

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO

INGENIERÍA EN NANOTECNOLOGÍA



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC POR LA
TÉCNICA DE ABLACIÓN LÁSER DE SÓLIDOS EN LÍQUIDOS**

Tesis que presenta para obtener el grado de INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

Dannareli Barrón Ortiz

DIRIGIDA:

Dr. Israel Rocha Mendoza

Dr. Jorge O. Mata Ramírez

Ensenada, Baja California.

Agosto 2018

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE OXIDO DE ZINC POR LA
TÉCNICA DE ABLACIÓN LÁSER DE SÓLIDOS EN LÍQUIDOS.

TESIS

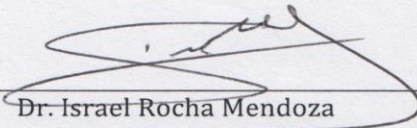
PARA CUBRIR LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA OBTENER EL TÍTULO DE

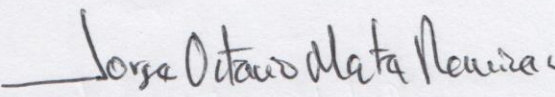
INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

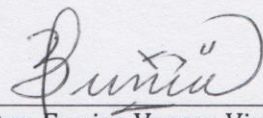
PRESENTA:

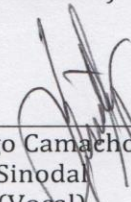
DANNARELI BARRÓN ORTIZ

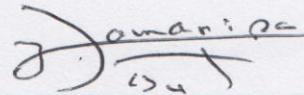
Aprobada por:


Dr. Israel Rocha Mendoza
Director
(Presidente)


Dr. Jorge O. Mata Ramírez
Codirector
(Secretario)


Dra. Eunice Vargas Viveros
Sinodal
(Vocal)


Dr. Santiago Camacho López
Sinodal
(Vocal)


Dr. José De Jesús Zamarripa Topete
Sinodal
(Vocal)

Agradecimientos

Fueron muchas las personas que contribuyeron a la elaboración de este trabajo. En especial, quiero agradecer al Dr. Israel Rocha, director de esta tesis, por su confianza y apoyo durante todo el proyecto, Dr. Santiago Camacho, por abrirme las puertas de CICESE, Dr. Jorge O. Mata por su apoyo no solo en este periodo, sino durante toda la carrera. A los Dres. Jacob Licea, Marcos Plata y Adrián Villanueva, por esas horas que pasaron conmigo en el laboratorio. Quiero agradecer también, a todos los doctores, técnicos y estudiantes que me aceptaron en algún momento en sus laboratorios, ya que hicieron posible la conclusión de este trabajo.

Agradezco a mi madre y a mi padre, por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, y por los valores que me fueron inculcados, ya que me han permitido salir adelante y finalizar esta etapa de mi vida, pero quiero agradecerles sobre todo por su amor, el cual ha sido el pilar de mi educación y mi vida, esto es posible gracias a ustedes.

A mis maestros, compañeros y amigos, que estuvieron siempre dispuestos a ayudarme y escuchar mis quejas y hacerme reír cada que lo necesitaba. A mi pareja, laem, por el apoyo incondicional que me brindaste en esta etapa, por tu paciencia y entrega, y por confiar en que podía hacerlo. Gracias a ti.

Contenido

CAPÍTULO 1: Introducción	7
1.1. Objetivos.....	9
1.1.1 Objetivos específicos	9
1.2. Hipótesis	9
CAPÍTULO II: Fundamentos teóricos.....	10
2.1. Óxido de zinc	10
2. 2. Propiedades ópticas del Óxido de Zinc.....	12
2.3. Propiedades ópticas no lineales.	15
2.4. Algunas aplicaciones del ZnO.....	15
2. 5. Ablación láser de sólidos en líquidos.....	18
CAPÍTULO II: Técnicas de microscopia electrónica y óptica.....	21
3.1. Microscopio electrónico de barrido.....	21
3.2. Espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis).....	22
3.3. Microscopia electrónica de transmisión.....	23
3.4. Microscopia óptica no lineal	25
CAPÍTULO IV: Metodología experimental.....	26
4.1. Arreglo experimental para ALSL	26
4.2. Caracterización UV-Vis	27
4.3. Caracterización fluorescencia bajo luz UV.....	27
4.4. Caracterización morfológica	28
4.5. Caracterización óptica no lineal.....	28
CAPÍTULO V: Resultados	31
5.1. De la síntesis	31
5.2. Del análisis UV-Vis	34
5.4. De la morfología y tamaño.....	35
5.5. De la microscopia óptica no lineal	40
CAPÍTULO V: Conclusiones.....	43
Trabajo futuro	44
BIBLIOGRAFÍA.....	45

TABLA DE FIGURAS.

Figura 1. (a) Estructura de wurzita del ZnO, mostrando la coordinación tetraédrica. (b) El plano [2110] del ZnO, mostrando las superficies polares ± 0001 , $\pm(0111)$ y $\pm(01\bar{1}1)$ [9].	10
Figura 2. (a) Estructura cristalina sal roca, (b) zinc blenda, y (c) wurzita [10].	11
Figura 3. Espectro de absorción de soluciones coloidales de óxido de zinc en acetona, a diferentes concentraciones [14].	13
Figura 4. Espectro de emisión para NPs de óxido de zinc con diferentes morfologías [15].	14
Figura 5. Micrografías electrónicas de diferentes nanomateriales de óxido de zinc. (a), (e) nanoanillos, (b) nanocepillos, (c) nanohélice, (d) nanocintos, (f) nanocajas y (g) nanohilos [18].	16
Figura 6. Células sanguíneas de pez cebra marcadas con ZnO NPS. (a) Frotis de sangre, (b) Misma área siendo excitada por el fundamental de 840nm. (c) Misma área sin fuente de luz blanca [19].	17
Figura 7. Acomodo experimental para la fabricación de nanoestructuras por medio de ablación láser de sólidos en líquidos [7].	18
Figura 8. Diagrama de un microscopio electrónico de barrido, SEM [23].	21
Figura 9. Esquema de un espectrofotómetro convencional [24].	22
Figura 10. Diagrama de un microscopio electrónico de transmisión [24].	23
Figura 11. Arreglo experimental para la ablación láser de sólidos en líquidos. Una serie de espejos lleva al haz enfocado hacia la lente colimadora, y posteriormente al blanco de zinc suspendido en acetona.	26
Figura 12. Espectrofotómetro modelo Cintra 202. Ubicado en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología, UNAM. Departamento de óptica.	27
Figura 13. Arreglo experimental para la caracterización por microscopia óptica no lineal. Se muestra el espectro del láser Ti:Sa utilizado para la excitación de las muestras.	29
Figura 14. Espectros de transmisión de los filtros utilizados en el arreglo para la caracterización óptica no lineal.	30
Figura 15. Comparación de soluciones coloidales de ZnO NPs el día de síntesis. a) A la derecha, el vial contiene la acetona utilizada como medio líquido para la ablación, al centro, solución coloidal de NPs de 10 minutos de síntesis, la cual fue nombrada ZnOMT10, a la izquierda, solución coloidal de NPs de 5 minutos de síntesis, la cual fue nombrada ZnOMT5. b) Mismo arreglo que en la imagen (a) bajo la lámpara de luz UV.	31
Figura 16. Comparación de soluciones coloidales ZnOMT10 y ZnOMT5 cinco días después de la síntesis. a) A la derecha, el vial contiene la acetona utilizada como medio líquido para la ablación, al centro, solución coloidal de NPs de 10 minutos de síntesis, a la izquierda, solución coloidal de NPs de 5 minutos de síntesis. b) Mismo arreglo que en la imagen (a) bajo la lámpara de luz UV.	32
Figura 17. Se muestra la evolución de soluciones coloidales de ZnO NPs de 5 y 10 minutos de síntesis. Las imágenes (a) y (b) fueron tomadas el mismo día de síntesis, mientras que las imágenes (c) y (d) son de 25 días después de su síntesis. a) A la derecha, el vial contiene la acetona utilizada como medio líquido para la ablación, al centro, solución coloidal de NPs de 10 minutos de síntesis, a la izquierda, solución coloidal de NPs de 5 minutos de síntesis. b) Mismo arreglo que en la imagen (a) bajo la lámpara de luz UV. c) mismo acomodo que la	

