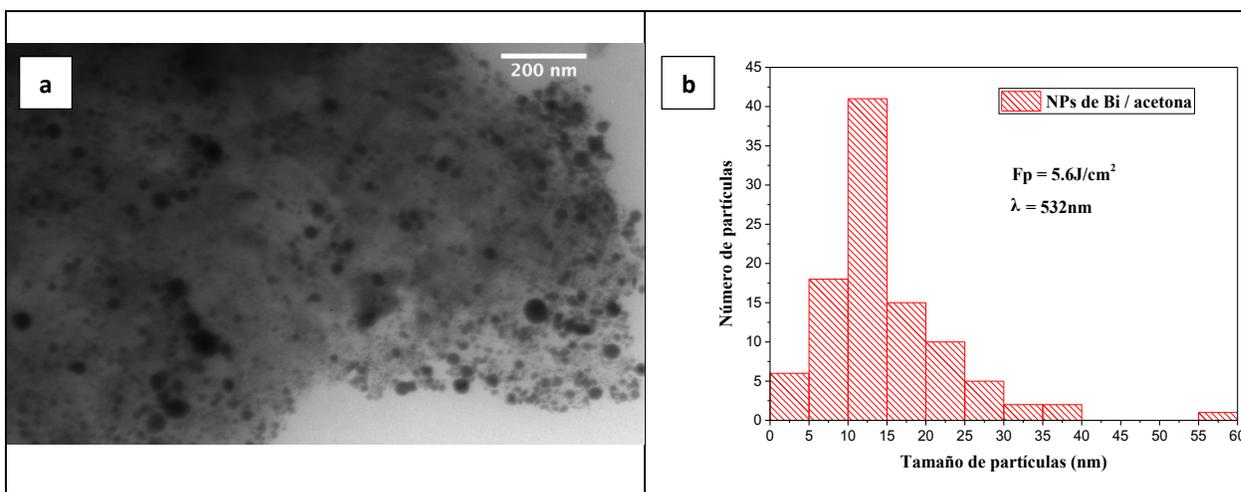
Una vez obtenidas las nanopartículas de bismuto en agua destilada y en solución coloidal de nanocebollas de carbono, se procedió a sintetizar nanopartículas de bismuto en acetona con el objetivo de lograr una coraza de carbono sobre las nanopartículas de bismuto. Los experimentos se llevaron a cabo en acetona ACS (pureza de 99.9%) donde se sumergió el blanco de bismuto para sintetizar NPs de Bi@C. Este método fue reportado por (Reyes-Contreras, D *et al.*, 2017) quienes estudiaron la síntesis de NPs de Cu@C mediante la ablación láser de cobre en acetona.

La Figura 17 muestra una micrografía TEM de las nanopartículas de bismuto sintetizadas en acetona con una longitud de onda de 532 nm y fluencia por pulso de  $3.3 \text{ J/cm}^2$ .



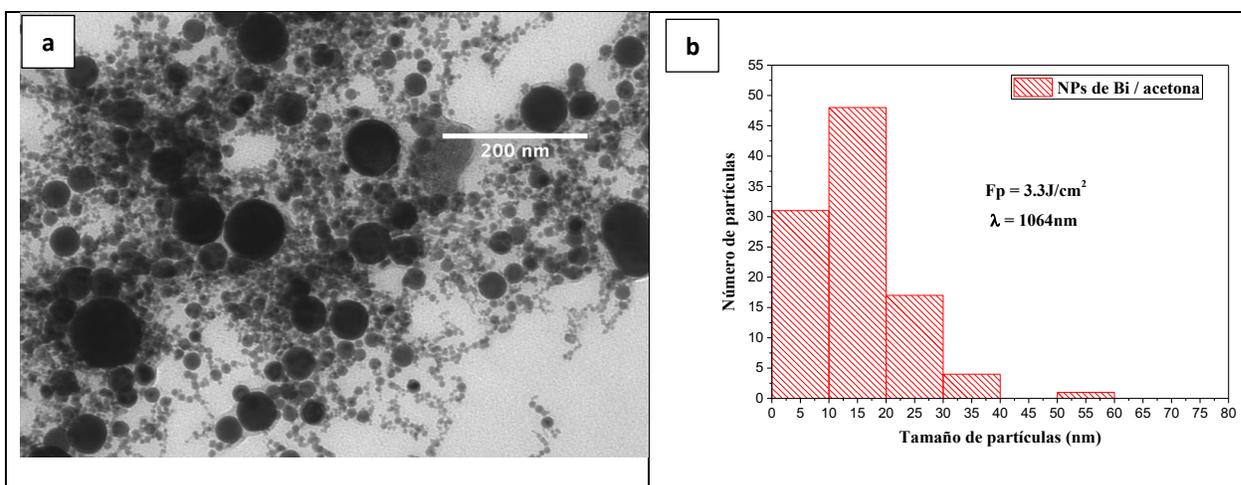
**Figura 17.** a) Micrografía TEM de NPs de bismuto sintetizadas en acetona usando una longitud de onda y fluencia por pulso de  $\lambda = 532 \text{ nm}$  y  $F_p = 3.3 \text{ J/cm}^2$ , respectivamente y b) distribución de tamaño de las NPs.

Se puede observar que las NPs tienen en general una forma esférica, y la muestra exhibe una buena dispersión (ver Figura 17a), la distribución de tamaños de las nanopartículas tiene su máximo entre 10 – 20 nm (ver Figura 17 b).



**Figura 18.** Micrografía TEM de NPs de bismuto sintetizadas en acetona a una longitud de onda y fluencia por pulso de  $\lambda = 532 nm$  y  $F_p = 5.6 J/cm^2$ , respectivamente y b) distribución de tamaño de las NPs.

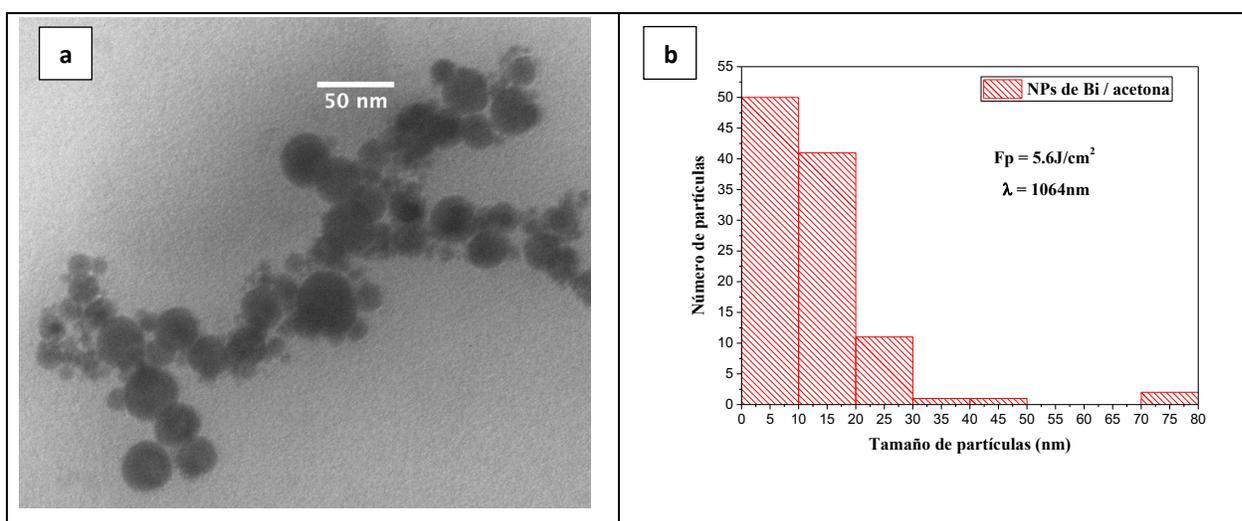
En la Figura 18a) se puede observar una micrografía TEM de las nanopartículas de bismuto sintetizadas en acetona con una longitud de onda de 532 nm y una fluencia de  $5.6 J/cm^2$ . En esta micrografía se observa que las nanopartículas son morfológicamente similares a las obtenidas con una fluencia por pulso de  $3.3 J/cm^2$ . Aparentemente, existe una concentración menor de nanopartículas en la muestra sintetizada con fluencia por pulso de  $5.6 J/cm^2$  y la distribución de tamaños tiene su máximo entre 10 - 15 nm (ver Figura 18b).



**Figura 19** Micrografía TEM de NPs de bismuto sintetizadas en acetona a una longitud de onda y fluencia por pulso de  $\lambda = 1064 nm$  y  $F_p = 3.3 J/cm^2$ , respectivamente y b) distribución de tamaño de las NPs.

En la Figura 19a) se muestra una micrografía TEM de nanopartículas de bismuto, sintetizadas en acetona con una longitud de onda de 1064 nm y una fluencia de  $3.3 J/cm^2$ . Se puede observar que en este caso se obtienen nanopartículas de bismuto con gran dispersión de tamaño, comparado con el caso de la síntesis a una longitud de onda de 532 nm. Sin embargo, la distribución de tamaños mantiene su máximo entre 10 – 20nm (ver Figura 19b).

Debemos hacer notar que, en las nanopartículas de la Figura 19, se puede observar la formación de un recubrimiento alrededor de las nanopartículas, este recubrimiento es analizado más adelante en este capítulo.



**Figura 20** Micrografía TEM de NPs de bismuto en acetona a una longitud de onda y fluencia por pulso de  $\lambda = 1064 nm$ ;  $F_p = 5.6 J/cm^2$  respectivamente y b) distribución de tamaño de las NPs.

En la Figura 20a) se presenta una micrografía TEM de nanopartículas de bismuto sintetizadas en acetona, con una longitud de onda de 1064 nm y fluencia por pulso de  $5.6 J/cm^2$ . La forma de las nanopartículas es esférica y nuevamente existe una aparente menor concentración de nanopartículas en esta muestra que en la muestra sintetizada con una fluencia de  $3.3 J/cm^2$ . Se observa también la formación de un recubrimiento sobre las nanopartículas, aunque en este caso la calidad de la imagen es inferior a la de la imagen mostrada en la Figura 19.

En general, las nanopartículas de bismuto que fueron sintetizadas en acetona para este trabajo de tesis, tienen una geometría esférica muy bien definida y la distribución de tamaños tiene su máximo entre 10 – 20 nm. Se observan zonas donde existe aglomeración de nanopartículas, sin embargo, en las zonas donde

hay buena dispersión es posible caracterizar con precisión tanto el tamaño como la estructura y morfología de las mismas.

El análisis de la distribución de tamaños de las nanopartículas solo se realizó para las muestras de NPs de bismuto que fueron sintetizadas en acetona. Esto obedece al hecho de que este medio es el que proporcionó las mejores características de las nanopartículas de Bi@C lo cual será discutido a lo largo de este capítulo.

