

La investigación reportada en esta tesis es parte de los programas de investigación del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California).

La investigación fue financiada por el CONAHCYT (Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías).

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México). El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo o titular de los Derechos de Autor.

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



---

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

---

**Estandarización del método ALSL para la síntesis y  
caracterización de nanopartículas de óxido de hierro**

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

Presenta:

**Dario Giorgio Manghisi Ramírez**

Ensenada, Baja California, México  
2024

Tesis defendida por  
**Dario Giorgio Manghisi Ramírez**

y aprobada por el siguiente comité:

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

**Dra. Mariela Flores Castañeda**

**Dr. Heriberto Márquez Becerra**

**Dra. Lorena María Durán Riveroll**

**Dr. Oscar Raymond Herrera**



**Dr. Daniel Jáuregui Vázquez**  
Coordinador del Posgrado en Óptica

**Dra. Ana Denise Re Araujo**  
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Dario Giorgio Manghisi Ramírez** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Óptica con orientación en Óptica Física.

### **Estandarización del método ALSL para la síntesis y caracterización de nanopartículas de óxido hierro**

Resumen aprobado por:

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

La utilización de materiales con propiedades magnéticas ha sido de gran interés para el ser humano y la ciencia a lo largo de nuestra historia, es por ello que se han explorado diversas alternativas y técnicas en las que se pueda trabajar con dichos materiales. Con el avance de la nanotecnología, las nanopartículas han llamado la atención debido a sus usos en distintas aplicaciones. Se ha demostrado que las nanopartículas de compuestos del hierro, como magnetita, maghemita y cementita, tienen un muy amplio espectro de aplicaciones en la tecnología moderna. El presente proyecto de investigación se enfoca en un estudio sobre la síntesis y caracterización de nanopartículas (NPs) por el método de ablación láser de sólidos en líquidos (ALSL), partiendo de un blanco de hierro. La ALSL es una técnica que implica la irradiación de un blanco sólido sumergido en un líquido con un láser de alta intensidad. Este método permite un control preciso sobre el tamaño y la composición de las NPs mediante la variación de parámetros como la fluencia del láser, la longitud de onda, la duración del pulso y el tipo de medio líquido utilizado. La síntesis se llevó a cabo de manera separada en cuatro medios líquidos (etanol, acetona, alcohol isopropílico y propilenglicol) y diferentes parámetros de irradiación láser. La caracterización de las nanopartículas se enfocó específicamente en las propiedades estructurales, la composición química y la respuesta óptica y magnética de las nanopartículas obtenidas. Los resultados mostraron la formación de nanopartículas magnéticas de compuestos de hierro obtenida a partir de condiciones específicas de irradiación láser y síntesis, lo que proporciona una visión integral de cómo los parámetros de síntesis influyen en las propiedades finales de las NPs. Adicionalmente, se realizó un esfuerzo por estudiar detalladamente (estandarizar) el método de síntesis para asegurar la reproducibilidad y consistencia en la obtención de NPs. Lo cual incluyó la optimización de los parámetros de síntesis para garantizar la producción de NPs con propiedades controladas, este enfoque integral facilita su utilización en aplicaciones específicas en la tecnología moderna.

**Palabras clave:** nanotecnología, nanopartículas, óxido de hierro, magnetita, ALSL, fluencia

Abstract of the thesis presented by **Dario Giorgio Manghisi Ramírez** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Optics with orientation in Physical Optics.

**Standardization of the LASL method for the synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles**

Abstract approved by:

PhD Santiago Camacho López  
**Thesis Director**

The use of materials with magnetic properties has been of great interest to humankind and science throughout history, which is why various alternatives and techniques have been explored in which to work with these materials. With the advance of nanotechnology, nanoparticles have been of constant interest due to their uses in different applications. It has been demonstrated that nanoparticles of iron compounds, such as magnetite, maghemite and cementite, have a broad spectrum of applications in modern technology. The present research project focuses on a study on the synthesizing and characterizing of nanoparticles (NPs) through laser ablation of solids in liquids (ALSL), starting from an iron target. ALSL is a technique that involves the irradiation of a solid target immersed in a liquid with a high intensity laser. This method allows precise control over the size and composition of the NPs by varying parameters such as laser fluence, wavelength, pulse duration and the type of liquid medium used. The synthesis was carried out separately in four liquid media (ethanol, acetone, isopropyl alcohol and propylene glycol) and different laser irradiation parameters. The characterization of the nanoparticles focused specifically on the structural properties, chemical composition, optical and magnetic response of the obtained nanoparticles. The results showed the formation of magnetic nanoparticles of iron compounds obtained from specific laser irradiation and synthesis conditions, which provides a comprehensive view of how the synthesis parameters influence the final properties of the NPs. Additionally, an effort was made to study in detail (standardize) the synthesis method to ensure reproducibility and consistency in obtaining NPs. This included the optimization of the synthesis parameters to guarantee the production of NPs with controlled properties. This comprehensive approach facilitates their use in specific applications in modern technology.

**Keywords: nanotechnology, nanoparticles, iron oxide, magnetite, ALSL, fluence**

## **Dedicatoria**

A mi pareja, mis padres, mis hermanos, mis amigos. A todos ustedes, por su amor, confianza y apoyo inquebrantable, dedico este trabajo con el más profundo agradecimiento y con la certeza de que sin su presencia, este logro no habría sido posible.

## Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT), por el apoyo económico otorgado para poder realizar mis estudios de posgrado mediante la beca CVU 1137286.

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California (CICESE), al Posgrado en Óptica y al Departamento de Óptica Física por la oportunidad de poder formarme tanto académica como personalmente gracias a su personal, instalaciones y cursos.

A mi director de tesis, el Dr. Santiago Camacho López, por su paciencia, confianza, sabiduría, tiempo, atención, recursos y motivación para poder llevar a conclusión mi tesis de maestría.

A los miembros de mi comité sinodal, la Dra. Mariela Flores Castañeda, la Dra. Lorena Durán Riveroll, el Dr. Heriberto Márquez Becerra y el Dr. Oscar Raymond Herrera, por sus observaciones, recomendaciones y aportaciones en la realización de este trabajo; así como por su tiempo dedicado al mismo.

A mi madre, Tayde Ramírez Elizalde, por su amor incondicional, su sacrificio y por enseñarme el valor del esfuerzo y la perseverancia. Gracias por ser mi refugio en los momentos de duda y mi aliento en cada paso de este camino.

A mi hermano, Fabio Luca Manghisi Ramírez, por ser mi compañero de vida y por siempre estar ahí con una palabra de aliento o un empujón en el momento que lo necesitaba. Tu compañía y crecimiento como persona ha sido una fuente constante de motivación.

A mis hermanitos, Antony Javier Manghisi Vélez, Carlo Augusto Manghisi Vélez y Emilia María Lucía Manghisi Vélez, por ser una fuente inagotable de cariño y compañía. Gracias por regalarme el tan bello regalo de ser su hermano mayor y de poder ver su crecimiento como personas.

A mis amigos, Jesús Emmanuel López Franco, Jesús Manuel González Montaña, Luis Joel Guzmán González, Óscar Roberto Gómez López, Luis Fernando Dávila González, Juan Luis Valle Peñuelas, Moisés Daniel González Álvarez, Estefanía Zárate Ochoa, Mario Rafael Ramírez León, Ernesto Alonso Rojas Pérez y Celia Barcenilla Cristóbal, que se convirtieron en familia, por compartir conmigo tantas experiencias inolvidables. Gracias por creer en mí y por brindarme su apoyo incondicional, haciendo este viaje mucho más llevadero y enriquecedor.

A mi padre, Augusto Manghisi, por ser mi ejemplo de fortaleza y dedicación. Gracias por inspirarme a siempre dar lo mejor de mí. Tu apoyo constante ha sido una guía invaluable en mi vida.

Y finalmente, a mi pareja, Italia Martín del Campo Rizzuto, por tu amor incondicional y por ser mi mayor fuente de apoyo. Gracias por tu amor, comprensión infinita, paciencia y por ser mi mayor apoyo emocional. Tu fe en mis capacidades y tu constante ánimo han sido fundamentales para superar los desafíos que encontré en el camino.

## Tabla de contenido

Página

Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria.....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	x
Lista de tablas.....	xii
<b>Capítulo 1.      Introducción .....</b>	<b>1</b>
1.1      Marco Teórico .....	1
1.1.1      Nanotecnología .....	1
1.1.2      Nanopartículas magnéticas de hierro .....	1
1.1.3      Superparamagnetismo .....	4
1.1.4      Hipertermia magnética .....	7
1.1.5      Ablación láser .....	9
1.2      Antecedentes .....	10
1.3      Justificación .....	13
1.4      Hipótesis.....	14
1.5      Objetivos .....	14
1.5.1      Objetivo general.....	14
1.5.2      Objetivos específicos.....	14
<b>Capítulo 2.      Metodología.....</b>	<b>15</b>
2.1      Arreglo Experimental .....	15
2.2      Caracterización de la sección transversal del haz láser sobre la superficie del blanco .....	16
2.3      Obtención de la fluencia umbral de ablación del material .....	18

2.4	Pruebas de síntesis de NPs con diferentes parámetros de irradiación.....	23
2.5	Caracterización de las nanopartículas.....	24
2.5.1	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	25
2.5.2	Espectroscopía micro-Raman.....	26
2.5.3	Espectroscopía de UV-Vis.....	27
2.5.4	Caracterización de la respuesta magnética de las NPs .....	27
2.5.5	Caracterización de la capacidad hipotérmica de las NPs.....	28
<b>Capítulo 3. Resultados.....</b>		<b>29</b>
3.1	Caracterización de la fluencia umbral de ablación de los blancos de Fe y Ni/Fe.....	29
3.1.1	Análisis de los cráteres en las matrices de ablación .....	29
3.1.2	Medición de los diámetros de los cráteres .....	31
3.1.3	Diámetros medidos contra la energía por pulso $E_{pp}$ empleada en cada cráter.....	34
3.1.4	Obtención de la fluencia umbral $F_u$ de ablación para el Fe y el Ni/Fe.....	35
3.2	Síntesis y análisis cualitativo de las muestras de NPs .....	37
3.3	Caracterización de las muestras de NPs.....	39
3.3.1	Espectroscopía UV-Vis.....	39
3.3.2	Caracterización morfológica de las NPs .....	41
3.3.2.1	Micrografías TEM .....	41
3.3.2.2	Distribución de tamaño de las NPs .....	43
3.3.3	Espectroscopía Raman .....	46
3.3.4	Caracterización de la respuesta magnética de las NPs .....	47
3.3.5	Caracterización de la capacidad hipotérmica de las NPs.....	50
<b>Capítulo 4. Discusión .....</b>		<b>53</b>
4.1	Caracterización de la fluencia umbral de ablación del Fe y el Ni/Fe.....	53
4.1.1	Análisis cualitativo de los diferentes cráteres en las matrices de ablación .....	53

4.1.2	La fluencia umbral $F_u$ de ablación del Fe y el Ni/Fe .....	54
4.2	Síntesis y análisis cualitativo de las muestras de NPs .....	54
4.3	Caracterización y análisis de las muestras de NPs .....	55
4.3.1	Espectroscopía UV-Vis.....	55
4.3.2	Espectroscopía Raman. ....	56
4.3.3	Morfología de las NPs .....	57
4.3.4	Respuesta magnética de las NPs.....	60
4.3.5	Capacidad hipertérmica de las NPs.....	61
<b>Capítulo 5.</b>	<b>Conclusiones.....</b>	<b>62</b>
	<b>Literatura citada .....</b>	<b>63</b>

## Lista de figuras

Figura	Página
1. Ejemplos de diferentes tipos de nanopartículas magnéticas con un diámetro promedio de 30 nm: (a) poliedros precipitados en húmedo, (b) "berries" precipitadas en húmedo, (c) magnetosomas, y (d) esferas disponibles en el mercado (óxido de hierro III) (Hergt et al., 2008). .....	3
2. Ciclos de histéresis característicos de las NPs ferromagnéticas y superparamagnéticas. A modo de comparación, comportamiento paramagnético y diamagnético (Arruebo et al., 2007).....	5
3. NPs superparamagnéticas en comparación con una partícula ferromagnética en: (A) ausencia y (B) presencia de un campo magnético externo. En presencia del campo externo, los momentos magnéticos de las partículas se alinean con él. Cuando se apaga el campo magnético (C), los momentos magnéticos de las NPs superparamagnéticas se orientan aleatoriamente y carecen de magnetización remanente (Alcántara & Josephson, 2012). .....	6
4. Ilustración de un arreglo para inducir la hipertermia magnética. (A) Las NPs magnéticas se calientan mediante un campo magnético alterno (ACMF), tanto por el fenómeno de relajación de Néel como el de relajación de Brown; (B) Diagrama de la instrumentación de un ACMF (Li et al., 2020). .....	8
5. Representación esquemática del método de ALSL a lo largo del tiempo, en donde se observan las diferentes etapas del proceso de síntesis de NPs (Amendola & Meneghetti, 2013). .....	10
6. Arreglo experimental para la síntesis de NPs mediante la técnica de ALSL con un láser pulsado. ....	15
7. Micrografía óptica de uno de los cráteres de la matriz con los trazos para realizar la medición. ....	20
8. Imágenes de la matriz de ablación obtenidas con el perfilómetro: a) análisis bidimensional con mediciones de cada cráter, b) análisis tridimensional, y, c) análisis perfilométrico de un cráter y sus dimensiones. ....	21
9. Diámetro al cuadrado contra energía por pulso empleada en los cráteres de la matriz de ablación del Fe. La línea continua es el ajuste de los datos experimentales utilizando la ecuación 4, para obtener la fluencia umbral de ablación del Fe. ....	34
10. Diámetro al cuadrado contra energía por pulso empleada en los cráteres de la matriz de ablación del Ni/Fe. La línea continua es el ajuste de los datos experimentales utilizando la ecuación 4, para obtener la fluencia umbral de ablación del Ni/Fe. ....	35
11. Fluencia umbral de ablación del Fe y el Ni/Fe contra número de pulsos, así como el ajuste de la fluencia umbral de ablación dependiente del número de pulsos. Los parámetros de ajuste de la línea continua son la fluencia umbral de ablación para un pulso y el coeficiente de incubación. ....	36
12. Soluciones de NPs de Fe o Ni/Fe precipitadas magnéticamente sintetizadas en diversos medios líquidos. ....	37

13. Soluciones coloidales de NPs de Fe o Ni/Fe sintetizadas en diversos medios líquidos. ....	39
14. Espectros de absorción UV-Vis de las muestras A, B y C. ....	40
15. Micrografía TEM de la muestra A 2 <i>barridos: ns, 1064 nm, 15 Hz, 508.55 Jcm<sup>2</sup></i> . ....	42
16. Micrografía TEM de la muestra B 10 <i>barridos: fs, 800 nm, 5 kHz, 385.83 Jcm<sup>2</sup></i> . ....	42
17. Micrografía TEM de la muestra C 15 <i>barridos: ns, 1064 nm, 15 Hz, 118.32 Jcm<sup>2</sup></i> . ....	43
18. Histograma de distribución de tamaños de las NPs de la muestra A 2 <i>barridos: ns, 1064 nm, 15 Hz, 508.55 Jcm<sup>2</sup></i> . ....	44
19. Histograma de distribución de tamaños de las NPs de la muestra B 10 <i>barridos: fs, 800 nm, 5 kHz, 385.83 Jcm<sup>2</sup></i> . ....	45
20. Histograma de distribución de tamaños de las NPs de la muestra C 15 <i>barridos: ns, 1064 nm, 15 Hz, 118.32 Jcm<sup>2</sup></i> . ....	45
21. Espectros Raman de las muestras B 10 <i>barridos: fs, 800 nm, 5 kHz, 385.83 Jcm<sup>2</sup></i> y C 15 <i>barridos: ns, 1064 nm, 15 Hz, 118.32 Jcm<sup>2</sup></i> . ....	46
22. Imán de neodimio utilizado en la caracterización magnética de las soluciones coloidales de NPs. ....	47
23. Bobinas utilizadas en la caracterización magnética de las soluciones coloidales de NPs. ....	48
24. Gráfica comparativa de la densidad de flujo magnético de cuatro fuentes magnéticas. ....	49
25. Desplazamiento de las NPs de la muestra C en dirección al imán de neodimio causado por la atracción generada por la fuente constante de campo magnético. ....	50
26. Movimiento de las NPs de la muestra C debido a la influencia del campo magnético generado por la bobina conectada a una corriente alterna. ....	50
27. Cambio de la temperatura en el coloide de NPs de óxido de hierro (línea negra) y en etanol (línea roja) como función del tiempo. La densidad del campo magnético alterno fue de 82.7 G. El volumen de etanol en ambas muestras fue de 8 mL. ....	51
28. Incremento de temperatura en el coloide debido al efecto superparamagnético de las NPs. ....	52
29. Espectros UV-Vis de NPs de óxido de hierro Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> sintetizadas con diferentes concentraciones de cloruro férrico (0,01, 0,04, 0,07 y 0,1 M) (Bouafia et al., 2020). ....	56
30. Espectros Raman de distintos óxidos de hierro. (a) Wustita, (b) superficies de magnetita y hierro, (c) hierro de valor cero (ZVI) sin lavar, (d) ZVI lavado con ácido, y (e) bimetálico Ni/Fe. (Gunawardana et al., 2011). ....	57

## Lista de tablas

Tabla	Página
1. Representación esquemática de la matriz de ablación para obtener la fluencia umbral de ablación del Fe y el Ni/Fe.....	19
2. Energía por pulso empleada para cada línea, y tiempo de exposición y número de pulsos utilizados para cada cráter de las matrices de ablación tanto del Fe como del Ni/Fe.....	30
3. Matriz de ablación del Fe observada con un Microscopio Óptico (MO) a una magnificación de 10x. ....	30
4. Matriz de ablación del Ni/Fe observada con un Microscopio Óptico (MO) a una magnificación de 10x.....	31
5. Diámetros y diámetros al cuadrado medidos en Perfilómetro y en MO en cada punto en la matriz de ablación en el blanco de Fe.....	32
6. Diámetros al cuadrado para cada número de pulsos y las distintas fluencias por pulso en cada uno de los puntos de la matriz de ablación del Fe.....	32
7. Diámetros y diámetros al cuadrado medidos en Perfilómetro y en MO en cada punto en la matriz de ablación en el blanco de Ni/Fe.....	33
8. Diámetros al cuadrado para cada número de pulsos y las distintas fluencias por pulso en cada uno de los puntos de la matriz de ablación del Ni/Fe.....	33
9. Fluencia umbral del Fe y el Ni/Fe obtenida del ajuste en la ecuación 4, a partir de los datos experimentales.....	35
10. $Fu_1$ y $S$ del Fe y del Ni/Fe calculados a partir de la ecuación 6. ....	36
11. Parámetros de síntesis de las NPs de Fe y Ni/Fe.....	38

# Capítulo 1. Introducción

---

## 1.1 Marco teórico

### 1.1.1 Nanotecnología

Se conoce como nanotecnología a la manipulación de la materia a una escala nanométrica, que quiere decir, a una escala de  $1 \times 10^{-9}$  veces un metro (Drexler, 1992). Una descripción más general de la nanotecnología fue establecida por la Iniciativa Nanotecnológica Nacional, que la define como la manipulación y el aprovechamiento de las propiedades de la materia con al menos una de sus dimensiones dentro del tamaño de entre 1 y 100 nanómetros de longitud (Roco, 2011). Es debido a esto que la nanotecnología tiene un espectro infinito de aplicaciones y usos, entre los que se encuentra la nanomedicina.

Hablando específicamente de las nanopartículas (NPs), estas se definen como materiales que tienen en sus tres dimensiones ( $x$ ,  $y$  y  $z$ ) una longitud dentro del rango de entre 1 y 100 nanómetros (Taylor et al., 2013). El uso de NPs en el ámbito de la medicina ha sido cada vez más un tema de interés en el diagnóstico y el tratamiento de distintas enfermedades por el incalculable potencial y las incontables formas en las que se pueden aprovechar sus propiedades, así como por la existencia de factores económicos que resultan de gran interés (Focarete & Tampieri, 2018). También, es importante recalcar que los grandes avances mostrados a lo largo de la última década en el tema de métodos de síntesis de nanomateriales han facilitado una producción más eficiente y provechosa, lo que promueve un mayor acercamiento a la competencia y el desarrollo de diferentes métodos y formas de realizar dicha producción.

### 1.1.2 Nanopartículas magnéticas

El magnetismo es un fenómeno que se manifiesta sobre algunos materiales como una fuerza, ya sea atractiva o repulsiva; además, las propiedades magnéticas de dichos materiales son la resultante de las interacciones del campo magnético con su estructura atómica (Chamé-Fernández, 2013). El magnetismo tiene dos orígenes fundamentales: por un lado, las corrientes eléctricas o las variaciones en el campo

eléctrico, y por otro, el momento magnético intrínseco de los átomos, que es una propiedad relacionada con el giro (o espín) y el movimiento orbital de los electrones alrededor del núcleo atómico (Jackson, 1999). Estas dos fuentes de magnetismo interactúan para generar las propiedades magnéticas observadas en los materiales.

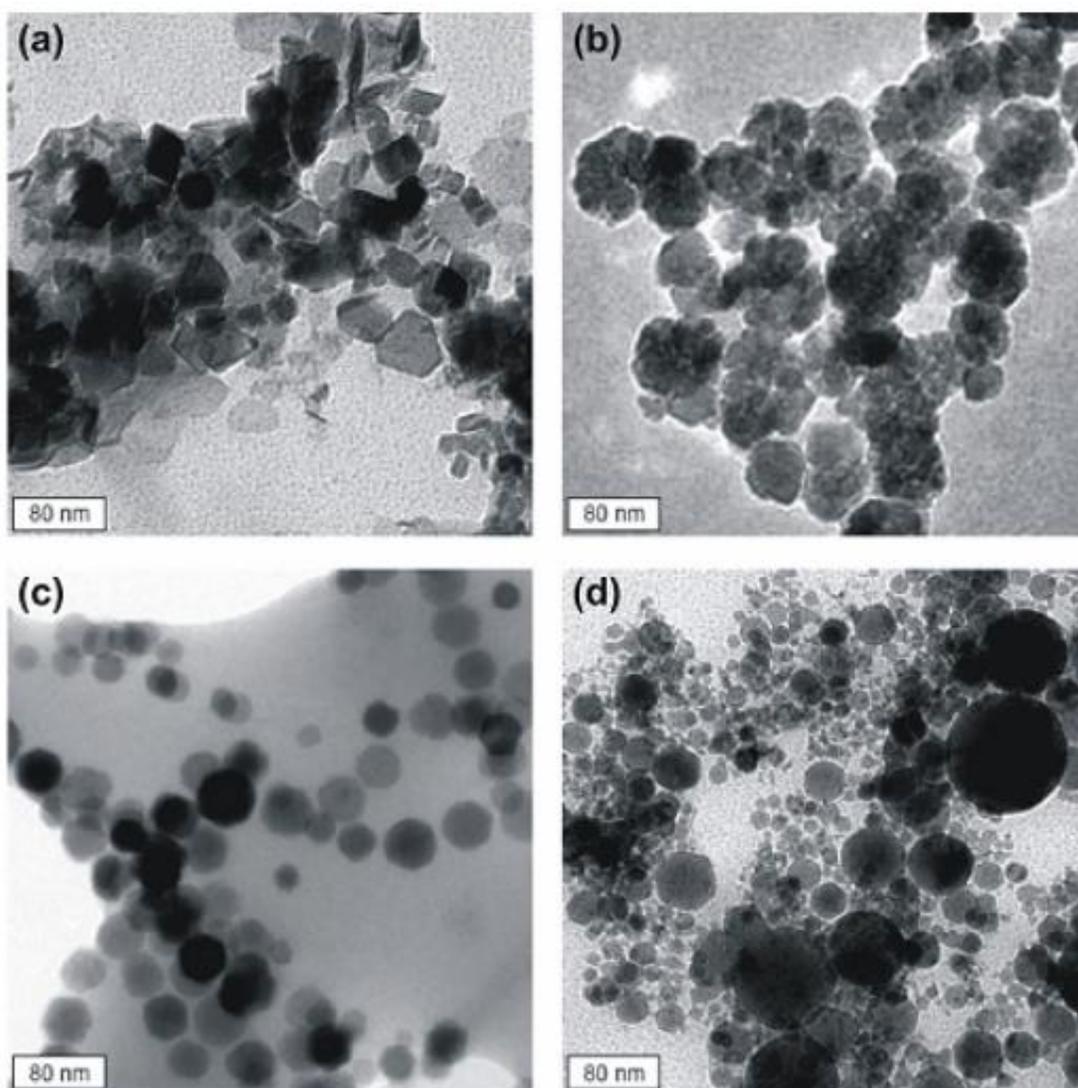
Un tipo de NPs que ha generado interés en muchos campos de la ciencia, son las nanopartículas magnéticas (MNPs). Estas se distinguen de otras debido a su capacidad de interactuar con los campos magnéticos externos y también suelen estar formadas por materiales o compuestos metálicos, como los óxidos de hierro (García-Jimeno, 2012). Un ferrofluido consta de MNPs dispersas en un medio líquido y deben poseer tanto propiedades magnéticas como las de un fluido (Albrecht et al., 1997). Las NPs ferromagnéticas dentro del ferrofluido deben estar recubiertas de un surfactante, para impedir su aglomeración a causa de las fuerzas magnéticas y de van der Waals. Los ferrofluidos no presentan ferromagnetismo, debido a que no retienen su magnetización en ausencia de un campo externo. Por el contrario, los ferrofluidos muestran paramagnetismo y usualmente son identificados como materiales superparamagnéticos gracias a su gran respuesta magnética (Voit et al., 2001).

El hierro, cuyo símbolo es “Fe” en la tabla periódica, es el elemento químico de número atómico 26 y situado en el grupo 8, periodo 4; es uno de los metales más abundantes en la corteza terrestre, y representa un 5%, sólo por detrás del aluminio (Ramírez-Ortega & San José-Arango, 2001). Es un metal bastante maleable, duro y denso; por otro lado, la característica de interés para este proyecto es que presenta propiedades magnéticas. Es a partir de este material del que se realizó la síntesis por el método de ablación láser de sólidos en líquidos para la obtención de NPs.

Las NPs superparamagnéticas de compuestos de hierro (ya sean óxidos o carburos), o SPINPs por sus siglas en inglés, son partículas formadas por pequeños cristales de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) o cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). Como característica a considerar se encuentra la caracterización del tamaño de las NPs. Dicho parámetro es de suma importancia debido a que únicamente las partículas con un tamaño menor a 30 nanómetros muestran propiedades superparamagnéticas (Starbird-Pérez & Montero-Campos, 2015). Un ejemplo de este tipo de NPs (sintetizadas durante este trabajo de tesis) es el que se observa en las micrografías TEM de la figura 1, las cuales muestran el tamaño y morfología de diferentes NPs magnéticas (Hergt et al., 2008).

El tamaño de las NPs normalmente se encuentra dentro del rango de 20 a 100 nm y la sensibilidad a un campo magnético externo hace que las SPINPs sean únicas. Dado que pueden conjugarse con diversas

moléculas, las posibilidades de su uso son amplias. Una propuesta consiste en enlazar anticuerpos antitumorales a la superficie de las SPINPs e introducir las partículas en el sistema circulatorio, por lo que se pueden utilizar para rastrear células tumorales por medio de imágenes por resonancia magnética (Shevtsov et al., 2014). Una aplicación enfocada en tratamiento terapéutico es la generación de apoptosis en las células cancerosas, por medio de hipertermia magnética, induciendo calentamiento a una temperatura de aproximadamente  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$  utilizando campos magnéticos externos. Otra aplicación potencial es la utilización de SPINPs en el diagnóstico y posterior seguimiento de las primeras fases de la inflamación endotelial, uno de los primeros síntomas de las enfermedades cardiovasculares (Zapotoczny et al., 2015). Sin embargo, a pesar de que las reglas e ideas básicas relativas a las SPINPs parecen ser triviales, es necesario alcanzar una comprensión adecuada de las características de las NPs.