imagen (a) 25 días después de síntesis. d) Mismo arreglo que imagen (c) bajo lámpara de luz UV.....	33
Figura 18. Espectro UV-Vis de la muestra ZnOMT10 y ZnOMT5, quince días posteriores a su síntesis.....	34
Figura 19. A la izquierda, micrografía TEM de las ZnO NPs sintetizadas durante 5 minutos de ablación. A la derecha, histograma de distribución de tamaño de las NPs.....	35
Figura 20. A la izquierda, micrografía TEM de las NPs sintetizadas durante 10 minutos. A la derecha, histograma de la distribución de tamaños de NPs.	36
Figura 21. Micrografía TEM para las NPs Zn/ZnO sintetizadas durante 10 minutos. Se puede observar NPs más pequeñas sobre su superficie.	37
Figura 22. a) Micrografía TEM de ZnO NPs. b) Análisis FFT para la determinación de la distancia planar.	37
Figura 23. Micrografía TEM de las muestras sintetizadas durante 10 minutos, 30 días después de su síntesis. A) se muestra una morfología hexagonal de las NPs.	38
Figura 24. Micrografía SEM de la muestra ZnOMT10.	39
Figura 25. Respuesta de la solución coloidal de ZnO NPs ante un haz láser pulsado de Ti: Zafiro. Tiempo de integración 1 segundo. 20 tomas por cada potencia. Análisis realizado con el programa FIJI.	41
Figura 26. Promedio de intensidad vs Potencia. Intensidades obtenidas mediante el análisis de imágenes en el programa FIJI. En rojo, se muestra el ajuste de ec. Cuadrática $Y=A+B*x+C*x^2$	42

CAPÍTULO 1: Introducción

La nanotecnología presenta una nueva plataforma que promete proveer un amplio rango de nuevas aplicaciones para los materiales, ya que permite manipular y controlar el tamaño de estos desde su síntesis. La reducción de los materiales a la nanoescala puede alterar sus propiedades eléctricas, magnéticas, estructurales, morfológicas y químicas; estas nuevas propiedades pueden llevar al uso de nanomateriales a nuevas aplicaciones. Uno de los nanomateriales que ha generado gran interés son las nanopartículas (NPs) de óxido de zinc, ya que es química y térmicamente estable, además de poseer un band gap directo de 3.37 eV y una alta energía de unión de excitón (60 meV). Estas propiedades le confieren potenciales aplicaciones en dispositivos microelectrónicos, celdas solares, dispositivos fotónicos, sensores biológicos, agente fotocatalíticos, entre otros [1, 2].

Debido a las propiedades antes mencionadas, el ZnO muestra fotoluminiscencia a temperatura ambiente. Su baja toxicidad y sus propiedades de fotoluminiscencia en el rango del UV y el visible lo vuelven un candidato para su uso como biomarcador. Esta aplicación potencial como biomarcador, ha llevado al interés de sus propiedades ópticas no lineales, las cuales requieren una excitación óptica cercana al infrarrojo. Se ha reportado que el ZnO exhibe generación de segundo armónico (SHG) y emisión de dos fotones (TPE)[3-6], dependiendo de la naturaleza, orientación y defectos de la nanoestructura. Dado que la absorción lineal y no lineal depende de las impurezas y defectos en el cristal, controlar sistemáticamente el proceso de síntesis es deseable ya que puede dar espacio a la producción de NPs sintonizables a las necesidades ópticas del sistema [5].

Existen varias técnicas para la síntesis de NPs de óxido de zinc, siendo las rutas químicas o de deposición de vapores a altas temperaturas las más populares. Sin embargo, estos métodos utilizan agentes reductores y estabilizantes que son peligrosos para el medio ambiente y la

salud humana. En contraste, existe también un método verde para la síntesis de NPs de ZnO, esta es la ablación láser. Con la cual es posible tener gran control en el tamaño y morfología de las NPs. Esta técnica puede ser llevada a cabo en dos tipos de ambiente: gaseoso y medio líquido. Se ha comprobado que se pueden sintetizar NPs sumergiendo un blanco en un medio líquido, y posteriormente llevar a cabo la ablación el material por medio de láseres pulsados [7]. Esta técnica tiene muchas ventajas ya que no se necesitan de equipos costosos para controlar el medio de síntesis, ni de agentes químicos añadidos. Más importante, se ha demostrado que el tamaño del material sintetizado puede ser controlado cambiando algunos parámetros de síntesis, tales como, la longitud de onda, fluencia y duración del pulso del láser, así también como cambios en el pH, surfactantes o cambios en la temperatura del medio líquido [7, 8].

En este contexto, este trabajo de investigación tiene como propósito obtener NPs de ZnO por medio de la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos, investigar su morfología y estudiar sus propiedades ópticas lineales y no lineales.

1.1. Objetivos

Sintetizar y caracterizar NPs esféricas de óxido de zinc por la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos.

1.1.1 Objetivos específicos

- Sintetizar NPs de óxido de zinc por la técnica de ablación laser de sólidos en líquidos.
- Obtener NPs de óxido de zinc a diferentes tiempos de ablación.
- Caracterizar las propiedades morfológicas de las NPs por medio de microscopia electrónica de barrido y microscopia electrónica de transmisión.
- Caracterizar las propiedades ópticas lineales de las NPs por medio de espectroscopia UV-Vis.
- Estudiar las propiedades ópticas no lineales de las NPs por medio de microscopia óptica no lineal.

1.2. Hipótesis

Es posible sintetizar NPs esféricas de óxido de zinc que presenten propiedades ópticas no lineales por medio de la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos.

CAPÍTULO II: Fundamentos teóricos

2.1. Óxido de zinc

El ZnO es un semiconductor del grupo II-IV, posee un band gap directo de 3.4 eV, una energía de unión de exciton de 60 meV, su constante dieléctrica es de 8.66, su peso molecular es de 81.408 g/mol y tiene un punto de fusión de 2248 K [9].

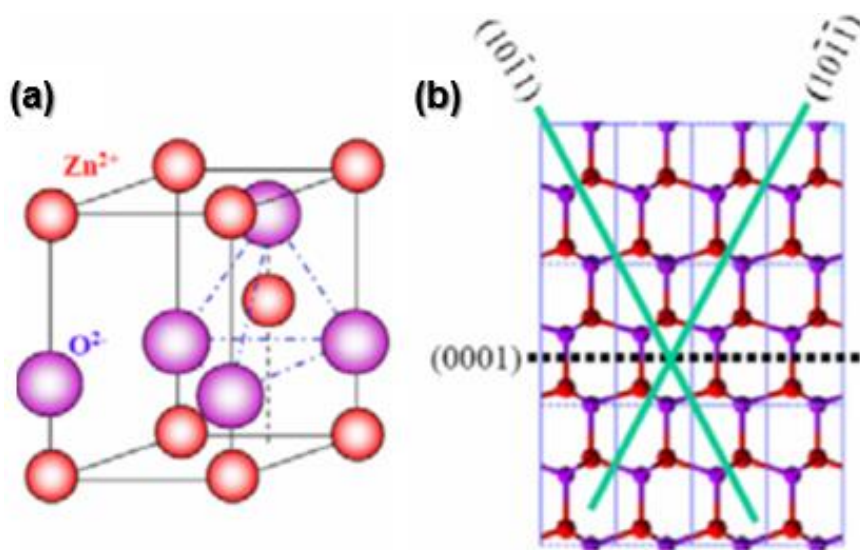


Figura 1.(a) Estructura de wurzita del ZnO, mostrando la coordinación tetraédrica. (b) El plano $[2\bar{1}\bar{1}0]$ del ZnO, mostrando las superficies polares $\pm(0001)$, $\pm(01\bar{1}\bar{1})$ y $\pm(0\bar{1}11)$ [9].

La estructura del ZnO puede ser descrita como varios planos alternados compuestos de Zn²⁺ y O²⁻ con una coordinación tetraédrica como se muestra en la **Figura 1**, cada ion de Zn se encuentra rodeado por cuatro de iones de O, siendo el caso contrario para el O. Esto lleva a la posible formación de tres estructuras cristalinas; wurzita, blenda de zinc, y sal roca (Sal Rochelle), las cuales se muestran en la **Figura 2**.