La distribución de tamaños se estimó seleccionando una micrografía TEM de la muestra de interés mediante la herramienta de procesamiento de imágenes conocido como *Image J*; se realizan cuentas manuales de 100 nanopartículas de bismuto las cuales se hicieron con los siguientes parámetros:

- ❖ Selección de una zona con buena dispersión para conteo.
- ❖ Se selecciona un cuadrado de 500 x 500 nm con el propósito de contar sólo las nanopartículas que se encuentren dentro del cuadrado.

En la tabla 2 se presenta un resumen del máximo en la distribución de tamaños para las NPs de bismuto que se sintetizaron en acetona, con distintas condiciones de longitud de onda y fluencia.

**Tabla 2.** Condiciones de síntesis y distribución de tamaños para las NPs de bismuto en acetona de las Figuras 17-20.

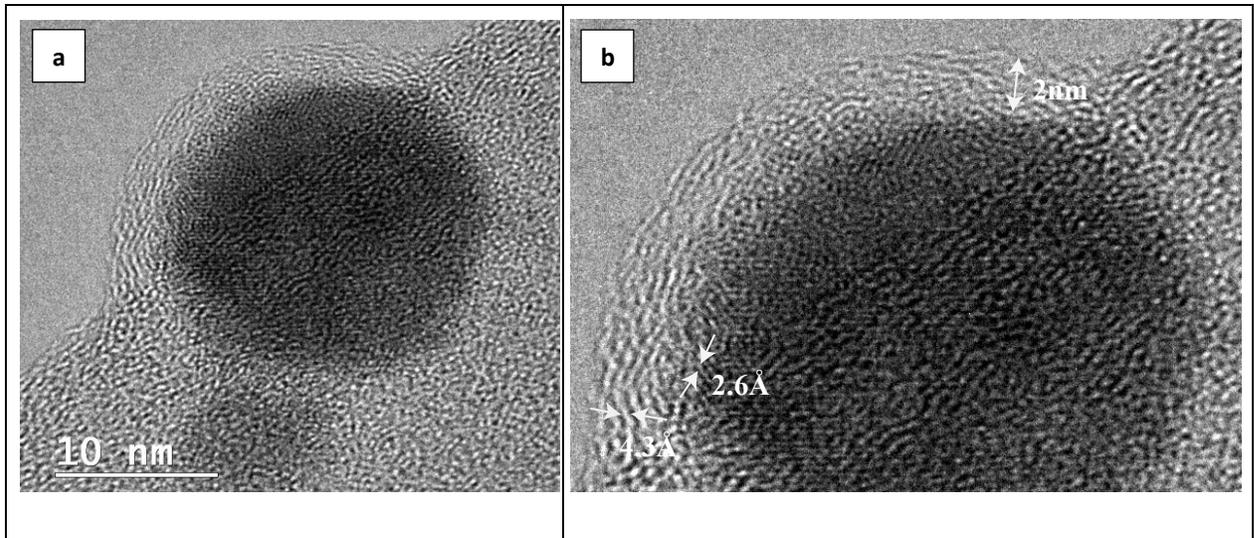
|                   |                   |                    |                    |
|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| $\lambda = 532nm$ | $\lambda = 532nm$ | $\lambda = 1064nm$ | $\lambda = 1064nm$ |
| $F_p = 3.3J/cm^2$ | $F_p = 5.6J/cm^2$ | $F_p = 3.3J/cm^2$  | $F_p = 5.6J/cm^2$  |
| 10 – 20nm         | 10 – 15nm         | 10 – 20nm          | 2 – 20nm           |

Como se mencionó anteriormente, las micrografías TEM de las Figuras 19 y 20 permiten distinguir la formación de un recubrimiento alrededor de las nanopartículas. Para estudiar en mayor detalle este recubrimiento se utilizó la técnica de microscopía HRTEM.

### **Microscopía TEM de alta resolución (HRTEM)**

Como se estableció en la hipótesis de este trabajo de tesis, se espera que el medio líquido, en este caso acetona, proporcione la fuente de carbono para conseguir la formación de un recubrimiento o coraza de carbono alrededor de la nanopartícula de bismuto.

En la Figura 21 se presenta una micrografía HRTEM de una nanopartícula de bismuto, resultado de la síntesis en acetona con una longitud de onda de 532 nm. La micrografía muestra claramente una coraza uniforme que rodea la NP de bismuto.

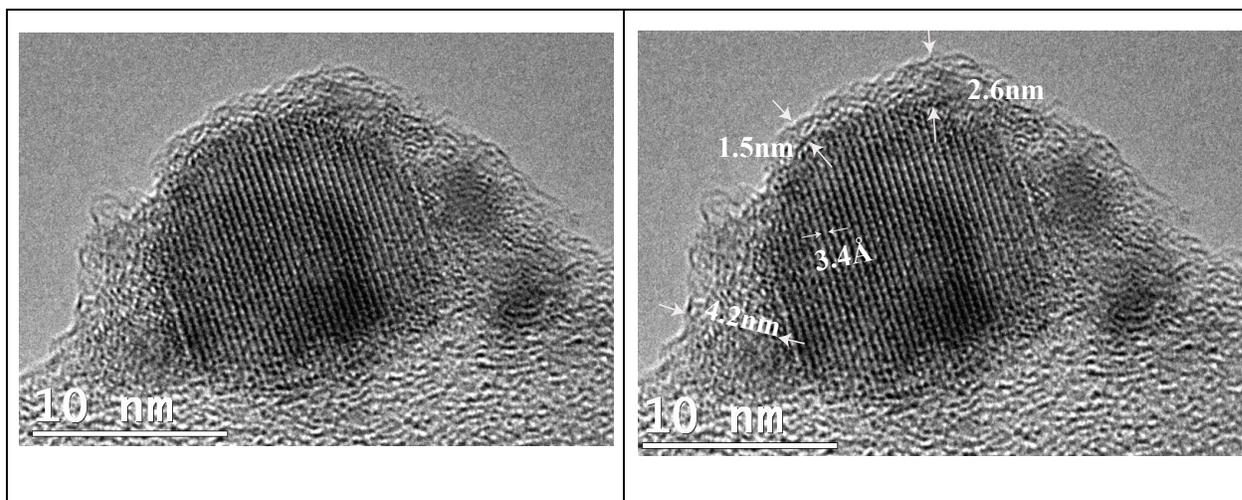


**Figura 21.** Micrografía TEM de NP de bismuto sintetizada en acetona con una longitud de onda de  $\lambda = 532 \text{ nm}$  y fluencia por pulso de  $3.3 \text{ J/cm}^2$ . Se observa con claridad la coraza alrededor de la nanopartícula de bismuto.

De la Figura 21b) se puede observar que el espesor de la coraza es de 2 nm. Es posible también distinguir que esta coraza está conformada por capas paralelas similares a las que forman una nanocorbola de carbono, como las mostradas en la Figura 14. La distancia interplanar en la coraza es de 4.3 Å. Es posible además distinguir, en la frontera entre el núcleo y la coraza, la estructura cristalina del núcleo de bismuto, la cual está conformada por planos paralelos con distancia interplanar de 2.6 Å. Estas distancias interplanares no corresponden exactamente a las distancias interplanares reportadas en la base de datos para el bismuto con estructura cristalina romboédrica ni para el carbono en forma de grafito como se mencionó antes por las condiciones del experimento que están lejos de condiciones ambientales normales.

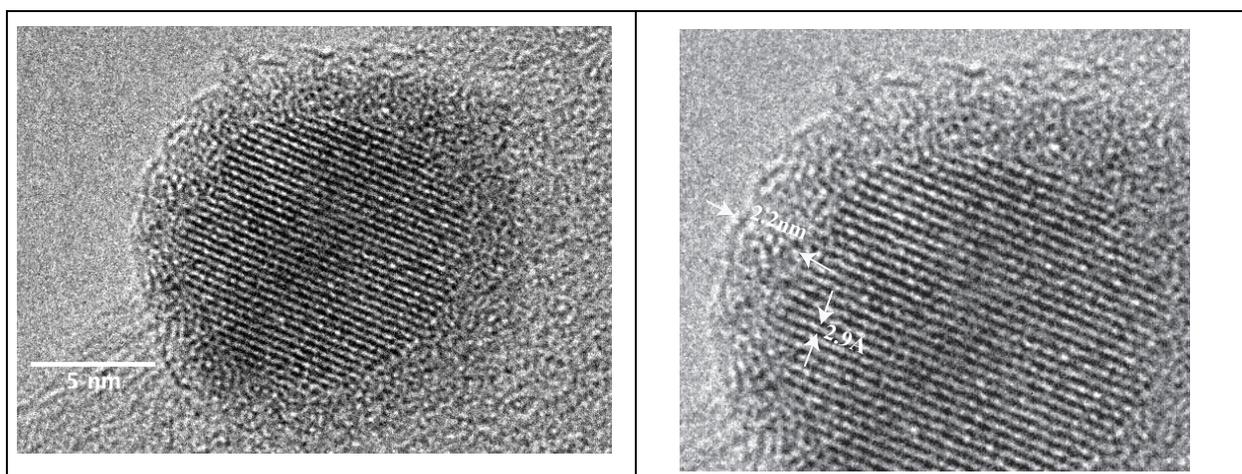
En la Figura 22 se presenta una micrografía HRTEM de otra nanopartícula de bismuto sintetizada en acetona a la misma fluencia de  $3.3 \text{ J/cm}^2$  y la misma longitud de onda de 532 nm, a diferencia de la nanopartícula mostrada en la Figura 21, en este caso se observa que la coraza de la NP, presenta una estructura amorfa y su espesor alrededor de la NP varía entre 1.5 y 5 nm. El núcleo de la nanopartícula muestra una estructura cristalina muy bien definida en planos paralelos, con distancia interplanar de 3.4

Å. Esta diferencia en la distancia interplanar en el núcleo de la NP en comparación con la distancia interplanar en la NP de la Figura 21 es debida a distintas orientaciones de los planos interatómicos para los cristales de bismuto que se están allí formando durante la síntesis de NPs y también a la posible modificación del mismo por las altas condiciones de presión y temperatura durante la reacción.