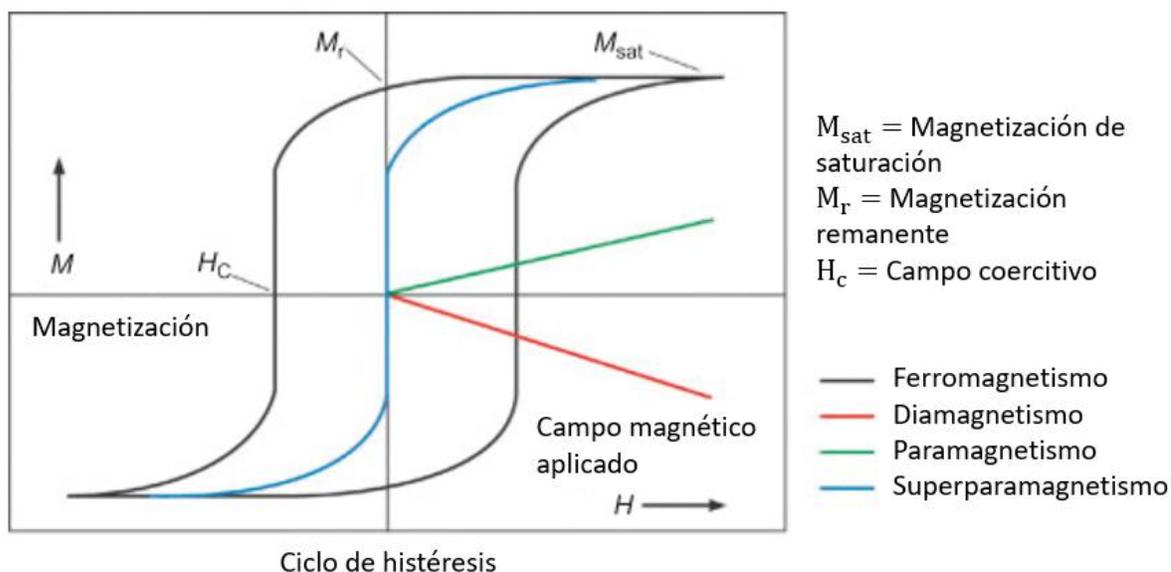


**Figura 1.** Ejemplos de diferentes tipos de nanopartículas magnéticas con un diámetro promedio de 30 nm: (a) poliedros precipitados en húmedo, (b) "berries" precipitadas en húmedo, (c) magnetosomas, y (d) esferas disponibles en el mercado (óxido de hierro III) (Hergt et al., 2008).

### 1.1.3 Superparamagnetismo

El superparamagnetismo es un fenómeno que se manifiesta en sistemas a escala nanométrica, en los que las partículas magnéticas alcanzan tamaños muy específicos, típicamente inferiores a 30 nanómetros. Cuando las NPs alcanzan este tamaño crítico, pasan a ser partículas de un solo dominio magnético, lo que implica que toda la partícula se comporte como un único imán con un momento magnético de gran magnitud. Este comportamiento surge de la suma de los momentos magnéticos individuales que conforma la NP, y es esencialmente diferente al comportamiento observado en partículas de mayor tamaño, donde pueden coexistir múltiples dominios magnéticos (Benz, 2012).

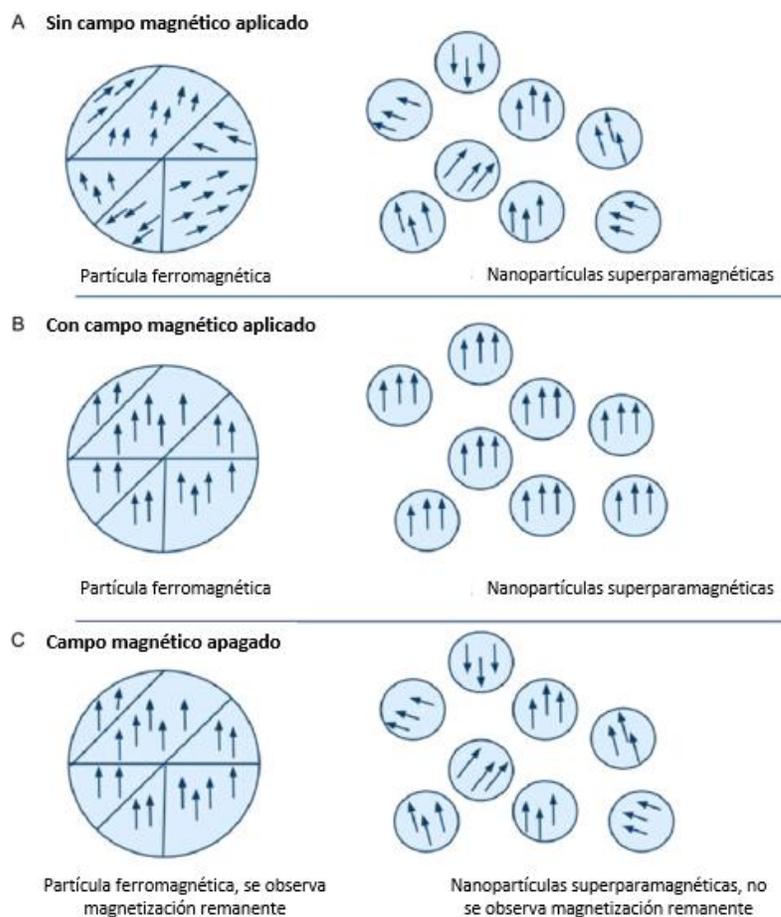
Al período durante el cual se registra y se analiza la magnetización de las nanopartículas se le conoce como el tiempo de medición. En el contexto del superparamagnetismo, es importante considerar que este fenómeno se manifiesta cuando el tiempo de medición es mayor que el tiempo de relajación de Néel de las NPs. El tiempo de relajación de Néel es el tiempo característico que tarda una NP en cambiar su orientación magnética de manera espontánea. Este tiempo depende de factores como el tamaño de la partícula, las propiedades magnéticas del material y la temperatura. Por otro lado, cuando el tiempo de medición es mayor que el tiempo de relajación de Néel, las nanopartículas tienen tiempo suficiente para reorientarse magnéticamente en respuesta a cambios en el campo magnético externo o a la temperatura (Li, 2015). En este caso, la magnetización media de las NPs tiende a cero en ausencia de un campo magnético externo, lo que caracteriza el estado superparamagnético. Este estado es fundamental para comprender cómo se comportan las nanopartículas magnéticas en ausencia de un campo magnético externo y tiene importantes implicaciones en una variedad de aplicaciones. Normalmente, un material experimenta una transición a un estado paramagnético por encima de su temperatura de Curie, en el superparamagnetismo es diferente de esta transición estándar ya que ocurre por debajo de la temperatura de Curie del material (Marghussian, 2015). El término "temperatura de Curie" se refiere a la temperatura por encima de la cual un material ferromagnético pierde su magnetización espontánea y se convierte en paramagnético. En otras palabras, es la temperatura crítica en la que un material magnético experimenta una transición de fase magnética (Marghussian, 2015). Para entender mejor este fenómeno, se puede recurrir al ciclo de histéresis, el cual juega un papel crucial en la comprensión de los comportamientos magnéticos de los materiales. Este ciclo describe la relación entre la magnetización de un material y el campo magnético aplicado. En el caso del superparamagnetismo, el paramagnetismo y el ferromagnetismo, estos ciclos muestran características distintivas que reflejan las propiedades magnéticas únicas de cada material, como se observa de manera gráfica en la figura 2.



**Figura 2. Ciclos de histéresis característicos de las NPs ferromagnéticas y superparamagnéticas. A modo de comparación, comportamiento paramagnético y diamagnético (Arruebo et al., 2007).**

El campo coercitivo ( $H_c$ ) es una medida de la resistencia de un material a la desmagnetización, es decir, la capacidad del material para mantener su magnetización después de que se ha aplicado un campo magnético externo y luego se ha retirado. En el ferromagnetismo, los materiales exhiben una fuerte interacción magnética intrínseca entre sus momentos magnéticos. En el ciclo de histéresis de un material ferromagnético, la magnetización aumenta rápidamente con el campo magnético aplicado, alcanzando un valor máximo conocido como Magnetización de saturación ( $M_{sat}$ ). Cuando se retira el campo magnético externo, el material conserva una Magnetización remanente ( $M_r$ ) significativa, lo que indica la presencia de memoria magnética residual. Además, el ciclo de histéresis ferromagnético muestra un bucle completo que refleja la capacidad del material para mantener su magnetización incluso en ausencia de un campo magnético externo. Por otro lado, el paramagnetismo se refiere a la propiedad de los materiales que presentan magnetización solo cuando se encuentran dentro de un campo magnético externo. En el ciclo de histéresis de un material paramagnético, la magnetización aumenta linealmente con el campo magnético aplicado y desaparece cuando se elimina el campo externo. Aquí, la  $M_{sat}$  es tenue y la  $M_r$  es prácticamente nula, ya que no hay memoria magnética residual en ausencia de campo magnético externo. Por último, el superparamagnetismo es un fenómeno que ocurre en NPs ferromagnéticas muy pequeñas, en las cuales la energía térmica puede superar fácilmente la barrera de anisotropía magnética. En este caso, y solo a bajo campo magnético, el ciclo de histéresis muestra un comportamiento similar al paramagnetismo en ausencia de campo magnético externo, ya que las NPs superparamagnéticas no conservan memoria magnética residual. Sin embargo, cuando se aplica un campo magnético externo, estas NPs pueden alinearse momentáneamente, mostrando un comportamiento ferromagnético temporal. La

$M_{sat}$  en el superparamagnetismo puede ser significativa, pero la  $M_r$  es prácticamente nula en ausencia de un campo magnético externo (Clemons et al., 2019). Para comprender el superparamagnetismo, es esencial primero entender el comportamiento magnético de los materiales a nivel atómico. La transición al superparamagnetismo se observa cuando la energía térmica supera la barrera magnética, permitiendo la rotación libre de los momentos magnéticos de las NPs, las cuales son monodominio. En imanes tradicionales, los momentos magnéticos de los átomos se alinean, generando una magnetización macroscópica observable. Sin embargo, cuando se trabaja con partículas de tamaño nanométrico, la energía térmica puede superar la barrera que mantiene alineados los momentos magnéticos (Chubykalo-Fesenko et al., 2006). Este fenómeno lleva a que los momentos magnéticos fluctúen y cambien de dirección con el tiempo, lo que impide la existencia de una magnetización macroscópica permanente. Aunque cada partícula individual puede exhibir momentáneamente propiedades magnéticas, a nivel global, no se manifiesta una magnetización neta (figura 3).



**Figura 3.** NPs superparamagnéticas en comparación con una partícula ferromagnética en: (A) ausencia y (B) presencia de un campo magnético externo. En presencia del campo externo, los momentos magnéticos de las partículas se alinean con él. Cuando se apaga el campo magnético (C), los momentos magnéticos de las NPs superparamagnéticas se orientan aleatoriamente y carecen de magnetización remanente (Alcántara & Josephson, 2012).

Este comportamiento transitorio es lo que define al superparamagnetismo. Las partículas nanométricas, debido a su tamaño pequeño, son extremadamente sensibles a las fluctuaciones térmicas, lo que conduce a una dinámica magnética altamente variable. Este fenómeno tiene aplicaciones fascinantes en diversas áreas, desde la medicina hasta la computación cuántica.

En medicina, por ejemplo, las NPs superparamagnéticas se utilizan en técnicas de imagenología, como la resonancia magnética. Estas partículas pueden ser funcionalizadas para dirigirse específicamente a ciertas células o tejidos y así proporcionar imágenes de alta resolución, permitiendo diagnósticos más precisos (Dave & Gao, 2009).

En el ámbito de la computación cuántica, el superparamagnetismo también juega un papel crucial. La miniaturización de dispositivos magnéticos ha llevado a explorar nuevas formas de almacenamiento y procesamiento de información. Las propiedades únicas del superparamagnetismo se están utilizando para desarrollar sistemas de almacenamiento de datos más eficientes y procesadores cuánticos más avanzados (Lewis et al., 2014). Sin embargo, el superparamagnetismo no está exento de desafíos. La estabilidad de las propiedades magnéticas de las NPs es esencial para su aplicación práctica. Se han llevado a cabo investigaciones intensivas para comprender y controlar las condiciones que afectan la estabilidad de las NPs superparamagnéticas, con el objetivo de optimizar su rendimiento en diversas aplicaciones (Asenjo-García et al., 2012).

Las soluciones de NPs superparamagnéticas tienden a mantenerse coloidales, es decir, dispersas en la solución, debido a varias razones fundamentales relacionadas con las propiedades intrínsecas de estas partículas y los fenómenos físicos que ocurren en el ambiente que las rodea. Por ejemplo, el movimiento browniano, que es el movimiento aleatorio de las partículas suspendidas en el fluido debido al impacto de las moléculas que lo componen, lo que genera fuerzas de repulsión y contribuye a mantener la dispersión de las NPs en la solución. Este movimiento aleatorio impide que las partículas se acerquen unas a otras lo suficiente como para formar agregados estables, lo que ayuda a mantener la homogeneidad de la suspensión coloidal (Luo et al., 2018). La estabilidad coloidal de las soluciones de NPs superparamagnéticas es extremadamente útil en numerosas aplicaciones.

#### 1.1.4 Hipertermia magnética

La hipertermia magnética es un fenómeno físico que se basa en la capacidad de ciertos materiales

magnéticos, como las NPs superparamagnéticas, para generar calor cuando se exponen a un campo magnético alterno. Además, es objeto de investigación en diversas áreas científicas y tiene aplicaciones clínicas potenciales, como el tratamiento terapéutico en tejidos cancerosos (Liu et al., 2020).

Como se muestra en la figura 4, sección A, la hipertermia magnética se fundamenta en dos fenómenos principales: la relajación de Néel y la relajación de Brown. La relajación de Néel ocurre cuando las NPs superparamagnéticas están sujetas a un campo magnético alterno, lo que provoca que sus momentos magnéticos cambien de dirección para alinearse con el campo aplicado. Este proceso de realineación se acompaña de la absorción de energía magnética, que se convierte en calor. Por otro lado, la relajación de Brown se refiere al movimiento térmicamente activado de las NPs en respuesta a la agitación térmica, lo que contribuye al calentamiento localizado de la muestra (Hergt et al., 1998).

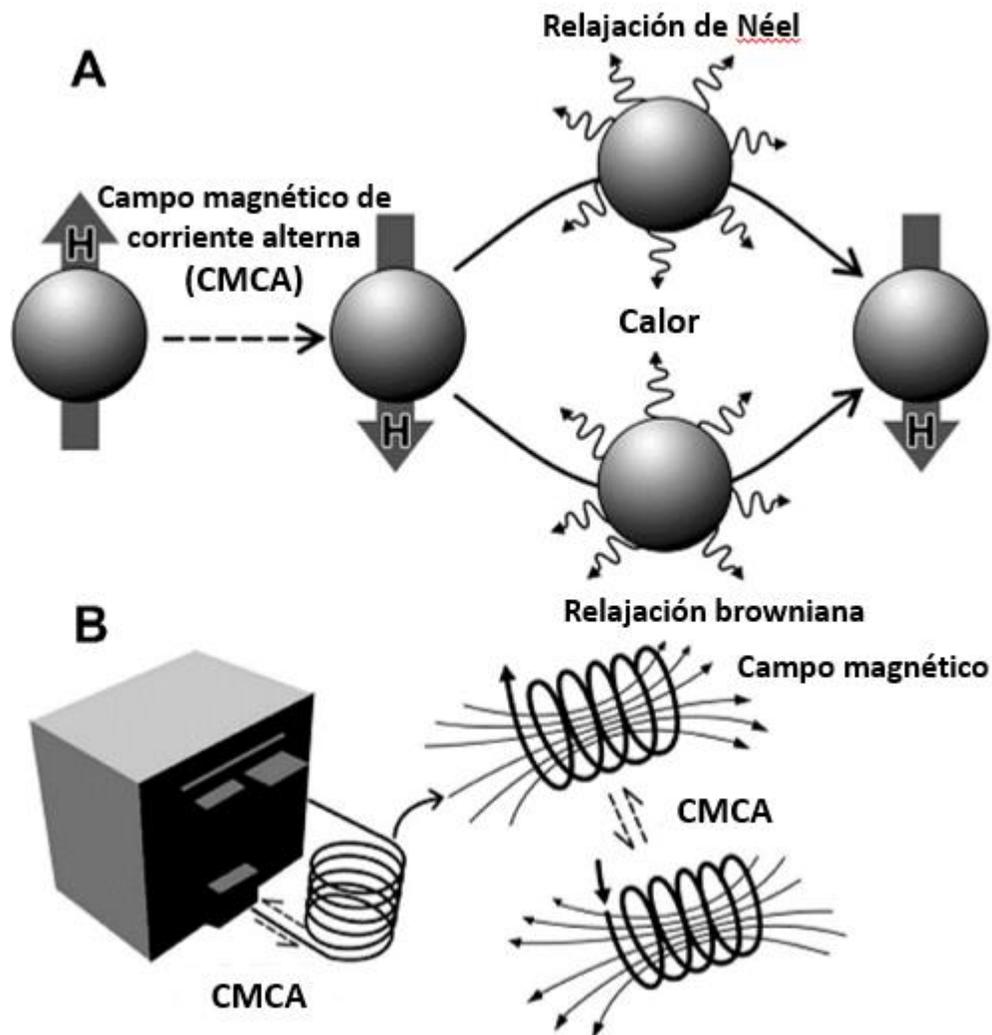


Figura 4. Ilustración de un arreglo para inducir la hipertermia magnética. (A) Las NPs magnéticas se calientan mediante un campo magnético alterno (ACMF), tanto por el fenómeno de relajación de Néel como el de relajación de Brown; (B) Diagrama de la instrumentación de un ACMF (Li et al., 2020).

En resumen, la hipertermia magnética es un fenómeno físico complejo que se basa en la interacción entre materiales magnéticos y campos magnéticos alternos. La comprensión de los principios físicos involucrados y los modelos asociados es fundamental para el diseño y la optimización de sistemas de hipertermia magnética para una amplia gama de aplicaciones (Pankhurst et al., 2003).

### 1.1.5 Ablación láser

La ablación láser, un fenómeno de interés en el campo de la óptica y la física de materiales, ha demostrado ser una herramienta invaluable en la síntesis de nanopartículas (NPs) mediante la aplicación de pulsos láser de nanosegundos sobre blancos específicos sumergidos en medios líquidos. Este proceso, fundamental para la nanotecnología y la investigación de materiales avanzados, implica la remoción de material de la superficie del blanco por efecto de la interacción láser, lo que da lugar a la formación de un plasma que se condensa en NPs dispersas de manera coloidal.

La eficacia de la ablación láser en este contexto está intrínsecamente vinculada a la fluencia por pulso, un parámetro crítico que determina la cantidad de energía (en Joules) depositada por unidad de área (en centímetros cuadrados) durante cada pulso láser. La fluencia por pulso es de relevancia y determina la cantidad de energía transferida al material, lo que a su vez impacta la calidad y características de las NPs producidas. Ajustar con precisión la fluencia por pulso permite optimizar la síntesis, lo que garantiza que la densidad de energía suministrada esté por encima del umbral de ablación del material objetivo, lo cual es necesario para la formación óptima de las NPs. Existen otros parámetros importantes que influyen en la síntesis, como la longitud de onda del láser, la frecuencia de repetición de los pulsos y la velocidad de barrido del haz sobre el blanco. Estos factores, combinados con la fluencia por pulso, son fundamentales para lograr una síntesis de NPs de manera eficiente y controlada, que otorgue a las NPs propiedades específicas (Chichkov et al., 1996).

El método de ablación láser de sólidos en líquidos (ALSL) es una variación del proceso de ablación láser, con la característica de que la incidencia del haz láser sobre el blanco se hace dentro de un medio líquido, en el que el plasma generado por la ablación a su vez genera una burbuja de cavitación, en donde se condensa el material ablacionado y de esta manera nuclean y se forman las NPs, como se muestra esquemáticamente en la figura 5 (Amendola & Meneghetti, 2013). Este método permite la producción de NPs magnéticas de óxidos de hierro con propiedades específicas, que luego pueden ser utilizadas en

diversas aplicaciones, desde terapia magnética hasta sistemas de liberación controlada de fármacos (Martínez-Carmona & Vallet-Regí, 2020).

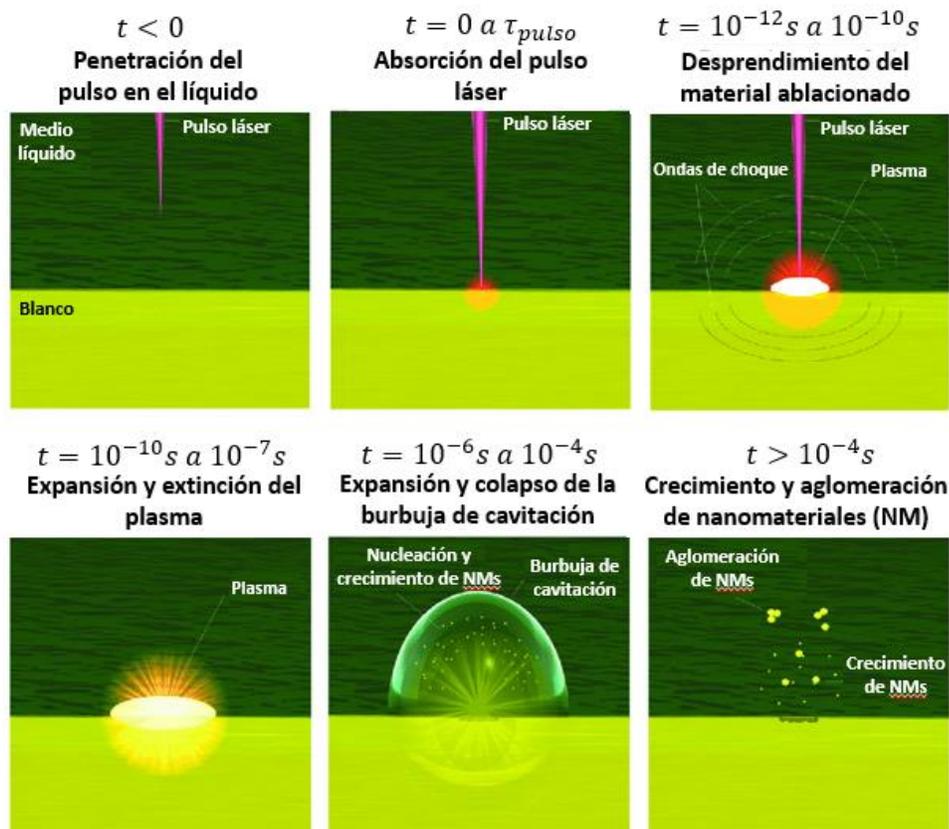


Figura 5. Representación esquemática del método de ALSL a lo largo del tiempo, en donde se observan las diferentes etapas del proceso de síntesis de NPs (Amendola & Meneghetti, 2013).

Partiendo de estas premisas, en este proyecto de investigación se propuso utilizar el método de ALSL para la síntesis de NPs, para lo cual se llevó a cabo la ablación de un blanco de hierro puro mediante pulsos láser cortos y ultracortos en el régimen de nanosegundos ( $ns$ ) y femtosegundos ( $fs$ ), respectivamente. El objetivo del proyecto se enfocó en estandarizar la producción de dichas NPs, por lo tanto se determinaron los parámetros óptimos de irradiación para lograr una síntesis consistente y reproducible.

## 1.2 Antecedentes

En el campo de la nanotecnología, convergen técnicas y fenómenos como la ablación láser de sólidos en líquidos, el superparamagnetismo y las síntesis de nanomateriales, entre los que se encuentran las NPs

magnéticas de óxidos de hierro y dan lugar a la innovación y nuevos descubrimientos. El concepto de nanotecnología, aunque popularizado en el siglo XX, tiene raíces históricas profundas. Richard Feynman, en su conferencia de 1959, destacó el potencial de manipular y controlar la materia a nivel atómico. No obstante, la manipulación de materiales a escala nanométrica tiene precedentes en la antigüedad, como la fabricación de vidrios coloreados en la Roma antigua, evidencia de que la nanotecnología ha sido una búsqueda humana desde hace siglos (Feynman, 1960). La revolución moderna comenzó en la década de 1980 con la invención del microscopio de efecto túnel, lo que permitió la visualización y manipulación de átomos individuales.

El ser humano a lo largo de su historia se ha percatado de la peculiar característica que tiene la magnetita, un óxido ferroso, que es susceptible a los campos magnéticos externos; sin embargo, los principios físicos que explican dicho fenómeno son complejos y su comprensión fue concretada hasta tiempos relativamente recientes (Orem, 2013). No obstante, estos materiales han tenido un gran impacto en el desarrollo social y tecnológico de nuestra historia; de estos, existe una gran cantidad de aplicaciones en diversos campos.

El uso de óxidos de hierro, como la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y la maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), ha sido crucial en numerosas investigaciones debido a sus propiedades magnéticas únicas. Estos materiales han encontrado aplicaciones en una variedad de dispositivos y tecnologías. Además, en la industria de la información, los óxidos de hierro son componentes esenciales en dispositivos de almacenamiento magnético, como discos duros y cintas magnéticas (Cornell & Schwertmann, 2003). La investigación en este campo sigue siendo activa, con enfoques que buscan mejorar la biocompatibilidad, la funcionalidad y la eficiencia de las nanopartículas en entornos clínicos y tecnológicos.

Las diversas aplicaciones que pueden tener los ferrofluidos a partir del proceso de hipertermia fueron estudiadas desde la década de los 90 por Chan et al., 1993 y Jordan et al., 1993. Estos trabajos demostraron de manera práctica el gran rendimiento de la suspensión de partículas superparamagnéticas para generar calor, cuando se encuentran bajo la influencia de un campo magnético externo. Hasta hace no mucho tiempo, la investigación sobre materiales para hipertermia ha sido enfocada especialmente en óxidos de hierro superparamagnéticos, como los compuestos  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita) y  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (óxido de hierro III).

Las NPs magnéticas de óxidos de hierro han atraído atención debido a su singularidad magnética y aplicaciones potenciales. El óxido de hierro ha sido utilizado históricamente en pigmentos (Golchha Oxides, 2015). Sin embargo, su aplicación en forma de NPs ha sido potenciada por métodos avanzados de

síntesis, como la ablación láser en líquidos. Esta técnica permite la producción de NPs con tamaños y formas específicos, lo que abre la puerta a aplicaciones en terapia magnética y en técnicas de imagenología médica avanzada (Nemati et al., 2017).

A través de la ablación láser, se establece una conexión estrecha con el superparamagnetismo, esto debido a que las NPs generadas por ablación láser pueden alcanzar tamaños de unos cuantos nanómetros, exhibiendo propiedades superparamagnéticas únicas. Esto posibilita, entre otras aplicaciones, las de medicina e incluso aquella en el campo de la computación cuántica (Chantrell et al., 1978). Gracias a sus propiedades superparamagnéticas, las SPINPs han encontrado aplicación en Imagenología por Resonancia Magnética (MRI, por sus siglas en inglés). Siendo también útiles como componente de los sistemas avanzados de administración de fármacos. Debido a su fácil síntesis, biocompatibilidad, multifuncionalidad y a la posibilidad de modificación superficial con diversos agentes químicos, las SPINPs podrían servir de apoyo en muchos campos de la medicina. Aunque también tienen algunas desventajas, como su alta captación por parte de los macrófagos. No obstante, parecen ser muy prometedoras en la terapia oncológica, especialmente en tumores de cerebro, mama, próstata y páncreas (Dulińska-Litewka et al., 2019).