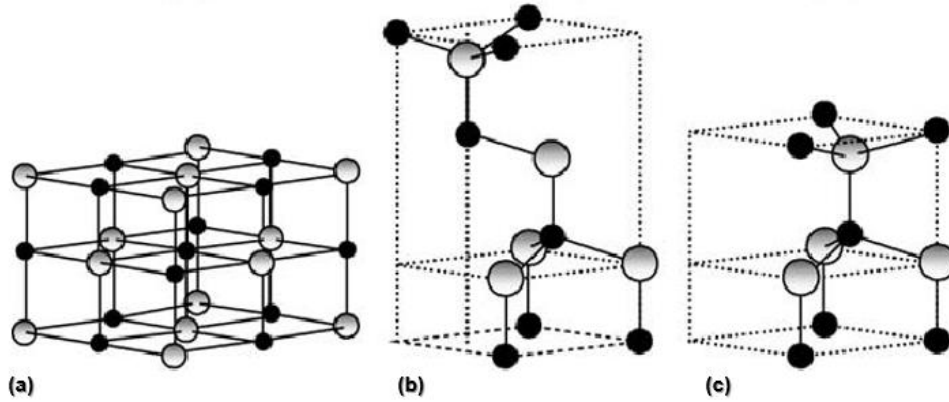


Figura 2.(a) Estructura cristalina sal roca, (b) zinc blenda, y (c) wurzita [10].

Bajo condiciones ambiente, la fase termodinámicamente estable es la de wurzita, la cual posee una estructura hexagonal, esta se compone por dos subredes hexagonales compactas (hcp), con parámetros de red $a = 0.3296$, y $c = 0.52065$ nm, en un radio de $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$ (en una estructura de wurzita ideal), esto le concede una estructura no centro simétrica. La estructura de blenda de zinc sólo puede ser estabilizada si crece en sustratos cúbicos, mientras que la estructura de sal roca se obtiene a presiones relativamente altas (~ 10 GPa) , como en el caso de GaN [9–11].

Otra característica importante del ZnO son sus superficies polares, la más común es la encontrada en el plano basal. Los iones cargados opuestamente producen superficies con Zn-(0001) cargado positivamente, y O-(000 $\bar{1}$) cargado negativamente, como se muestra en la **figura 1**. Las distintas superficies polares poseen diferentes propiedades físicas y químicas, y las fases que terminan en O- poseen una pequeña diferencia electrónica con respecto a las demás [9, 11].

2. 2. Propiedades ópticas del Óxido de Zinc

Las propiedades ópticas del ZnO se ven fuertemente influenciadas por efectos intrínsecos y extrínsecos. Las transiciones ópticas intrínsecas son aquellas que tienen lugar entre los electrones de la banda de conducción y los huecos de la banda de valencia. Las propiedades extrínsecas se relacionan con dopantes, impurezas, defectos en el cristal, así también como a las vacancias de Zn u O, las cuales modifican el band gap, influenciando los procesos de absorción y emisión. Cuando la recombinación de un electrón-hueco resulta en la emisión de un fotón, el proceso se llama recombinación radiativa, cuando el proceso no produce fotones se llama recombinación no radiativa, en este la energía se intercambia en forma de calor con la red cristalina. El proceso radiativo que no involucra al campo electromagnético, es llamado emisión espontánea. Cuando se involucra un campo electromagnético con la frecuencia, polarización, fase y dirección apropiadas, se le conoce como emisión estimulada [10, 12]. En el caso de las NPs de ZnO los efectos de confinamiento cuántico son muy importantes, ya que si su tamaño es comparable o menor al de su radio de Bohr del excitón tienden a mostrar características ópticas y electrónicas diferentes a las de NPs de mayor tamaño [8]. Como se mencionó anteriormente, el ZnO posee un band gap de ~ 3.4 eV, esto resulta en efectos de confinamiento cuántico para NPs con tamaños menores a 7nm, esto se asocia a que al reducir el tamaño de partícula el band gap se ensancha. Las NPs de ZnO pueden tener un band gap desde 3.17 eV a 3.65 eV, en algunos casos, este valor puede llegar hasta 4 eV, dependiendo del tamaño y la forma de las NPs [13].

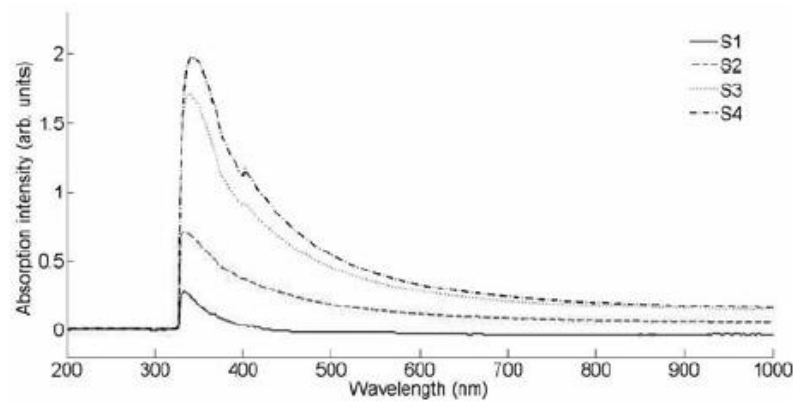


Figura 3. Espectro de absorción de soluciones coloidales de óxido de zinc en acetona, a diferentes concentraciones [14].

Una de las propiedades más notables de las NPs semiconductoras es la evolución del espectro de absorción, si el tamaño de la nanopartícula aumenta, su pico de absorción se recorrerá hacia una longitud de onda mayor y viceversa. En la **figura 3** se muestra el espectro de absorción para NPs de ZnO obtenido por Dorrnian y colaboradores [14]. En el cual se muestra el pico de absorción para diferentes concentraciones de NPs en una solución de acetona, se puede observar que tanto las intensidades como la anchura a altura media (FWHM, por sus siglas en inglés) es diferente para las cuatro diferentes muestras presentadas.

El estudio de las propiedades luminiscentes de cualquier material es interesante ya que se puede obtener información sobre la calidad del cristal, y es de suma importancia para determinar tamaños de nanopartícula y sus posibles aplicaciones.

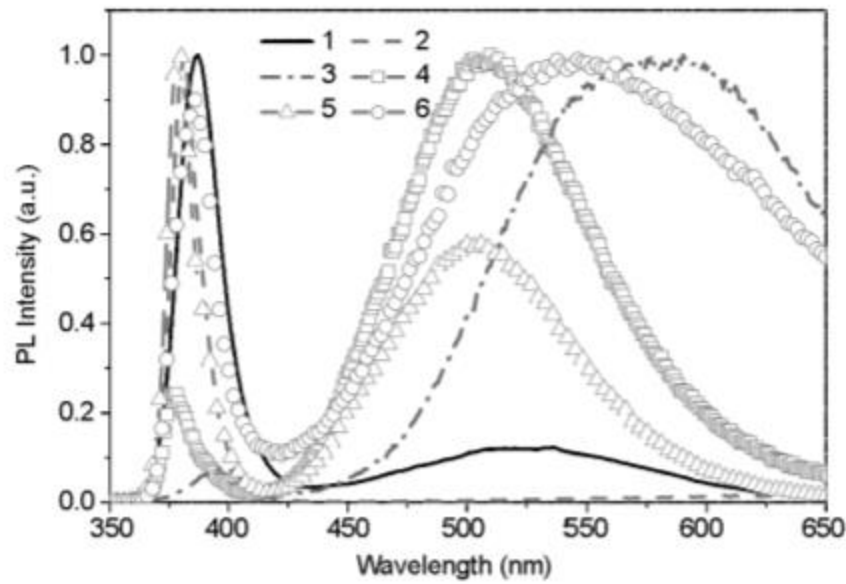


Figura 4. Espectro de emisión para NPs de óxido de zinc con diferentes morfologías [15].

En el espectro de fotoluminiscencia del ZnO, se encuentran bandas de emisión en la región UV y la visible, siendo el pico en la región UV el característico para este material, mientras que el encontrado en la región visible se debe a los defectos extrínsecos antes mencionados, así también como a la forma de la nanopartícula. El trabajo de Djurišić y colaboradores [15] muestra una comparación entre los espectros de emisión de NPs de ZnO con diferentes morfologías. Como se observa en la **figura 4**. El pico en el espectro de emisión en la región UV para las NPs de ZnO varía de 373-397nm dependiendo de su morfología y tamaño. Para el caso del espectro de emisión en la región visible esta variación es más significativa, tomando longitudes de onda desde 405-640nm [12,14,15], siendo la emisión en el verde la más comúnmente observada.

2.3. Propiedades ópticas no lineales.

Como consecuencia de su estructura no centro simétrica, el ZnO presenta propiedades ópticas no lineales. La respuesta óptica de un material es expresada en términos de la polarización $\vec{P}$. Para luz de baja intensidad, las propiedades de los materiales se mantienen independientes de la intensidad con la que se les ilumina, las ondas de luz pasan o son reflejadas por el material, sin interactuar entre sí. En la óptica no lineal se estudia la interacción de la materia con luz de alta intensidad, donde el principio de superposición ya no es válido, por lo que el régimen no lineal de polarización puede ser descrito por la fórmula 1.

$$P = P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} + \dots + P^{(n)} = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}EE + \chi^{(3)}EEE + \dots + \chi^{(n)}E(n) \quad (1)$$

En donde, $\chi^{(2)}$ es el comportamiento cuadrático y rige a los fenómenos no lineales de segundo orden como la generación de segundo armónico, mientras que $\chi^{(3)}$ es el comportamiento cubico que da origen a los fenómenos no lineales de tercer orden como la emisión de dos fotones[16].