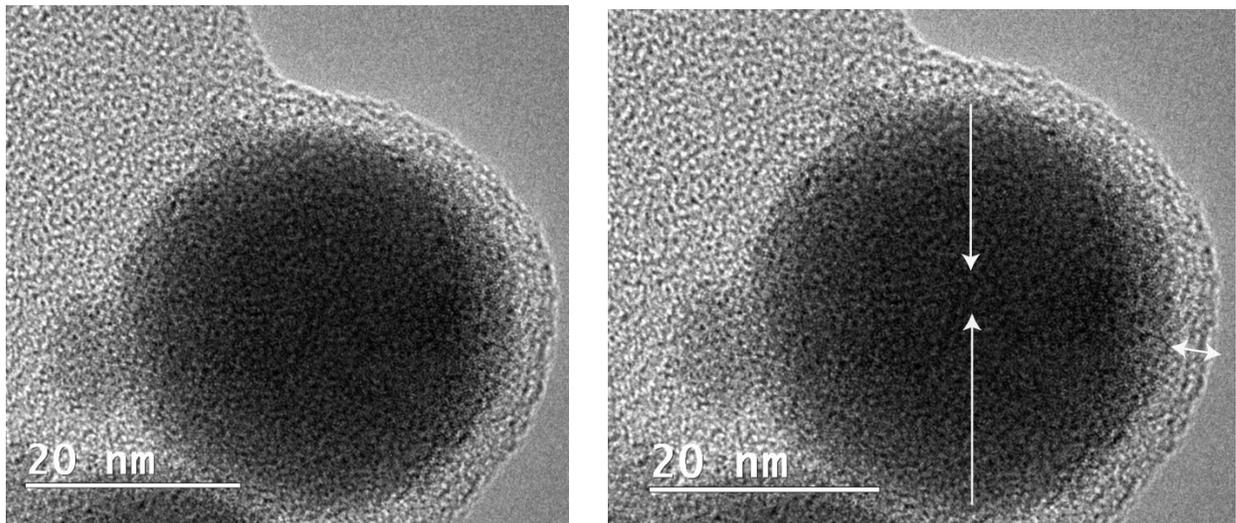
**Figura 22.** Micrografía TEM de NP de bismuto sintetizada en acetona con una longitud de onda de  $\lambda = 532 \text{ nm}$  y fluencia por pulso de  $3.3 \text{ J/cm}^2$ . Se observa en este caso una coraza de espesor irregular alrededor de la nanopartícula de bismuto.

En la Figura 23 se muestra el caso de una nanopartícula de bismuto, también sintetizada a 532 nm y  $3.3 \text{ J/cm}^2$ , cuya coraza de carbono es amorfa y, a diferencia del caso de la Figura 22, su espesor es uniforme alrededor del núcleo de bismuto. La coraza tiene un espesor de 2.2 nm y la distancia interplanar en el núcleo de bismuto es 2.9 Å.



**Figura 23.** NP de bismuto sintetizada en acetona con una longitud de onda de  $\lambda = 532 \text{ nm}$  y fluencia por pulso de  $3.3 \text{ J/cm}^2$ . Se observa con claridad la coraza de estructura amorfa alrededor de la nanopartícula de bismuto.

En la Figura 24 se muestra una micrografía de HRTEM para una nanopartícula de la síntesis en acetona llevada a cabo con la longitud de onda de 1064 nm. En este caso, es claro que para la síntesis con esta longitud de onda también se obtienen nanopartículas con un recubrimiento (coraza). El espesor de la coraza es de 4 nm, mientras que el diámetro del núcleo de bismuto es de 35 nm. Aparentemente la coraza está conformada por carbono amorfo, pues no existen indicios de la estructura por capas como se observa en el caso presentado en la Figura 21.



**Figura 24.** NP de bismuto sintetizada en acetona con una longitud de onda de  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  y fluencia por pulso de  $5.6 \text{ J/cm}^2$ . Se observa con claridad la coraza alrededor de la nanopartícula de bismuto.

### 4.3 Observaciones sobre la formación de NPs de Bi bajo distintas condiciones de síntesis

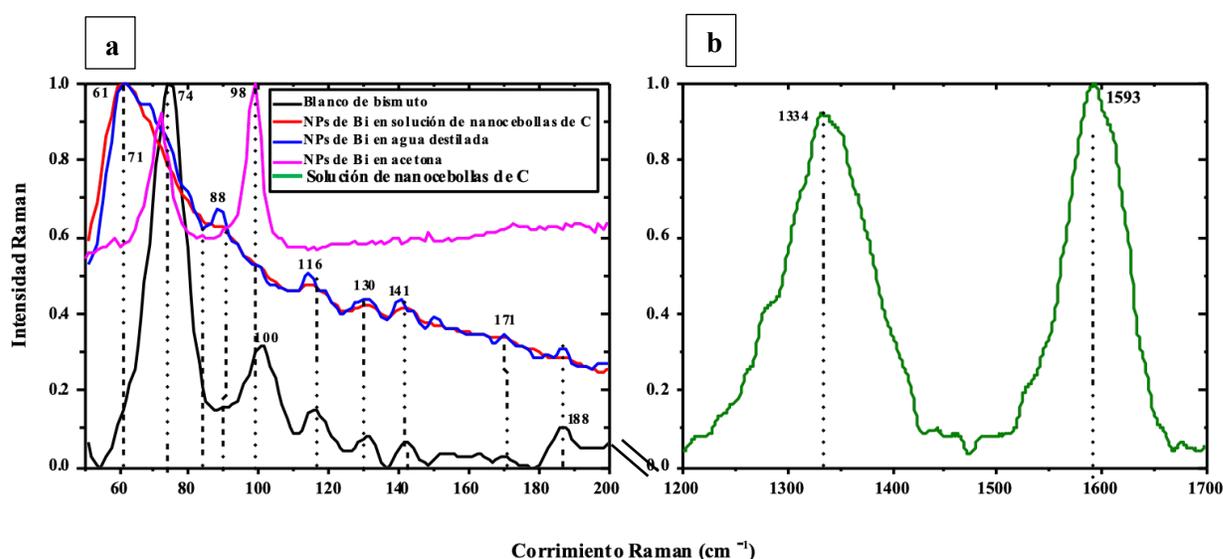
En la sección anterior se mostraron imágenes TEM y HRTEM de las NPs obtenidas bajo distintas condiciones de síntesis, que incluyeron tres medios líquidos: a) agua destilada, b) solución coloidal de nanocarbón en agua destilada, c) acetona; dos longitudes de onda, 532 nm y 1064 nm del láser fueron utilizadas en el proceso de ablación; dos fluencias por pulso,  $3.3 \text{ J/cm}^2$  y  $5.6 \text{ J/cm}^2$ . Para la síntesis en agua destilada se obtuvieron NPs de bismuto cristalino, con planos atómicos muy bien definidos y no se obtuvo, de acuerdo a las imágenes de HRTEM, ningún tipo de recubrimiento o coraza sobre las NPs. Cuando se usó la solución coloidal de nanocarbón en la síntesis, las nanopartículas de bismuto muestran un recubrimiento de carbono cristalino por capas concéntricas formando una coraza con estructura similar a la conformación por capas en las nanocarbón (ver Figura 14). La distancia interplanar en la coraza de carbono que se obtiene en las NPs de bismuto sintetizadas en la

solución coloidal de nanocebollas es de 6.8 Å, mientras que la distancia interplanar en las nanocebollas de la solución coloidal es de 7.4 Å. Estos valores son muy aproximados entre sí, por lo tanto, esto indica que el recubrimiento de carbono en la nanopartícula de bismuto proviene de las nanocebollas, las cuales se descomponen o rompen durante el proceso de ablación y reaccionan con el plasma de bismuto dando origen a las nanopartículas con núcleo de bismuto y coraza de carbono. Por su parte, cuando la síntesis se lleva a cabo en acetona, las imágenes de HRTEM muestran tres tipos de recubrimiento de carbono: en un caso el recubrimiento alrededor del núcleo de bismuto está conformado por capas concéntricas, como en el caso de las nanocebollas, con distancia interplanar de 4.3 Å. Este tipo de coraza se obtiene para la síntesis llevada a cabo con una longitud de onda de 532 nm y una fluencia por pulso de  $3.3 J/cm^2$ . Para la longitud de onda de síntesis de 1064 nm y fluencia por pulso de  $5.6 J/cm^2$ , se obtuvieron NPs con recubrimiento aparentemente amorfo, ya que no se pudo observar con claridad mayor detalle de la coraza durante las mediciones de HRTEM, como se nota en la Figura 24. Cuando se lleva a cabo la síntesis en acetona, con una longitud de onda de 532 nm y fluencia de  $3.3 J/cm^2$ , se obtuvieron también nanopartículas cuyo recubrimiento es amorfo; éste puede tener un espesor irregular o bien un espesor uniforme alrededor del núcleo de bismuto. Las nanopartículas son esféricas en todos los casos y el espesor de la coraza de carbono es siempre menor a 5 nm.

Un aspecto importante sobre las soluciones coloidales obtenidas como resultado de la síntesis es el siguiente: para la síntesis en agua destilada la solución coloidal está conformada primordialmente por NPs de bismuto, aunque existe la posibilidad de que algunas de las nanopartículas experimenten un cierto grado de oxidación debido al oxígeno del agua. Sin embargo, esto último no fue observado en las imágenes de HRTEM. Para el caso de la síntesis en solución coloidal de nanocebollas de carbono, la solución coloidal después de la síntesis estará conformada por una combinación de NPs de bismuto con coraza de carbono con estructura de nanocebolla y las nanocebollas de carbono con las que se prepara la solución coloidal de inicio. Cuando se utiliza acetona para la síntesis, como lo muestran las imágenes HRTEM, la solución coloidal está conformada primordialmente de nanopartículas de bismuto con una coraza de carbono cristalino o amorfo. Este aspecto es importante de tomar en cuenta en vista de la caracterización complementaria de estas nanopartículas, ya sea por medios ópticos o de análisis químico, y por supuesto en vista de las posibles aplicaciones para estas soluciones coloidales de NPs.

## 4.4 Espectroscopía Raman

Una de las técnicas de caracterización de gran utilidad para la identificación de compuestos es la espectroscopía Raman, por lo tanto, las muestras de nanopartículas obtenidas mediante ALSL se prepararon apropiadamente para llevar a cabo su caracterización mediante esta técnica, en su versión de espectroscopía microRaman. Tanto la excitación de la muestra como la recolección de la luz esparcida se hace con un mismo objetivo de microscopio. En la Figura 25 se presentan los espectros Raman para el bismuto en bulto, las NPs de bismuto sintetizadas en agua destilada, las NPs de bismuto sintetizadas en la solución coloidal de nanocebollas de carbono, NPs de bismuto sintetizadas en acetona y el espectro Raman de la referencia de nanocebollas de carbono.



**Figura 25.** Espectros Raman para a) NPs de bismuto sintetizadas a una longitud de onda de 532nm y fluencia de  $3.3 J/cm^2$  en agua destilada, solución coloidal de nanocebollas de carbono y acetona. Se incluye además el espectro Raman del bismuto en bulto. El espectro Raman para la solución coloidal de nanocebollas de carbono es mostrado en la parte b) de la figura.