La ALSL ha evolucionado como una técnica eficiente para la síntesis de NPs. Investigaciones tempranas en ablación láser se remontan a la década de 1960, con la síntesis de partículas coloidales por medio de pulsos láser. La técnica ha avanzado significativamente, permitiendo el control preciso de la morfología y tamaño de las NPs mediante el ajuste adecuado de parámetros como la fluencia y la naturaleza química del medio líquido (Semaltianos et al., 2010).

La formación o síntesis de NPs por ablación láser de sólidos ya sea en gas o en vacío, ha sido ampliamente explorada durante la última década. Por otro lado, la formación de NPs por ablación láser en medio líquido se ha investigado mucho menos. Recientemente se ha comenzado a implementar la ablación de metales con láser pulsado para la formación de NPs, y a su vez, también se ha utilizado para modificar el tamaño y la forma de NPs coloidales sintetizadas por métodos químicos. En la síntesis de NPs intervienen una gran variedad de procesos químicos: la ablación láser de metales en medio líquido tiene la peculiaridad de que genera soluciones coloidales sin contraiones, ni sustancias superficiales activas (Franzel et al., 2012). Además de las NPs magnéticas basadas en el hierro, también se han sintetizado recientemente NPs de otros sistemas magnéticos, como NPs de cobalto por ablación en agua y en etanol (Chen et al., 2004) y la ablación de dos aleaciones magnéticas binarias, samario-cobalto (Sm-Co) y níquel/hierro (Ni/Fe) en ciclopentanona (Jakobi et al., 2010).

En la actualidad los materiales nanoestructurados tienen una gran variedad de aplicaciones en diferentes campos, el desarrollo de materiales innovadores es de interés científico; se requiere de nanomateriales que motiven un cambio en los métodos o las formas en las que se trabaja actualmente en distintas áreas tecnológicas. Por su parte, el material de interés en esta investigación, el hierro en forma de NPs, es un material de gran abundancia en la Tierra y que posee propiedades útiles en el ámbito tecnológico, y de especial interés en el sector biomédico, donde se investigan diversos métodos de diagnóstico y tratamiento de enfermedades.

### **1.3 Justificación**

El presente proyecto de investigación tiene como objetivo principal la síntesis y caracterización de nanopartículas (NPs) mediante el método de ablación láser de sólidos en líquidos (ALSL), partiendo de un blanco de hierro. Este estudio se justifica por varias razones fundamentales.

Como relevancia científica, la investigación en NPs ha experimentado un crecimiento significativo debido a sus propiedades únicas y sus aplicaciones en diversas áreas. Este proyecto contribuye al avance de la nanotecnología al proporcionar una comprensión más profunda de las propiedades de las NPs de hierro y sus compuestos.

El método de síntesis ALSL es una técnica de síntesis relativamente novedosa que ofrece ventajas sobre otros métodos tradicionales, como la capacidad de controlar el tamaño y la forma de las NPs sin necesidad de reactivos químicos adicionales. Este estudio profundiza en las condiciones óptimas de irradiación y síntesis. Las nanopartículas magnéticas de compuestos de hierro, como la magnetita, poseen propiedades magnéticas que las hacen atractivas para aplicaciones en biomedicina (por ejemplo, en la terapia de hipertermia magnética). Este proyecto investiga estas propiedades magnéticas, proporcionando información para futuras investigaciones y aplicaciones.

Por último, este proyecto no solo busca entender mejor las propiedades de las NPs magnéticas sintetizadas a partir de un blanco de hierro, sino también optimizar el método de síntesis para producir NPs con características específicas y deseables. Los resultados obtenidos pueden servir como base para futuras investigaciones, proporcionando datos sobre las condiciones de síntesis y las propiedades resultantes de las NPs.

## 1.4 Hipótesis

El método de ablación láser de sólidos en líquidos (ALSL) funciona como proceso de síntesis óptimo y favorable para la producción de NPs superparamagnéticas de hierro (SPINPs) con aplicaciones potenciales en el sector biomédico.

## 1.5 Objetivos

### 1.5.1 Objetivo general

Obtener NPs superparamagnéticas por medio del método de síntesis de ALSL, utilizando etanol, propilenglicol, alcohol isopropílico y acetona como medios líquidos, y partiendo de dos blancos, hierro y níquel/hierro (80/20%), para su posterior caracterización morfológica, estructural, óptica y magnética. Y finalmente la realización de un estudio completo del método de síntesis a partir de los parámetros de irradiación y de síntesis.

### 1.5.2 Objetivos específicos

- Determinar la fluencia por pulso y el número de pulsos láser para la síntesis de NPs de óxido de hierro con características superparamagnéticas, coloidales y de hipertermia.
- Estudiar la influencia de distintos medios líquidos en la síntesis de las NPs.
- Determinar las propiedades morfológicas, estructurales, químicas, ópticas y magnéticas de las NPs sintetizadas, utilizando microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía micro-Raman, espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis), así como la medición de la susceptibilidad magnética y el aumento de temperatura.
- A partir de dichas propiedades, establecer los parámetros de irradiación y de síntesis óptimos para la obtención de las NPs con las características mencionadas anteriormente, y así, lograr estandarizar el método de síntesis.

## Capítulo 2. Metodología

En este capítulo se describe la metodología experimental utilizada en la síntesis de las NPs de óxido de hierro mediante la técnica ALSL, además, se describen las técnicas y el proceso de su caracterización.

### 2.1 Arreglo experimental

Se empleó el montaje experimental representado en la figura 6 para la síntesis de las NPs. Este montaje involucra la incidencia de un haz láser pulsado sobre un blanco metálico sumergido en un medio líquido. El objetivo es remover material del blanco mediante ablación, lo que conduce a la generación de un plasma y, a su vez, a la formación de NPs dispersas en el medio. Los parámetros que determinan una síntesis óptima de NPs incluyen la longitud de onda del láser, la frecuencia de repetición de los pulsos, la fluencia por pulso (energía depositada por unidad de área), y la velocidad de barrido del haz sobre la superficie del blanco.

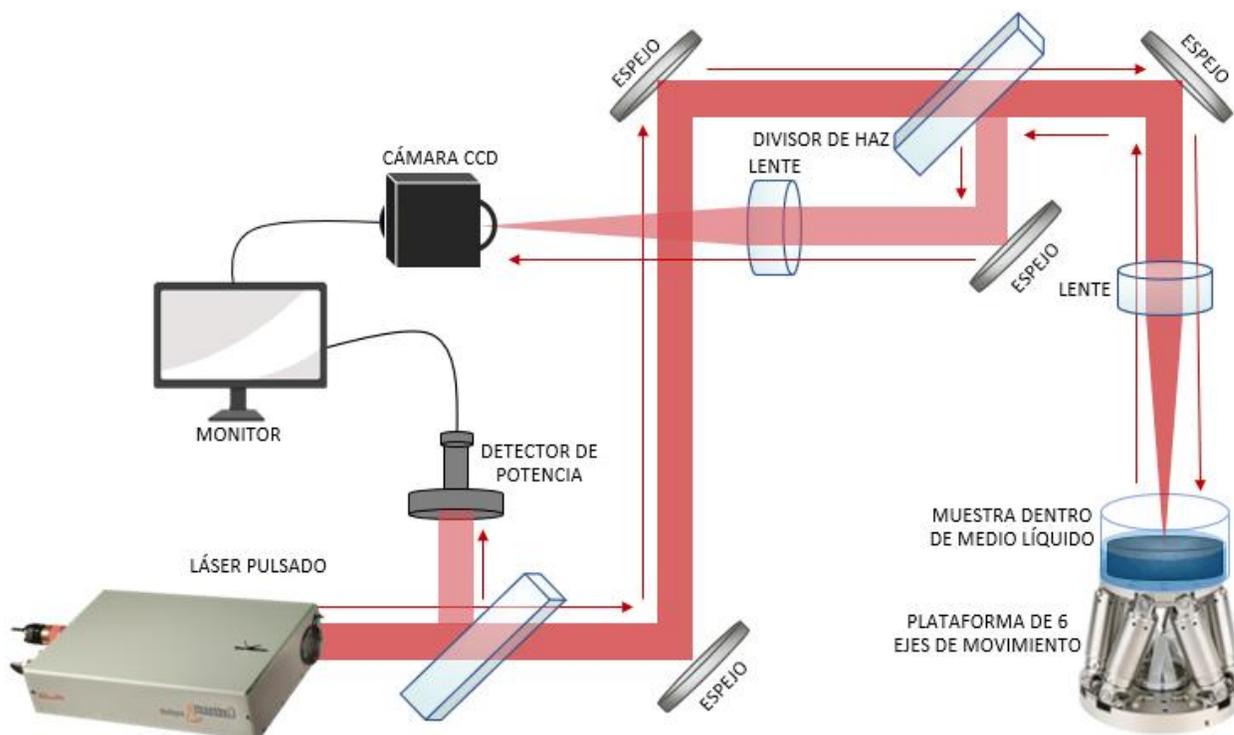


Figura 6. Arreglo experimental para la síntesis de NPs mediante la técnica de ALSL con un láser pulsado.

El haz láser sigue la trayectoria a través de un arreglo de espejos periscópicos para dirigirse hacia la parte superior, donde se encuentra con otro espejo, atraviesa un divisor de haz (92% de transmisión y 8% de

reflexión), y por último, es dirigido verticalmente y descendente, por otro espejo, hacia la lente de procesado (LP) cuya distancia focal es de  $f_p = 150 \text{ mm}$ . Esta lente se encarga de enfocar el haz sobre la superficie del blanco, el cual se encuentra sumergido en el medio líquido y contenido en un recipiente de vidrio montado sobre una plataforma móvil de seis grados de libertad para realizar los barridos necesarios.

Al incidir sobre la superficie del blanco metálico, el haz es reflejado. La cantidad de luz reflejada depende de las propiedades ópticas y físicas intrínsecas de la superficie del material. El haz reflejado atraviesa la lente de procesado, llega a un espejo y vuelve al divisor de haz (DH), que lo redirige hacia otro espejo, llevándolo finalmente a una lente magnificadora (LM) con una distancia focal de  $f_M = 300 \text{ mm}$ , que lo enfoca en el sensor de una cámara CCD.

La cámara captura el perfil transversal de intensidad del haz, lo que permite el análisis de la distribución de intensidad en la superficie del blanco. De esta manera se puede determinar con precisión el diámetro del haz, su perfil de intensidad y la posición de estrechamiento del haz (posición de la cintura del haz) en relación con la superficie del blanco. Además, es posible calcular la fluencia (densidad de energía) por pulso incidente una vez conocido el tamaño exacto del haz en la superficie del blanco. La fluencia se obtiene a partir de la energía por pulso depositada en el blanco, medida directamente por un medidor de energía, y del área de la sección transversal del haz en la superficie del blanco, la cual se obtiene de las imágenes capturadas por la cámara CCD. Para lograr una remoción de material efectiva y, por ende, una síntesis adecuada de NPs, es esencial suministrar una fluencia que supere el umbral de ablación del material objetivo.

## **2.2 Caracterización de la sección transversal del haz láser sobre la superficie del blanco**

La determinación con precisión de la sección transversal del haz láser, enfocado sobre la superficie del blanco metálico, es necesaria para calcular con precisión la fluencia por pulso. Para llevar a cabo este cálculo, se emplea una estrategia que implica la captura de una imagen del haz láser sobre la superficie del blanco. Esta imagen se adquiere utilizando la cámara CCD del arreglo óptico. Una vez capturada la imagen, se utiliza un software de acceso libre, conocido como *ImageJ*, para extraer con precisión el perfil de intensidad del haz láser en la región de interés. Este perfil proporciona información sobre la distribución espacial de intensidad en la sección transversal del haz láser sobre la superficie del blanco, esta

distribución suele ser la de un perfil Gaussiano, lo que permite calcular con exactitud el área de la sección transversal, y por ende, determinar con precisión la fluencia por pulso.

Dado que el perfil del haz láser enfocado exhibe una ligera elipticidad, es necesario tomar perfiles a lo largo de sus ejes mayor y menor para una caracterización precisa. Esta elipticidad es inherente al haz de un láser pulsado, ya que el cristal está cortado en ángulo oblicuo (ángulo de Brewster), y por refracción el haz que se genera en la cavidad es ligeramente elíptico. Al capturar los perfiles a lo largo de ambos ejes, se obtiene una representación fiel de la distribución de intensidad del haz láser sobre la superficie del blanco. Esta estrategia permite detectar y cuantificar cualquier asimetría en la forma del haz, lo que es crucial para calcular con precisión el área de la sección transversal del haz láser y, por ende, la fluencia por pulso. Además, al tomar perfiles en ambas direcciones, se puede identificar una posible desalineación o distorsión en el sistema óptico, lo que facilita la corrección y optimización del sistema.

Los perfiles a lo largo del eje mayor (denominado eje X) y el eje menor (denominado eje Y) fueron procesados utilizando el software Origin. En esta etapa, los perfiles fueron graficados y se les aplicó un ajuste Gaussiano para obtener una representación precisa de la distribución de intensidad del haz láser en ambas direcciones. El ajuste Gaussiano permite modelar la forma del perfil con gran exactitud, lo que facilita la determinación de parámetros importantes, como el ancho del haz a la mitad del máximo de intensidad (FWHM, por sus siglas en inglés "Full Width at Half Maximum"). Este valor, obtenido a partir del ajuste Gaussiano, proporciona una medida cuantitativa del tamaño del haz láser en ambas direcciones,  $FWHM_x$  y  $FWHM_y$ , lo que es esencial para calcular el área de la sección transversal del haz y determinar la fluencia por pulso de manera precisa.

Después de obtener el tamaño del haz en el plano equivalente del blanco, es decir, en la posición del plano de la cámara CCD, el siguiente paso consiste en calcular las dimensiones reales del haz en la superficie del blanco y el área efectiva de su sección transversal. Es necesario calcular las dimensiones reales del haz debido a que la imagen capturada por la cámara CCD es una imagen magnificada por el juego de lentes en el arreglo del plano equivalente de blanco. El tamaño de los ejes de la elipse está dado por la siguiente expresión:

$$D_i = \frac{FWHM_i * TP}{M}, \quad (1)$$

Donde  $D_i$  es el valor promedio del tamaño de los ejes de la elipse, con  $i$  que denota los ejes  $x$  y  $y$ . Por otro

lado:

$$M = \frac{f_M}{f_P} \quad (2)$$

es el factor de magnificación del sistema del plano equivalente de blanco, mientras que  $f_M$  es la distancia focal de la lente de magnificación,  $f_P$  es la distancia focal de la lente de procesado y  $TP$  es el tamaño del pixel en la cámara CCD. Dado que el haz láser es elíptico, el área de su sección transversal es el área de una elipse, en este caso es igual a:

$$A = \pi * \frac{D_x}{2} * \frac{D_y}{2}, \quad (3)$$

donde  $D_x$  y  $D_y$  son el tamaño de los ejes de la elipse.

### 2.3 Obtención de la fluencia umbral de ablación del material

En el ámbito del procesamiento de materiales mediante láseres pulsados, uno de los factores relevantes a considerar es la fluencia umbral de ablación del material, que en el presente proyecto se determinó para una muestra de hierro (Fe) puro al 99% y otra de una aleación de 80% níquel y 20% hierro (Ni/Fe); estos materiales son conocidos por sus propiedades ferromagnéticas. El umbral de ablación representa la cantidad de energía por unidad de área necesaria para iniciar el proceso de ablación, es decir, la remoción de material de la superficie de la muestra. En el contexto específico de este proyecto de investigación, centrado en la síntesis de NPs, la ablación juega un papel fundamental. Es a través de este proceso que se obtiene el material primario a partir del cual se formarán las NPs, lo que subraya la importancia de comprender y determinar la fluencia umbral de ablación. Bajo esta premisa, la tarea inicial del presente proyecto fue la de caracterizar la fluencia umbral de ablación de los blancos de hierro y Ni/Fe. En este proceso, se utilizó el software *Origin*, que ofrece herramientas para el análisis y procesamiento de datos. Siguiendo la metodología propuesta por Byskov-Nielsen en el año 2010, se diseñó y ejecutó un experimento para crear una matriz de ablación. En esta matriz, se variaron tanto el número de pulsos como la energía de cada pulso depositados sobre la superficie del blanco, generando así un conjunto de

datos que permitió determinar con precisión la fluencia umbral de ablación para el material de interés. Este enfoque experimental y la aplicación de herramientas de análisis adecuadas no solo permitieron determinar la fluencia umbral de ablación de los materiales, sino que también permitieron comprender mejor los procesos de interacción láser-material en el contexto específico de la síntesis de NPs. Este conocimiento es necesario para optimizar los parámetros de procesamiento y garantizar la reproducibilidad y la calidad de los resultados en futuras investigaciones y aplicaciones prácticas.

**Tabla 1. Representación esquemática de la matriz de ablación para obtener la fluencia umbral de ablación del Fe y el Ni/Fe.**

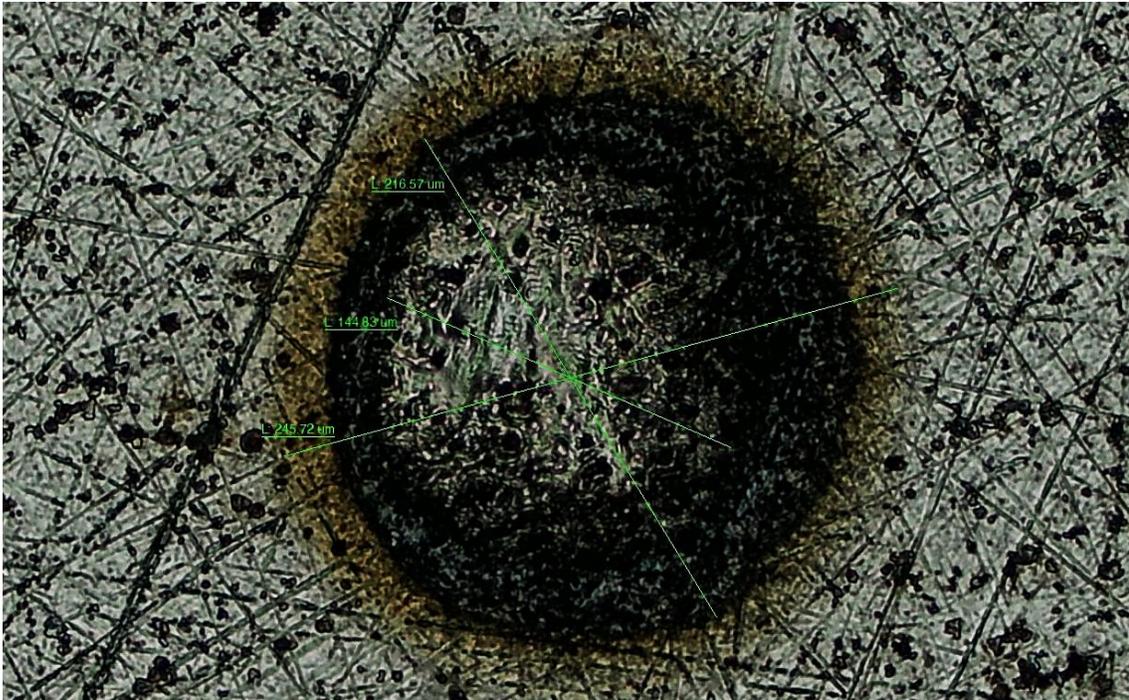
		<b>Número de pulsos en un tiempo definido, a 15 Hz</b>				
		10 segundos 150 pulsos	25 segundos 375 pulsos	60 segundos 900 pulsos	95 segundos 1,425 pulsos	130 segundos 1,950 pulsos
<b>Fluencia por pulso</b>	Fe: $2.298 J \cdot cm^{-2}$ Ni/Fe: $2.379 J \cdot cm^{-2}$					
	Fe: $46.187 J \cdot cm^{-2}$ Ni/Fe: $53.307 J \cdot cm^{-2}$					
	Fe: $85.317 J \cdot cm^{-2}$ Ni/Fe: $89.023 J \cdot cm^{-2}$					
	Fe: $122.474 J \cdot cm^{-2}$ Ni/Fe: $125.354 J \cdot cm^{-2}$					
	Fe: $167.026 J \cdot cm^{-2}$ Ni/Fe: $158.287 J \cdot cm^{-2}$					

Como se puede observar en la tabla 1, a cada fila se le asigna una fluencia por pulso diferente y a cada columna un número de pulsos determinado. Esto es fácil de llevar a cabo, ya que en el láser pulsado se puede ajustar la energía por pulso y la frecuencia de repetición de los pulsos. La fluencia se obtiene dividiendo la energía por pulso utilizada entre el área de la sección transversal del haz sobre la muestra, y el número de pulsos se determina multiplicando la frecuencia de repetición, que en todos los casos fue de 15 Hz, por el tiempo de exposición del haz sobre el mismo punto en la matriz.

Una vez completada la matriz de ablación, se procede a medir varias veces el diámetro de cada uno de los cráteres formados bajo diferentes fluencias y número de pulsos, para después obtener el promedio de las

mediciones de cada cráter. Esta tarea se llevó a cabo mediante dos métodos distintos para garantizar una caracterización minuciosa de las matrices.

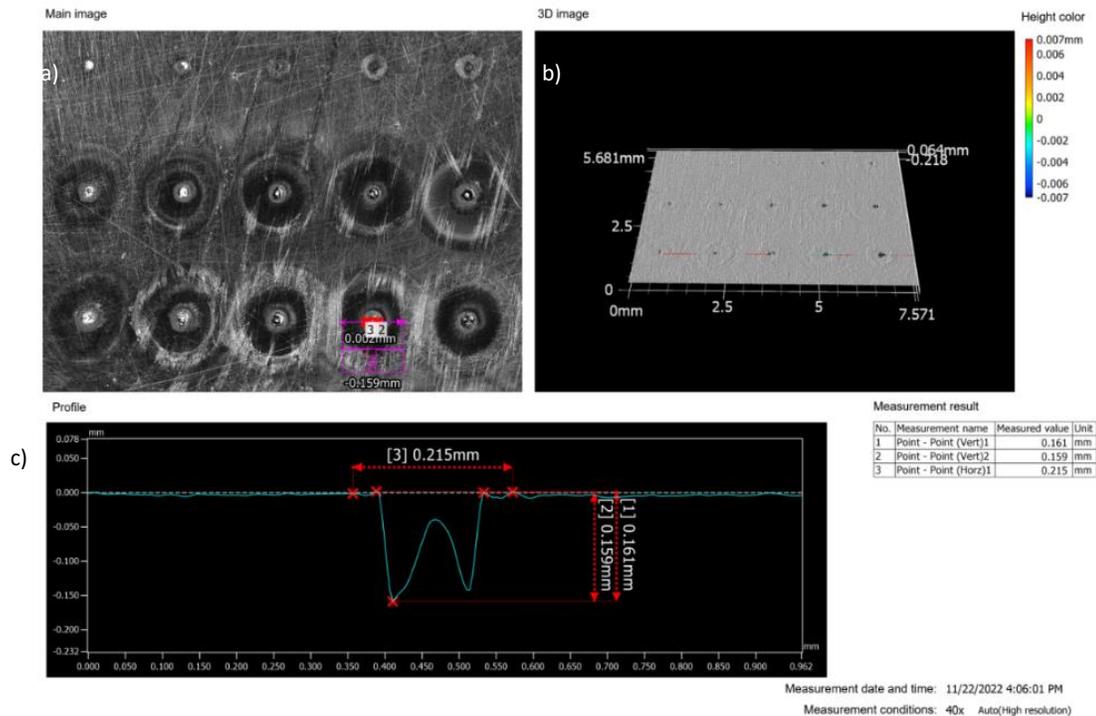
En primer lugar y como se muestra en la figura 7, la matriz fue analizada bajo un microscopio óptico (MO) adaptado con una cámara, la cual se conecta a una computadora en tiempo real para así observar en el monitor la muestra que se está analizando. Con la ayuda de un medidor calibrado, de acuerdo con la magnificación del objetivo del microscopio, se realizaron mediciones precisas de cada cráter.



**Figura 7.** Micrografía óptica de uno de los cráteres de la matriz con los trazos para realizar la medición.

El primer paso para llevar a cabo la medición consiste en seleccionar y enfocar una región de interés en la matriz de ablación, donde se encuentren los cráteres generados por el láser. Una vez enfocada la región, se utiliza el software integrado al MO para medir el diámetro de cada cráter. Este proceso implica trazar manualmente una línea que atraviesa el diámetro del cráter en la imagen.

El software calcula automáticamente el diámetro del cráter en función de la magnificación del objetivo del microscopio. Se trazan dos o más líneas (a, b y/o c) y abarcando diferentes segmentos de cada cráter para obtener así un diámetro promedio. Se repite este procedimiento para cada cráter, y así se obtiene un conjunto de datos de diámetros de cráteres para toda la matriz de ablación. Estos datos se tabulan para determinar el diámetro promedio de los mismos.



**Figura 8.** Imágenes de la matriz de ablación obtenidas con el perfilómetro: a) análisis bidimensional con mediciones de cada cráter, b) análisis tridimensional, y, c) análisis perfilométrico de un cráter y sus dimensiones.

Por otro lado, se empleó un segundo método basado en mediciones obtenidas con un perfilómetro óptico serie VR-5000 de la marca KEYENCE. Este dispositivo es un instrumento de medición de alta resolución que se utiliza para determinar las dimensiones topográficas de una muestra y que permite un análisis topográfico detallado, lo que facilita el análisis tridimensional de la matriz de cráteres y la medición precisa de sus diámetros. El primer paso en este procedimiento es preparar la muestra y montarla en el perfilómetro de manera que los cráteres sean claramente visibles y accesibles para la medición. Una vez que la muestra está colocada en la posición adecuada, se procede a configurar el perfilómetro y a ajustar los parámetros de medición según las especificaciones del material y la geometría de los cráteres. El perfilómetro utiliza un sistema de medición óptico para escanear la superficie de la muestra y registrar los perfiles topográficos de los cráteres. Durante el escaneo, se mide la altura de la superficie en puntos discretos a lo largo de líneas perpendiculares al eje del cráter, lo que permite reconstruir una representación tridimensional de la forma del cráter con alta precisión. Una vez completado el escaneo, se utiliza el software de análisis del perfilómetro para procesar los datos obtenidos y calcular el diámetro de los cráteres. Se realizaron múltiples mediciones utilizando cada método, y se tomó el promedio para obtener el diámetro. Un ejemplo de las mediciones con el perfilómetro óptico se presenta en la figura 8.

Posteriormente, se tabulan todas las mediciones individuales de los cráteres, los cuales formados con una frecuencia de repetición de 15 Hz. Se tabula el promedio de las mediciones realizadas, el tiempo de exposición, el número de pulsos y la energía por pulso. Esta caracterización rigurosa garantiza una evaluación completa y precisa de las características físicas de los cráteres formados durante el proceso de ablación láser.

Una vez tabulados los datos de los cráteres, con ayuda del software *Origin*, se grafican los diámetros promediados al cuadrado ( $D_i^2$ ) en función de la energía por pulso ( $E_{pp}$ ) depositada en cada uno de los cráteres en la matriz de ablación, en esta figura se realiza un ajuste a partir de la ecuación 4 (Kruger et al., 2007), donde el parámetro libre (variable que no puede predecirse con precisión y debe estimarse experimental o teóricamente) es la energía umbral de ablación ( $E_u$ ).

$$D_i^2 = 2\omega_0^2 \left( \ln \frac{E_{pp}}{E_u} \right), \quad (4)$$

donde  $\omega_0$  es el radio de la cintura del haz láser.