En el caso del ZnO, estas propiedades ópticas no lineales, le han generado gran interés para su estudio y uso en diferentes aplicaciones las cuales se plantearán en la siguiente sección.

2.4. Algunas aplicaciones del ZnO

El óxido de zinc es un material muy versátil, ha recibido mucha atención por su distinguido desempeño en la óptica, electrónica y fotónica. Siendo este un material de bajo costo de producción, que posee buenas propiedades, eléctricas, ópticas, sensoras, catalíticas y antibacterianas. Puede ser utilizado en diferentes aplicaciones, como LEDs, láseres, piezoelectrónicos, componentes electrónicos transparentes para ventanas o celdas solares, sensores biológicos y de gases, transportador de fármacos, productos cosméticos, entre otros [1,2,14,17].

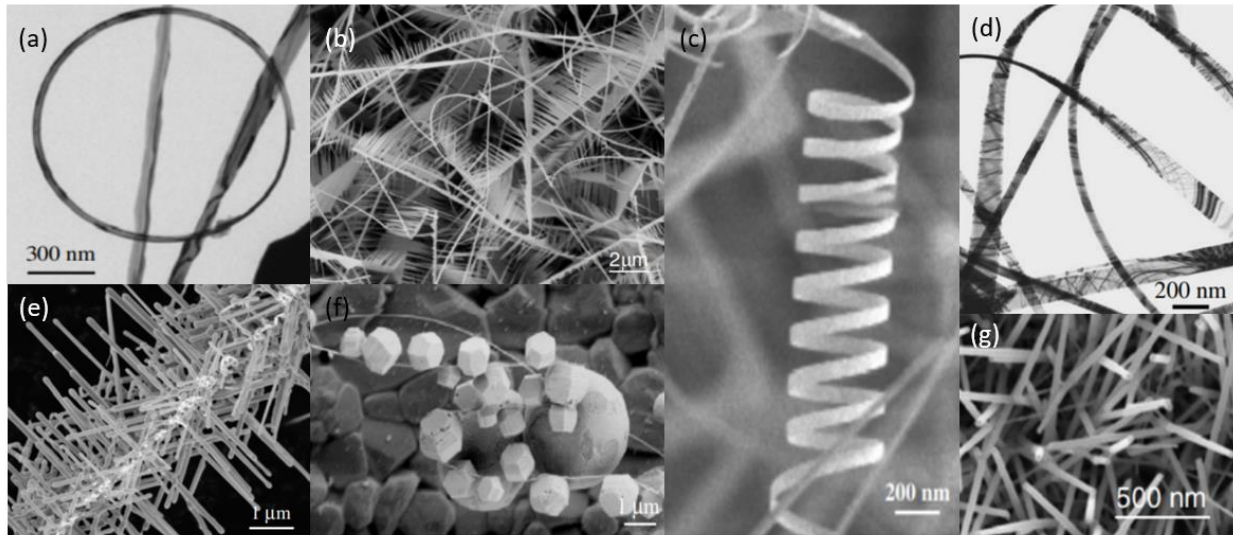


Figura 5. Micrografías electrónicas de diferentes nanomateriales de óxido de zinc. (a), (e) nanoanillos, (b) nanocepillos, (c) nanohélice, (d) nanocintos, (f) nanocajas y (g) nanohilos [18].

Las propiedades de los nanomateriales son dependientes de la naturaleza química y la estructura de sus constituyentes. Para nanomateriales con dimensiones menores a las 100nm, el número de átomos es tan pequeño que las bandas de energía son modificadas, afectando las propiedades del material, lo cual la diferencia del material en bulto. A escala nanométrica, el ZnO puede adquirir diferentes morfologías, tales como, nanocepillos, nanoanillos, nanohelices, nanoresortes, nanocintos, nanocables, NPs, películas delgadas, y nanocajas, las cuales se muestran en la **figura 5** [18].

Los potenciales usos y aplicaciones dependen de la morfología del nanomaterial, un ejemplo de esto son los nanocintos y nanovarillas, los cuales han sido utilizados para la fabricación de FETs, así también como las películas delgadas, las cuales son utilizadas para celdas solares de alta eficiencia [9,10]. Para el caso de las NPs, se han llevado a cabo un gran número de investigaciones, siendo su uso como biomarcador uno de los más sobresalientes. Las NPs, en especial las ZnO NPs, pueden ser utilizadas con este fin gracias a su biocompatibilidad y sus propiedades de fotoluminiscencia, en especial las otorgadas por efectos no lineales [6, 19]. Otra característica interesante de las NPs de ZnO es que a pH biológico presentan cargas

positivas sobre su superficie, lo cual puede ayudar a las NPs a dirigirse a células negativamente cargadas por cuenta propia [1], ayudando a su uso como biomarcador.

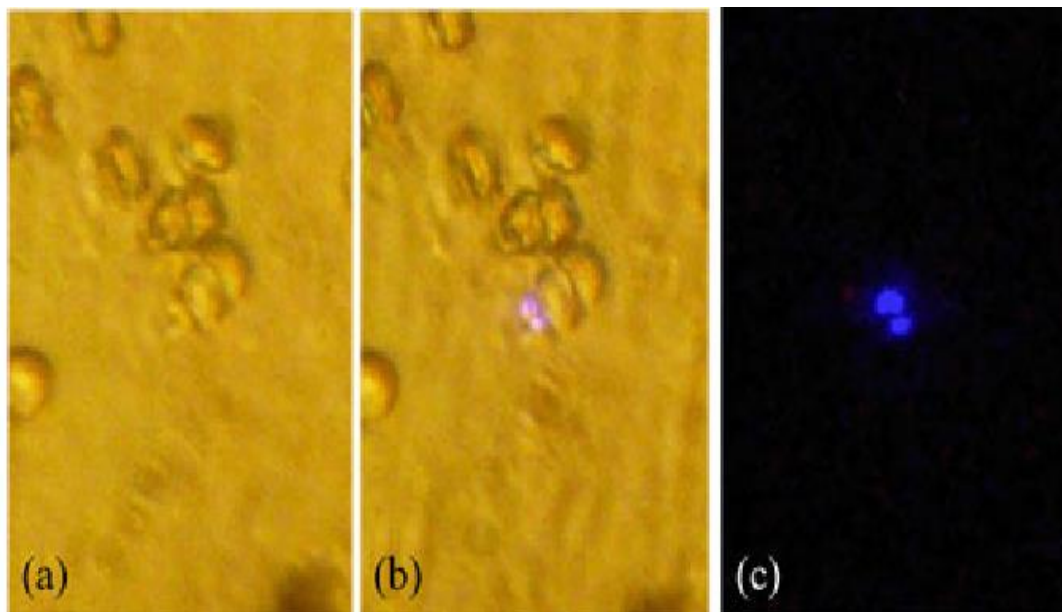


Figura 6. Células sanguíneas de pez cebra marcadas con ZnO NPS. (a) Frotis de sangre, (b) Misma área siendo excitada por el fundamental de 840nm. (c) Misma área sin fuente de luz blanca [19].

El uso de las ZnO NPs como biomarcadores ha sido reportado por varios autores, resaltando de entre estos el trabajo del grupo de Urban y colaboradores [19], en el cual muestran que el ZnO puede funcionar como marcador celular utilizando la luminiscencia por generación de segundo armónico, induciéndola por medio de un láser pulsado de femtosegundos de Ti:Safiro con un espectro de emisión por arriba de los 750nm. Peces cebra fueron inyectados con una solución coloidal de ZnO NPs en su torrente sanguíneo, y su sangre fue colectada y preparada en placas para su estudio, en la **figura 6** se muestran los resultados obtenidos, los trombocitos del pez cebra fueron marcados exitosamente y se logró observar la fotoluminiscencia por generación de segundo armónico.

2. 5. Ablación láser de sólidos en líquidos

Uno de los retos para la nanotecnología es el control en los defectos del cristal, así también como el control de la morfología y tamaño, ya que de estos dependen las propiedades del material.