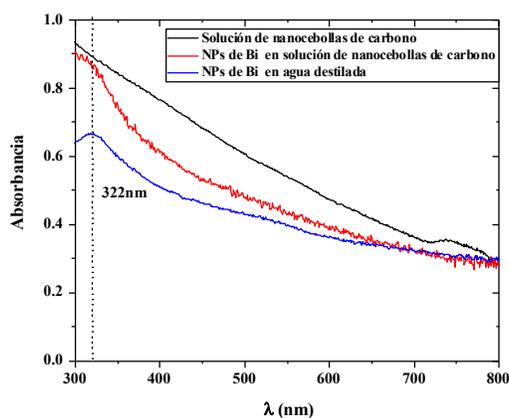
Podemos observar en la Figura 25, que el espectro Raman del bismuto en bulto está caracterizado por dos bandas centradas en  $74 cm^{-1}$  y  $100 cm^{-1}$ . Esto es consistente con lo reportado en la literatura, donde Steele y colaboradores (Steele y Lewis, 2014), reportan el espectro Raman para bismuto en bulto con dos bandas características centradas en  $71 cm^{-1}$  y  $98 cm^{-1}$ , correspondientes a los modos del fonón  $A_{1g}$  no degenerado y a los modos del fonón  $E_g$  doblemente degenerado. En el espectro del bismuto en bulto se observan también bandas en  $118 cm^{-1}$ ,  $130 cm^{-1}$ ,  $141 cm^{-1}$  y  $171 cm^{-1}$ , estas bandas son atribuidas al trióxido de bismuto de acuerdo a (Salazar-Pérez, 2005). Estas bandas se explican debido a la oxidación nativa que pudo sufrir el blanco al ser expuesto al aire ambiental. Es importante señalar que estas bandas prevalecen en los espectros de Raman de las NPs de bismuto sintetizadas en agua destilada, lo cual indica

que las nanopartículas presentan cierto grado de oxidación. Aunque la posible coraza de óxido de bismuto en estas NPs es muy delgada, pues ésta no se percibe en las micrografías de HRTEM para dichas NPs (ver Figura 13).

El espectro Raman para las nanopartículas de bismuto sintetizadas tanto en agua destilada como en solución coloidal de nanocebollas de carbono y en acetona, presenta un desplazamiento hacia un corrimiento Raman menor, de tal manera que el modo  $A_{1g}$  queda centrado en la posición  $88\text{ cm}^{-1}$ , mientras que el modo  $E_g$  queda centrado en la posición  $61\text{ cm}^{-1}$ . Es claro además que la banda correspondiente al modo  $E_g$  se ensancha para el caso de las nanopartículas. Por otro lado, el modo  $A_{1g}$  se atenúa para las nanopartículas de bismuto sintetizadas en la solución de nanocebollas de carbono y esto puede ser debido a la coraza de carbono que cubre estas NPs.

#### 4.5 Espectroscopía UV Vis

Las soluciones coloidales de NPs fueron analizadas por espectroscopía UV-Vis con el propósito de determinar las propiedades ópticas, específicamente la absorbancia debida a éstas. Como se comentó antes en esta tesis, el bismuto presenta propiedades plasmónicas y por lo tanto cabe esperar que las nanopartículas presenten una o más bandas de absorción que pueden estar asociadas al plasmón de superficie localizado del bismuto.

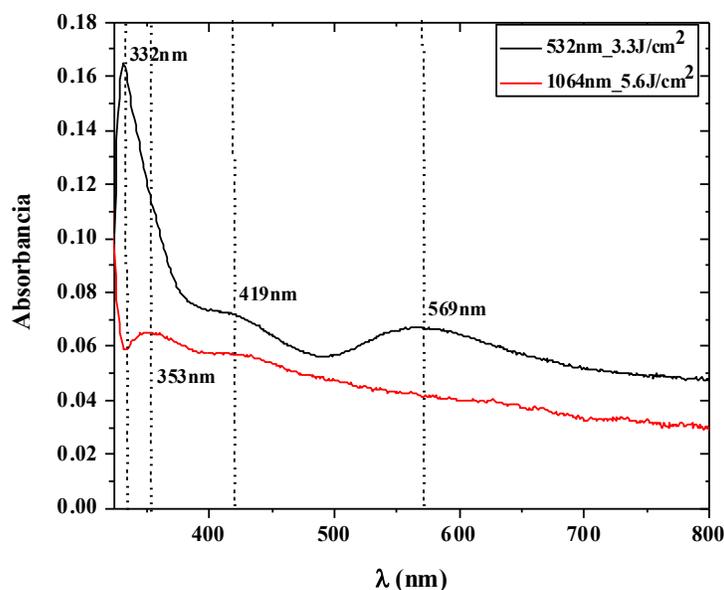


**Figura 26.** Espectro UV-Vis de NPs de Bi sintetizadas en: solución coloidal de nanocebollas de carbono y en agua destilada a una longitud de onda de  $532\text{ nm}$  y  $F_p = 5.6\text{ J/cm}^2$ . Se muestra también el espectro de absorción de la solución coloidal de nanocebollas de carbono en agua destilada.

De la Figura 26, se puede observar que la muestra con mayor absorbancia es la solución coloidal nanocebollas de carbono en agua destilada. Este espectro no presenta ninguna banda de absorción en el UV ni el visible, sin embargo, presenta un hombro en el infrarrojo cercano. Por su parte, las NPs de bismuto en solución coloidal de nanocebollas de carbono presentan un hombro por debajo de los 350 nm. En el caso de las NPs de bismuto, sintetizadas en agua destilada, se presenta una banda de absorción muy clara la cual está centrada en 322 nm. De acuerdo al análisis de las propiedades plasmónicas (sección 2.7.2) del bismuto, es posible asociar esta banda de absorción a la respuesta plasmónica de las NPs de bismuto.

Se llevó a cabo la espectroscopía UV-VIS de las NPs de bismuto sintetizadas en acetona, para dos diferentes fluencias y longitudes de onda de síntesis. Los espectros de absorción se muestran en la Figura 27.

Las NPs de bismuto sintetizadas en acetona con dos longitudes de onda (532 nm y 1064 nm) y dos fluencias distintas ( $3.3 J/cm^2$  y  $5.6 J/cm^2$ ) presentan características distintas. Para las NPs sintetizadas a 532 nm y con fluencia de  $3.3 J/cm^2$ , el espectro de absorción está caracterizado por la banda de absorción en el UV, en este caso centrada en 332 nm; además se observan bandas de absorción en 419 nm y 569 nm. Estas dos bandas, ausentes en el espectro de absorción de las NPs de bismuto sintetizadas en agua destilada, podrían estar asociadas a NPs de distintos tamaños, o bien al sistema Bi@C con espesores distintos en la coraza de carbono.

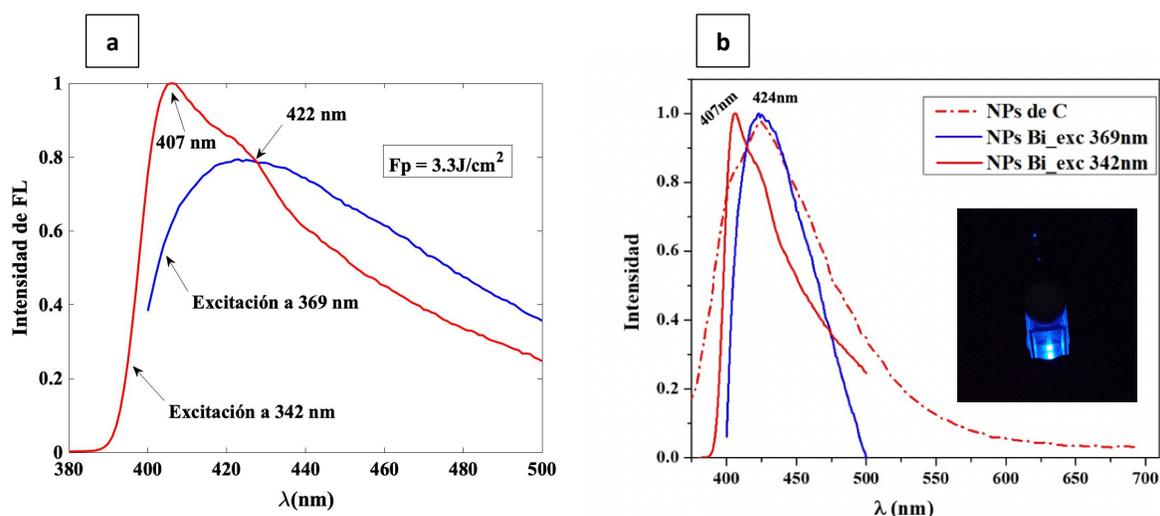


**Figura 27.** Espectro UV- Vis de las NPs de Bi sintetizadas en acetona a dos diferentes fluencias y longitudes de onda.

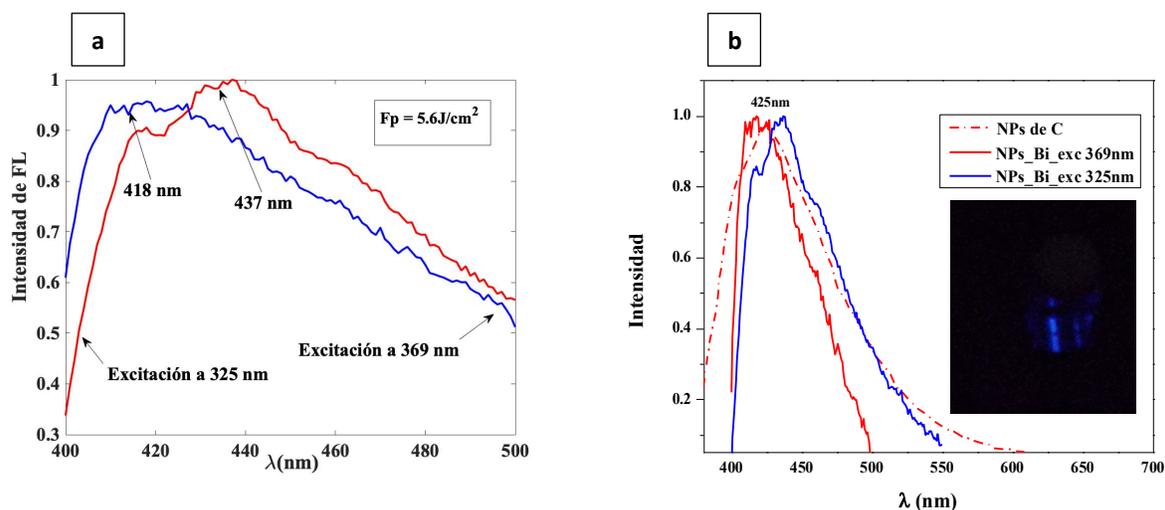
Para las NPs sintetizadas a 1064 nm y con fluencia de  $5.6 J/cm^2$ , el espectro de absorción está caracterizado por una banda centrada en 350 nm y una banda incipiente centrada en alrededor de 425 nm; para este caso la banda centrada en 569 nm, que se presenta en la síntesis a 532nm y  $3.3 J/cm^2$ , desaparece completamente. Conviene recordar que mientras que las NPs sintetizadas a 532nm y con fluencia de  $3.3 J/cm^2$  están conformadas por el núcleo de bismuto y una coraza de carbono cristalino con estructura similar al carbono de nanocebollas, por su parte las NPs sintetizadas a 1064 nm y con fluencia de  $5.6 J/cm^2$  presentan una coraza de carbono amorfo. Esto parece indicar que el tipo de carbono de la coraza influye en las características de absorción óptica de las NPs de Bi@C.