A partir del proceso de ajuste, la energía umbral de ablación ( $E_u(N)$ ) correspondiente a cada cráter en la matriz de ablación, para un número  $N$  de pulsos, permite calcular el valor de fluencia umbral ( $F_u(N)$ ) para cada caso mediante la aplicación de la ecuación 5. Este análisis proporciona una comprensión detallada de la relación que existe entre la energía umbral de ablación y el radio del cráter en función del número de pulsos. Esto permite entender cómo varía la fluencia umbral de ablación bajo diferentes condiciones de irradiación láser. Este enfoque brinda una herramienta poderosa para evaluar y optimizar el proceso de ablación, lo que permite una manipulación precisa de los parámetros de irradiación láser para alcanzar las condiciones deseadas de ablación, con eficiencia y precisión.

$$F_u(N) = \frac{2E_u(N)}{\pi(\omega_0^2)} \quad (5)$$

Posteriormente, se realizó un ajuste de los datos de la fluencia umbral de ablación ( $F_u$ ) dependiente del número de pulsos, empleando la ecuación 6 propuesta por Jee y colaboradores en 1988 con el objetivo de determinar la fluencia umbral de ablación del material para un solo pulso.

$$F_u(N) = F_u(1) \cdot N^{S-1} \quad (6)$$

Esta ecuación establece que la fluencia umbral para un cierto número de pulsos ( $N$ ) está determinada por la fluencia umbral para un solo pulso, multiplicada por el número de pulsos depositados sobre el material y elevado al exponente  $S - 1$ . El factor  $S$ , denominado coeficiente de incubación, refleja la respuesta del material a la acumulación de energía durante la irradiación con  $N$  pulsos láser. A medida que se aplican múltiples pulsos sobre el material, este experimenta cambios progresivos en su estructura y propiedades físicas, lo que puede influir en su capacidad para absorber la energía del láser y, por lo tanto, en la fluencia umbral de ablación. En el coeficiente de incubación se consideran estos efectos acumulativos que proporcionan información sobre cómo responde el material a la irradiación repetitiva, que incluye fenómenos como la formación de microcavidades, la fusión superficial y otros procesos relacionados con la interacción láser-material.

Comprender el coeficiente de incubación es fundamental para optimizar los procesos de ablación láser, ya que permite ajustar los parámetros de irradiación para lograr la ablación deseada de manera eficiente y controlada. Además, el estudio de este coeficiente puede ayudar a comprender los mecanismos subyacentes de la ablación láser y proporcionar información relevante para mejorar la precisión y la reproducibilidad del procesamiento de materiales con láseres pulsados.

## 2.4 Pruebas de síntesis de NPs con diferentes parámetros de irradiación

Se llevaron a cabo una serie de pruebas con el fin de evaluar y comparar las diferentes NPs obtenidas mediante la variación de diversos parámetros de la síntesis. Estos parámetros incluyeron el material base (Fe [99%] o Ni/Fe [80%/20%]), el medio líquido (etanol al 99%, acetona, alcohol isopropílico o propilenglicol), la frecuencia de repetición del láser (10,14,15 Hz y 5 kHz), el tipo de láser pulsado (Nd:YAG[ns] o Ti:Sa[fs]), la fluencia por pulso, la fluencia integrada (considera la fluencia por pulso en un tiempo determinado), el número de pulsos depositados y la velocidad del barrido (1.0-6.0 mm/s). Estas pruebas se diseñaron para identificar y seleccionar los parámetros de síntesis más adecuados para lograr un proceso eficiente y reproducible en la formación de NPs de óxidos de hierro y de níquel/hierro. Las variaciones sistemáticas en cada uno de estos parámetros permiten identificar cómo afectan éstos en las características apreciables de las NPs. Por esta razón, a partir de los análisis cualitativos se seleccionaron las muestras a utilizar en las posteriores evaluaciones de este trabajo.

Las muestras de NPs sintetizadas fueron mantenidas bajo observación durante un periodo de 30 días para evaluar su viabilidad y determinar cuáles cumplían con las propiedades necesarias para continuar con el estudio. Este proceso de selección y descarte se basó en varias características que afectan la funcionalidad y estabilidad de las NPs.

Primero, se evaluó la estabilidad coloidal de las NPs. Las muestras que mostraran señales tales como un cambio de coloración, fueron descartadas. El cambio de coloración puede significar un cambio, y por lo tanto una inestabilidad, de la composición química de las NPs. Asimismo, la aglomeración, y posteriormente, precipitación de las partículas también fue un criterio de exclusión. La aglomeración indica que las NPs están perdiendo su estabilidad coloidal, lo que puede resultar en una disminución en su funcionalidad. La precipitación suele ser un fenómeno resultante de la aglomeración.

También, se consideró la concentración de partículas en la solución. Una baja concentración de NPs podría indicar problemas en el proceso de síntesis o una ineficiencia en la producción de NPs con las propiedades deseadas.

Por último, la interacción de las NPs con un campo magnético externo generado por un imán de neodimio fue un factor de interés en la evaluación. Las muestras de NPs que no mostraron ninguna respuesta significativa con el campo magnético fueron descartados del estudio. Esta prueba es esencial para aplicaciones en las que las propiedades magnéticas de las NPs son fundamentales, como en la hipertermia magnética. Una nula interacción con el campo magnético externo puede deberse a la síntesis de un material con baja susceptibilidad magnética, algunos óxidos de hierro tienen susceptibilidades magnéticas despreciables o poco perceptibles, también, puede deberse a alguna reacción química con el medio líquido.

## 2.5 Caracterización de las nanopartículas

Una vez culminada la fase de síntesis de las NPs, se procedió con el proceso de caracterización. Esta etapa comprende la evaluación de las propiedades físicas, químicas y estructurales de las NPs obtenidas. Para este propósito se emplearon las siguientes técnicas:

- Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés, *Transmission Electron Microscopy*): Esta técnica se utilizó para examinar detalladamente las características morfológicas

de las NPs, así como para evaluar la distribución de tamaños con alta resolución y precisión.

- Espectroscopías micro-Raman y UV-Vis: Estas espectroscopías se emplean para analizar la estructura cristalina y composición química de las NPs.
- Caracterización de la respuesta magnética: Se determinó el umbral de magnitud de densidad de flujo magnético para observar el efecto superparamagnético de las NPs.
- Evaluación de la capacidad de hipertermia: Se realizaron experimentos para evaluar la capacidad de las NPs para generar hipertermia al someterlas a un campo magnético alterno generado con una bobina conectada a una corriente alterna. Se midió el incremento de temperatura de las NPs en función del tiempo de aplicación del campo magnético externo, lo que permitió determinar su potencial como agentes de hipertermia.

En conjunto, estas técnicas de caracterización proporcionaron de manera complementaria información de las propiedades físicas, químicas y magnéticas de las NPs sintetizadas, lo que es fundamental para su diseño, optimización y aplicación en una amplia gama de campos científicos y tecnológicos.

### 2.5.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La Microscopía Electrónica de Transmisión es una técnica avanzada de microscopía que se utiliza ampliamente en la caracterización de NPs. Esta técnica permite obtener imágenes de alta resolución de las NPs, lo que proporciona información detallada sobre su morfología, tamaño y distribución. El principio básico de operación es similar al de un microscopio óptico, pero en lugar de utilizar luz visible, utiliza un haz de electrones altamente energéticos para analizar la muestra. Cuando los electrones atraviesan el material, estos interactúan con los átomos presentes, produciendo una imagen amplificada y detallada en un detector. Esta imagen revela información sobre la morfología de las NPs con una resolución de hasta unos pocos nanómetros (Malatesta, 2021).

Durante la caracterización de NPs por TEM, se puede obtener información morfológica de las NPs, lo que incluye su forma (esférica, cilíndrica, irregular, etc.) y la presencia de estructuras adicionales como poros, corazas o aglomerados. Además, se puede medir el tamaño de las NPs con alta precisión, para comprender su comportamiento y sus propiedades fisicoquímicas.

Para obtener un histograma de distribución de tamaños de las NPs utilizando TEM, se toman múltiples imágenes de diferentes regiones de la muestra. Luego, se procesan estas imágenes con algún software especializado, en este caso *ImageJ*, para medir el diámetro de las NPs en cada imagen. Estos datos se recopilan y se organizan en un histograma, que representa la frecuencia de ocurrencia de diferentes tamaños de NPs en la muestra. Este histograma proporciona la distribución de tamaños de las NPs, y revela características como la homogeneidad y la variabilidad entre las muestras.

En resumen, este tipo de microscopía es una técnica versátil y útil para la caracterización de NPs, que proporciona información detallada sobre su morfología, tamaño y distribución. Un histograma de distribución de tamaños mediante TEM es una herramienta útil para el análisis de las NPs y de ser necesario, optimizar la síntesis de NPs.

### 2.5.2 Espectroscopía micro-Raman

La Espectroscopía micro-Raman es una técnica analítica avanzada que proporciona información detallada sobre la composición química y la estructura cristalina y molecular de las muestras de nanomateriales. El principio básico de operación de la Espectroscopía Micro-Raman se basa en el esparcimiento inelástico de la luz cuando interactúa con una red cristalina.

Cuando un haz láser incide sobre la muestra, los fotones esparcidos pueden perder o ganar energía debido a las vibraciones moleculares y rotacionales de los enlaces químicos presentes en la muestra. Esta pérdida o ganancia de energía se refleja en un cambio en la longitud de onda de la luz esparcida, conocido como efecto Raman.

En la caracterización de las NPs, se puede determinar su composición química al identificar los diferentes modos vibracionales de los enlaces químicos presentes en la muestra. Esto permite identificar los materiales de los que están constituidas, así como cualquier impureza o contaminante.

Además, esta técnica de caracterización también revela detalles sobre la estructura cristalina de las NPs y su orientación espacial. Esto es especialmente útil para caracterizar materiales cristalinos, incluidos los óxidos metálicos, en los que las vibraciones de la red están influenciadas por la estructura cristalina y la orientación de los cristales (Pazos-Perez & Álvarez-Puebla, 2012).

### 2.5.3 Espectroscopía de UV-Vis

Esta técnica de caracterización se utiliza para estudiar las propiedades ópticas de las NPs en función de la absorción y el esparcimiento de luz ultravioleta (UV) y visible (Vis). En esta técnica, un haz de luz UV-Vis se hace incidir sobre la muestra de NPs, y luego se registra el espectro de absorción o de esparcimiento de la luz. Este espectro proporciona información sobre las transiciones electrónicas de las NPs y su absorbancia en diferentes longitudes de onda. La espectroscopía UV-Vis es ampliamente utilizada en la caracterización de NPs debido a su sensibilidad para detectar cambios en las propiedades ópticas de los nanomateriales. La información obtenida a través de esta técnica puede incluir la absorbancia, la transmitancia y la reflectancia de la luz en diferentes longitudes de onda, lo que permite determinar las características ópticas de las NPs.

### 2.5.4 Caracterización de la respuesta magnética de las NPs

La caracterización de la respuesta magnética de las NPs involucra un método muy práctico para analizar su respuesta ante un campo magnético externo. Esta técnica consiste en acercar un imán de neodimio al coloide de NPs para observar la respuesta de las NPs. Alternativamente, se utilizaron bobinas alimentadas por una corriente alterna (AC) con la finalidad de generar un campo magnético controlado, se emplearon tres bobinas con diferentes tamaños (diámetro) para variar la intensidad y distribución del campo magnético aplicado.

Esta caracterización proporciona una evaluación de la respuesta magnética de las NPs y su capacidad para interactuar con un campo magnético externo. Además, nos permite estudiar cómo responden las NPs a campos magnéticos de diferentes intensidades. Para cuantificar de manera precisa la respuesta magnética de las NPs, se utilizó un medidor de campo magnético TM-197 de la marca *TENMARS*. Este instrumento mide la densidad de flujo magnético generado tanto por el imán como por las bobinas. Al analizar estos datos, es posible determinar la mínima densidad de flujo magnético necesaria para inducir la respuesta magnética de las NPs. Este proceso se realiza acercando la punta del medidor de campo magnético a diferentes zonas del dispositivo (imán o bobina) hasta barrerlo por completo, mientras, el dispositivo cuantifica la densidad de flujo magnético en esa posición, por lo que mide la intensidad de la magnetización del objeto con respecto al tiempo. Esto nos permite obtener en el software del dispositivo los datos cuantificados mientras se realiza la medición, para así poder identificar el pico máximo de densidad de flujo magnético en el objeto.

La densidad de flujo magnético, denotada por la letra  $G$ , es una medida del campo magnético en un punto específico del espacio. Se refiere a la cantidad de líneas de campo magnético que pasan a través de un área dada perpendicularmente en ese punto. En otras palabras, indica la cantidad de campo magnético por unidad de área en una dirección particular (Griffiths, 2013).

### 2.5.5 Caracterización de la capacidad hipertérmica de las NPs

La caracterización de la capacidad hipertérmica de las NPs se refiere a la generación controlada de calor mediante la aplicación de un campo magnético alterno. Este proceso se lleva a cabo utilizando las mismas bobinas que se emplean para la caracterización de la respuesta magnética. Estas bobinas son alimentadas por una corriente alterna, lo que genera un campo magnético alterno alrededor de la muestra.

El fenómeno de la hipertermia se produce debido a la interacción entre el campo magnético alternante y las NPs magnéticas presentes en la muestra, en este caso el coloide. Cuando las NPs son expuestas al campo magnético, las oscilaciones de los momentos magnéticos de las partículas generan calor por pérdidas magnéticas, lo que eleva la temperatura local de la muestra.

Para caracterizar este fenómeno, se mide la temperatura de la muestra con respecto al tiempo mientras está siendo expuesta al campo magnético generado por las bobinas. La temperatura se midió con un termopar conectado a un multímetro. El termopar se introdujo en el coloide para registrar la temperatura. Esto se realizó con dos muestras, una con la solución coloidal de las NPs y otra únicamente con el medio líquido. Esta medición se realizó para determinar la contribución, por separado, de las NPs y del medio líquido al cambio de temperatura de la muestra. Durante el proceso de caracterización, se realizan varias mediciones de temperatura, en las cuales se coloca el termopar en diferentes posiciones dentro de la solución coloidal.

Esta medición permitió obtener mediciones representativas de la distribución de temperatura en la muestra. Finalmente, se graficó la temperatura de la muestra como función del tiempo para evaluar el fenómeno de hipertermia inducida por el campo magnético.

## Capítulo 3. Resultados

---

### 3.1 Caracterización de la fluencia umbral de ablación de los blancos de Fe y Ni/Fe

#### 3.1.1 Análisis de los cráteres en las matrices de ablación

Este análisis es de importancia en la caracterización del umbral de ablación de cualquier material e implica la observación detallada de los cráteres generados en la muestra después de la exposición a diferentes combinaciones de fluencia por pulso y número de pulsos. Para llevarlo a cabo, se preparó una matriz de ablación con el láser de pulsos de nanosegundos (4 – 7 ns), el cual es un láser de Nd:YAG de modelo *MINILITE II* de la marca *Continuum*, con una longitud de onda de 1,064 nm. Durante este paso, se variaron tanto la energía por pulso como el número de pulsos incidentes en cada punto de la matriz. La energía por pulso se ajusta en cada fila de la matriz, mientras que el número de pulsos se varió en cada columna.

Al observar la matriz de ablación bajo un microscopio óptico, se pudieron identificar distintos patrones y características en los cráteres formados. Por ejemplo, se observaron diferencias en el tamaño, la forma y la profundidad de los cráteres en función de la combinación específica de fluencia por pulso y número de pulsos. Además, es posible identificar efectos como fusión, re-depósito del material ablacionado y evaporación en los cráteres, lo que proporciona información adicional sobre el proceso de ablación.

Para presentar los resultados de los puntos de ablación, se realizaron las tablas 3 y 4, en la que se observan las micrografías por microscopio óptico de cada uno de los puntos de ablación, señalando también tanto el número de pulsos como la fluencia por pulso a la que fue sometido cada punto de ablación. Cada línea de la matriz se le asignó una nomenclatura correspondiente a su posición de manera descendente (L1, L2, L3...) y a cada cráter correspondiente a esa línea de la matriz se le asignó una nomenclatura correspondiente a su posición, de izquierda a derecha (C1, C2, C3...) para ser identificados de manera más sencilla al momento de tabular los datos.

Esto resulta de utilidad para determinar el umbral de ablación del material, es decir, la combinación de fluencia por pulso y el número de pulsos necesarios para iniciar el proceso de ablación. Esto se puede ver en la tabla 2, donde se pueden observar la energía por pulso (J) utilizada en cada línea de la matriz tanto

para el Fe como para el Ni/Fe, además del tiempo de exposición y el número de pulsos empleados en cada cráter para ambos casos.

**Tabla 2.** Energía por pulso empleada para cada línea, y tiempo de exposición y número de pulsos utilizados para cada cráter de las matrices de ablación tanto del Fe como del Ni/Fe.

<i>Línea</i>	L1	L2	L3	L4	L5
<i>Energía por pulso Fe [J]</i>	1.42E-04	2.85E-03	5.27E-03	7.57E-03	1.03E-02
<i>Energía por pulso Ni/Fe [J]</i>	1.47E-04	3.29E-03	5.50E-03	7.75E-03	9.78E-03
<i>Cráter</i>	C1	C2	C3	C4	C5
<i>Tiempo de exposición [s]</i>	10	25	60	95	130
<i>Número de pulsos</i>	150	375	900	1425	1950

Este umbral es de relevancia para comprender las propiedades de ablación del material y optimizar los parámetros de irradiación en el procesado láser.

**Tabla 3.** Matriz de ablación del Fe observada con un Microscopio Óptico (MO) a una magnificación de 10x.

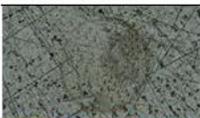
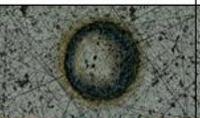
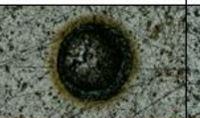
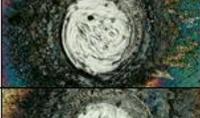
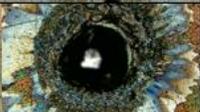
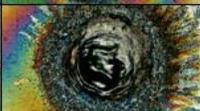
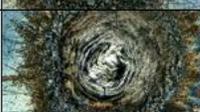
		<i>Número de Pulsos</i>					
		<i>C1</i>	<i>C2</i>	<i>C3</i>	<i>C4</i>	<i>C5</i>	
		150	750	1500	1875	2250	
<i>Fluencia por pulso</i>	<i>L1</i>	2.298 $\frac{J}{cm^2}$					
	<i>L2</i>	46.187 $\frac{J}{cm^2}$					
	<i>L3</i>	85.317 $\frac{J}{cm^2}$					
	<i>L4</i>	122.474 $\frac{J}{cm^2}$					
	<i>L5</i>	167.026 $\frac{J}{cm^2}$					

Tabla 4. Matriz de ablación del Ni/Fe observada con un Microscopio Óptico (MO) a una magnificación de 10x.

		Número de Pulsos					
		C1	C2	C3	C4	C5	
		150	750	1500	1875	2250	
Fluencia por pulso	L1	$2.379 \frac{J}{cm^2}$					
	L2	$53.307 \frac{J}{cm^2}$					
	L3	$89.023 \frac{J}{cm^2}$					
	L4	$125.354 \frac{J}{cm^2}$					
	L5	$158.287 \frac{J}{cm^2}$					

### 3.1.2 Medición de los diámetros de los cráteres

Una vez completadas las matrices de ablación, se procedió a medir el diámetro de los cráteres resultantes en cada una de las matrices, y para realizar dichas mediciones, se emplearon herramientas especializadas. Inicialmente, se utilizó un microscopio óptico conectado a una computadora, lo que permitió obtener imágenes de los cráteres, posteriormente, las imágenes fueron analizadas utilizando el software de análisis integrado al microscopio. También, el perfilómetro óptico proporcionó un análisis topográfico detallado de los cráteres, lo que proporciona la medición del diámetro y de la profundidad, además de la morfología de los cráteres. Esto permite comprender las características del material post-ablación, debido a que variaciones en el tamaño o forma de los cráteres refleja cambios en los parámetros de ablación o en las propiedades del material. Además, la combinación del microscopio óptico y el perfilómetro óptico ofreció una doble verificación de los datos obtenidos.

En las tablas 5 y 7, se presentan los diámetros al cuadrado para cada número de pulsos y las distintas fluencias por pulso, en los que se puede observar que a medida que la energía incidente y el número de pulsos incrementan (como se muestra en las tablas 3 y 4), el diámetro promedio de cada cráter en la matriz también se incrementa, indicando así que los cráteres son más grandes. Posterior a la tabulación mencionada anteriormente, se realizó un concentrado de los datos obtenidos, mostrado en las tablas 6 y 8.

Tabla 5. Diámetros y diámetros al cuadrado medidos en Perfilómetro y en MO en cada punto en la matriz de ablación en el blanco de Fe.

	<i>Línea de la matriz</i>	<i>Cráter de la matriz</i>	<i>Perfilómetro [μm]</i>	<i>Microscopio óptico [μm]</i>	<i>Promedio [μm]</i>	<i>Promedio [cm]</i>	<i>Diámetro al cuadrado [cm<sup>2</sup>]</i>
<b>M U E S T R A  D E  H I E R R O</b>	L1	C1	0	0	0	0	0
		C2	139.0	195.72	167.36	1.67E-02	2.80E-04
		C3	-	202.37	202.37	2.02E-02	4.10E-04
		C4	149.0	202.14	175.57	1.76E-02	3.08E-04
		C5	-	204.55	204.55	2.05E-02	4.18E-04
	L2	C1	207.0	255.325	231.1625	2.31E-02	5.34E-04
		C2	220.0	250.43	235.215	2.35E-02	5.53E-04
		C3	233.0	243.485	238.2425	2.38E-02	5.68E-04
		C4	231.0	268.14	249.57	2.50E-02	6.23E-04
		C5	239.0	262.575	250.7875	2.51E-02	6.29E-04
	L3	C1	239.0	253.38	246.19	2.46E-02	6.06E-04
		C2	230.0	274.89	252.44	2.52E-02	6.37E-04
		C3	218.0	272.99	245.50	2.45E-02	6.03E-04
		C4	315.0	276.79	295.89	2.96E-02	8.76E-04
		C5	244.0	269.43	256.72	2.57E-02	6.59E-04
	L4	C1	261.0	231.915	246.4575	2.46E-02	6.07E-04
		C2	256.0	254.91	255.455	2.55E-02	6.53E-04
		C3	238.0	260.12	249.06	2.49E-02	6.20E-04
		C4	282.0	268.345	275.1725	2.75E-02	7.57E-04
		C5	279.0	270.405	274.7025	2.75E-02	7.55E-04
L5	C1	253.0	242.23	247.62	2.48E-02	6.13E-04	
	C2	261.0	244.59	252.80	2.53E-02	6.39E-04	
	C3	251.0	276.04	263.52	2.64E-02	6.94E-04	
	C4	276.0	269.81	272.90	2.73E-02	7.45E-04	
	C5	283.0	271.62	277.31	2.77E-02	7.69E-04	

Tabla 6. Diámetros al cuadrado para cada número de pulsos y las distintas fluencias por pulso en cada uno de los puntos de la matriz de ablación del Fe.

<i>Número de pulsos por cráter de la matriz</i>	<i>Diámetros al cuadrado por cada línea [cm<sup>2</sup>]</i>				
	<i>Línea 1</i>	<i>Línea 2</i>	<i>Línea 3</i>	<i>Línea 4</i>	<i>Línea 5</i>
C1 - 150	0	5.34E-04	6.06E-04	6.07E-04	6.13E-04
C2 - 375	2.80E-04	5.53E-04	6.37E-04	6.53E-04	6.39E-04
C3 - 900	4.10E-04	5.68E-04	6.03E-04	6.20E-04	6.94E-04
C4 - 1425	3.08E-04	6.23E-04	8.76E-04	7.57E-04	7.45E-04
C5 - 1950	4.18E-04	6.29E-04	6.59E-04	7.55E-04	7.69E-04

Tabla 7. Diámetros y diámetros al cuadrado medidos en Perfilómetro y en MO en cada punto en la matriz de ablación en el blanco de Ni/Fe.

	<i>Línea de la matriz</i>	<i>Cráter de la matriz</i>	<i>Perfilómetro [μm]</i>	<i>Microscopio óptico [μm]</i>	<i>Promedio [μm]</i>	<i>Promedio [cm]</i>	<i>Diámetro al cuadrado [cm<sup>2</sup>]</i>
<b>M U E S T R A  D E  N I Q U E - H I E R R O</b>	L1	C1	0	0	0	0	0
		C2	138.0	141.44	139.72	1.40E-02	1.95E-04
		C3	145	153.44	149.22	1.49E-02	2.23E-04
		C4	153.0	162.27	157.64	1.58E-02	2.48E-04
		C5	165	154.67	159.84	1.60E-02	2.55E-04
	L2	C1	157.0	163.53	160.26	1.60E-02	2.57E-04
		C2	162.0	174.47	168.23	1.68E-02	2.83E-04
		C3	170.0	184.81	177.40	1.77E-02	3.15E-04
		C4	183.0	189.24	186.12	1.86E-02	3.46E-04
		C5	199.0	190.45	194.72	1.95E-02	3.79E-04
	L3	C1	206.0	201.99	203.99	2.04E-02	4.16E-04
		C2	199.0	196.07	197.54	1.98E-02	3.90E-04
		C3	206.0	200.57	203.29	2.03E-02	4.13E-04
		C4	215.0	216.59	215.79	2.16E-02	4.66E-04
		C5	229.0	227.40	228.20	2.28E-02	5.21E-04
	L4	C1	230.0	220.71	225.35	2.25E-02	5.08E-04
		C2	245.0	239.30	242.15	2.42E-02	5.86E-04
		C3	255.0	253.37	254.19	2.54E-02	6.46E-04
		C4	269.0	273.17	271.08	2.71E-02	7.35E-04
		C5	275.0	287.48	281.24	2.81E-02	7.91E-04
L5	C1	244.0	254.34	249.17	2.49E-02	6.21E-04	
	C2	268.0	246.88	257.44	2.57E-02	6.63E-04	
	C3	274.0	248.47	261.23	2.61E-02	6.82E-04	
	C4	293.0	279.11	286.05	2.86E-02	8.18E-04	
	C5	299.0	288.49	293.75	2.94E-02	8.63E-04	

Tabla 8. Diámetros al cuadrado para cada número de pulsos y las distintas fluencias por pulso en cada uno de los puntos de la matriz de ablación del Ni/Fe.

<i>Número de pulsos por cráter de la matriz</i>	<i>Diámetros al cuadrado por cada línea [cm<sup>2</sup>]</i>				
	<i>Línea 1</i>	<i>Línea 2</i>	<i>Línea 3</i>	<i>Línea 4</i>	<i>Línea 5</i>
C1 - 150	0	2.57E-04	4.16E-04	5.08E-04	6.21E-04
C2 - 375	1.95E-04	2.83E-04	3.90E-04	5.86E-04	6.63E-04
C3 - 900	2.23E-04	3.15E-04	4.13E-04	6.46E-04	6.82E-04
C4 - 1425	2.48E-04	3.46E-04	4.66E-04	7.35E-04	8.18E-04
C5 - 1950	2.55E-04	3.79E-04	5.21E-04	7.91E-04	8.63E-04

### 3.1.3 Diámetros medidos contra la energía por pulso ( $E_{pp}$ ) empleada en cada cráter

Las figuras 9 y 10 presentan los resultados obtenidos de los experimentos de ablación láser realizados sobre los blancos de hierro y níquel/hierro, respectivamente. En estas figuras, se muestra la relación entre los diámetros al cuadrado de los cráteres de ablación y la energía por pulso incidente ( $E_{pp}$ ) para diferentes números de pulsos aplicados. Para analizar los datos, los diámetros al cuadrado de los cráteres se graficaron en función de  $E_{pp}$  para cada número de pulsos. Este enfoque permite observar cómo la energía del láser afecta el tamaño de los cráteres formados en los materiales. Un ajuste de los datos experimentales se realizó siguiendo la ecuación 4, que describe la relación entre la energía incidente y el tamaño del cráter.