En 1987, es reportado por P.P. Patil y colaboradores la posibilidad de ablación sólidos en un medio líquido, utilizando un láser pulsado de rubí, en la interfase entre hierro y agua [20]. En 1993, J. Neddersen y colaboradores reportaron la síntesis de coloides de Ag, Au, Pt, Pd, y Cu, en diversos solventes orgánicos. Estableciendo a la ablación de metales en medio liquido como un método simple y rápido para la preparación de coloides metálicos sin especies residuales, y con alta reproducibilidad [21]. Desde entonces, la ablación láser de sólidos en líquidos (ALSL) ha sido un método importante para la preparación de NPs de metales, semiconductores e incluso polímeros.

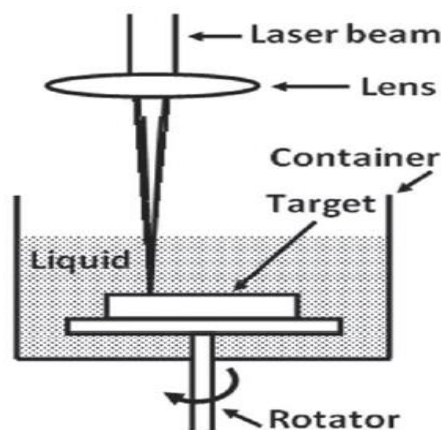


Figura 7. Acomodo experimental para la fabricación de nanoestructuras por medio de ablación láser de sólidos en líquidos [7].

Existen dos maneras de fabricar nanoestructuras; de arriba abajo, y de abajo hacia arriba. La ablación láser es un método de arriba hacia abajo, sin embargo, la generación de nanoestructuras por este método es un proceso de abajo hacia arriba. Comparado con otros

métodos de síntesis, ALSL es un método simple. El arreglo experimental para realizar ALSL se muestra en la **figura 7**, el cual solo necesita de un láser pulsado, y un contenedor para colocar el blanco y el medio líquido.

El proceso de ablación consta de varios pasos. Primero, el haz láser debe de penetrar el líquido, por lo que al momento de la ablación deben de considerarse ciertos parámetros, como la refracción y el espesor del medio líquido. Después de pasar por el líquido, el haz enfocado irradia la superficie del material, y se genera una onda de choque para liberarse de la energía absorbida por el metal. Justo después de la onda de choque ocurren dos fenómenos, el sólido se expande y el frente de choque cambia el índice de refracción del líquido. Esta onda de choque disipa energía al propagarse, calentando el medio líquido. Cuando el haz enfocado llega al blanco sólido, se produce una burbuja de cavitación, en la cual podemos encontrar plasma, vapor y micro o nanogotas como productos iniciales, esto depende de la duración del pulso, la fluencia y las propiedades del sólido. Existen dos tipos de mecanismos que pueden ocurrir durante la ablación para la formación de nanoestructuras; evaporación térmica, y expulsión explosiva.

En la evaporación térmica, la formación de nanoestructuras es atribuida al rápido enfriamiento del plasma y su interacción con el medio circundante. Este mecanismo produce un plasma de alta presión y temperatura en la interfase entre el líquido y el sólido, al momento de la expansión el plasma interactúa con el medio y se produce un rápido enfriamiento, formando aglomeramiento de iones arrancados del blanco sólido, los cuales al interaccionar con el medio líquido forman NPs. En el caso de la expulsión explosiva, los principales productos de ablación son nanogotas, las cuales son expulsadas al medio líquido muy rápidamente, reaccionan con el medio y forman las nanoestructuras finales. Ambos efectos pueden ocurrir simultáneamente, ya que el foco del láser puede no estar distribuido uniformemente, en algunas regiones, la

irradiación puede ser mayor o menor, llevando a la formación de diferentes tamaños de NPs [7, 22].

El medio líquido no solo funciona como un medio de dispersión, también provee un medio reactivo con el cual se pueden generar diversos compuestos con un blanco de un solo elemento. Un ejemplo de esto es la formación de NPs de ZnO a partir de un blanco de zinc. Cuando ocurre una reacción entre el medio líquido y el producto de la ablación, el método es conocido como ALSL reactiva, la composición de los nanomateriales generados mediante la ablación puede ser diseñada por medio de la reacción entre el blanco y el medio líquido [7].

Algunas de las ventajas de la ALSL son la gran cantidad de materiales que pueden ser utilizados como blancos, síntesis de nanomateriales libres de sub productos, y control en la morfología y tamaño simplemente ajustando la fluencia, longitud de onda, duración del pulso y la frecuencia del láser.

CAPÍTULO II: Técnicas de microscopía electrónica y óptica

3.1. Microscopio electrónico de barrido

Los microscopios electrónicos de barrido, conocidos como SEM por sus siglas en inglés, son instrumentos de haz electrónico muy versátiles que pueden proveer imágenes cien veces más magnificadas que los microscopios ópticos convencionales. Este tipo de microscopía permite obtener información morfológica y topográfica de una muestra. Un esquema del microscopio electrónico de barrido se muestra en la **figura 8**, está compuesto de una pistola de electrones, lentes electromagnéticas, bobinas de barrido y aberturas. Las lentes electromagnéticas se dividen en dos categorías: lentes condensadoras, las cuales se encuentran inmediatamente después de la pistola de electrones, y las lentes de objetivo, que se encuentran justo antes de la muestra.

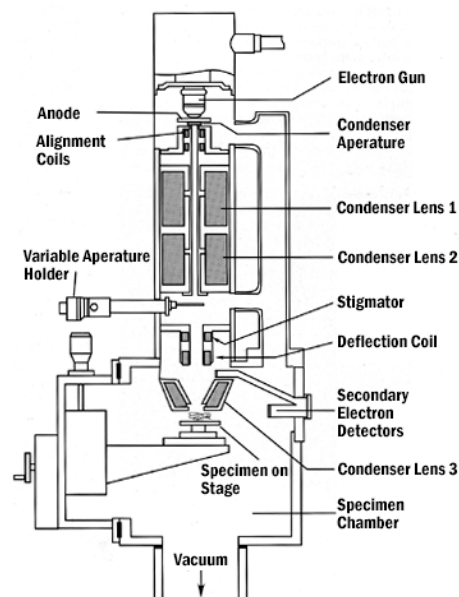


Figura 8. Diagrama de un microscopio electrónico de barrido, SEM [23].

Las imágenes que forma el SEM se dan por medio de electrones secundarios, estos son aquellos electrones que son arrancados de la muestra por el haz de electrones primario, la

distancia que estos electrones pueden viajar dentro de un sólido es de aproximadamente uno o dos nanómetros. Es por esto que la microscopia electrónica de barrido solo puede proporcionar estructura de superficie de una muestra. Cabe mencionar, que para poder obtener imágenes SEM de una muestra, esta debe ser de un material conductor, o estar previamente preparada con una película conductora [24].

3.2. Espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis)

La espectroscopia UV-Vis es una técnica utilizada para cuantificar la luz que es absorbida o dispersada por una muestra. Las moléculas o iones en la muestra presentaran absorción ya sea en el visible o en el ultravioleta cuando la radiación ocasione una transición electrónica dentro de su estructura, promoviendo a un electrón desde un estado basal a un estado excitado. La longitud de onda de la luz absorbida es aquella que posee la energía suficiente para llevar a cabo esta transición electrónica.

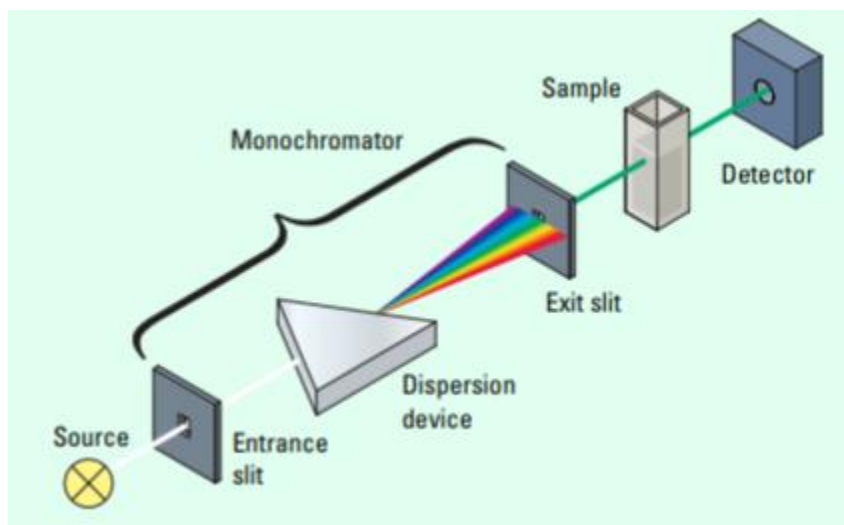


Figura 9. Esquema de un espectrofotómetro convencional [24].