## 4.6 Espectroscopía de luminiscencia

Con el propósito de llevar a cabo estudios de fotoluminiscencia (FL), se realizó la síntesis de cuatro muestras de NPs de bismuto en acetona a las longitudes de onda de 532 nm y 1064 nm, con dos fluencias por pulso de  $F_p = 3.3 J/cm^2$  y  $F_p = 5.6 J/cm^2$ . A continuación se presentan los resultados de espectroscopía de fotoluminiscencia de las soluciones coloidales de NPs de Bi@C que presentaron mayor luminiscencia. Los espectros de luminiscencia se muestran en las Figuras 28 y 29.



**Figura 28** Espectros de luminiscencia de NPs de Bi@C sintetizadas en acetona a una longitud de onda de 532nm. a) Espectros de luminiscencia para longitudes de onda de excitación a 342 nm y 369 nm. b) Comparación entre la FL de NPs de carbono reportadas por (D. Reyes-Contrera *et al.*, 2017) y la FL de la solución coloidal de NPs de bismuto inmersas en acetona con fotografía de la muestra (en cubeta de cuarzo) mientras esta luminesce.



**Figura 29.** Espectros de luminiscencia de NPs de Bi@C sintetizadas en acetona a una longitud de onda de 1064nm. a) Espectros de luminiscencia para longitudes de onda de excitación a 325 nm y 369 nm. b) Comparación entre la FL de NPs de carbono reportadas por (Reyes-Contreras, D *et al.*, 2017) y la FL de la solución coloidal de NPs de bismuto inmersas en acetona con fotografía de la muestra (en cubeta de cuarzo) mientras esta luminesce.

Para llevar a cabo el análisis de los resultados de luminiscencia, debemos hacer notar que las longitudes de onda de excitación se eligieron de la siguiente manera: en un caso, la longitud de onda de excitación de 342 nm, o bien 325 nm, es una longitud de onda cercana al máximo de absorción de las NPs de bismuto (resonancia plasmónica en 322 nm); mientras que en el otro caso se utilizó una longitud de onda de excitación de 369 nm, ésta se ubica en la zona de mayor absorción óptica de nanopartículas de carbono sintetizadas por ALSL en acetona, según (Reyes-Contreras, D *et al.*, 2015). Además, esta longitud de onda de excitación de 369 nm es utilizada en (Reyes-Contreras, D *et al.*, 2017), para el estudio de fotoluminiscencia de NPs de Cu@C, sintetizadas mediante ALSL en acetona.

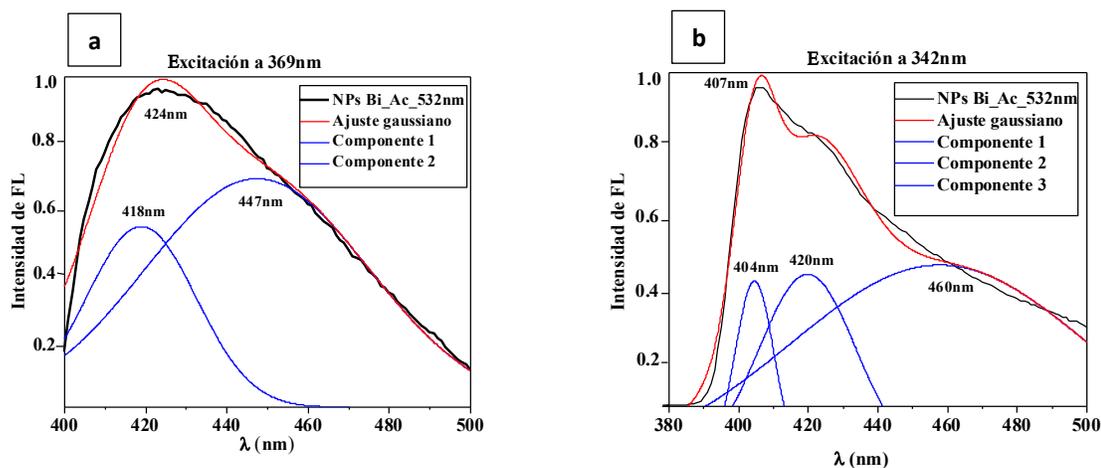
En la Figura 28 podemos observar que el espectro de luminiscencia cambia significativamente al cambiar la longitud de onda de excitación. Cuando las NPs de Bi@C, sintetizadas en acetona con una longitud de onda de 532 nm y una fluencia de  $3.3 J/cm^2$ , se excitan cerca (342 nm) de la resonancia plasmónica del bismuto (322 nm) se obtiene un amplio espectro de luminiscencia con un máximo en 407 nm y un hombro ubicado en 422 nm. La luminiscencia decae mono tónicamente alcanzando longitudes de onda por arriba de 500 nm. Por su parte, cuando la excitación de estas NPs se lleva a cabo con la longitud de onda de 369 nm, el espectro de luminiscencia es también muy amplio y muestra un solo máximo centrado en 422 nm, igualmente el espectro decae mono tónicamente hacia longitudes de onda por arriba de 500 nm. Es interesante observar cómo cuando la excitación se lleva a cabo cerca de la resonancia plasmónica del

bismuto, el espectro de luminiscencia muestra dos contribuciones que pueden asociarse a la luminiscencia del bismuto y la luminiscencia del carbono. Por el contrario, cuando se utiliza la longitud de onda de excitación del carbono, domina la luminiscencia del carbono. En el trabajo de (Reyes-Contreras, D *et. al.*, 2017) las NPs de Cu@C muestran un espectro de luminiscencia centrado en 433 nm cuando se excita la muestra con una longitud de onda de 369 nm. Esto indica que el espectro de luminiscencia en ambos casos es primordialmente dominado por el carbono, y el corrimiento (422 nm para Bi@C y 433 nm para Cu@C) se debe a la naturaleza (Bi vs Cu) y/o tamaño del núcleo.

En la Figura 29 podemos observar que el espectro de luminiscencia cambia, de manera similar al caso analizado en la Figura 28, al cambiar la longitud de onda de excitación. Cuando las NPs de Bi@C, sintetizadas en acetona con una longitud de onda de 1064 nm y una fluencia de  $5.6 J/cm^2$ , se excitan cerca (325 nm) de la resonancia plasmónica del bismuto (322 nm) se obtiene un amplio espectro de luminiscencia con máximos en 418 nm y en 437 nm, además de un hombro ubicado en 460 nm. La luminiscencia decae mono tónicamente alcanzando longitudes de onda por arriba de 500 nm. Por su parte, cuando la excitación de estas NPs se lleva a cabo con la longitud de onda de 369 nm, el espectro de luminiscencia es también muy amplio y muestra un solo máximo centrado en 420 nm, igualmente el espectro decae mono tónicamente hacia longitudes de onda por arriba de 500 nm. Es interesante observar cómo, en este caso, cuando la excitación se lleva a cabo cerca de la resonancia plasmónica del bismuto, el espectro de luminiscencia tiene un corrimiento a longitudes de onda mayores con respecto al caso mostrado en la Figura 28. Además, en este caso se muestran tres contribuciones que pueden asociarse a la luminiscencia del bismuto y la luminiscencia del carbono. En (Reyes-Contreras, D *et. al.*, 2015) podemos observar cómo la longitud de onda de excitación determina el corrimiento del espectro de luminiscencia, además de las bandas que lo componen. En dicho trabajo se muestra que para una excitación en 330 nm las NPs de carbono existe una banda de emisión cercana a 460 nm. Cuando se utiliza la longitud de onda de excitación del carbono, domina la luminiscencia del carbono con un espectro centrado en 420 nm y el espectro es muy similar al caso mostrado en la Figura 28, para el cual ya se ha señalado que existe consistencia con el trabajo de (Reyes-Contreras, D *et. al.*, 2017).

De las imágenes de luminiscencia de las muestras en cubeta de cuarzo, se puede observar que las NPs de Bi@C sintetizadas en acetona con una longitud de onda de 532 nm y una fluencia de  $3.3 J/cm^2$ , presentan una mayor intensidad. Debemos recordar aquí que estas NPs están cubiertas por una coraza de carbono cristalino, mientras que las NPs de Bi@C sintetizadas en acetona con una longitud de onda de 1064 nm y una fluencia de  $5.6 J/cm^2$  están cubiertas por una coraza de carbono amorfo. Es probable que la eficiencia de luminiscencia sea afectada por el tipo de carbono que constituye la coraza en las NPs.

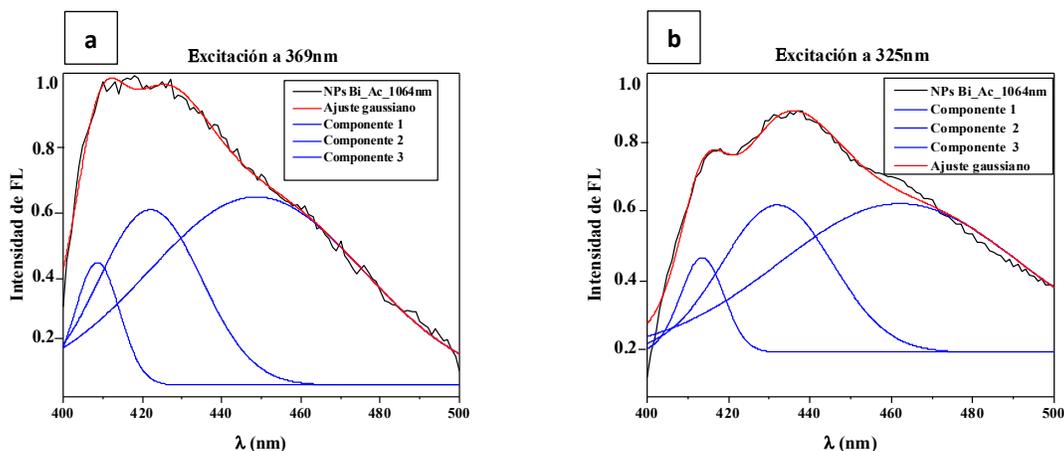
Como un análisis complementario de los espectros de luminiscencia, se realizó la deconvolución de los espectros de emisión para ambas muestras sintetizadas bajo las dos diferentes longitudes de onda. La deconvolución se realiza mediante el programan *OriginPro* con un ajuste Gaussiano y este proceso indica la descomposición de la señal total para cada muestra de nanopartículas en sus respectivas constituyentes (marcadas como componente 1,2, etc) como es mostrado en la Figura 30 y Figura 31.