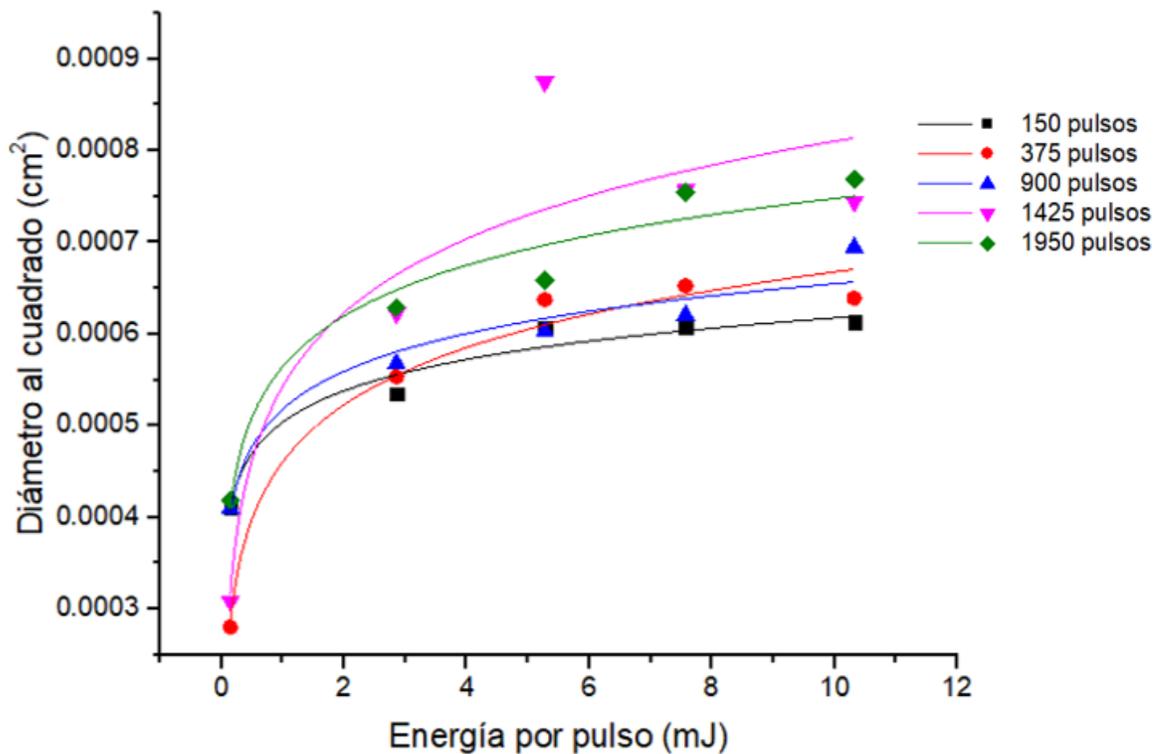


Figura 9. Diámetro al cuadrado contra energía por pulso empleada en los cráteres de la matriz de ablación del Fe. La línea continua es el ajuste de los datos experimentales utilizando la ecuación 4, para obtener la fluencia umbral de ablación del Fe.

En ambos casos, se observa una tendencia asintótica en las curvas obtenidas. Esta tendencia indica que, a medida que la energía por pulso aumenta, el incremento en el diámetro de los cráteres tiende a estabilizarse. Además, se puede notar que los diámetros al cuadrado de los cráteres aumentan conforme se incrementa la  $E_{pp}$ .

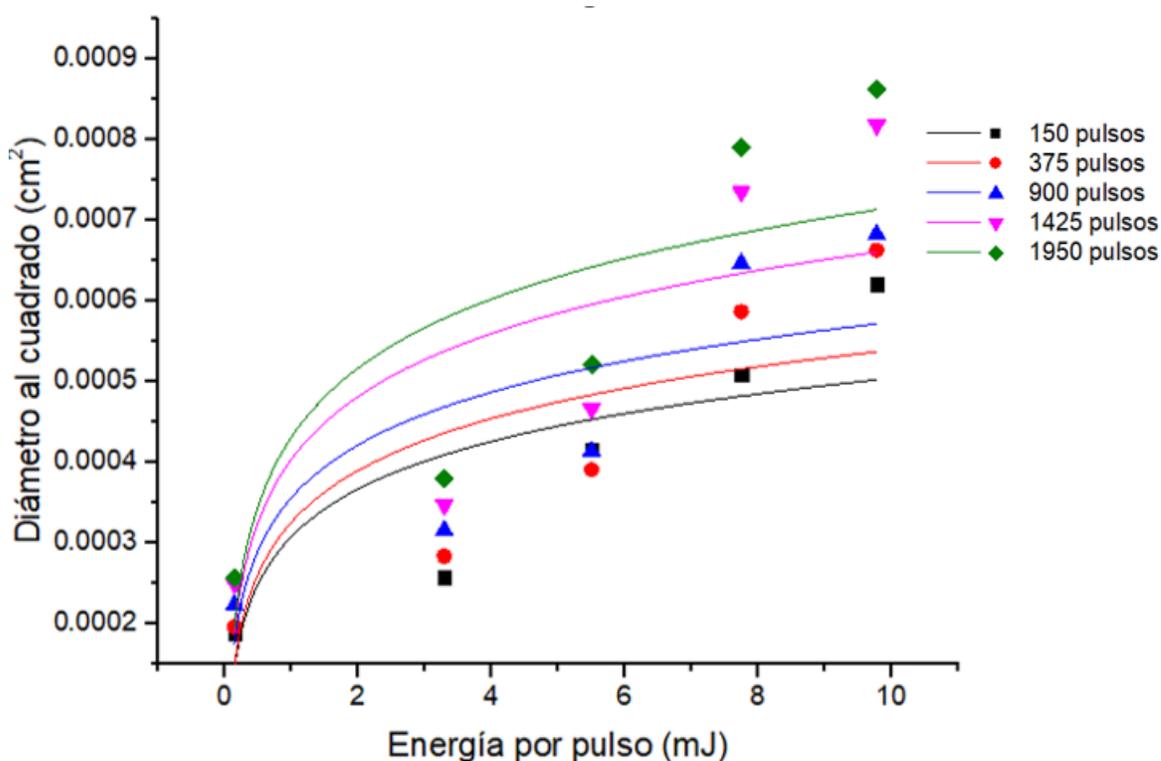


Figura 10. Diámetro al cuadrado contra energía por pulso empleada en los cráteres de la matriz de ablación del Ni/Fe. La línea continua es el ajuste de los datos experimentales utilizando la ecuación 4, para obtener la fluencia umbral de ablación del Ni/Fe.

### 3.1.4 Obtención de la fluencia umbral ( $F_u$ ) de ablación para el Fe y el Ni/Fe

Partiendo del ajuste de los datos experimentales mostrados en las figuras 9 y 10, se obtuvieron los datos necesarios para el cálculo de  $F_u$ , como se muestra en la tabla 9, donde se reportan la energía umbral de ablación y  $w_0$ , obtenidos del ajuste de los datos experimentales de los cráteres de ablación para distinto número de pulsos, además de la  $F_u$  calculada a partir de la energía umbral utilizando la ecuación 5.

Tabla 9. Fluencia umbral del Fe y el Ni/Fe obtenida del ajuste en la ecuación 4, a partir de los datos experimentales.

No. de pulsos	Fluencia Umbral $\left[\frac{J}{cm^2}\right]$	
	Fe	Ni/Fe
150	1.75	1.91
375	1.67	1.76
900	1.51	1.70
1425	1.47	1.44
1950	1.12	1.14

En la figura 11 se muestra la fluencia umbral de ablación ( $F_u$ ) y su dependencia con el número de pulsos, tanto para el blanco de Fe como para el de Ni/Fe. Esta fluencia umbral representa la mínima cantidad de energía necesaria por unidad de área para iniciar el proceso de ablación del material. La relación entre la fluencia umbral y el número de pulsos es fundamental para entender el comportamiento de estos materiales bajo condiciones de ablación repetitiva. Utilizando la ecuación 6, se realizó un ajuste en la gráfica para determinar dos parámetros clave: la fluencia umbral de ablación para un único pulso ( $F_u(1)$ ) y el coeficiente de incubación ( $S$ ). La fluencia umbral para un único pulso es una medida que indica la energía necesaria para ablacionar el material con un solo pulso láser. Por otro lado, el coeficiente de incubación describe cómo la fluencia umbral cambia con el número de pulsos aplicados; un valor de  $S$  menor que 1 indica que la fluencia umbral disminuye con el número de pulsos, lo que sugiere un efecto acumulativo de daño en el material. Los valores obtenidos de  $F_u(1)$  y  $S$  se presentan en la tabla 10, y proporcionan una comparación entre los materiales Fe y Ni/Fe. Esta información es de interés cuando se requiere una ablación controlada.

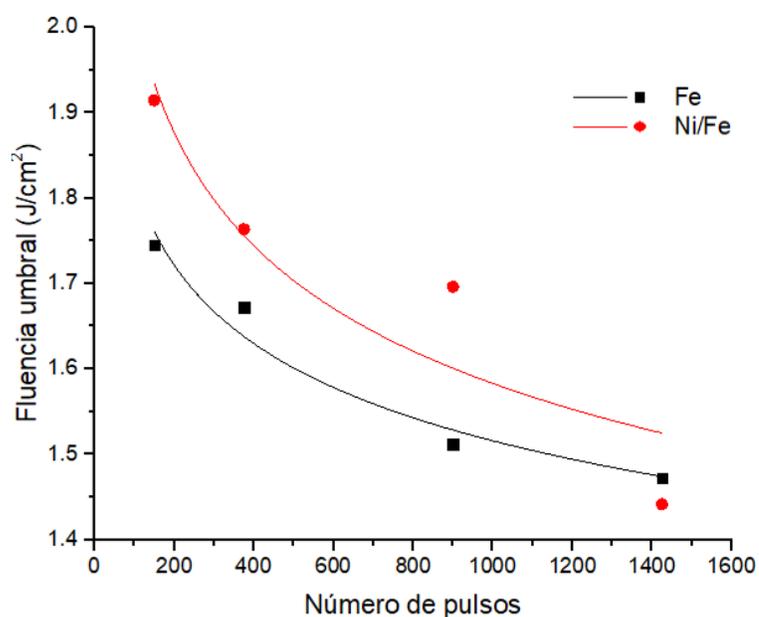


Figura 11. Fluencia umbral de ablación del Fe y el Ni/Fe contra número de pulsos, así como el ajuste de la fluencia umbral de ablación dependiente del número de pulsos. Los parámetros de ajuste de la línea continua son la fluencia umbral de ablación para un pulso y el coeficiente de incubación.

Tabla 10.  $F_u(1)$  y  $S$  del Fe y del Ni/Fe calculados a partir de la ecuación 6.

	Fe	Ni/Fe
<b>Fluencia Umbral para un pulso (<math>F_u(1)</math>) [<math>\frac{J}{cm^2}</math>]</b>	2.61723	3.28685
<b>Coefficiente de incubación (<math>S</math>)</b>	0.92093	0.89423

### 3.2 Síntesis y análisis cualitativo de las muestras de NPs

Una vez completada la caracterización del umbral de ablación de los materiales, se llevó a cabo la síntesis de NPs. Se exploró una amplia gama de parámetros de irradiación láser, enlistados en la tabla 11, con el fin de optimizar el proceso y obtener NPs con las propiedades específicas deseadas. Estos parámetros constaron en la energía por pulso láser, las fluencias por pulso e integrada, la frecuencia de repetición, el tiempo de irradiación (número de pulsos), la longitud de onda, el diámetro de la cintura del haz láser, la velocidad del barrido del haz láser y el número de barridos de irradiación. Además, se exploraron distintas condiciones de síntesis, como el tipo de medio líquido, el tipo material base y el tipo de láser pulsado.

De manera paralela a la síntesis de las diferentes muestras de NPs, se llevaron a cabo pruebas preliminares de magnetización con un imán de neodimio para evaluar la respuesta magnética. Esta técnica se utilizó como método preliminar para determinar si las NPs sintetizadas se ven o no influenciadas por el campo magnético generado por el imán de neodimio.

En las figuras 12 y 13 se muestran las soluciones coloidales sintetizadas y se pueden observar diferentes características entre ellas, resultantes de los diversos parámetros de irradiación láser empleados en la síntesis de cada una de las soluciones coloidales. Con base en las diferencias de las características de cada solución y en los parámetros de importancia, como la estabilidad de las NPs en el tiempo, su interacción con el campo magnético externo y su concentración de partículas; se seleccionaron las muestras #4  $\left(2 \text{ barridos: ns, } 1064 \text{ nm, } 15 \text{ Hz, } 508.55 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}\right)$ , #14  $\left(10 \text{ barridos: fs, } 800 \text{ nm, } 5 \text{ kHz, } 385.83 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}\right)$  y #17  $\left(15 \text{ barridos: ns, } 1064 \text{ nm, } 15 \text{ Hz, } 118.32 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}\right)$ , que se renombraron como A, B y C; respectivamente.

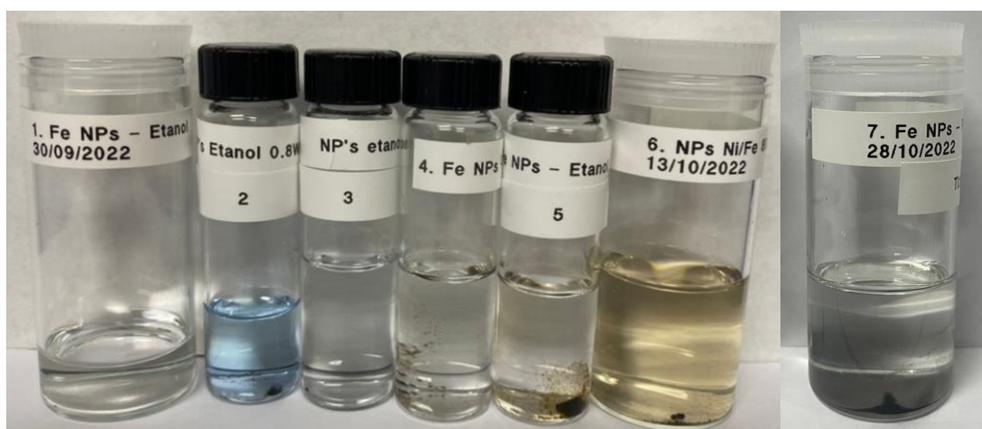


Figura 12. Soluciones de NPs de Fe o Ni/Fe precipitadas magnéticamente sintetizadas en diversos medios líquidos.

Tabla 11. Parámetros de síntesis de las NPs de Fe y Ni/Fe.

<i>Muestra</i>	<i>Material base</i>	<i>Medio líquido</i>	<i>Láser pulsado</i>	<i>Longitud de onda</i>	<i>Frecuencia de repetición</i>	<i>Energía</i>	<i>Diámetro del spot</i>	<i>Fluencia por pulso</i>	<i>Velocidad de barrido</i>	<i>Fluencia integrada</i>	<i>Número de pulsos por área</i>	<i>Número de tandas</i>
#1	Fe (99%)	Etanol (99%)	Nd:YAG [ns]	1,064 nm	10.0 Hz	1.45 mJ	93.7 $\mu\text{m}$	21.023 J·cm <sup>-2</sup>	3.0 mm/s	-	0.31	1
#2	Fe (99%)	Etanol (99%)	Ti:Sa [fs]	800 nm	5.0 kHz	0.13 mJ	52.1 $\mu\text{m}$	6.24 J·cm <sup>-2</sup>	3.0 mm/s	541.2 J·cm <sup>-2</sup>	86.83	1
#3	Fe (99%)	Etanol (99%)	Ti:Sa [fs]	800 nm	5.0 kHz	0.16 mJ	52.1 $\mu\text{m}$	7.32 J·cm <sup>-2</sup>	3.0 mm/s	635.40 J·cm <sup>-2</sup>	86.83	1
#4	Fe (99%)	Etanol (99%)	Nd:YAG [ns]	1,064 nm	15.0 Hz	29.82 mJ	86.4 $\mu\text{m}$	508.55 J·cm <sup>-2</sup>	6.0 mm/s	-	0.22	2
#5	Fe (99%)	Etanol (99%)	Nd:YAG [ns]	1,064 nm	14.0 Hz	25.07 mJ	86.4 $\mu\text{m}$	427.67 J·cm <sup>-2</sup>	6.0 mm/s	-	0.22	2
#6	Ni/Fe (80/20%)	Etanol (99%)	Nd:YAG [ns]	1,064 nm	14.0 Hz	25.07 mJ	86.4 $\mu\text{m}$	427.67 J·cm <sup>-2</sup>	3.0 mm/s	-	0.43	2
#7	Fe (99%)	Propilenglicol	Ti:Sa [fs]	800 nm	5.0 kHz	0.16 mJ	43.6 $\mu\text{m}$	10.45 J·cm <sup>-2</sup>	1.0 mm/s	2277.81 J·cm <sup>-2</sup>	218.00	2
#8	Fe (99%)	Etanol (99%)	Ti:Sa [fs]	800 nm	5.0 kHz	0.16 mJ	43.6 $\mu\text{m}$	10.45 J·cm <sup>-2</sup>	1.0 mm/s	2277.81 J·cm <sup>-2</sup>	218.00	2
#9	Fe (99%)	Etanol (99%)	Ti:Sa [fs]	800 nm	5.0 kHz	0.16 mJ	42.8 $\mu\text{m}$	10.84 J·cm <sup>-2</sup>	1.0 mm/s	2320.39 J·cm <sup>-2</sup>	214.00	3
#10	Fe (99%)	Alcohol isopropílico	Ti:Sa [fs]	800 nm	5.0 kHz	0.16 mJ	42.8 $\mu\text{m}$	10.84 J·cm <sup>-2</sup>	1.0 mm/s	2320.39 J·cm <sup>-2</sup>	214.00	2
#11	Ni/Fe (80/20%)	Acetona	Nd:YAG [ns]	1,064 nm	15.0 Hz	5.32 mJ	88.3 $\mu\text{m}$	86.86 J·cm <sup>-2</sup>	2.3 mm/s	-	0.59	3
#12	Ni/Fe (80/20%)	Acetona	Nd:YAG [ns]	1,064 nm	15.0 Hz	15.21 mJ	88.3 $\mu\text{m}$	248.41 J·cm <sup>-2</sup>	1.5 mm/s	-	0.88	2
#13	Fe (99%)	Etanol (99%)	Ti:Sa [fs]	800 nm	5.0 kHz	0.14 mJ	46.2 $\mu\text{m}$	8.35 J·cm <sup>-2</sup>	5.0 mm/s	385.83 J·cm <sup>-2</sup>	46.20	2
#14	Fe (99%)	Etanol (99%)	Ti:Sa [fs]	800 nm	5.0 kHz	0.14 mJ	46.2 $\mu\text{m}$	8.35 J·cm <sup>-2</sup>	5.0 mm/s	385.83 J·cm <sup>-2</sup>	46.20	10
#15	Ni/Fe (80/20%)	Etanol (99%)	Nd:YAG [ns]	1,064 nm	15.0 Hz	10.42 mJ	82.5 $\mu\text{m}$	194.83 J·cm <sup>-2</sup>	1.5 mm/s	-	0.83	5
#16	Fe (99%)	Etanol (99%)	Nd:YAG [ns]	1,064 nm	15.0 Hz	10.73 mJ	82.5 $\mu\text{m}$	200.74 J·cm <sup>-2</sup>	1.5 mm/s	-	0.83	5
#17	Fe (99%)	Etanol (99%)	Nd:YAG [ns]	1,064 nm	15.0 Hz	16.78 mJ	119.1 $\mu\text{m}$	118.32 J·cm <sup>-2</sup>	1.5 mm/s	-	1.34	15



**Figura 13.** Soluciones coloidales de NPs de Fe o Ni/Fe sintetizadas en diversos medios líquidos.

### 3.3 Caracterización de las muestras de NPs

Una vez completada la fase inicial de síntesis y caracterización cualitativa de las NPs, se realizó la caracterización cuantitativa. Dicha caracterización permite obtener información detallada sobre las propiedades físicas, químicas y magnéticas de las NPs.

Como se indicó en el capítulo anterior, entre los métodos de caracterización empleados se encuentran la microscopía electrónica de transmisión (TEM), que permite analizar su morfología, tamaño y distribución. Se utilizó espectroscopía Raman y espectroscopía UV-Vis para estudiar la composición química y la estructura cristalina de las NPs, además de sus propiedades ópticas.

Se llevó a cabo también la caracterización de la respuesta magnética de las NPs, la cual nos permite comprender su respuesta ante campos magnéticos externos, así como la capacidad hipotérmica de las NPs, es decir, su capacidad para generar calor cuando son expuestas a un campo magnético alterno.

Con los resultados obtenidos con estos métodos de caracterización, fue posible obtener información cuantitativa y detallada sobre las propiedades de las NPs, lo que permitió optimizar la síntesis y diseñar las NPs con propiedades específicas para la aplicación de hipertermia.

#### 3.3.1 Espectroscopía UV-Vis

Se realizó espectroscopía UV-Vis en las soluciones coloidales de NPs para obtener información sobre sus propiedades ópticas. Durante la caracterización por espectroscopía UV-Vis, se expone la muestra de NPs

a diferentes longitudes de onda de luz UV y visible, mientras se registra la absorbancia de la muestra en función de la longitud de onda. El espectro UV-Vis resultante muestra una serie de bandas de absorción centrados en diferentes longitudes de onda, lo cual corresponde a transiciones electrónicas específicas en el material. La posición de los picos de absorbancia puede ser correlacionada con la naturaleza del material del cual están compuestas las NPs, mientras que la intensidad de los picos está relacionada con la concentración de las NPs en el coloide.

Las muestras analizadas se seleccionaron con base en el proceso de caracterización mencionado anteriormente, en el cual se eligieron las soluciones coloidales que presentaran las características deseadas (nulo cambio de coloración o del comportamiento de dispersión coloidal, interacción con el campo magnético externo y concentración de partículas). Además, se eligieron muestras sintetizadas con los dos diferentes tipos de láser pulsado, el láser de Nd:YAG con pulsos de  $7\text{ ns}$ , emisión a  $1,064\text{ nm}$  y frecuencia de repetición de  $15\text{ Hz}$ ; y el láser de Ti:Zafiro con pulsos de  $100\text{ fs}$ , emisión a  $800\text{ nm}$  y frecuencia de repetición de  $5\text{ kHz}$ .

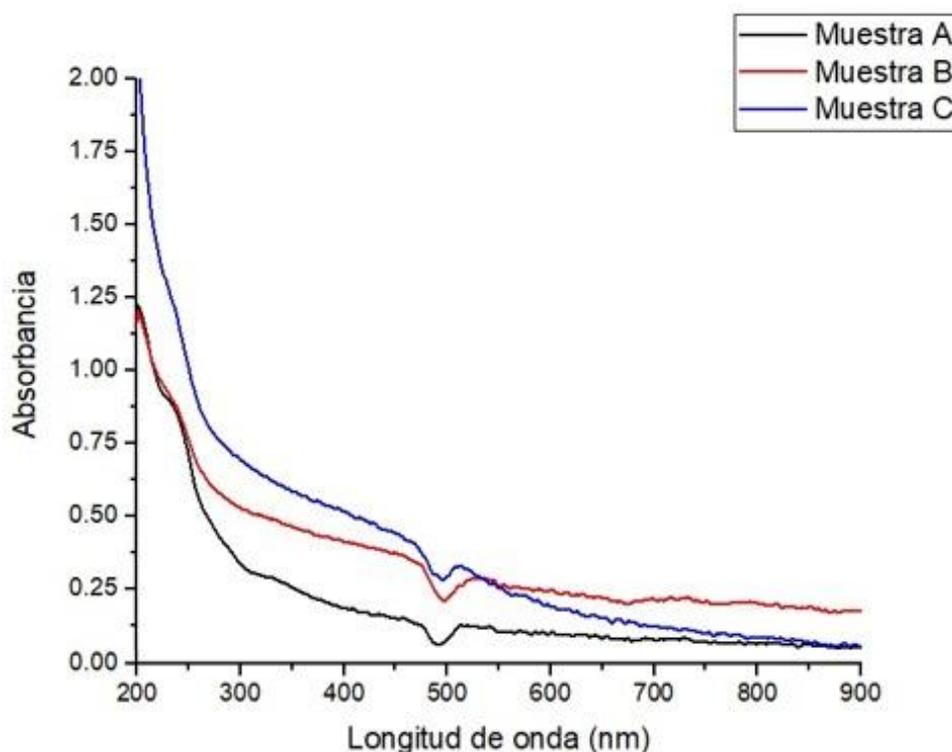


Figura 14. Espectros de absorción UV-Vis de las muestras A, B y C.

Esto permite analizar la influencia que tiene el tipo de láser en la formación de las NPs. Las muestras seleccionadas fueron las siguientes (ver tabla 11): #4 (sintetizada en etanol, con el láser de Nd:YAG  $ns$ , con

una fluencia por pulso de  $508.55 \frac{J}{cm^2}$ ), la muestra #14 (sintetizada en etanol, con el láser de Ti:zafiro *fs*, con una fluencia integrada de  $385.83 \frac{J}{cm^2}$ ), y la muestra #17 (sintetizada en etanol, con el láser de Nd:YAG *ns*, con una fluencia integrada de  $118.32 \frac{J}{cm^2}$ ).

Como se estableció anteriormente, por conveniencia, a partir de ahora nos referiremos a las muestras #4, #14 y #17 como muestras A, B y C, respectivamente. La gráfica de los espectros UV-Vis corresponde a las tres soluciones coloidales de NPs sintetizadas, que son las muestras A (*2 barridos: ns, 1064 nm, 15 Hz, 508.55  $\frac{J}{cm^2}$* ), B (*10 barridos: fs, 800 nm, 5 kHz, 385.83  $\frac{J}{cm^2}$* ) y C (*15 barridos: ns, 1064 nm, 15 Hz, 118.32  $\frac{J}{cm^2}$* ), como se puede observar en la figura 14, en la que se aprecian unos hombros en los espectros de las tres muestras alrededor de 250 nm, aproximadamente.

### 3.3.2 Caracterización morfológica de las NPs

Se llevó a cabo el análisis morfológico de las NPs mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). Esta técnica avanzada permitió obtener imágenes que revelaron la forma y tamaño de las NPs. Con estas imágenes, se crearon histogramas de la distribución de tamaños de las NPs, de esta manera se obtuvo información sobre la variabilidad en el tamaño de las NPs, lo cual es inherente al proceso de síntesis por ALSL.

#### 3.3.2.1 Micrografías TEM

Se generó una serie de imágenes por microscopía electrónica de transmisión (TEM) para las muestras A, B y C, lo que permitió identificar con claridad la morfología, el tamaño y cierto grado de aglomeración de las nanopartículas (NPs). En las figuras 15, 16 y 17 se pueden observar las micrografías TEM correspondientes a las muestras A, B y C, respectivamente. En la muestra A (figura 15), las NPs presentan una morfología predominantemente esférica con un tamaño promedio que varía considerablemente, lo que sugiere una amplia distribución de tamaños. La muestra B (figura 16) muestra una distribución de tamaños más uniforme. Finalmente, en la muestra C (figura 17), las NPs se observan significativamente más pequeñas y con una distribución de tamaños aún más estrecha, y al igual que en los casos anteriores se observa una morfología esférica constante en todas las NPs.