El esquema de un espectrofotómetro se muestra en la **figura 9**, es un instrumento que mide la absorbancia o la transmitancia de una muestra como función de la longitud de onda, se compone principalmente de una fuente de luz blanca, una rendija de entrada, un medio

dispersos para separar las longitudes de onda de la luz blanca, una rendija de salida que selecciona la longitud de onda y uno o más detectores. La muestra, se coloca entre la fuente de luz y el fotodetector, y se mide la intensidad de la luz, antes y después de pasar a través de la muestra [25].

Las NPs poseen propiedades ópticas que son sensibles al tamaño, forma, estado de aglomeración y concentración. Lo que hace a la espectroscopia UV-Vis una buena herramienta para el análisis cualitativo de diversos materiales. [26].

3.3. Microscopia electrónica de transmisión

Los microscopios electrónicos de transmisión, conocidos como TEM por sus siglas en inglés, son capaces de obtener imágenes de una muestra muy delgada, de menos de 100nm de espesor, con una magnificación de 10^3 a 10^6 . Esto es posible gracias a sus sistema óptico-electrónico, que consta de un sistema de iluminación, un porta-muestra, un sistema de imagen y un sistema de vacío. La **figura 10** muestra un esquema de un TEM.

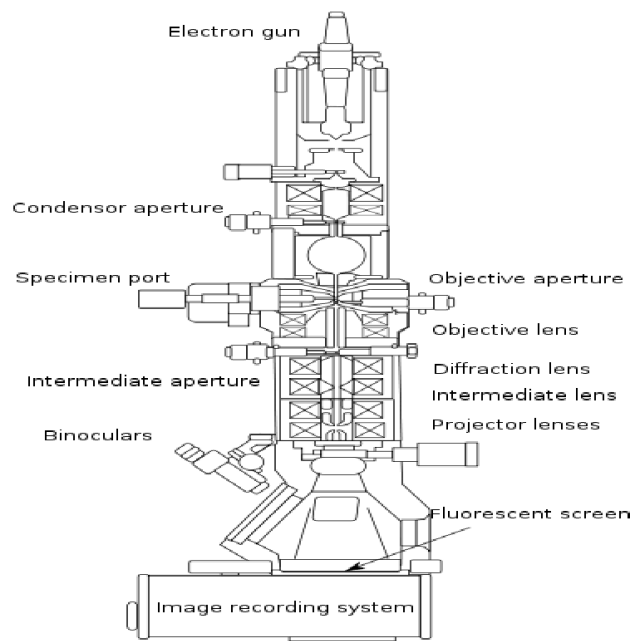


Figura 10. Diagrama de un microscopio electrónico de transmisión [24].

El sistema de iluminación consiste en una pistola de electrones, la cual está conformada por un cátodo emisor de electrones y un ánodo que los acelera y hace que estos emerjan. Solamente el 1% de los electrones emitidos por el cátodo logran salir del ánodo. Así que la corriente del haz del TEM es el 1% de la emisión del cátodo.

Para lograr la magnificación de la muestra, se utilizan a menos dos lentes condensadoras, la primera es una lente magnética fuerte, que permite la magnificación de la imagen. La segunda es una lente magnética débil, que permite jugar con la iluminación de la muestra.

El porta-muestra posee un diámetro de 3mm en la mayoría de los TEM comerciales, este provee estabilidad a la muestra, ya que cualquier vibración se verá magnificada en la imagen.

El sistema de imagen consta de una serie de lentes, de los cuales dependerá la calidad de la imagen. La mayoría de los TEM cuentan con un lente objetivo, encargado de amplificar la imagen, un lente condensador, un objetivo astigmador y un lente de proyección, el cual se encarga de producir una imagen en la pantalla del TEM. Algunos TEM modernos cuentan con lentes intermedios, que permiten magnificar de una manera más fina las imágenes. El sistema de imagen también posee una pantalla, que se utiliza para enfocar la imagen, y una cámara.

Para generar una imagen en el TEM, además de lo mencionado anteriormente, se necesita de un sistema de vacío, el cual no permitirá que moléculas interfieran con el camino de los electrones hacia la muestra [24].

Las imágenes TEM pueden dar información sobre la morfología y el tamaño de la muestra, y en algunos casos de la cristalinidad de la misma.

3.4. Microscopia óptica no lineal

La microscopia óptica no lineal utiliza la interacción óptica no lineal de la luz con la materia para generar imágenes. Esta microscopia se divide principalmente en dos tipos; coherente e incoherente. En la primera, la señal producida se rige por una serie de factores, como la fase de la fuente de luz y la distribución geométrica de las moléculas. Algunos ejemplos son la microscopia por generación de segundo armónico y la microscopia CARS. En la incoherente, la fase de la señal es aleatoria y su potencia es proporcional a la concentración de moléculas radiantes. Un ejemplo de esta microscopia es la microscopia de fluorescencia por excitación de dos fotones [27].

Una de las ventajas de este tipo de microscopia es que puede ser realizada con láseres pulsados cercanos al infrarrojo, lo cual permite penetrar profundamente en la muestra, también permite examinar varios procesos no lineales a la vez, y permite estudiar procesos vivos sin perturbarlos [28]. Existen varios trabajos de las propiedades ópticas no lineales en ZnO, entre ellos el de Multian y colaboradores [4] en el cual estudiaron la respuesta de generación de segundo armónico en ZnO NPs con un tamaño de 2 nm. En el 2011, Urban y colaboradores [5], estudiaron las propiedades ópticas no lineales del ZnO micro y nanoestructurado con el fin de encontrar la mayor eficiencia en la generación de segundo armónico y la fluorescencia por emisión de dos fotones. En la tesis presentada por Luna-Palacios Y. [29] se estudian las propiedades ópticas no lineales de NPs de ZnO, en esta se demuestra que las ZnO NPs son capaces de presentar fotoluminiscencia mediante la excitación de un láser a baja potencia, menor a 130mW.

CAPÍTULO IV: Metodología experimental

4.1. Arreglo experimental para ALSL

Para la síntesis de las NPs de óxido de zinc se utilizó la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos. El láser con el cual se realizó la ablación fue un Nd-YAG (modelo minilite) con una longitud de onda de emisión de 532nm, una energía de 20.62 mJ a la salida del láser y una frecuencia de repetición de 15 Hz. El haz láser fue llevado hacia la muestra por una serie de espejos y finalmente enfocado con una lente de 26mm de distancia focal, como se muestra en la **figura 11**.

Un blanco de zinc (Pureza 99%), fue colocado dentro de un vaso de precipitado previamente cortado, posteriormente fue sumergido en 3.5 mL de acetona, resultando en 5mm de dicho solvente sobre la superficie del blanco. El recipiente de síntesis, fue colocado sobre un motor giratorio, el cual a su vez se encuentra sobre una mesa de traslación.

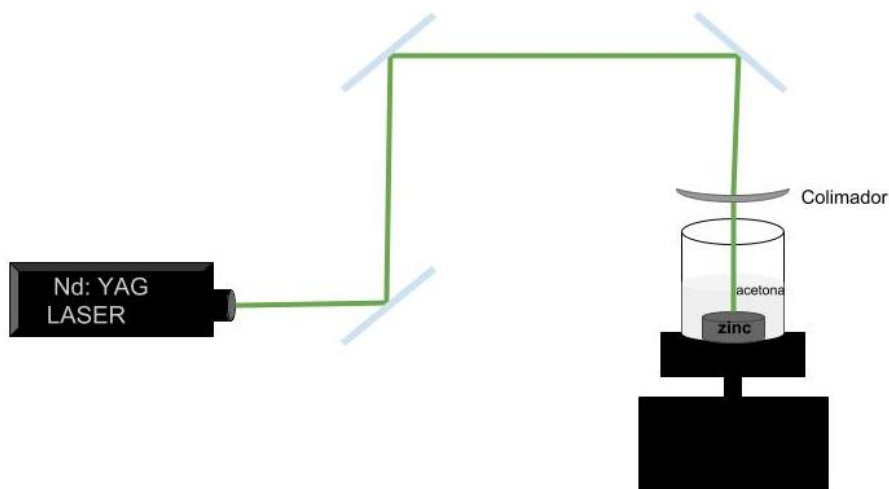


Figura 11. Arreglo experimental para la ablación láser de sólidos en líquidos. Una serie de espejos lleva al haz enfocado hacia la lente colimadora, y posteriormente al blanco de zinc suspendido en acetona.

Las muestras fueron ablacionadas bajo las mismas condiciones de fluencia, longitud de onda y frecuencia de repetición, cambiando el tiempo de ablación para diferentes muestras entre 5 y 10 minutos de síntesis.