**Figura 30.** Deconvolución Gaussiana para la emisión de fotoluminiscencia de las NPs de Bi@C, sintetizadas en acetona a una longitud de onda de 532 nm y a una  $F_p = 3.3 J/cm^2$ . a) longitud de onda de excitación 369nm y b) longitud de onda de excitación 342nm.

A través de la deconvolución se puede observar en la Figura 30 que los espectros obtenidos con longitudes de onda de excitación en 342 nm y 369 nm tienen bandas de emisión comunes, como las bandas centradas alrededor de 418 nm y 420 nm, o bien las bandas centradas en 447 nm y 460 nm. Además, es claro que la banda centrada en 404 nm está asociada a la excitación en 342 nm.

En la Figura 31, la deconvolución revela la existencia de tres bandas para ambos casos de excitación en 325 nm y 369 nm. En este caso las bandas comunes en ambos espectros son aquellas centradas en 408 nm y 413 nm, 422 nm y 431 nm, 448 y 461 nm. Es interesante observar que conforme la longitud de onda de excitación se acerca a la resonancia plasmónica del bismuto, se genera una banda adicional de luminiscencia en el lado azul del espectro.



**Figura 31.** Deconvolución Gaussiana para la emisión de fotoluminiscencia de las NPs de Bi@C, sintetizadas en acetona a una longitud de onda de 1064 nm y a una  $F_p = 5.6 J/cm^2$ . a) longitud de onda de excitación 369 nm y b) longitud de onda de excitación 325 nm.

De la Figura 30 y Figura 31 se puede observar que el espectro de emisión para cada una de las muestras, esta conformada por varias señales que son llamadas aquí componente 1, componente 2 y componente 3. Esto lo que indica son los posibles centros emisores que están aportando a la luminiscencia de las soluciones coloidales y es acorde a las posibles clases de NPs que estén allí suspendidas, como se mencionó anteriormente.

Como se mencionó durante todo el desarrollo de este trabajo, las nanopartículas tipo Bi@C tienen un gran potencial en aplicaciones médicas y como es de especial interés en este trabajo experimental, llevarlas a la aplicación de tratamiento de cáncer de mama, pero es necesario como trabajo futuro, poder homogenizar, controlar y parametrizar mejor tanto la concentración de las nanopartículas como las especies que se están allí formando ya que esto es de especial relevancia en la aplicación biológica.

## Capítulo 5. Conclusiones

---

En esta tesis se pudo demostrar exitosamente la síntesis de nanopartículas (NPs) de bismuto y de bismuto con coraza de carbono (Bi@C), mediante la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos (ALSL). Se obtuvieron nanopartículas de bismuto sin coraza, con forma cuasi esférica de aproximadamente 20-30 nm de diámetro, y con planos cristalinos muy bien definidos, logrando esto al sintetizar las NPs en agua destilada. El uso ya sea de una solución coloidal de nanocollas de carbono en agua destilada, o bien el uso de acetona, es un método viable para la síntesis de NPs tipo Bi@C, como proveedores de carbono para la formación de la coraza alrededor de las NPs lo cual es aquí demostrado.

La forma de las NPs de Bi@C es irregular para NPs sintetizadas en solución coloidal de nanocollas de carbono, y esférica para las NPs sintetizadas en acetona, observadas mediante el estudio morfológico de las NPs, a través de microscopia electrónica de transmisión. De acuerdo a la distribución de tamaños, las NPs son típicamente de entre 10-20 nm, con una coraza de carbono amorfo o cristalino de entre 2 y 5 nm de espesor. El carácter cristalino o amorfo de la coraza de carbono parece estar determinado por la fluencia por pulso y la longitud de onda de síntesis, esto basado en el hecho de que la coraza de carbono cristalino se obtiene para la fluencia baja y la longitud de onda de 532 nm, mientras que la coraza de carbono amorfo se obtiene para la fluencia alta y la longitud de onda de 1064 nm.

Por su parte, el estudio Raman revela un ensanchamiento y un desplazamiento del corrimiento Raman (hacia corrimientos menores) de los picos característicos del bismuto para las NPs de Bi y Bi@C sintetizadas en solución coloidal de nanocollas de carbono, con respecto al espectro Raman del bismuto en bulto. Esto se atribuye al carácter nanoestructurado del bismuto, donde se tiene un fuerte confinamiento. Además, se debe considerar la coraza de carbono que rodea las NPs, lo cual necesariamente modificará las propiedades fonónicas del bismuto que conforma el núcleo. Aunque hay que señalar que para el caso de las NPs de Bi@C sintetizadas en acetona, no se presenta el corrimiento de los picos característicos del bismuto.

Los espectros de UV-VIS demuestran diferencias claras en la síntesis de las NPs de acuerdo a los parámetros de irradiación láser. En las NPs de Bi se observó claramente un pico en el UV atribuido a la resonancia plasmónica del bismuto. En las NPs de Bi@C la síntesis preserva el pico de origen plasmónico en el bismuto, sin embargo, dependiendo de la fluencia y la longitud de onda de síntesis, se obtienen bandas de absorción centradas en longitudes de onda en el visible (419 nm y 569 nm) para la síntesis con fluencia por pulso baja y longitud de onda de 532 nm, mientras que se obtiene la banda atribuida al

carácter plasmónico del Bi y una banda incipiente centrada en 419 para la síntesis con fluencia alta y longitud de onda de 1064 nm. Finalmente, estas características de absorción para las NPs de Bi@C, en correlación con sus características estructurales (coraza de carbono cristalino o carbono amorfo) determinan las características de luminiscencia de estas NPs. Los espectros de luminiscencia demuestran que, dependiendo de la longitud de onda de excitación, se obtienen espectros con contribuciones dominantes de la luminiscencia atribuida al bismuto o bien al carbono. Esto es evidente al elegir como longitud de onda de excitación, 325 nm y 342 nm, cercanas a la resonancia plasmónica del bismuto, o en su caso una longitud de onda (369 nm) donde el carbono absorbe de manera óptima. El espectro de luminiscencia de las NPs de Bi@C, según la deconvolución Gaussiana, está conformado hasta por tres componentes que permiten obtener emisión en un rango de longitudes de onda desde aproximadamente 395 nm hasta más allá de 550 nm. De acuerdo a las mediciones de luminiscencia las NPs de Bi@C con coraza cristalina presentan una mayor eficiencia de luminiscencia, es decir, la síntesis en acetona con fluencia baja ( $3.3 J/cm^2$ ) y longitud de onda de 532 nm tiene características mejores en cuanto a la señal de intensidad de luminiscencia comparada con la síntesis en acetona a una fluencia de  $5.6 J/cm^2$  y longitud de onda de 1064 nm.

Finalmente, de los estudios preliminares de citotoxicidad, se obtuvieron resultados alentadores para NPs sintetizadas en acetona a una longitud de onda de 532 nm y fluencia de  $3.3 J/cm^2$ , dentro del rango de dilución de  $1.25 \mu l$  hasta  $2.5 \mu l$  no hay muerte celular para las células sanas pero sí hay muerte celular para la línea de células con cáncer de mama (estas pruebas no se discutieron durante el desarrollo de escritura de este trabajo, pero para mayor detalle, pueden ser consultadas en el apéndice C de este trabajo).

## 5.1 Trabajo futuro

- Concentrar los estudios sobre la formación de NPs de Bi@C sintetizadas en acetona a las tres longitudes de onda (355 nm, 532 nm y 1064 nm) del láser de Nd:YAG, dado que los resultados presentados en esta tesis indican diferencias significativas asociadas a la longitud de onda de síntesis.
- Estudiar de manera sistemática el efecto de evolución de las NPs de Bi@C una vez que éstas son sintetizadas y permanecen en la solución coloidal. Esto debido a que existen reportes sobre la evolución en las propiedades ópticas de las NPs tipo núcleo-coraza cuando estas permanecen en la solución coloidal.

- Diseñar e implementar más ensayos de citotoxicidad de las NPs de Bi@C en líneas celulares como cáncer de mama para conocer la dosis tolerable en las NPs y así poder ampliar los estudios preliminares que se realizaron inicialmente (ver apéndice C).

## Capítulo 6. Trabajo y presentaciones

---

### 6.1 Contribuciones sesiones de póster

[1] A. Marín Gómez, Y. Esqueda-Barrón, S. Camacho-López, Síntesis de nanopartículas Bi@C y de óxido de vanadio por ablación láser de sólidos en líquidos para aplicaciones biológicas y tecnológicas. Simposio de Nanociencias y Nanomateriales, Ensenada, B.C. Abril de 2019.

[2] A. Marín Gómez, Y. Esqueda-Barrón, S. Camacho-López, Caracterización Raman y UV-VIS de nanopartículas Bi@C y  $VO_x$  sintetizadas por ALSL. XLV Coloquio internacional de espectroscopía, Ciudad de México, Junio de 2019.

### 6.2 Congresos y conferencias

- ❖ V Symposium of Nanoscience and Nanomaterials, Hotel Riviera, Ensenada, B.C., abril 1-5 de 2019.
- ❖ CSI XLI, México, Ciudad de México, junio 9-14 de 2019.
- ❖ ICPS 2019, Colonia, Alemania, agosto de 2019.
- ❖ RIAO-OPTILAS-MOPM, Cancún, septiembre 2019.
- ❖ Congreso Regional de Óptica, CICESE, Ensenada, B.C., septiembre de 2017-2019.