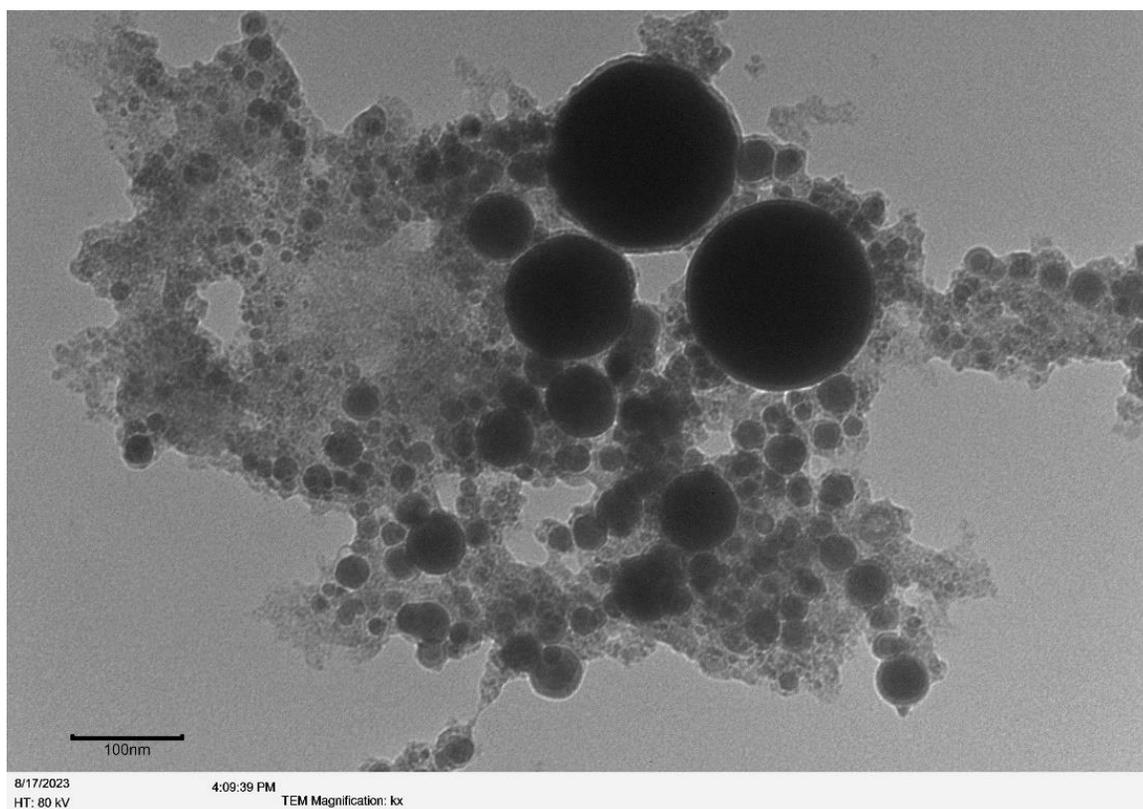


Figura 15. Micrografía TEM de la muestra A (2 barridos: ns, 1064 nm, 15 Hz,  $508.55 \frac{J}{cm^2}$ ).

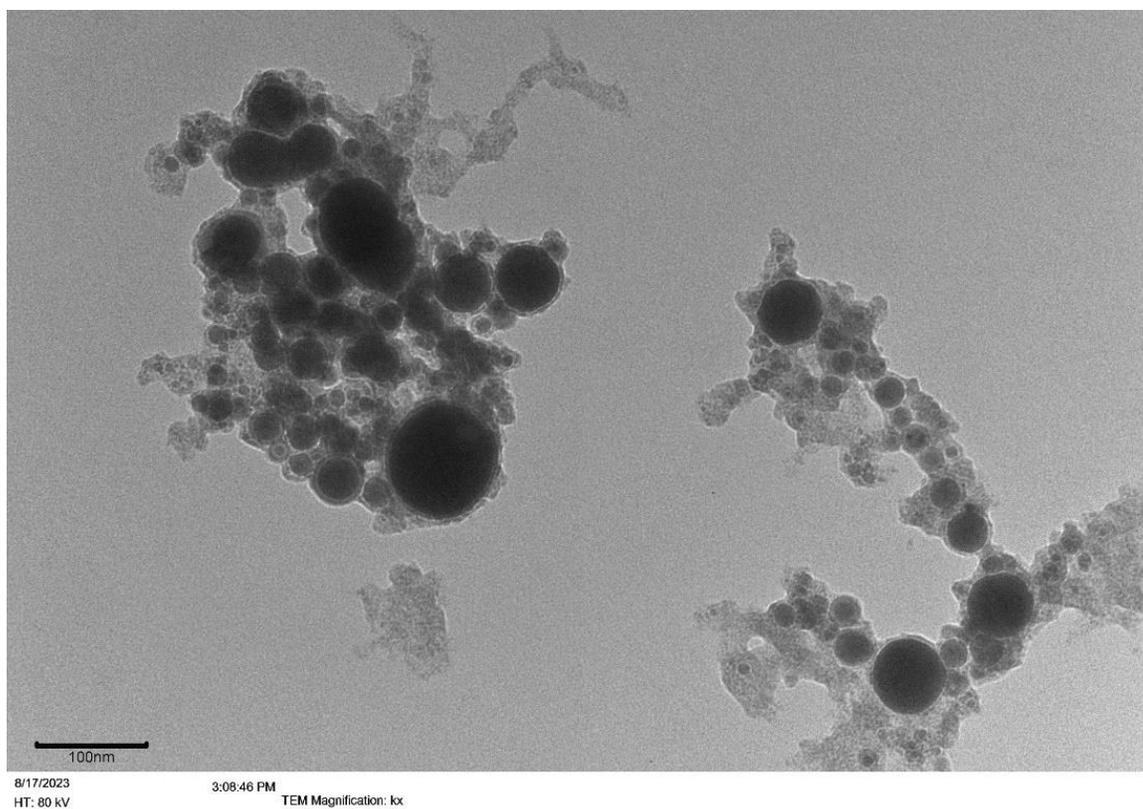
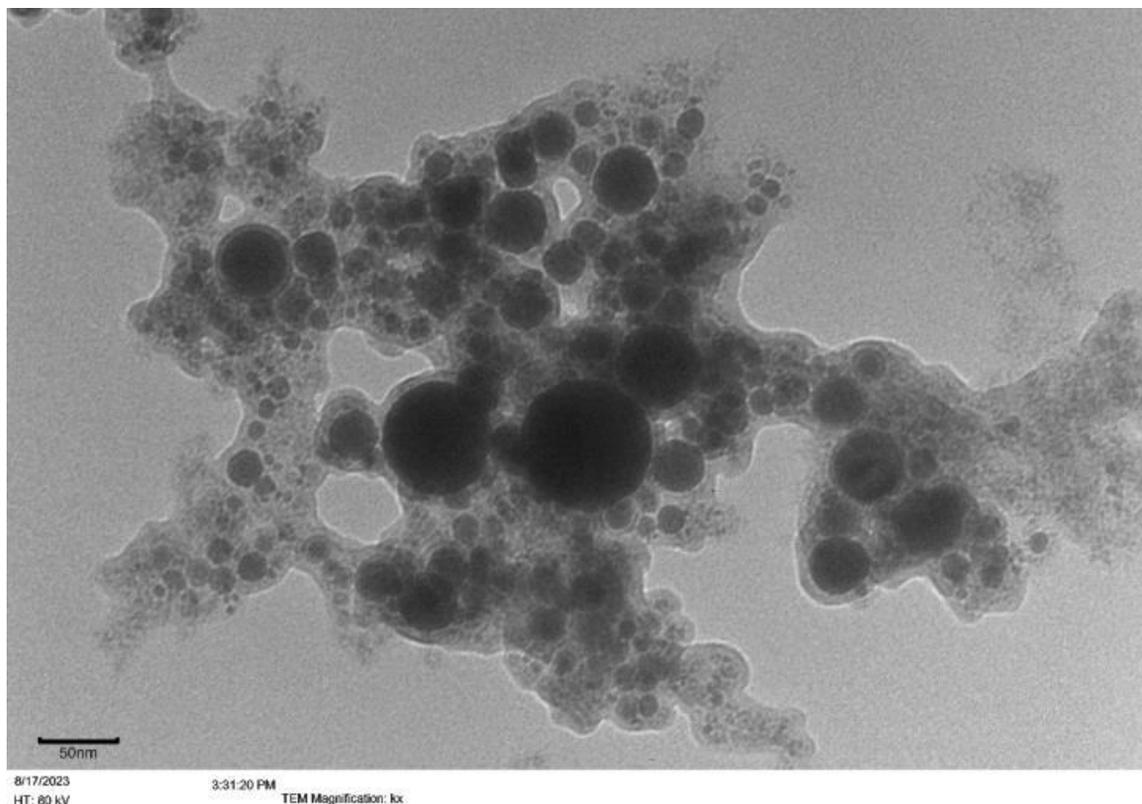


Figura 16. Micrografía TEM de la muestra B (10 barridos: fs, 800 nm, 5 kHz,  $385.83 \frac{J}{cm^2}$ ).



**Figura 17. Micrografía TEM de la muestra C (15 barridos: ns, 1064 nm, 15 Hz, 118.32  $\frac{J}{cm^2}$ ).**

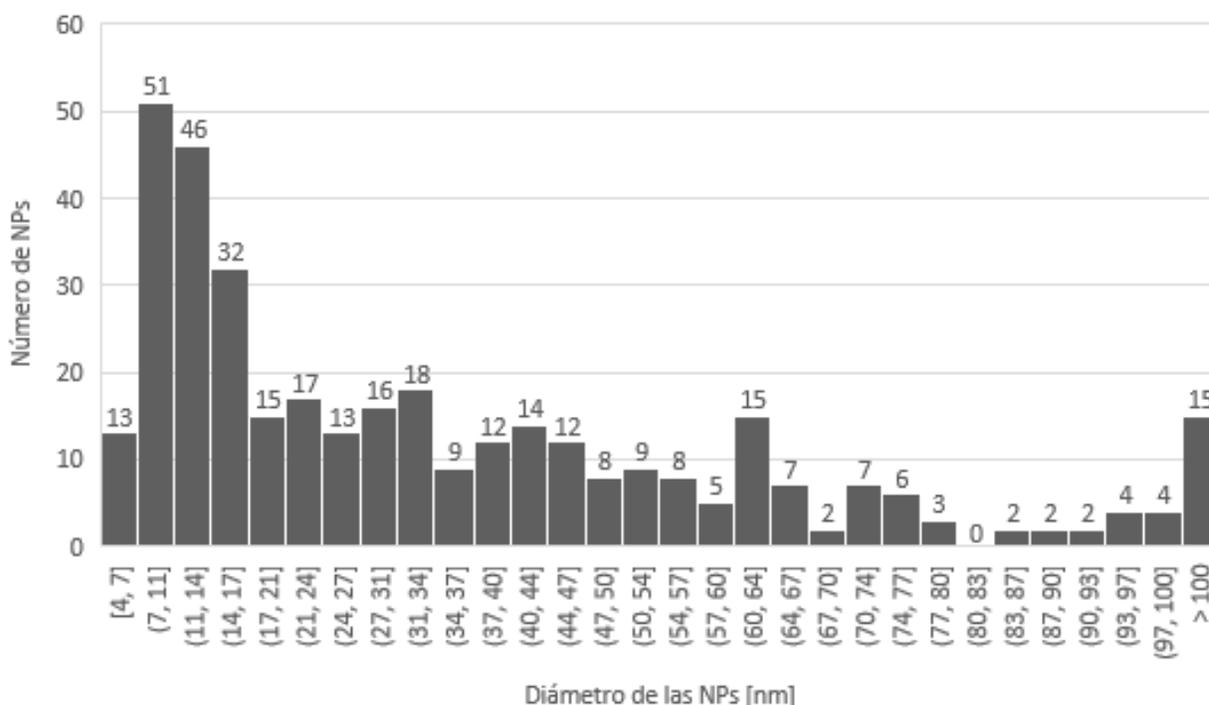
### 3.3.2.2 Distribución de tamaño de las NPs

Se realizó un exhaustivo análisis de la distribución de tamaño de las NPs mediante la construcción de un histograma. Para este propósito se realizó la medición de cada NP en una sección de las micrografías TEM. La medición se llevó a cabo con el software *ImageJ*, tomando como referencia la barra de escala proporcionada en cada una de las micrografías.

El histograma resultante para muestra se presenta en las figuras 18, 19 y 20. Cada barra en el histograma indica la frecuencia de ocurrencia de NPs con dimensiones dentro de un intervalo indicado en el eje horizontal del histograma [a,b], donde a y b indican las dimensiones, en nanómetros, que cubre dicho intervalo. También, cuando se muestra en los intervalos del gráfico un símbolo " ( ", significa que el valor referido no se incluye en el intervalo per se, por el contrario, cuando se tiene un símbolo " [ " significa que sí se incluye el valor. Esto permite identificar las características de la distribución de tamaños y correlacionar dicha distribución con las condiciones de síntesis de las NPs.

En la muestra A (Figura 18) se observa una distribución de tamaños con una considerable dispersión, abarcando un amplio rango que va desde los 4 nm hasta más de 100 nm. Este tipo de distribución es típicamente observado cuando el control sobre los parámetros de síntesis es limitado o cuando el número de barridos del láser no es suficiente para garantizar la homogeneidad en la formación de las NPs. En contraste con la muestra A, la muestra B (Figura 19) presenta una distribución de tamaños más angosta, con una clara predominancia de NPs menores a 30 nm. La reducción en la dispersión sugiere una mejora en el control de las condiciones de síntesis, debido a un mayor número de barridos del láser. La muestra C (Figura 20) muestra la distribución más angosta de todas, con un pico en el intervalo de 4 a 8 nm. Esta distribución indica que la síntesis en estas condiciones fue altamente controlada, logrando producir NPs con un tamaño muy específico y uniforme. Esto puede deberse a un proceso de ablación en el que el material es removido de manera más eficiente y homogénea, evitando la coalescencia de partículas y promoviendo la formación de NPs de tamaño reducido y controlado.

En estas observaciones se destaca la importancia del control de los parámetros de síntesis, como el número de barridos del láser, en la determinación del tamaño y la uniformidad de las NPs.



**Figura 18.** Histograma de distribución de tamaños de las NPs de la muestra A (2 barridos:  $ns$ ,  $1064\text{ nm}$ ,  $15\text{ Hz}$ ,  $508.55\frac{J}{cm^2}$ ).

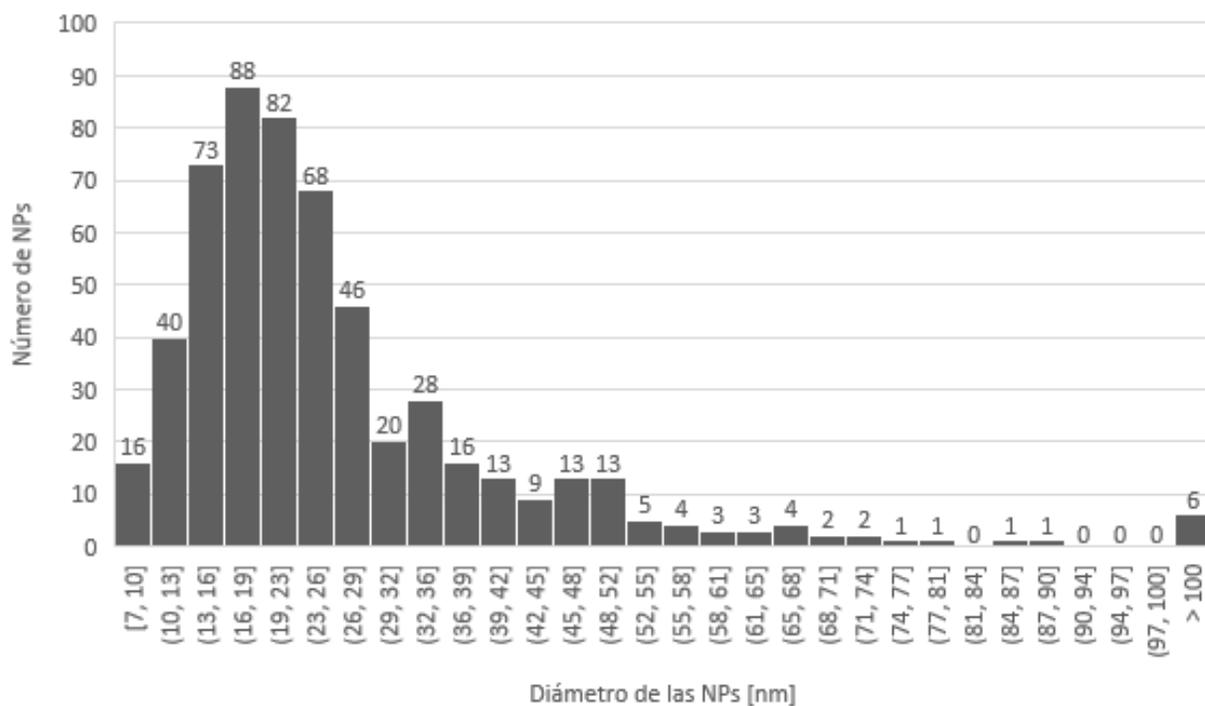


Figura 19. Histograma de distribución de tamaños de las NPs de la muestra B (10 barridos:  $f_s, 800 \text{ nm}$ ,  $5 \text{ kHz}$ ,  $385.83 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ ).

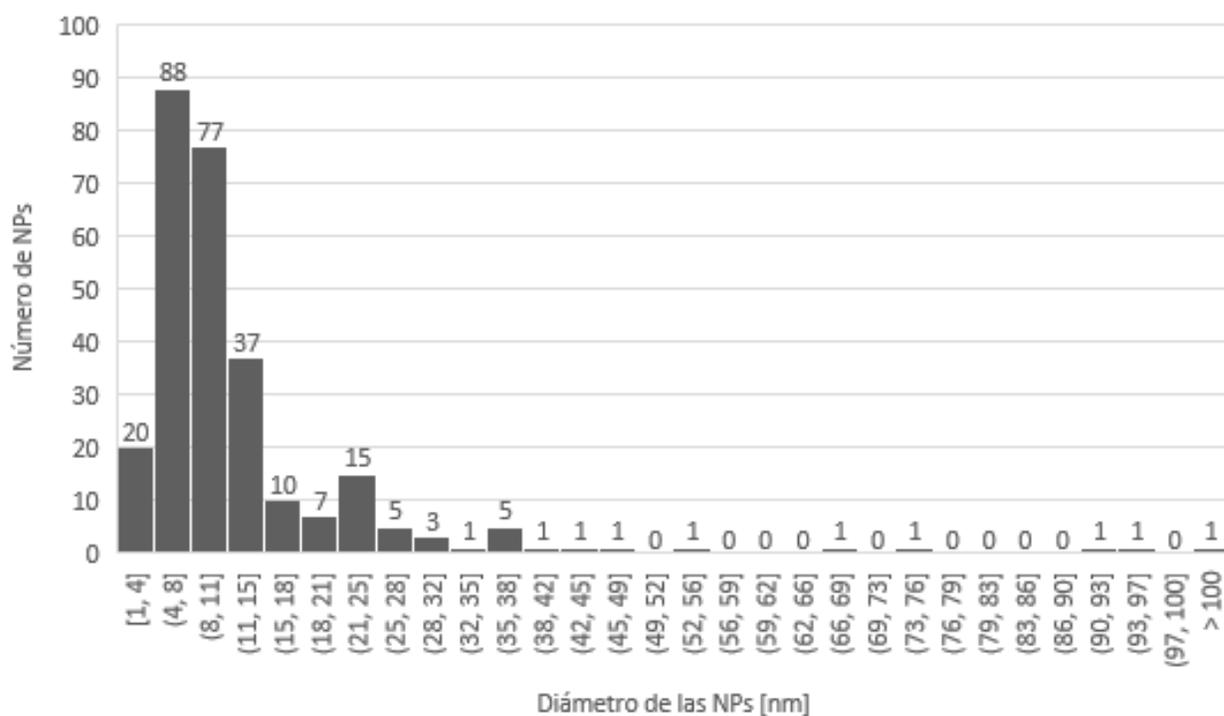


Figura 20. Histograma de distribución de tamaños de las NPs de la muestra C (15 barridos:  $n_s, 1064 \text{ nm}$ ,  $15 \text{ Hz}$ ,  $118.32 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ ).

Una vez concluida la caracterización por espectroscopía UV-Vis, TEM y el análisis de los histogramas de distribución de tamaños, se optó por continuar el estudio con NPs sintetizadas con los parámetros y condiciones de síntesis de las muestras B y C, debido a que estos coloides presentan la distribución de tamaños más angosta y de menor diámetro de las NPs.

### 3.3.3 Espectroscopía Raman

Se llevó a cabo la caracterización de las NPs por espectroscopía Raman, con el propósito de identificar su composición química y examinar su estructura cristalina. Como se mencionó en secciones anteriores, la espectroscopía Raman es una técnica óptica, no destructiva, que aprovecha el esparcimiento inelástico de la luz. Durante la interacción de la luz con la red cristalina de un material, esta técnica permite obtener información sobre los enlaces químicos y los modos vibracionales característicos de la red cristalina del material.

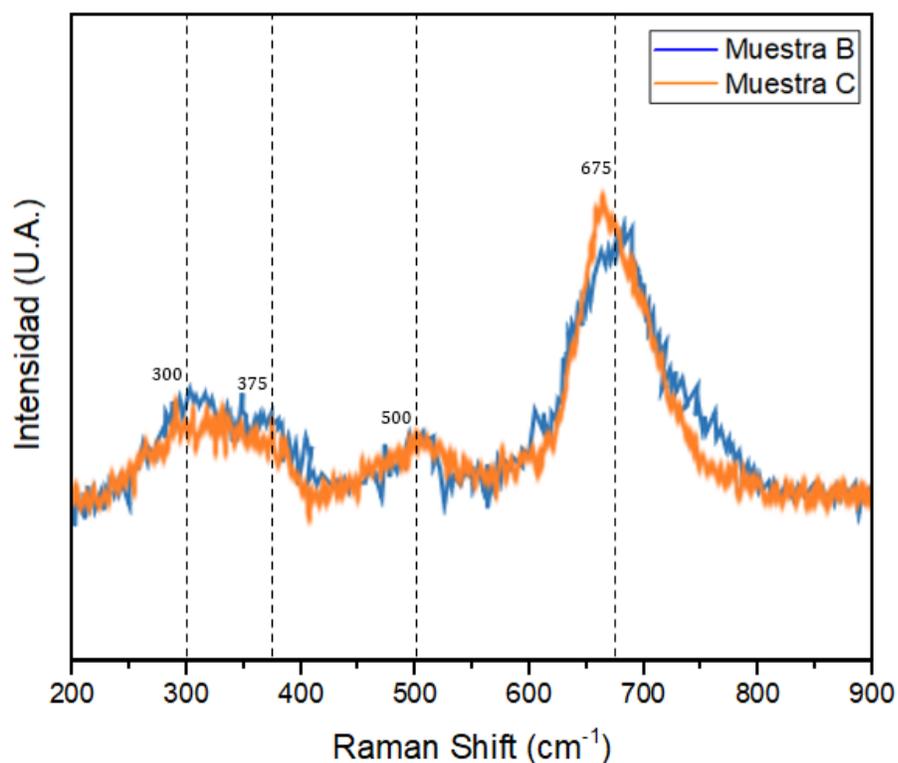


Figura 21. Espectros Raman de las muestras B (10 barridos:  $fs$ , 800 nm, 5 kHz,  $385.83 \frac{J}{cm^2}$ ) y C (15 barridos:  $ns$ , 1064 nm, 15 Hz,  $118.32 \frac{J}{cm^2}$ ).

Para la caracterización de las NPs, se utilizó un sistema de espectroscopía micro-Raman (*Lambda Solutions P2*), equipado con un láser de emisión continua a  $532\text{ nm}$  y una potencia moderada, inferior a  $10\text{ mW}$ . El sistema estaba acoplado a un microscopio *Olympus BX-41*.

En la figura 21, se presentan los espectros Raman obtenidos para las NPs contenidas en los coloides B y C. Los espectros muestran bandas características centradas en las posiciones  $300$ ,  $375$ ,  $525$ , y  $675\text{ [cm}^{-1}\text{]}$ , que corresponden a los modos vibracionales típicos de la magnetita, un óxido de hierro con propiedades magnéticas bien documentadas. Según el estudio de Gunawardana y colaboradores (2011), estas bandas son indicativas de la presencia de magnetita en las muestras analizadas. La identificación de estas bandas confirma que las NPs sintetizadas en los coloides B y C corresponden a magnetita, lo cual es consistente con el objetivo principal de la síntesis: obtener NPs con propiedades magnéticas.

La combinación de técnicas de caracterización, como la espectroscopía Raman, con mediciones de tamaño y otras propiedades físicas, ofrece una visión integral de las NPs, permitiendo una optimización precisa de sus propiedades para aplicaciones tecnológicas específicas.

#### 3.3.4 Caracterización de la respuesta magnética de las NPs

Durante el proceso de caracterización, se realizó un análisis de la respuesta magnética de las NPs, y se evaluó su respuesta magnética bajo un campo magnético externo generado por diferentes fuentes magnéticas. Para realizar esta caracterización, se utilizaron las siguientes fuentes de campo magnético: un imán de neodimio (figura 22) y tres bobinas de diferentes tamaños (figura 23), conectadas a la misma corriente eléctrica alterna. Estas fuentes de campo generan campos magnéticos de intensidades diferentes entre sí.



**Figura 22.** Imán de neodimio utilizado en la caracterización magnética de las soluciones coloidales de NPs.

Las bobinas fueron nombradas de la siguiente manera:

- Bobina A (B.A.) → 3.0 *cm* de diámetro.
- Bobina B (B.B.) → 4.0 *cm* de diámetro.
- Bobina C (B.C.) → 5.0 *cm* de diámetro.



**Figura 23.** Bobinas utilizadas en la caracterización magnética de las soluciones coloidales de NPs.

Durante la evaluación, se midió la densidad de flujo magnético generada por cada fuente magnética, tanto el imán de neodimio como las bobinas, con un medidor de campo magnético TM-197 de la marca *TENMARS*. Este dispositivo permitió obtener mediciones de la densidad de flujo magnético en unidades de Gauss ( $G$ ), lo cual permite comprender la magnitud del campo magnético generado por cada una de las fuentes.

La densidad de flujo magnético es un parámetro clave en aplicaciones donde el control preciso del campo magnético es necesario, como en la manipulación de nanopartículas magnéticas. En este estudio, se compararon las densidades de flujo magnético de cuatro dispositivos distintos, lo que permitió identificar las diferencias en la capacidad de cada fuente para generar un campo magnético eficiente.

En la figura 24, se presenta un gráfico que muestra las densidades de flujo magnético correspondientes a cada uno de los objetos analizados. Este gráfico proporciona una visualización clara de las diferencias en la potencia del campo magnético entre las distintas fuentes, destacando el rendimiento superior del imán de neodimio en comparación con las bobinas. La representación gráfica facilita la comparación directa.

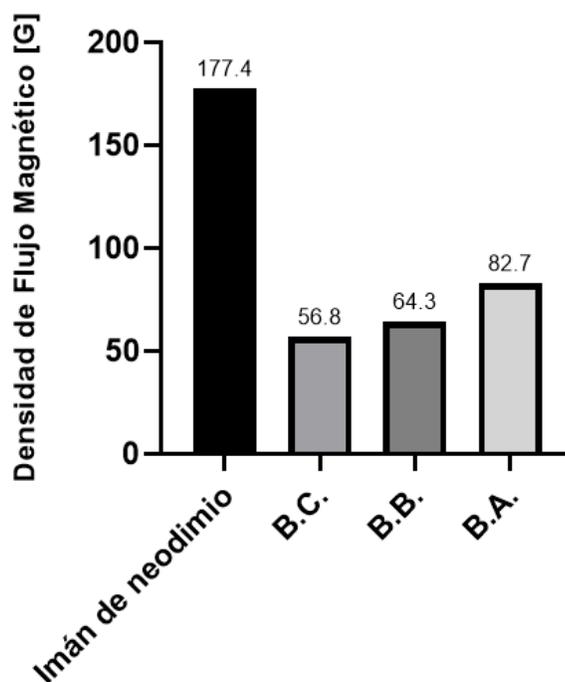


Figura 24. Gráfica comparativa de la densidad de flujo magnético de cuatro fuentes magnéticas.