4.2. Caracterización UV-Vis

Las soluciones coloidales de ZnO NPs y acetona fueron caracterizadas por medio de espectroscopia UV-Vis, 15 días después de su síntesis, utilizando un espectrómetro Cintra 202, del fabricante GBC Scientific Equipment Ltd., el cual se muestra en la **figura 12**.

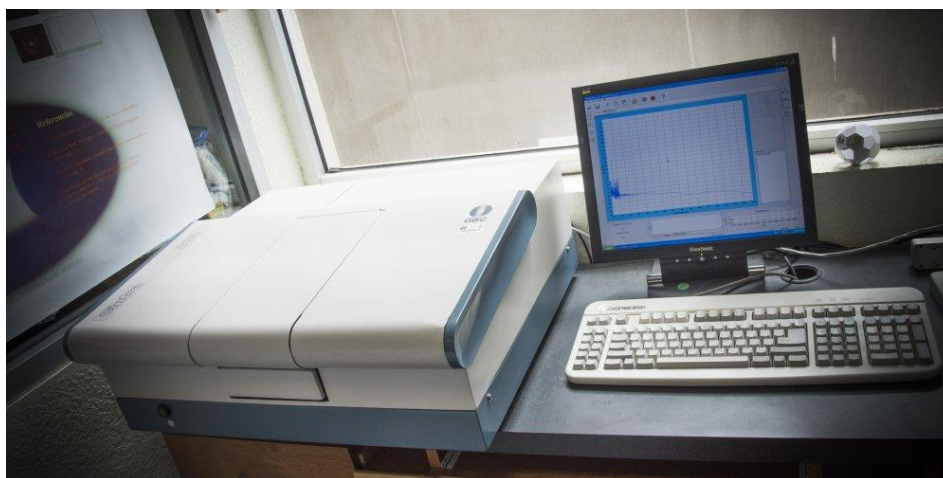


Figura 12. Espectrofotómetro modelo Cintra 202. Ubicado en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología, UNAM. Departamento de óptica.

Las mediciones se realizaron de 315 a 1100nm, aprovechando casi todo el rango espectral del equipo. Las pruebas se realizaron en una cubeta de cuarzo con un camino óptico de 1mm. Una resolución de 0.5nm, a temperatura ambiente.

4.3. Caracterización fluorescencia bajo luz UV

Para determinar si las muestras presentaban fluorescencia bajo luz UV están fueron colocadas bajo una lámpara UV con una longitud de onda de 365nm, modelo UVL-28 EL series, de la marca UVP. Los viales que contienen las soluciones de NPs fueron colocados bajo dicha

lámpara en diferentes días de maduración para observar la fluorescencia. Se tomaron fotografías de las muestras para registrar los resultados.

4.4. Caracterización morfológica

La morfología de las NPs de óxido de zinc sintetizadas fue caracterizada por medio de microscopia electrónica de transmisión (TEM) y microscopia electrónica de barrido (SEM).

Para la caracterización por SEM las muestras se llevaron a un baño ultrasonido durante 30 minutos, con el propósito de dispersar la muestra. Después se depositaron 25µl de muestra sobre una platina de aluminio, posteriormente se realizó un depósito de oro sobre la muestra y se llevó al SEM marca HITACHI modelo SU3500 que se encuentra en el departamento de óptica de CICESE.

La caracterización de TEM se realizó el mismo día de síntesis de las muestras, dichas muestras fueron observadas bajo un microscopio óptico para descartar la presencia de cúmulos grandes, posteriormente se sonicaron en un baño ultrasonido durante 10 minutos. Sobre rejillas de carbón especiales para TEM se colocó de una a dos gotas de la solución coloidal y se dejó evaporar la acetona a temperatura ambiente. Una vez lista la muestra, se llevó al TEM JEOL JEM-2010 que se encuentra en la unidad de nanocaracterización de CNyN, UNAM.

4.5. Caracterización óptica no lineal

Para la caracterización de la respuesta óptica no lineal de las soluciones coloidales, se vertieron aproximadamente 400µl de solución en una cubeta de cuarzo con un camino óptico de 1mm, dicha cubeta cuenta con todas sus caras pulidas. La caracterización fue realizada en el Laboratorio de Microscopia Avanzada de CICESE.

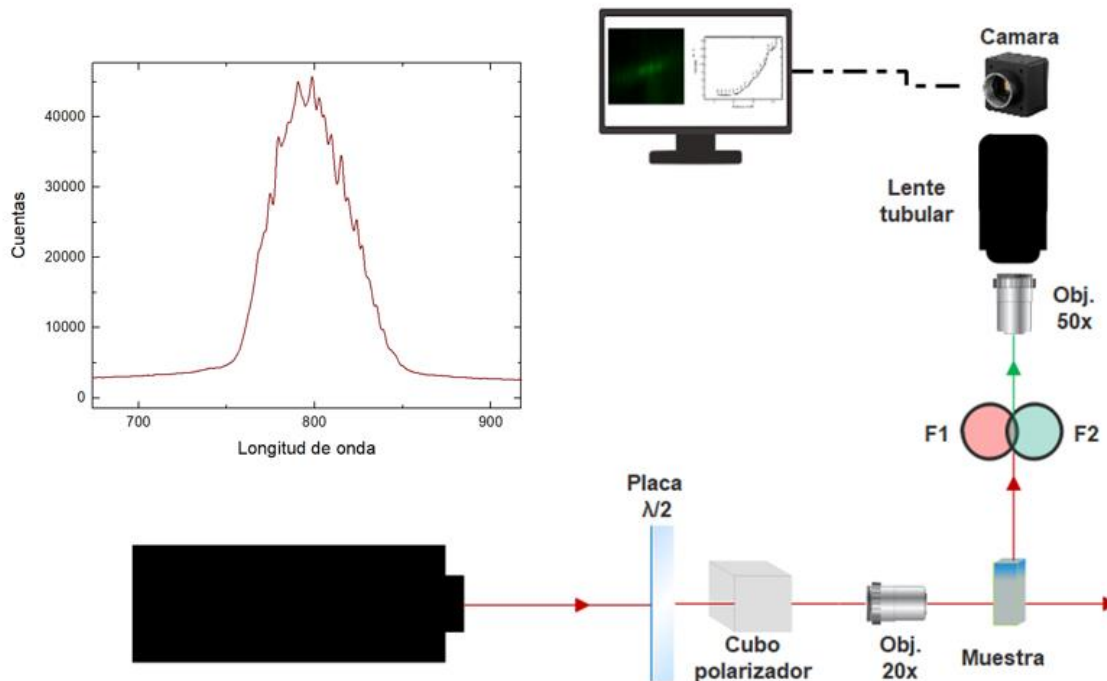


Figura 13. Arreglo experimental para la caracterización por microscopia óptica no lineal. Se muestra el espectro del láser Ti:Sa utilizado para la excitación de las muestras.

La caracterización de los efectos ópticos no lineales de las soluciones coloidales de ZnO NPs fue llevada a cabo con un láser pulsado de Ti:Sa con un espectro de emisión de 760 a 840nm. A una frecuencia de repetición de 80 MHz, con pulsos de 80 fs. En la **figura 13** se muestra el arreglo utilizado para la caracterización de las muestras. El haz láser fue dirigido hacia una placa retardadora $\lambda/2$ y un cubo polarizador, esto permite variar la potencia y conservar la polarización vertical del haz de luz. Dicho haz, pasa por dos espejos hasta llegar a un objetivo de microscopio de 20x, marca Mitutoyo, con una apertura numérica de 0.40 y una distancia de trabajo de 20mm, el cual es utilizado para enfocar el láser de Ti:Sa sobre la muestra. La muestra a caracterizar, la cual se encuentra en una cubeta de cuarzo con todas sus caras pulidas y un camino óptico de 1mm, se coloca sobre una platina que se encuentra en un eje x, y, z. Una vez que interacciona el haz de luz láser con la muestra, se colecta de manera transversal la información, el haz pasa por dos filtros, el primero es un filtro hot mirror (21001a,

Chroma Tech.), el segundo filtro es un em01 Yokogawa emission filter, ambos espectros de transmisión se muestran en la **figura 14**. Posteriormente la luz pasa por el objetivo de colección, el cual es un objetivo de 50x, marca Mitutoyo, con una NA 0.55 y una distancia de trabajo de 13mm. Después se colecta la señal en una lente de tubo ttl200 donde se forma la imagen que colecta la cámara CMOS que se encuentra al final del arreglo. Las imágenes obtenidas con dicho arreglo fueron procesadas con el software ImageJ.