## Literatura citada

---

- Al-Mamun, S. A., Nakajima, R., & Ishigaki, T. 2012. Effect of liquid level and laser power on the formation of spherical alumina nanoparticles by nanosecond laser ablation of alumina target. *Thin Solid Films*, 523, 46–51.
- Amendola, V., & Meneghetti, M. 2013. What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution? *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(9), 3027–3046.
- Bagga, K., Barchanski, A., Intartaglia, R., Dante, S., Marotta, R., Diaspro, A., ... Brandi, F. 2013. Laser-assisted synthesis of Staphylococcus aureus protein-capped silicon quantum dots as bio-functional nanoprobe. *Laser Physics Letters*, 10(6), 65603.
- Bartelmess, J., & Giordani, S. 2014. Carbon nano-onions (multi-layer fullerenes): Chemistry and applications. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 5(1), 1980–1998.
- Bi, H., He, F., Dong, Y., Yang, D., Dai, Y., Xu, L., ... Lin, J. 2018. Bismuth Nanoparticles with “light” Property Served as a Multifunctional Probe for X-ray Computed Tomography and Fluorescence Imaging. *Chemistry of Materials*, 30(10), 3301–3307. research-article.
- Bohren, C. F., & Huffman, D. R. 1983. Absorption and scattering by a sphere. Absorption and scattering of light by small particles, 4, 82-129.
- Briand, G. G., & Burford, N. 1999. Bismuth Compounds and Preparations with Biological or Medicinal Relevance. *Chemical Reviews*, 99(9), 2601–2658.
- Chichkov, B. N., Momma, C., Nolte, S., von Alvensleben, F., & Tünnermann, A. 1996. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 63(2), 109–115.
- Deng, J., Xu, S., Hu, W., Xun, X., Zheng, L., & Su, M. 2018. Tumor targeted, stealthy and degradable bismuth nanoparticles for enhanced X-ray radiation therapy of breast cancer. *Biomaterials*, 154, 24–33.
- Esqueda Barrón, Y. 2013. *ZnO inducido por irradiación láser de pulsos ultracortos*. Tesis de maestría, CICESE.
- Hashida, M., Mishima, H., Tokita, S., & Sakabe, S. 2009. Non-thermal ablation of expanded polytetrafluoroethylene with an intense femtosecond-pulse laser. *Optics Express*, 17(15), 13116.
- Hu, A., Zhou, Y., & W. Duley, W. 2014. Femtosecond Laser-Induced Nanowelding: Fundamentals and Applications. *The Open Surface Science Journal*, 3(1), 42–49.
- Khan, S. Z., Yuan, Y., Abdolvand, A., Schmidt, M., Crouse, P., Li, L., ... Watkins, K. G. 2009. Generation and characterization of NiO nanoparticles by continuous wave fiber laser ablation in liquid. *Journal of Nanoparticle Research*, 11(6), 1421–1427.
- Li, L., Lu, Y., Jiang, C., Zhu, Y., Yang, X., Hu, X., ... Mao, C. 2018. Actively Targeted Deep Tissue Imaging and Photothermal-Chemo Therapy of Breast Cancer by Antibody-Functionalized Drug-Loaded X-Ray-Responsive Bismuth Sulfide@Mesoporous Silica Core–Shell Nanoparticles. *Advanced Functional Materials*, 28(5), 1–13.
- Liu, Z., Yuan, Y., Khan, S., Abdolvand, A., Whitehead, D., Schmidt, M., & Li, L. 2009. Generation of metal-

oxide nanoparticles using continuous-wave fibre laser ablation in liquid. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 19(5).

- Madrigal-Camacho, M., Vilchis-Nestor, A. R., Camacho-López, M., & Camacho-López, M. A. 2018. Synthesis of MoC@Graphite NPs by short and ultra-short pulses laser ablation in toluene under N<sub>2</sub> atmosphere. *Diamond and Related Materials*, 82(December 2017), 63–69.
- Mensink, K., Penilla, E. H., Martínez-Torres, P., Cuando-Espitia, N., Mathaudhu, S., & Aguilar, G. 2019. High repetition rate femtosecond laser heat accumulation and ablation thresholds in cobalt-binder and binderless tungsten carbides. *Journal of Materials Processing Technology*, 266, 388–396.
- Mohapatra, D., Badrayyana, S., & Parida, S. 2016. Facile wick-and-oil flame synthesis of high-quality hydrophilic onion-like carbon nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 174, 112–119.
- Morales Ramos, C. B. 2019. *Estudio de la Oxidación de Nanopartículas de Bismuto Preparadas Mediante la Técnica Ablación Láser de Sólidos en Líquidos*. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma del estado de México.
- Nedialkov, N. N., Imamova, S. E., & Atanasov, P. A. 2004. Ablation of metals by ultrashort laser pulses. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37(4), 638–643.
- Nichols, W. T., Sasaki, T., & Koshizaki, N. 2006. Laser ablation of a platinum target in water. III. Laser-induced reactions. *Journal of Applied Physics*, 100(11).
- Olsen, F. O., & Alting, L. 1995. Pulsed Laser Materials Processing, ND-YAG versus CO<sub>2</sub> Lasers. *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, 44(1), 141–145.
- Ouyang, R., Zhang, W., Zhou, S., Xue, Z. L., Xu, L., Gu, Y., & Miao, Y. 2013. Improved Bi film wrapped single walled carbon nanotubes for ultrasensitive electrochemical detection of trace Cr(VI). *Electrochimica Acta*, 113, 686–693.
- Rethfeld, B., Sokolowski-Tinten, K., Von Der Linde, D., & Anisimov, S. I. 2004. Timescales in the response of materials to femtosecond laser excitation. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 79(4–6), 767–769. <https://doi.org/10.1007/s00339-004-2805-9>
- Rawicz, A. H. 2008. Theodore Harold Maiman and the invention of laser. *Photonics, Devices, and Systems IV*, 7138(November 2008), 713802.
- Reyes-Contreras, A., Camacho-López, M., Camacho-López, S., Olea-Mejía, O., Esparza-García, A., Bañuelos-Muñetón, J. G., & Camacho-López, M. A. 2017. Laser-induced periodic surface structures on bismuth thin films with ns laser pulses below ablation threshold. *Optical Materials Express*, 7(6), 1777.
- Reyes-Contreras, D., González-Aguilar, M. A., Camacho-López, M. A., Viguera-Santiago, E., & Camacho-López, M. 2017. Photoluminescent colloidal Cu@C-NPs suspensions synthesized by LASL. *Optics and Laser Technology*, 90(June 2016), 102–108.
- Salazar-Pérez, A. J., M. A. Camacho-López\*, R. A. Morales-Luckie, V. S.-M. 2005. Structural evolution of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by thermal oxidation of bismuth nano-particles. *Superficies y Vacío*, 18(3), 4–8.
- Schaaf, P. 2010. *Laser Processing of Materials*. (P. Schaaf, Ed.) (Vol. 139). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

- Sdorra, W., Brust, J., & Niemax, K. 1992. Basic investigations for laser microanalysis: IV. The dependence on the laser wavelength in laser ablation. *Mikrochimica Acta*, 108(1–2), 1–10.
- Sengar, P., Juárez, P., Verdugo-Meza, A., Arellano, D. L., Jain, A., Chauhan, K., ... Fournier, P. G. J. 2018. Development of a functionalized UV-emitting nanocomposite for the treatment of cancer using indirect photodynamic therapy. *Journal of Nanobiotechnology*, 16(1), 1–19.
- Shirk, M. D. 1999. Ablation of Diamond and Graphite With Experimental Verification. *Iowa State University Digital Repository*, 178, chapter 3, pag 14.
- Silvestru, C., Breunig, H. J., & Althaus, H. 1999. Structural Chemistry of Bismuth Compounds. I. Organobismuth Derivatives. *Chemical Reviews*, 99(11), 3277–3327.
- Steele, J., & Lewis, R. 2014. In situ micro-Raman studies of laser-induced bismuth oxidation reveals metastability of  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microislands. *Optical Materials Express*, 4(10), 2133–2142.
- Toudert, J., Serna, R., Camps, I., Wojcik, J., Mascher, P., Rebollar, E., & Ezquerra, T. A. 2017. Unveiling the Far Infrared-to-Ultraviolet Optical Properties of Bismuth for Applications in Plasmonics and Nanophotonics. *Journal of Physical Chemistry C*, 121(6), 3511–3521.
- Velarde, E. 2013. *Obtención y caracterización de nanopartículas de bismuto y óxido de bismuto por ablación láser en medio líquido*. Tesis de licenciatura, UAEM.
- Yang, Y., Ouyang, R., Xu, L., Guo, N., Li, W., Feng, K., ... Miao, Y. 2015. Review: Bismuth complexes: Synthesis and applications in biomedicine. *Journal of Coordination Chemistry*, 68(3), 379–397.
- YQ, M., ZY, Y., XY, L., LN, X., Ouyang, L., YY, G., ... RZ, O. 2013. Self-assembly of Bi-III ultrathin layer on Pt surface for non-enzymatic glucose sensing. *Electrochimica Acta*, 111, 621–626.
- Yu, C. H., Tam, K., & Tsang, E. S. C. 2008. Chemical Methods for Preparation of Nanoparticles in Solution. *Handbook of Metal Physics*, 5, 113–141.
- Zeiger, M., Jäckel, N., Mochalin, V. N., & Presser, V. 2016. Review: Carbon onions for electrochemical energy storage. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(9), 3172–3196.
- Zeng, H., Du, X. W., Singh, S. C., Kulinich, S. A., Yang, S., He, J., & Cai, W. 2012. Nanomaterials via laser ablation/irradiation in liquid: A review. *Advanced Functional Materials*, 22(7), 1333–1353.
- Zhu, Z., Mühlbacher, D., Morana, M., Koppe, M., Scharber, M. C., Waller, D., ... Goetzberger, A. 2009. *Plasmonics* (Vol. 140). <https://doi.org/10.1007/978-0-387-34755-45>

# Apéndice

## A Características cristalinas del Carbono

### Name and formula

Reference code: 01-075-1621  
 Mineral name: Graphite *2H*  
 ICSD name: Carbon  
 Empirical formula: C  
 Chemical formula: C

ICSD collection code: 031170  
 Test from ICSD: No R value given.  
 At least one TF missing.  
 Calc. density unusual but tolerable.

### References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)  
 Structure: Hassel, O., *Z. Phys.*, **25**, 317, (1924)

### Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal  
 Space group: P63mc  
 Space group number: 186  
 a (Å): 2.4700  
 b (Å): 2.4700  
 c (Å): 6.7900  
 Alpha (°): 90.0000  
 Beta (°): 90.0000  
 Gamma (°): 120.0000  
 Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 2.22  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 35.88  
 Z: 4.00  
 RIR: 2.37

### Peak list

| No. | h | k | l | d [Å]   | 2Theta [deg] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|--------------|-------|
| 1   | 0 | 0 | 2 | 3.39500 | 26.228       | 100.0 |
| 2   | 1 | 0 | 0 | 2.13908 | 42.214       | 2.9   |
| 3   | 1 | 0 | 1 | 2.04023 | 44.365       | 13.8  |
| 4   | 1 | 0 | 2 | 1.80980 | 50.381       | 2.6   |
| 5   | 0 | 0 | 4 | 1.69750 | 53.974       | 5.0   |
| 6   | 1 | 0 | 3 | 1.55463 | 59.404       | 3.6   |
| 7   | 1 | 0 | 4 | 1.32969 | 70.804       | 0.6   |
| 8   | 1 | 1 | 0 | 1.23500 | 77.177       | 3.1   |
| 9   | 1 | 1 | 2 | 1.16060 | 83.167       | 4.8   |
| 10  | 1 | 0 | 5 | 1.14648 | 84.425       | 0.9   |
| 11  | 0 | 0 | 6 | 1.13167 | 85.793       | 0.7   |

### Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic  
 Mineral  
 Alloy, metal or intermetallic  
 ICSD Pattern  
 Quality: Calculated (C)

### Comments

Sample source: Specimen from Kropfmuhl, Bavaria, Germany.