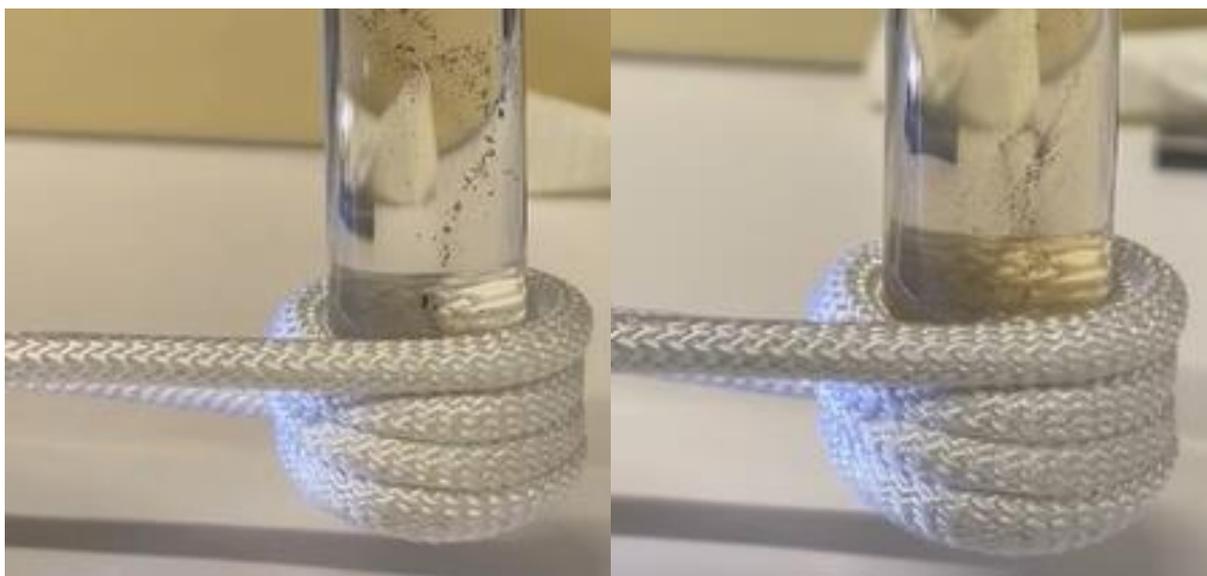
Posterior a la medición del flujo magnético en las cuatro fuentes, se procedió a realizar pruebas cualitativas de la respuesta magnética de las NPs, lo cual consistió en acercar los coloides a las fuentes magnéticas. En la figura 25 se observa cómo es que las NPs se desplazan hacia la pared del vial en donde se encuentra el imán, por acción o efecto del campo magnético generado, lo que provoca que la solución se torne ópticamente clara por la concentración de las NPs en la pared de vial. Por otro lado, en la figura 26, se observa cómo las NPs se mueven en dirección del campo magnético generado por la bobina. Todo esto se realiza con el fin de explorar la respuesta de las NPs al campo magnético externo, determinando de esta manera si las cuatro fuentes inducen una respuesta magnética en las NPs.

El objetivo de estas mediciones fue determinar la densidad de flujo magnético necesaria para establecer la interacción entre las NPs y el campo magnético externo. Esta interacción induce el desplazamiento lineal de las NPs por atracción hacia la fuente de campo magnético constante (en el caso del imán de neodimio), o en movimientos oscilatorios debido a las líneas de flujo del campo generadas por las fuentes magnéticas

alternas (en el caso de las bobinas). Esta información es de utilidad para comprender cómo responden las NPs a estímulos magnéticos.



**Figura 25.** Desplazamiento de las NPs de la muestra C en dirección al imán de neodimio causado por la atracción generada por la fuente constante de campo magnético.



**Figura 26.** Movimiento de las NPs de la muestra C debido a la influencia del campo magnético generado por la bobina conectada a una corriente alterna.

### 3.3.5 Caracterización de la capacidad hipotérmica de las NPs.

Se caracterizó la capacidad hipotérmica de las NPs, es decir, su capacidad para generar calor cuando son expuestas a un campo magnético alterno. El proceso de medición consistió en someter la muestra coloidal de NPs al campo magnético alterno generado por la bobina de 3.0 cm de diámetro.

Para cuantificar el cambio de temperatura, se utilizó un termopar conectado a un multímetro, que es un dispositivo que mide la temperatura de un objeto en tiempo real, en intervalos de 0.25 segundos. El termopar se colocó dentro de la solución coloidal a temperatura ambiente, y a medida que la muestra se calentaba debido a la interacción con el campo magnético alterno, el termopar registraba el cambio de temperatura en función del tiempo. Se realizaron tres mediciones por separado en un mismo coloide, en diferentes puntos del volumen coloidal, por lo que se reportan valores promedio de la temperatura. Por otro lado, se realizó por separado la misma medición de temperatura en etanol, teniendo este el mismo volumen que el coloide de NPs.

El objetivo de estas mediciones fue diferenciar en el calentamiento, la contribución de las NPs por el efecto superparamagnético que da lugar a la hipertermia y el calentamiento del etanol por convección debido a la proximidad del vial con la bobina. El cambio de temperatura en el coloide de etanol + NPs de óxido de hierro, y en etanol se muestra en la figura 27.

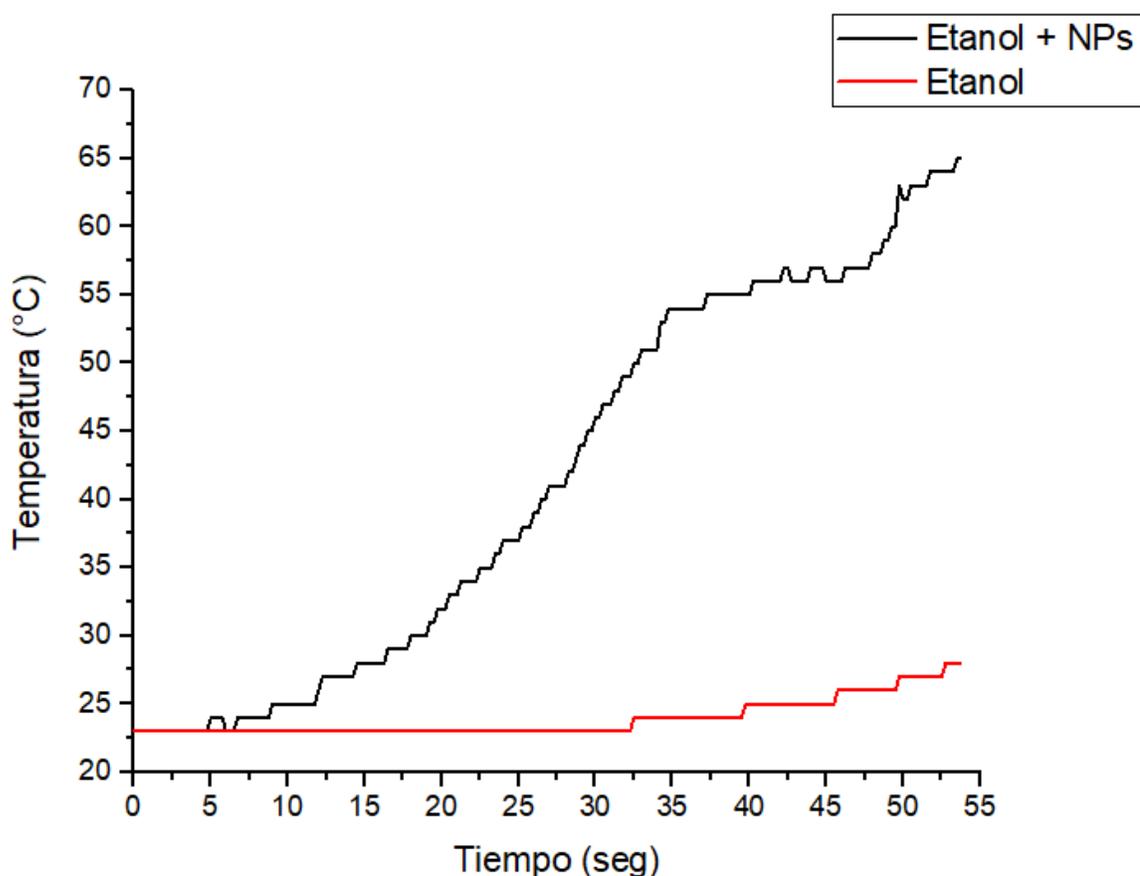


Figura 27. Cambio de la temperatura en el coloide de NPs de óxido de hierro (línea negra) y en etanol (línea roja) como función del tiempo. La densidad del campo magnético alterno fue de 82.7 G. El volumen de etanol en ambas muestras fue de 8 mL.

Para determinar el incremento de temperatura correspondiente únicamente al efecto superparamagnético de las NPs, se calculó la diferencia entre las dos curvas de temperatura de la figura 27. De esta manera, y como se muestra en la figura 28, el incremento de temperatura alcanzado en el coloide es de aproximadamente  $37^{\circ}\text{C}$  a los 55 s de exposición al campo magnético externo.

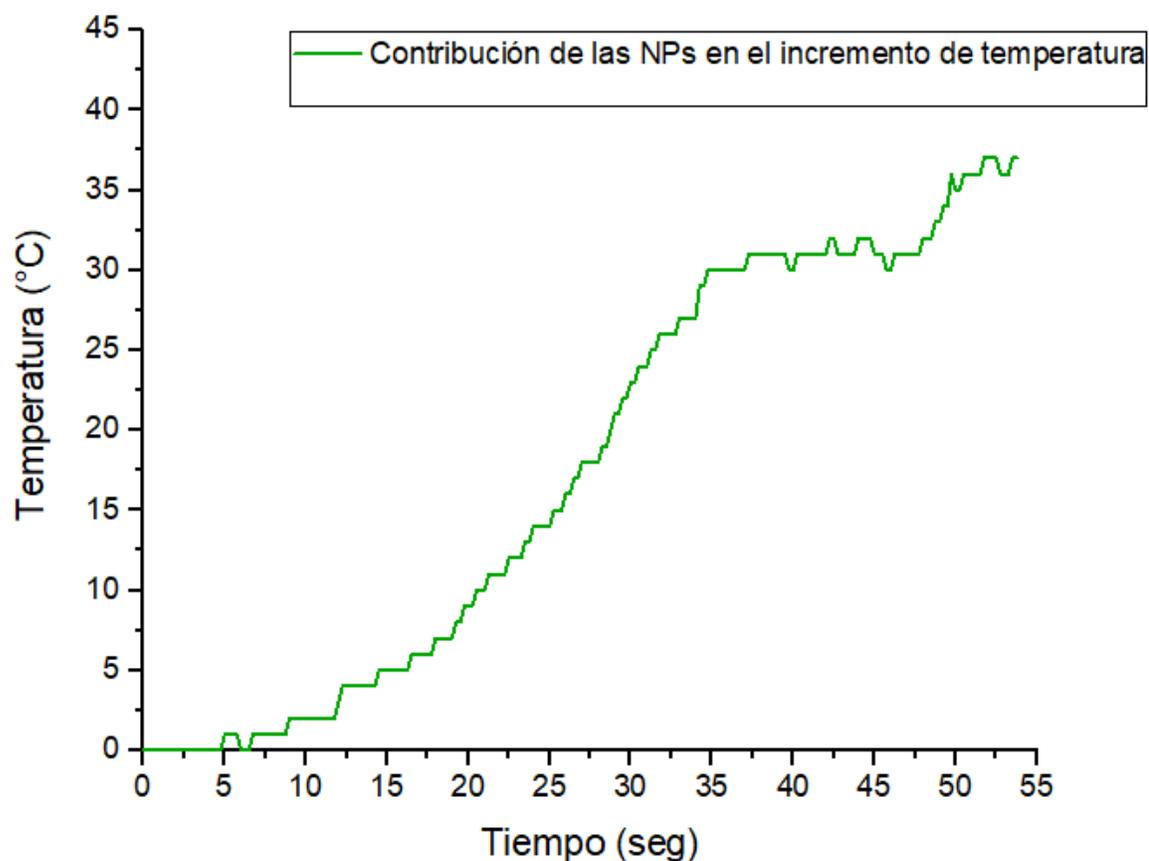


Figura 28. Incremento de temperatura en el coloide debido al efecto superparamagnético de las NPs.

## Capítulo 4.      Discusión

---

### 4.1 Caracterización de la fluencia umbral de ablación del Fe y el Ni/Fe

#### 4.1.1 Análisis cualitativo de los diferentes cráteres en las matrices de ablación

Como se puede observar en las tablas 3 y 4, donde se presentan las matrices de ablación, tanto para el caso del Fe como para el Ni/Fe, el cráter de ablación alcanza un tamaño mayor conforme se incrementa la fluencia por pulso y el número de pulsos. Específicamente en lo que respecta a la fluencia por pulso, y recordando que esta representa la cantidad de energía depositada por unidad de área, se puede observar que en ambos materiales mientras más se incrementa la fluencia, se presenta una mayor fundición, y que a partir de la segunda fila, es decir, a partir de los  $46.187 \frac{J}{cm^2}$  para el Fe y  $53.307 \frac{J}{cm^2}$  para el Ni/Fe, comienza a observarse oxidación en la superficie. Es importante considerar estos efectos ya que pueden afectar la síntesis de NPs de óxidos metálicos. Esto se puede apreciar debido al evidente cambio de coloración que presenta la superficie del material, lo que indica una posible oxidación metálica producto del aumento de temperatura generado por la ablación láser. En cuanto al número de pulsos, mientras se incrementa el número de pulsos que inciden en el material, se observa una mayor profundidad en los cráteres, así como una mayor presencia de material removido y depositado en la periferia del cráter.

La energía proporcionada por la fluencia del pulso conduce a un incremento en la temperatura en la superficie del material durante el proceso de ablación, este aumento de temperatura facilita la reacción química de la superficie del material con el oxígeno presente en el entorno. Para mayores energías se puede alcanzar la temperatura de vaporización y la expulsión de material fundido a altas velocidades, lo que genera un ambiente rico en vapor y partículas que pueden interactuar con el oxígeno circundante, promoviendo así la oxidación del material ablacionado y redepositado.

Cuando se aplican múltiples pulsos láser en un mismo punto, se produce un fenómeno de acumulación de energía que puede resultar en un mayor daño al material. Cada pulso deposita una cantidad de energía en el material, y cuando estos pulsos se suceden, esa energía tiene un efecto acumulativo que alcanza una alta densidad de energía en la región afectada, lo que genera como consecuencia un aumento continuo de la temperatura. Este calentamiento puede inducir cambios en la estructura cristalina del material, lo

que lleva a la fusión parcial o total, o bien una recristalización o la formación de defectos físicos como fracturas o sitios de estrés mecánico. Además, cada pulso sucesivo interactúa con el material con modificaciones estructurales y térmicas inducidas por los pulsos que le preceden. De esta manera se incuban distintos efectos y mecanismos que gradualmente cambian las propiedades fisicoquímicas del material. El efecto de incubación provoca que el material se vuelva más susceptible a efectos adversos con cada pulso láser adicional. Por ejemplo, se puede inducir el daño por fatiga, debido a la aplicación repetida de pulsos con alta fluencia. Esta fatiga del material es acumulativa, especialmente si los pulsos se aplican a alta frecuencia de repetición, lo que resulta en la formación de microdefectos y la degradación gradual de la integridad del material, lo cual, en general tiene como consecuencia una disminución en el umbral de ablación, como se observa en la figura 11.

#### 4.1.2 La fluencia umbral ( $F_u$ ) de ablación del Fe y el Ni/Fe

Como se mostró en la Sección 3.1.4, la fluencia umbral de ablación para un solo pulso láser, en el caso del láser de Nd:YAG de nanosegundos es de  $2.62 \frac{J}{cm^2}$  para el Fe y de  $3.29 \frac{J}{cm^2}$  para el Ni/Fe. Estos valores están en un buen acuerdo con lo reportado en la literatura, por ejemplo, Shaheen et al. en el año 2013 explican que dependiendo de factores intrínsecos a la irradiación láser y el material (como la tasa de repetición, la profundidad de penetración óptica, que depende de la longitud de onda, y la longitud de difusión del calor), la fluencia umbral de ablación por pulso del hierro puede encontrarse en un rango de entre  $0.23 \frac{J}{cm^2}$  y  $2.90 \frac{J}{cm^2}$ .

## 4.2 Síntesis y análisis cualitativo de las muestras de NPs

El análisis cualitativo de cada una de las muestras coloidales de NPs, permitió determinar qué parámetros de síntesis son los indicados para la obtención de las propiedades magnéticas y físicas deseadas en las NPs. Por ejemplo, las muestras sintetizadas con baja fluencia por pulso o integrada, como la muestra #1 con una fluencia integrada de apenas  $6.57 \frac{J}{cm^2}$ , o las muestras #2 y #3 con fluencias por pulso de  $6.24 \frac{J}{cm^2}$  y  $7.32 \frac{J}{cm^2}$  respectivamente, mostraron una muy baja concentración de NPs debido a la incipiente remoción de material en el proceso de ablación; esto se pudo detectar al observar una muy baja o nula concentración de material en el solvente. Por el contrario, las muestras sintetizadas con mayores fluencias mostraron una diferencia apreciable en la concentración de las partículas.

Las muestras sintetizadas con fluencias más altas, como en las muestras #6  $\left(427.67 \frac{J}{cm^2}\right)$  y #12  $\left(248.41 \frac{J}{cm^2}\right)$  en el caso de la fluencia por pulso, y las muestras #3  $\left(635.40 \frac{J}{cm^2}\right)$ , #7  $\left(2,277.81 \frac{J}{cm^2}\right)$ , #8  $\left(2,277.81 \frac{J}{cm^2}\right)$ , #9  $\left(2,320.39 \frac{J}{cm^2}\right)$  y #10  $\left(2,320.39 \frac{J}{cm^2}\right)$  en el caso de la fluencia integrada, se observó una mayor tendencia de las NPs a precipitarse en el fondo de los viales, presumiblemente debido a un mayor tamaño en las partículas sintetizadas, resultado de una mayor energía incidente en la superficie del material durante la síntesis (Nelson & Friedman, 2022).

Otras muestras no fueron lo suficientemente estables a lo largo del tiempo, debido a los medios líquidos utilizados, como el caso de las muestras #7 (propilenglicol) y #10 (alcohol isopropílico), cuya inestabilidad se valoró en función de los cambios de coloración con el paso del tiempo y precipitación de las NPs. Estas NPs mostraron una menor respuesta de interacción con el campo magnético externo. Las muestras #11 y #15, sintetizadas a partir del blanco de Ni/Fe, no mostraron la misma respuesta al campo magnético del imán de neodimio en comparación con las muestras sintetizadas a partir del blanco de Fe.

Se seleccionaron las muestras #4  $\left(2 \text{ barridos: ns, } 1064 \text{ nm, } 15 \text{ Hz, } 109.85 \frac{J}{cm^2}\right)$ , #14  $\left(10 \text{ barridos: fs, } 800 \text{ nm, } 5 \text{ kHz, } 385.83 \frac{J}{cm^2}\right)$  y #17  $\left(15 \text{ barridos: ns, } 1064 \text{ nm, } 15 \text{ Hz, } 158.97 \frac{J}{cm^2}\right)$  para realizar la caracterización cuantitativa y completar el estudio de la síntesis de estas NPs. Debido a que cumplían con las características cualitativas óptimas de acuerdo con los objetivos de este estudio. Estas características fueron la concentración de NPs, su dispersión coloidal y su respuesta al campo magnético del imán de neodimio.

### 4.3 Caracterización y análisis de las muestras de NPs

#### 4.3.1 Espectroscopía UV-Vis

En la figura 14, se presentaron los espectros de absorción UV-Vis de las muestras A  $\left(2 \text{ barridos: ns, } 1064 \text{ nm, } 15 \text{ Hz, } 109.85 \frac{J}{cm^2}\right)$ , B  $\left(10 \text{ barridos: fs, } 800 \text{ nm, } 5 \text{ kHz, } 385.83 \frac{J}{cm^2}\right)$  y C  $\left(15 \text{ barridos: ns, } 1064 \text{ nm, } 15 \text{ Hz, } 158.97 \frac{J}{cm^2}\right)$ , y se puede observar un hombro en el espectro de las tres muestras alrededor de 250 nm, aproximadamente. Este espectro de absorción con ese hombro

característico se puede atribuir a las NPs de óxido de hierro  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  como se ha reportado en la literatura, y como se muestra en la figura 29 (Bouafia et al., 2020).

En la figura 14, la absorbancia se correlaciona con el número de barridos empleados en la síntesis, y se obtuvo una mayor concentración de NPs para un número mayor de barridos.

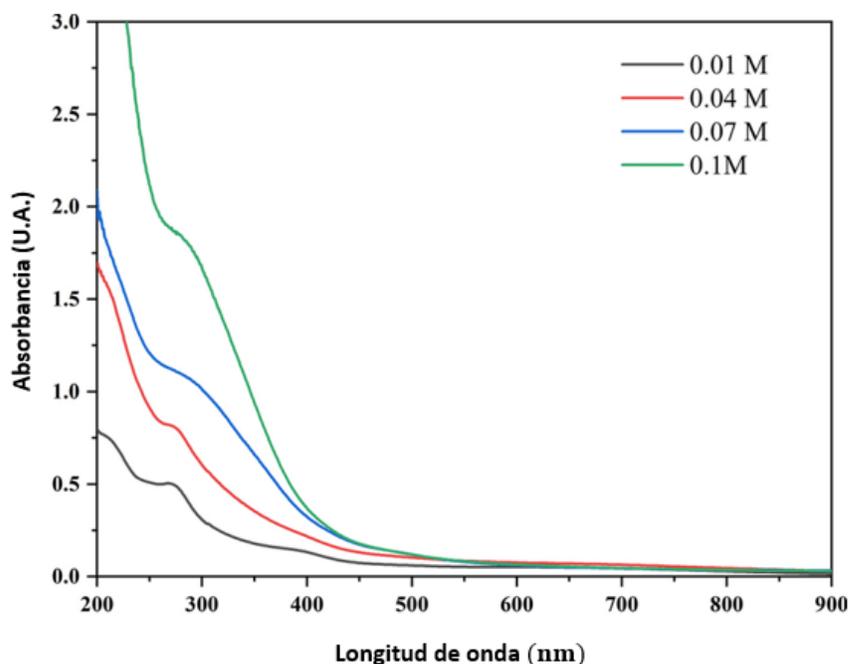


Figura 29. Espectros UV-Vis de NPs de óxido de hierro  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizadas con diferentes concentraciones de cloruro férrico (0,01, 0,04, 0,07 y 0,1 M) (Bouafia et al., 2020).

Es importante hacer notar que en la figura 14 se observa un valle en 500 nm aproximadamente, que es un artefacto en el sistema UV-Vis utilizado en la caracterización y no es atribuible a las propiedades ópticas de las NPs de óxido de hierro.

#### 4.3.2 Espectroscopía Raman.

En la figura 21 se presentó el espectro Raman de las muestras B (10 barridos:  $fs$ , 800 nm, 5 kHz,  $385.83 \frac{J}{cm^2}$ ) y C (15 barridos:  $ns$ , 1064 nm, 15 Hz,  $158.97 \frac{J}{cm^2}$ ), en las que en ambos casos se pueden observar bandas centradas en  $325$ ,  $500$  y  $675 \text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente.

Como se muestra en la figura 30, las bandas Raman que se observaron en las NPs de óxidos de Fe correspondientes a las muestras B y C, sintetizadas con una fluencia integrada de  $385.83 \frac{J}{cm^2}$  y  $158.97 \frac{J}{cm^2}$ , y pulsos láser de femtosegundos y de nanosegundos, respectivamente, se pueden atribuir a la magnetita ( $Fe_3O_4$ ), de acuerdo con lo reportado en la literatura (Gunawardana et al., 2011). Por lo tanto, se puede afirmar que las muestras B y C están conformadas por NPs de magnetita.

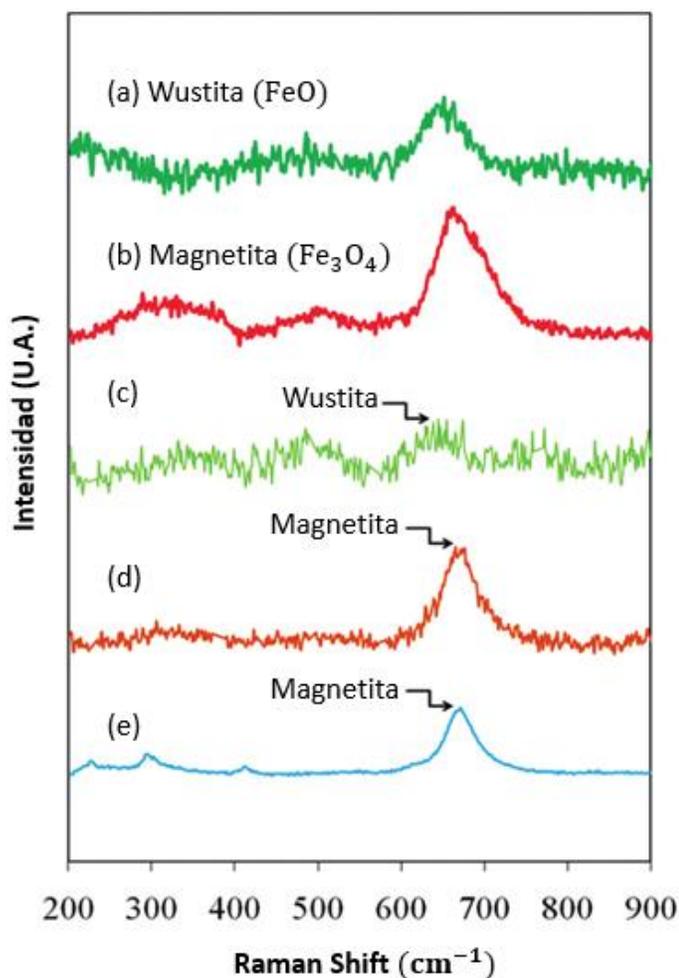


Figura 30. Espectros Raman de distintos óxidos de hierro. (a) Wustita, (b) superficies de magnetita y hierro, (c) hierro de valor cero (ZVI) sin lavar, (d) ZVI lavado con ácido, y (e) bimetálico Ni/Fe. (Gunawardana et al., 2011).

#### 4.3.3 Morfología de las NPs

Tras completar el análisis de los histogramas de distribución de tamaños de las NPs correspondientes a las muestras A, B y C, se puede observar que el tamaño más frecuente varía según la muestra analizada. Para la muestra A ( $2$  barridos:  $ns$ ,  $1064 nm$ ,  $15 Hz$ ,  $109.85 \frac{J}{cm^2}$ ) en la figura 19, se identificó que el tamaño

más común se encontró en un rango de 7 a 17 nm. Sin embargo, también se observó una considerable dispersión en los tamaños, con intervalos en rangos desde 4 a 7 nm, 14 a 34 nm, 37 a 47 nm, 60 a 64 nm y mayores a 100 nm. Esta variación puede ser explicada por dos posibles razones, una sugiere la existencia de fluctuaciones en los parámetros de síntesis, por ejemplo, la fluctuación en la energía de pulso a pulso, que genera variaciones en las condiciones de fluencia y en la reacción durante la formación de las NPs y causa heterogeneidad en los tamaños; la otra es un tiempo de exposición corto (solamente dos barridos) que limita la posibilidad de fragmentación de las NPs formadas inicialmente. Cuando se generan NPs mediante métodos de ablación láser, los parámetros de síntesis influyen de manera crítica en la energía entregada a la superficie del material. Variaciones en la fluencia, por ejemplo, pueden afectar la cantidad de material que se vaporiza y posteriormente se condensa para formar nanopartículas. Si la energía es demasiado alta en ciertos puntos, puede generar partículas más grandes debido a la coalescencia de material vaporizado. Por el contrario, energías más bajas pueden no ser suficientes para crear vapor de manera efectiva, lo que resulta en partículas más pequeñas. Este efecto se traduce en una amplia distribución de tamaños. Además, las fluctuaciones en las condiciones de la reacción también podrían ser responsables de la heterogeneidad observada. Por ejemplo, variaciones en la temperatura del medio pueden afectar la tasa de nucleación y crecimiento de las nanopartículas. A temperaturas más altas, las partículas tienden a crecer más rápido y pueden agregarse, formando partículas más grandes. En cambio, temperaturas más bajas pueden favorecer la formación de partículas más pequeñas y uniformes (Balachandran et al., 2022).

La heterogeneidad en el tamaño de las NPs puede tener un impacto significativo en sus propiedades físicas y químicas. En el caso de aplicaciones que requieren propiedades magnéticas específicas, una distribución de tamaños muy amplia puede dificultar el control de estas propiedades. Las partículas más grandes pueden exhibir comportamiento ferromagnético, mientras que las más pequeñas pueden ser superparamagnéticas. Esta mezcla de mecanismos puede comprometer el uso de las nanopartículas en aplicaciones tecnológicas precisas. Por lo tanto, es relevante identificar y minimizar el origen de fluctuaciones en el proceso de síntesis para obtener nanopartículas con tamaños más uniformes y propiedades bien definidas (Bao & Gupta, 2011).

Por otro lado, y como se abordó brevemente en la página anterior, en las muestras B  $\left(10 \text{ barridos: } fs, 800 \text{ nm}, 5 \text{ kHz}, 385.83 \frac{J}{cm^2}\right)$  y C  $\left(15 \text{ barridos: } ns, 1064 \text{ nm}, 15 \text{ Hz}, 158.97 \frac{J}{cm^2}\right)$  se observó una mayor homogeneidad en la distribución de tamaños de las NPs. En la primera muestra, el tamaño predominante se encontró en un rango de 10 a 29 nm; mientras que en la segunda un rango de 4

a 15 nm. La uniformidad en los tamaños de ambas muestras es atribuible al número de barridos (muestra B: 10 barridos y muestra C: 15 barridos), lo que implica un tiempo de exposición prolongado del coloide a los pulsos láser, esto favorece la fragmentación de las NPs. La fragmentación de NPs es provocada por las ondas de choque generadas por el proceso de cavitación que ocurre dentro del medio líquido, ya que, al formarse el plasma de ablación, se crea una burbuja de cavitación, en la que las altas temperaturas y la presión asociada a la burbuja de cavitación causan la fragmentación en NPs de menor tamaño. Este fenómeno contribuye a alcanzar uniformidad en el tamaño de las NPs (Tsuji & Hashimoto, 2021).

Como ya se mencionó, el tamaño de las NPs es un factor que determina su comportamiento magnético, especialmente en el contexto del superparamagnetismo, en la cual las NPs individuales son lo suficientemente pequeñas como para que no haya dominios magnéticos permanentes, lo que significa que su magnetización puede cambiar de manera aleatoria en ausencia de un campo magnético externo. Este fenómeno es particular en las NPs de tamaño nanométrico debido a la relación entre su tamaño y la energía de anisotropía magnética. De hecho, se ha observado que las NPs con tamaños inferiores a aproximadamente 30 nm exhiben este fenómeno, en la que la ausencia de dominios magnéticos permanentes permite que su magnetización cambie de manera aleatoria en ausencia de un campo magnético externo (Bao & Gupta, 2011). En las tres muestras (A, B y C) estudiadas en este trabajo, la distribución de tamaños de las NPs determina sus características magnéticas, y la posibilidad de obtener NPs superparamagnéticas. En este caso, las muestras B y C cumplen con la condición necesaria de tamaño para tener un comportamiento superparamagnético, lo que favorece su uso en aplicaciones como la hipertermia.

Además de la distribución de tamaño obtenida a partir de las micrografías, estas imágenes proporcionan información adicional de las NPs sintetizadas. En los tres casos analizados, se observa que algunas de las NPs presentan una estructura que se distingue por un núcleo denso rodeado por una coraza menos densa. Esta coraza podría estar compuesta por carbono o por una capa de óxido, lo que puede estar relacionado con el medio líquido utilizado durante el proceso de ablación láser de sólidos en líquidos (ALSL) (Cushing et al., 2004).

La presencia de esta coraza menos densa sugiere dos posibles escenarios. En primer lugar, si la coraza es de carbono, esto podría deberse a la incorporación de átomos de carbono provenientes del etanol durante la ablación. Es común que, durante el proceso de ablación en medios líquidos que contienen compuestos orgánicos, parte de los componentes de estos líquidos se adhieran a la superficie de las nanopartículas en formación, creando una capa de carbono amorfo alrededor del núcleo metálico (Shafeev, 2010).

Por otro lado, si la coraza está compuesta por óxidos, es posible que se haya formado debido a la oxidación del hierro en el entorno o en presencia de oxígeno disuelto. Esta capa de óxido es menos densa que el núcleo de hierro metálico (Fe cerovalente). El núcleo de Fe cerovalente, es decir, hierro en su estado de valencia cero, se caracteriza por su alta densidad y su fuerte respuesta magnética, lo que lo convierte en el principal responsable de las propiedades magnéticas de la nanopartícula (Kumar et al., 2008).

#### 4.3.4 Respuesta magnética de las NPs

La diferencia en la densidad de flujo magnético entre un imán de neodimio y las bobinas conectadas a la corriente alterna se debe principalmente a las diferencias en la naturaleza de su campo magnético y en su método de generación. Los imanes de neodimio son materiales permanentes que producen un campo magnético constante debido a la alineación de los dominios magnéticos en su estructura cristalina. Esta alineación persistente de los dipolos magnéticos internos crea un campo magnético estable e intenso en la superficie del imán. Por lo tanto, la densidad de flujo magnético cerca de un imán de neodimio es alta y constante. Esta es la razón por la que las NPs muestran una fuerte interacción con el imán de neodimio y se acumulan en la pared del vial donde se ubica el imán (ver figura 25). Por el contrario, la interacción del campo magnético alterno producido por las bobinas, tiene una interacción de menor fuerza con las NPs, donde estas circulan en la dirección de las líneas del campo, sin entrar en estado estacionario (ver figura 26).

La bobina de menor tamaño (denominada B.A.) presenta una densidad de flujo magnético mayor en comparación con las bobinas más grandes debido a la relación inversa entre la densidad de flujo magnético en el interior de la bobina y el área de su sección transversal. A medida que el tamaño de la bobina disminuye, el campo magnético generado se concentra en un espacio más reducido, lo que resulta en una densidad de flujo magnético más alta dentro de ese espacio limitado. En el presente trabajo, se determinó el umbral de densidad de flujo magnético necesario para poder observar la interacción con las NPs. Se encontró que este umbral se encuentra alrededor de los 80.0 Gauss (G). Esta estimación se basa en la observación de que la bobina B.A. presentó una densidad de flujo magnético de 82.7 G, mientras que las bobinas B.B. y B.C. mostraron un flujo magnético menor, de 64.3 G y 56.8 G, respectivamente. Las bobinas B.B. y B.C., con densidades de flujo magnético inferiores a 80.0 G, no generaron ningún tipo de interacción observable en las NPs. Por lo tanto, el experimento demuestra que las NPs requieren una densidad de flujo magnético mínima de aproximadamente 80.0 G para mostrar una respuesta al campo magnético generado por la bobina. Este umbral de densidad de flujo magnético es de importancia para comprender las

propiedades magnéticas de las NPs y para optimizar su uso en aplicaciones que dependen de su respuesta a campos magnéticos externos (Griffiths, 1999).

#### 4.3.5 Capacidad hipertérmica de las NPs.

En la figura 27, la muestra C registró mayores temperaturas durante el tiempo que es expuesta al campo magnético alterno, en comparación con la muestra control de etanol durante las pruebas de hipertermia. Esto se debe a la capacidad de las NPs superparamagnéticas de absorber energía del campo magnético alterno generado por la bobina. Cuando las NPs son sometidas a un campo magnético alterno, experimentan el fenómeno conocido como hipertermia magnética. En este proceso, las oscilaciones de los dipolos magnéticos inducen fricción interna, generando calor. Este fenómeno ocurre porque las NPs superparamagnéticas responden rápidamente a los cambios en el campo magnético, produciendo pérdidas por histéresis y relajación de Néel y Brown, lo que resulta en la generación de calor (Pankhurst et al., 2003). A medida que las NPs absorben energía del campo magnético, la temperatura de las NPs incrementa, lo que a su vez eleva la temperatura del coloide. Este comportamiento se debe a que la hipertermia es una característica particular de materiales con propiedades magnéticas específicas, como el superparamagnetismo (Laurent et al., 2011). En contraste, el etanol al 99% no presenta propiedades magnéticas y, por lo tanto, no absorbió energía del campo magnético de manera efectiva. Como resultado, su temperatura apenas se vio afectada durante las pruebas de hipertermia por efectos de convección por su proximidad con la bobina.

La estabilización de la temperatura observada en el coloide después de aproximadamente 32 segundos se debe a que las NPs alcanzan una temperatura máxima en la cual la tasa de absorción de energía del campo magnético se equilibra con la tasa de disipación de calor hacia el entorno circundante. Este equilibrio térmico se establece debido a las propiedades termodinámicas del material, en las que la generación de calor por las NPs se iguala con la pérdida de calor al medio (Rosensweig, 2002).

En la figura 28, donde se muestra el incremento de temperatura correspondiente a la contribución solo de las NPs de la muestra coloidal, un incremento de temperatura de aproximadamente  $37^{\circ}\text{C}$ . Según la literatura y los resultados obtenidos en el presente estudio, puede asumirse que las NPs sintetizadas de la muestra C presentan características magnéticas acordes con el efecto de hipertermia (Dutz & Hergt, 2014).

## Capítulo 5. Conclusiones

---

Basados en el análisis de los resultados presentados en esta tesis, se puede concluir que:

El método de la construcción de una matriz de ablación es viable y eficaz para determinar con precisión el umbral de ablación, en este caso, para los materiales de interés, Fe y Ni/Fe. El poder conocer el umbral de ablación es necesario en la optimización de las condiciones de síntesis de NPs.

Un análisis cualitativo preliminar permite descartar coloides de NPs que, debido a características de inestabilidad otorgadas por las condiciones de síntesis, no son buenos candidatos para la obtención de nanopartículas con propiedades magnéticas útiles en la hipertermia.

Los histogramas de distribución de tamaños demostraron la viabilidad de obtener NPs con las dimensiones requeridas para tener características de superparamagnetismo. Además, se demuestra la importancia del número de barridos para la obtención de NPs con tamaño menor a 30 nm, donde la fragmentación de las NPs juega un papel determinante.

La caracterización por espectroscopía UV-vis y Raman confirmó la formación de NPs de magnetita

Se demostró que el coloide de NPs de tamaño menor a 15 nm, produce incrementos de temperatura de hasta 37 °C con exposición al campo magnético de 82.7 G por al menos 55 segundos.

Este estudio cumplió el objetivo de demostrar un estudio del método de síntesis de NPs con propiedades magnéticas, a partir de la ablación láser de sólidos en líquidos.

## Literatura citada

- Albrecht, T., Bühner, C., Fähnle, M., Maier, K., Platzek, D., & Reske, J. (1997). First observation of ferromagnetism and ferromagnetic domains in a liquid metal. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 65(2), 215-220. <https://doi.org/10.1007/s003390050569>
- Alcantara, D., & Josephson, L. (2012). Magnetic nanoparticles for application in biomedical sensing. *Frontiers of Nanoscience, Elsevier*, 4, 269-289. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-415769-9.00011-X>
- Amendola, V., & Meneghetti, M. (2013). What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution? *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15(9), 3027-3046. <https://doi.org/10.1039/C2CP42895D>
- Arruebo, M., Fernández-Pacheco, R., Ibarra, M. R., & Santamaría, J. (2007). Magnetic nanoparticles for drug delivery. *Nano Today*, 2(3), 22-32. [https://doi.org/10.1016/S1748-0132\(07\)70084-1](https://doi.org/10.1016/S1748-0132(07)70084-1)
- Asenjo-Garcia, A., Manjavacas, A., Myroshnychenko, V., & García De Abajo, F. J. (2012). Magnetic polarization in the optical absorption of metallic nanoparticles. *Optics Express*, 20(27), 28142. <https://doi.org/10.1364/OE.20.028142>
- Balachandran, A., Sreenilayam, S. P., Madanan, K., Thomas, S., & Brabazon, D. (2022). Nanoparticle production via laser ablation synthesis in solution method and printed electronic application—A brief review. *Results in Engineering*, 16, 100646. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100646>
- Bao, N., & Gupta, A. (2011). Self-assembly of superparamagnetic nanoparticles. *Journal of Materials Research*, 26(2), 111–121. <https://doi.org/10.1557/jmr.2010.25>
- Benz, M. (2012). Superparamagnetism: Theory and Applications. Discussion of Two Papers on Magnetic Nanoparticles. [https://www.researchgate.net/profile/M-Zaim/post/What is the type of magnetism in the curve/attachment/5ea6e1abc005cf0001869598/AS%3A884929537785862%401587995051104/download/Superparamagnetism\\_ManuelBenz.pdf](https://www.researchgate.net/profile/M-Zaim/post/What_is_the_type_of_magnetism_in_the_curve/attachment/5ea6e1abc005cf0001869598/AS%3A884929537785862%401587995051104/download/Superparamagnetism_ManuelBenz.pdf)
- Bouafia, A., Laouini, S. E., Khelef, A., Tedjani, M. L., & Guemari, F. (2020). Effect of ferric chloride concentration on the type of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles biosynthesized by aqueous leaves extract of artemisia and assessment of their antioxidant activities. *Journal of Cluster Science*, 32(4), 1033–1041. <https://doi.org/10.1007/s10876-020-01868-7>
- Bykov-Nielsen, J. (2010). Short-pulse laser ablation of metals: Fundamentals and applications for micro-mechanical interlocking. [https://phys.au.dk/fileadmin/site\\_files/publikationer/phd/jeppe\\_bykov.pdf](https://phys.au.dk/fileadmin/site_files/publikationer/phd/jeppe_bykov.pdf)
- Chamé-Fernández, K. (2013). Síntesis y caracterización de nanopartículas magnéticas. Centro de Investigaciones en Óptica A.C. Tesis recuperada de: <https://cio.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1002/559/1/15611.pdf>
- C.F. Chan, D., B. Kirpotin, D., & A. Bunn, P. (1993). Synthesis and evaluation of colloidal magnetic iron oxides for the site-specific radiofrequency-induced hyperthermia of cancer. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 122(1-3), 374-378. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(93\)91113-L](https://doi.org/10.1016/0304-8853(93)91113-L)

- Chantrell, R. W., Popplewell, J., & Charles, S. (1978). Measurements of particle size distribution parameters in ferrofluids. *IEEE Transactions on Magnetics*, 14(5), 975-977. <https://doi.org/10.1109/TMAG.1978.1059918>
- Chichkov, B. N., Momma, C., Nolte, S., Alvensleben, F., & Tünnermann, A. (1996). Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. *Applied Physics: A Materials Science & Processing*, 63(2), 109-115. <https://doi.org/10.1007/BF01567637>
- Chubykalo-Fesenko, O., Nowak, U., Chantrell, R. W., & Garanin, D. (2006). Dynamic approach for micromagnetics close to the Curie temperature. *Physical Review B*, 74(9), 094436. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.094436>
- Clemons, T. D., Kerr, R. H., & Joos, A. (2019). Multifunctional Magnetic Nanoparticles: Design, Synthesis, and Biomedical Applications. *Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology*. Elsevier, 3(10), 193-210. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.10462-X>
- Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses (2nd ed.). Wiley-VCH. <https://doi.org/10.1002/3527602097>
- Cushing, B. L., Kolesnichenko, V. L., & O'Connor, C. J. (2004). Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chemical Reviews*, 104(9), 3893-3946. <https://doi.org/10.1021/cr030027b>
- Dave, S. R., & Gao, X. (2009). Monodisperse magnetic nanoparticles for biodetection, imaging, and drug delivery: A versatile and evolving technology. *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 1(6), 583-609. <https://doi.org/10.1002/wnan.51>
- Drexler, K. E. (1992). Nanosystems: molecular machinery, manufacturing and computation. *J. Wiley and sons*. 5(11), 865-866. <https://doi.org/10.1002/adma.19930051119>
- Dulińska-Litewka, J., Łazarczyk, A., Hałubiec, P., Szafranski, O., Karnas, K., & Karewicz, A. (2019). Superparamagnetic iron oxide nanoparticles—current and prospective medical applications. *Materials*, 12(4), 617. <https://doi.org/10.3390/ma12040617>
- Dutz, S., & Hergt, R. (2014). Magnetic particle hyperthermia—A promising tumour therapy? *Nanotechnology*, 25(45), 452001. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/45/452001>
- Focarete, M. L., Tampieri, A. (2018). Core-shell nanostructures for drug delivery and theranostics: challenges, strategies, and prospects for novel carrier systems. *Woodhead publishing series in biomaterials*. <https://doi.org/10.1016/C2016-0-03458-7>
- Feynman, R. (1960). There's plenty of room at the bottom. *Engineering and Science*, 23(5), 22-36. ISSN 0013-7812. <https://calteches.library.caltech.edu/1976/1/1960Bottom.pdf>
- García-Jimeno, S. (2012). Nanopartículas magnéticas para aplicaciones biomédicas. *Universitat de Barcelona*. Tesis recuperada de: [https://diposit.ub.edu/dspace/bitstream/2445/41856/2/SGJ\\_TESIS.pdf](https://diposit.ub.edu/dspace/bitstream/2445/41856/2/SGJ_TESIS.pdf)
- Golchha Oxides. (2015). Iron Oxide Pigments. *Golchha Oxides Pvt Ltd*. All Rights Reserved. <https://www.golchhaoxides.com/iron-oxide->

[pigments.php#:~:text=The%20History%20Of%20Iron%20Oxide.&text=They%20were%20painted%20between%2040%2C000,Oxides%20are%20still%20used%20nowadays.](#)

- Griffiths, D. J. (1999). *Introduction to electrodynamics* (3rd ed.). Prentice Hall. ISBN 978-0-13-805326-0
- Griffiths, D. J. (2013). *Introduction to electrodynamics* (4th ed.). Pearson. ISBN 978-0-321-85656-2
- Gunawardana, B., Singhal, N., & Swedlund, P. (2011). Degradation of chlorinated phenols by zero valent iron and bimetals of iron: a review. *Environmental Engineering Research*, 16(4), 187-203. <https://doi.org/10.4491/eer.2011.16.4.187>
- Hergt, R., Andra, W., d' Ambly, C. G., Hilger, I., Kaiser, W. A., Richter, U., & Schmidt, H. G. (1998). Physical limits of hyperthermia using magnetite fine particles. *IEEE Transactions on Magnetics*, 34(5), 3745–3754. <https://doi.org/10.1109/20.718537>
- Hergt, R., Dutz, S., & Röder, M. (2008). Effects of size distribution on hysteresis losses of magnetic nanoparticles for hyperthermia. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(38), 385214. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/38/385214>
- Jackson, J. D. (1999). *Classical Electrodynamics* (3rd ed.). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9783527617661>
- Jee, Y., Becker, M. F., & Walser, R. M. (1988). Laser-induced damage on single-crystal metal surfaces. *Journal of the Optical Society of America B*, 5(3), 648. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.5.000648>
- Jordan, A., Wust, P., Fählin, H., John, W., Hinz, A., & Felix, R. (1993). Inductive heating of ferrimagnetic particles and magnetic fluids: physical evaluation of their potential for hyperthermia. *International Journal of Hyperthermia*, 9(1), 51-68. <https://doi.org/10.3109/02656739309061478>
- Krüger, J., Dufft, D., Koter, R., & Hertwig, A. (2007). Femtosecond laser-induced damage of gold films. *Applied Surface Science*, 253(19), 7815–7819. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.02.164>
- Kumar, R., Mohan, S., & Bharadwaj, L. M. (2008). Nanotechnology applications in biomedical sciences: The evolution of iron oxide nanoparticles for cancer therapy. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8(7), 3247-3271. <https://doi.org/10.1166/jnn.2008.246>
- Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Vander Elst, L., & Muller, R. N. (2008). Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. *Chemical Reviews*, 108(6), 2064-2110. <https://doi.org/10.1021/cr068445e>
- Lewis, L. H., Mubarak, A., Poirier, E., Bordeaux, N., Manchanda, P., Kashyap, A., Skomski, R., Goldstein, J., Pinkerton, F. E., Mishra, R. K., Kubic Jr, R. C., & Barmak, K. (2014). Inspired by nature: investigating tetraetaenite for permanent magnet applications. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26(6), 064213. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/6/064213>
- Li, T. (2015). Superparamagnetism. University of California, Davis. LibreTexts. [https://batch.libretexts.org/print/A4/url=https://eng.libretexts.org/Bookshelves/Materials\\_Science/Supplemental\\_Modules\\_\(Materials\\_Science\)/Magnetic\\_Properties/Superparamagnetism.pdf](https://batch.libretexts.org/print/A4/url=https://eng.libretexts.org/Bookshelves/Materials_Science/Supplemental_Modules_(Materials_Science)/Magnetic_Properties/Superparamagnetism.pdf)
- Li, T., Yang, C., Wei, Z., Pei, D., & Jiang, G. (2020). Recent Advances of Magnetic Nanomaterials in the Field of Oncology. *OncoTargets and Therapy*, 13, 4825-4832. <https://doi.org/10.2147/OTT.S243256>

- Liu, X., Zhang, Y., Wang, Y., Zhu, W., Li, G., Ma, X., Zhang, Y., Chen, S., Tiwari, S., Shi, K., Zhang, S., Fan, H. M., Zhao, Y. X., & Liang, X.-J. (2020). Comprehensive understanding of magnetic hyperthermia for improving antitumor therapeutic efficacy. *Theranostics*, 10(8), 3793-3815. <https://doi.org/10.7150/thno.40805>
- Luo, X., Al-Antaki, A. H. M., Alharbi, T. M. D., Hutchison, W. D., Zou, Y., Zou, J., Sheehan, A., Zhang, W., & Raston, C. L. (2018). Laser-ablated vortex fluidic-mediated synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles in water under flow. *ACS Omega*, 3(9), 11172-11178. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01606>
- Malatesta, M. (2021). Transmission Electron Microscopy as a Powerful Tool to Investigate the Interaction of Nanoparticles with Subcellular Structures. *International Journal of Molecular Sciences*, 22(23), 12789. <https://doi.org/10.3390/ijms222312789>
- Marghussian, V. (2015). Magnetic properties of nano-glass ceramics. *Nano-glass ceramics*, 181-223. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-35386-1.00004-9>
- Martínez-Carmona, M., & Vallet-Regí, M. (2020). Advances in laser ablation synthesized silicon-based nanomaterials for the prevention of bacterial infection. *Nanomaterials*, 10(8), 1443. <https://doi.org/10.3390/nano10081443>
- Nelson, A., & Friedman, L. H. (2022). Thermodynamically Stable Colloidal Solids: Interfacial Thermodynamics from the Particle Size Distribution. *The Journal of Physical Chemistry C*, 126(4), 2161-2178. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c09365>
- Nemati, Z., Das, R., Alonso, J., Clements, E., Phan, M. H., & Srikanth, H. (2017). Iron oxide nanospheres and nanocubes for magnetic hyperthermia therapy: a comparative study. *Journal of Electronic Materials*, 46(6), 3764-3769. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5347-6>
- Orem, W. (2013). The history of magnetite. *A Moment of Science*. <https://indianapublicmedia.org/amomentofscience/history-magnetite.php>
- Pankhurst, Q. A., Connolly, J., Jones, S. K., & Dobson, J. (2003). Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36(13), R167-R181. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/13/201>
- Pazos-Perez, N., & Álvarez-Puebla, R. A. (2012). SERS-Encoded Particles. C. S. S. R. Kumar, *Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*, 33-49. Springer Berlin Heidelberg. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-20620-7\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-642-20620-7_2)
- Ramírez-Ortega, A. J., & San José-Arango, C. (2001). El hierro en la naturaleza. *Anales de la Real Academia de Doctores*, 5, 331-341. <https://www.rade.es/doc/1V5N2-ramirez-san%20jose-hierro.pdf>
- Roco, M. C. (2011). The long view of nanotechnology development: the National Nanotechnology Initiative at 10 years. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(2), 427-445. <https://doi.org/10.1007/s11051-010-0192-z>
- Rosensweig, R. E. (2002). Heating magnetic fluid with alternating magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 252, 370-374. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00706-0](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00706-0)

- Semaltianos, N. G., Logothetidis, S., Frangis, N., Tsiaoussis, I., Perrie, W., Dearden, G., & Watkins, K. G. (2010). Laser ablation in water: A route to synthesize nanoparticles of titanium monoxide. *Chemical Physics Letters*, 496(1-3), 113-116. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.07.023>
- Shafeev, G. A. (2010). Carbon nanoparticles: hybrid structures and synthesis by laser processing in liquids. *Laser Physics Letters*, 7(4), 265-274. <https://doi.org/10.1002/lapl.201010009>
- Shaheen, M. E., Gagnon, J. E., & Fryer, B. J. (2013). Laser ablation of iron: a comparison between femtosecond and picosecond laser pulses. *Journal of Applied Physics*, 114(8), 083110. <https://doi.org/10.1063/1.4819804>
- Shevtsov, Nikolaev, B., Yakovleva, L., Marchenko, Y., Mikhrina, A., Martynova, M., Bystrova, O., Dobrodumov, A., Ischenko, A., & Yakovenko, I. V. (2014). Superparamagnetic iron oxide nanoparticles conjugated with epidermal growth factor (SPION&ndash;EGF) for targeting brain tumors. *International Journal of Nanomedicine*, 273. <https://doi.org/10.2147/IJN.S55118>
- Starbird-Pérez, R., & Montero-Campos, V. (2015). Síntesis de nanopartículas magnéticas de óxido de hierro para la remoción de arsénico del agua de consumo humano. *Revista Tecnología en Marcha*, 28(3), 45. <https://doi.org/10.18845/tm.v28i3.2410>
- Taylor, R., Coulombe, S., Otanicar, T., Phelan, P., Gunawan, A., Lv, W., Rosengarten, G., Prasher, R., & Tyagi, H. (2013). Small particles, big impacts: a review of the diverse applications of nanofluids. *Journal of Applied Physics*, 113(1), 011301. <https://doi.org/10.1063/1.4754271>
- Tsuji, T., & Hashimoto, S. (2021). Laser-induced fragmentation of colloidal nanoparticles. *K. Sugioka, Handbook of Laser Micro- and Nano-Engineering*, 1-20. Springer International Publishing. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-69537-2\\_36-1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-69537-2_36-1)
- Voit, W., Kim, D. K., Zapka, W., Muhammed, M., & Rao, K. V. (2001). Magnetic behavior of coated superparamagnetic iron oxide nanoparticles in ferrofluids. *MRS Proceedings*, 676, Y7.8. <https://doi.org/10.1557/PROC-676-Y7.8>
- Zapotoczny, S., Szczubialka, K., & Nowakowska, M. (2015). Nanoparticles in endothelial theranostics. *Pharmacological Reports*, 67(4), 751-755. <https://doi.org/10.1016/j.pharep.2015.05.018>