## B Características cristalinas del Bismuto

### Name and formula

Reference code: 00-044-1246

PDF index name: Bismuth

Empirical formula: Bi

Chemical formula: Bi

ICSD collection code: 064703

### References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)  
 Structure: Cucka, P., Barrett, C.S., *Acta Crystallogr.* **15**, 865, (1962)

### Peak list

### Crystallographic parameters

Crystal system: Rhombohedral

Space group: R-3m

Space group number: 166

a (Å): 4.5470

b (Å): 4.5470

c (Å): 11.8616

Alpha (°): 90.0000

Beta (°): 90.0000

Gamma (°): 120.0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 9.80Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 212.38

Z: 6.00

RIR: 2.57

| No. | h | k | l | d [Å]   | 2Theta [deg] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|--------------|-------|
| 1   | 0 | 0 | 3 | 3.95400 | 22.468       | 5.3   |
| 2   | 1 | 0 | 1 | 3.73653 | 23.794       | 1.5   |
| 3   | 0 | 1 | 2 | 3.28009 | 27.165       | 100.0 |
| 4   | 1 | 0 | 4 | 2.36870 | 37.955       | 32.7  |
| 5   | 1 | 1 | 0 | 2.27300 | 39.619       | 34.2  |
| 6   | 0 | 1 | 5 | 2.03198 | 44.554       | 5.4   |
| 7   | 0 | 0 | 6 | 1.97700 | 45.863       | 4.9   |
| 8   | 1 | 1 | 3 | 1.97060 | 46.021       | 5.4   |
| 9   | 0 | 2 | 1 | 1.94192 | 46.740       | 0.2   |
| 10  | 2 | 0 | 2 | 1.86826 | 48.700       | 16.5  |
| 11  | 0 | 2 | 4 | 1.64004 | 56.028       | 8.8   |
| 12  | 1 | 0 | 7 | 1.55651 | 59.325       | 3.6   |
| 13  | 2 | 0 | 5 | 1.51490 | 61.126       | 1.8   |
| 14  | 1 | 1 | 6 | 1.49170 | 62.181       | 9.6   |
| 15  | 2 | 1 | 1 | 1.47646 | 62.896       | 0.2   |
| 16  | 1 | 2 | 2 | 1.44330 | 64.513       | 11.8  |
| 17  | 0 | 1 | 8 | 1.38760 | 67.440       | 2.5   |
| 18  | 2 | 1 | 4 | 1.32998 | 70.786       | 7.3   |
| 19  | 0 | 0 | 9 | 1.31800 | 71.528       | 1.0   |
| 20  | 3 | 0 | 0 | 1.31232 | 71.885       | 4.1   |
| 21  | 0 | 2 | 7 | 1.28426 | 73.711       | 1.6   |
| 22  | 1 | 2 | 5 | 1.26058 | 75.334       | 1.6   |
| 23  | 0 | 3 | 3 | 1.24551 | 76.408       | 0.6   |
| 24  | 2 | 0 | 8 | 1.18435 | 81.143       | 1.3   |
| 25  | 1 | 1 | 9 | 1.14019 | 85.000       | 2.8   |
| 26  | 2 | 2 | 0 | 1.13650 | 85.341       | 2.8   |
| 27  | 2 | 1 | 7 | 1.11813 | 87.089       | 1.8   |
| 28  | 3 | 0 | 6 | 1.09336 | 89.582       | 2.6   |

### Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic  
 Alloy, metal or intermetallic  
 Common Phase  
 Forensic  
 Quality: Indexed (I)

### Comments

Color: Gray

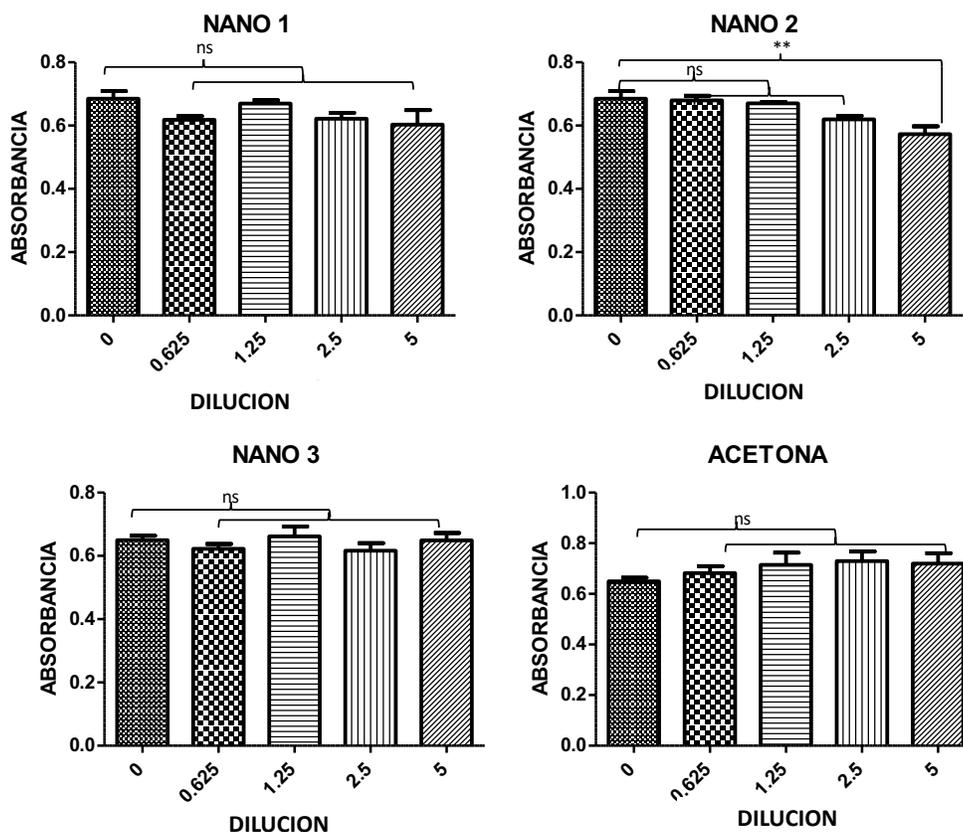
General comments: Average relative standard deviation in intensity for the ten strongest reflections for three

## C Pruebas de citotoxicidad

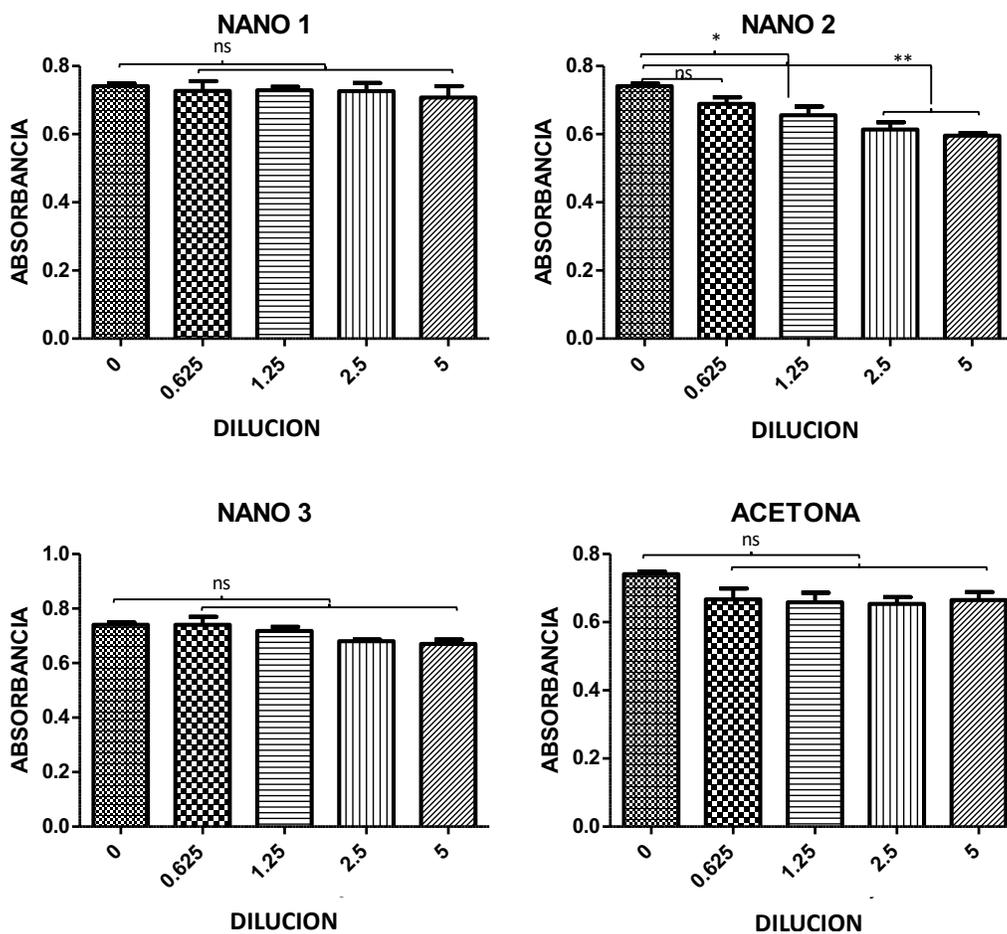
Pruebas realizadas en el departamento de innovación biomédica.

Análisis de citotoxicidad fueron realizados con las nanopartículas Bi@C sintetizadas en acetona a 532 nm y 1064 nm a las dos fluencias por pulso de  $3.3 J/cm^2$  y  $5.6 J/cm^2$ ; se realizó pruebas para la línea celular de riñón embrionario (293T) que corresponden a células normales (sanas) mostradas en la Figura 32 y también se realizaron pruebas para la línea celular de cáncer de mama (MDA-MB-231) mostradas en la Figura 33. Para la realización de estas pruebas se emplearon concentraciones desde 0 hasta  $5 \mu l$  de las nanopartículas inmersas en acetona por cada  $100 \mu l$  de medio de cultivo; todo esto durante un tiempo de 24 horas de tratamiento.

Para el análisis estadístico de los resultados, mediciones de la varianza (ANOVA) y una prueba de Tukey ( $p < 0.05$ ) fueron realizadas.



**Figura 32.** Resultados de citotoxicidad en línea celular de riñón embrionario, 293T; ns, no significativo; dilución en  $\frac{\mu l}{100 \mu l}$  de medio de cultivo; nano 1 son las NPs sintetizadas a 532 nm y fluencia de  $3.3 J/cm^2$ ; nano 2 es una réplica de las nano 1; nano 3 son las NPs sintetizadas a 1064 nm y fluencia de  $5.6 J/cm^2$ .



**Figura 33.** Resultados de citotoxicidad en línea celular de cáncer de mama, MDA-MB-231; ns, no significativo; dilución en  $\frac{\mu l}{100\mu l}$  de medio de cultivo; nano 1 son las NPs sintetizadas a 532 nm y fluencia de  $3.3 J/cm^2$ ; nano 2 es una réplica de las nano 1; nano 3 son las NPs sintetizadas a 1064 nm y fluencia de  $5.6 J/cm^2$ .

**p** es el valor de significancia e indica el nivel de confiabilidad de los resultados obtenidos. Un asterisco,

(\* = 0.05) y dos asteriscos (\*\* = 0.01) indican la certeza de que estos resultados no son debidos al azar.