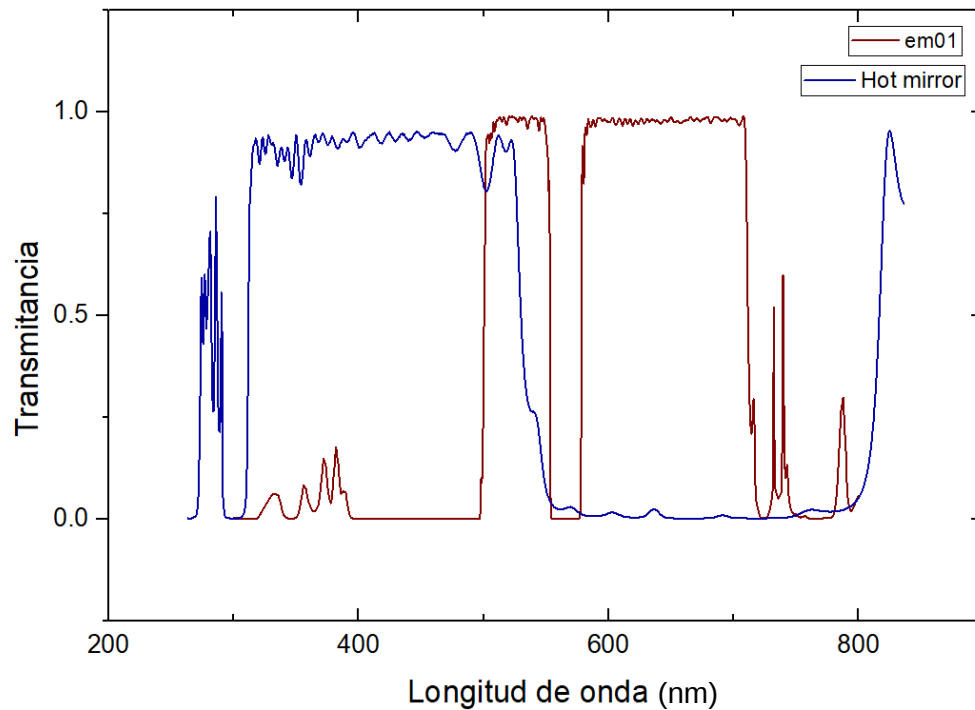


Figura 14. Espectros de transmisión de los filtros utilizados en el arreglo para la caracterización óptica no lineal.

CAPÍTULO V: Resultados

5.1. De la síntesis

De la síntesis de ZnO NPs por medio de ALSL se obtuvieron soluciones coloidales de NPs y medio líquido, el blanco fue ablacionado durante 5 y 10 minutos, con los parámetros mencionados anteriormente. Inmediatamente después de la síntesis las soluciones coloidales presentan una coloración café (**fig.15**), independientemente del tiempo de ablación. Sin embargo, las soluciones sintetizadas durante 5 minutos, presentaron un precipitado gris, aproximadamente 7 minutos después de su síntesis. Esto no ocurrió para las soluciones con un tiempo de síntesis de 10 minutos.

El cambio en la coloración de la solución concuerda con el trabajo presentado por Davoud Dorrnian y Atefeh Fotovat Eskandari [14], en el que muestran que el tamaño y la concentración de las NPs son la razón del cambio en la coloración. Siendo las soluciones de ZnO NPs con un tiempo de síntesis de 10 minutos las más concentradas.

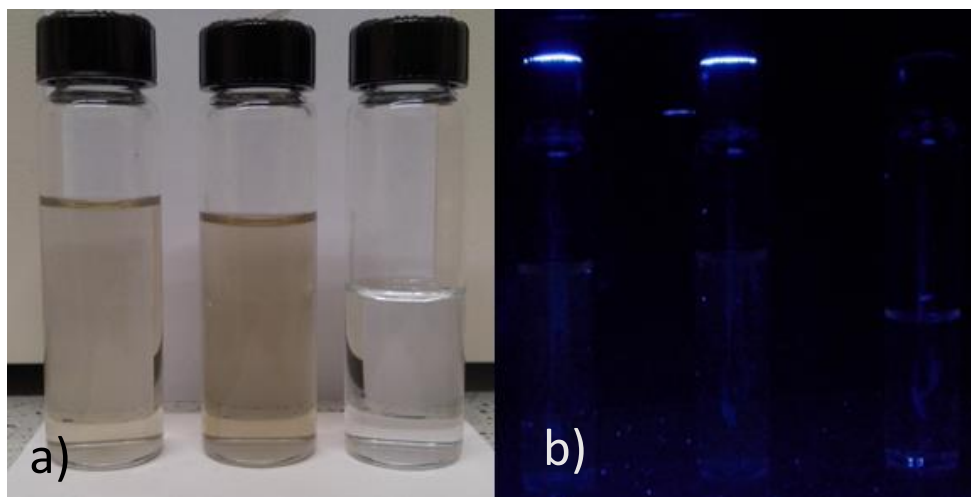


Figura 15. Comparación de soluciones coloidales de ZnO NPs el día de síntesis. a) A la derecha, el vial contiene la acetona utilizada como medio líquido para la ablación, al centro, solución coloidal de NPs de 10 minutos de síntesis, la cual fue nombrada ZnOMT10, a la izquierda, solución coloidal de NPs de 5 minutos de síntesis, la cual fue nombrada ZnOMT5. b) Mismo arreglo que en la imagen (a) bajo la lámpara de luz UV.

Las muestras fueron monitoreadas durante 25 días para observar la evolución en la solución coloidal, en la **figura 16** se observan las soluciones el día de síntesis, cabe resaltar que las soluciones no presentan fluorescencia bajo la lámpara de luz UV el mismo día de síntesis.

Sin embargo, 5 días después de su síntesis, se observa fluorescencia bajo el análisis rápido de la lámpara UV, como se muestra en la **figura 16**.

Un aumento en la fluorescencia entre el día de síntesis y el día 25 después de su síntesis puede ser observado en la **figura 17**. También podemos observar la evolución de la solución coloidal de NPs, al igual que las mostradas en la **figura 15**, presentan una coloración café el mismo día de síntesis. Sin embargo, con el paso del tiempo para el día 25 después de síntesis las soluciones son transparentes. Esto puede ser ocasionado por la oxidación de los núcleos de zinc de las NPs, ya que estas soluciones no se encuentran bajo ningún agente estabilizante.

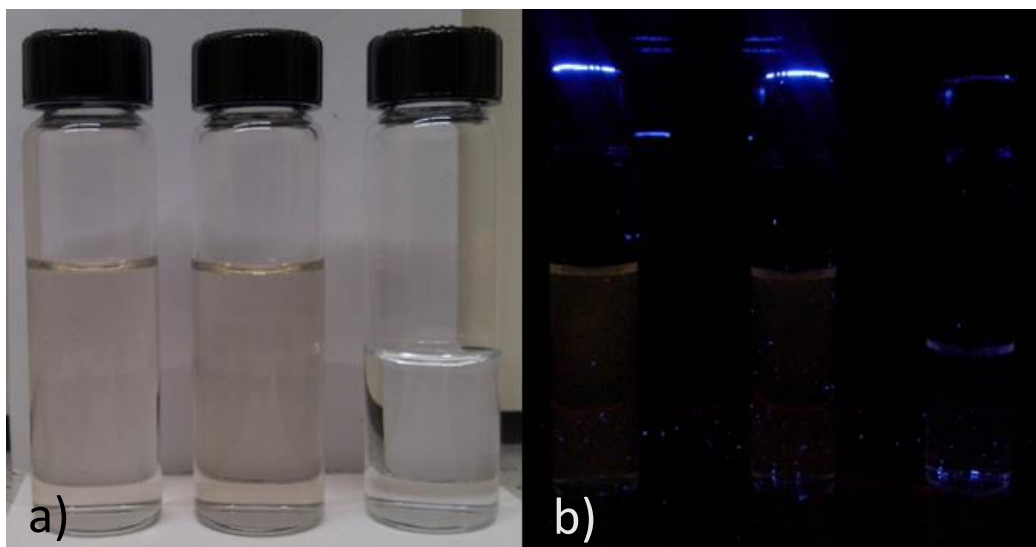


Figura 16. Comparación de soluciones coloidales ZnOMT10 y ZnOMT5 cinco días después de la síntesis. a) A la derecha, el vial contiene la acetona utilizada como medio líquido para la ablación, al centro, solución coloidal de NPs de 10 minutos de síntesis, a la izquierda, solución coloidal de NPs de 5 minutos de síntesis. b) Mismo arreglo que en la imagen (a) bajo la lámpara de luz UV.

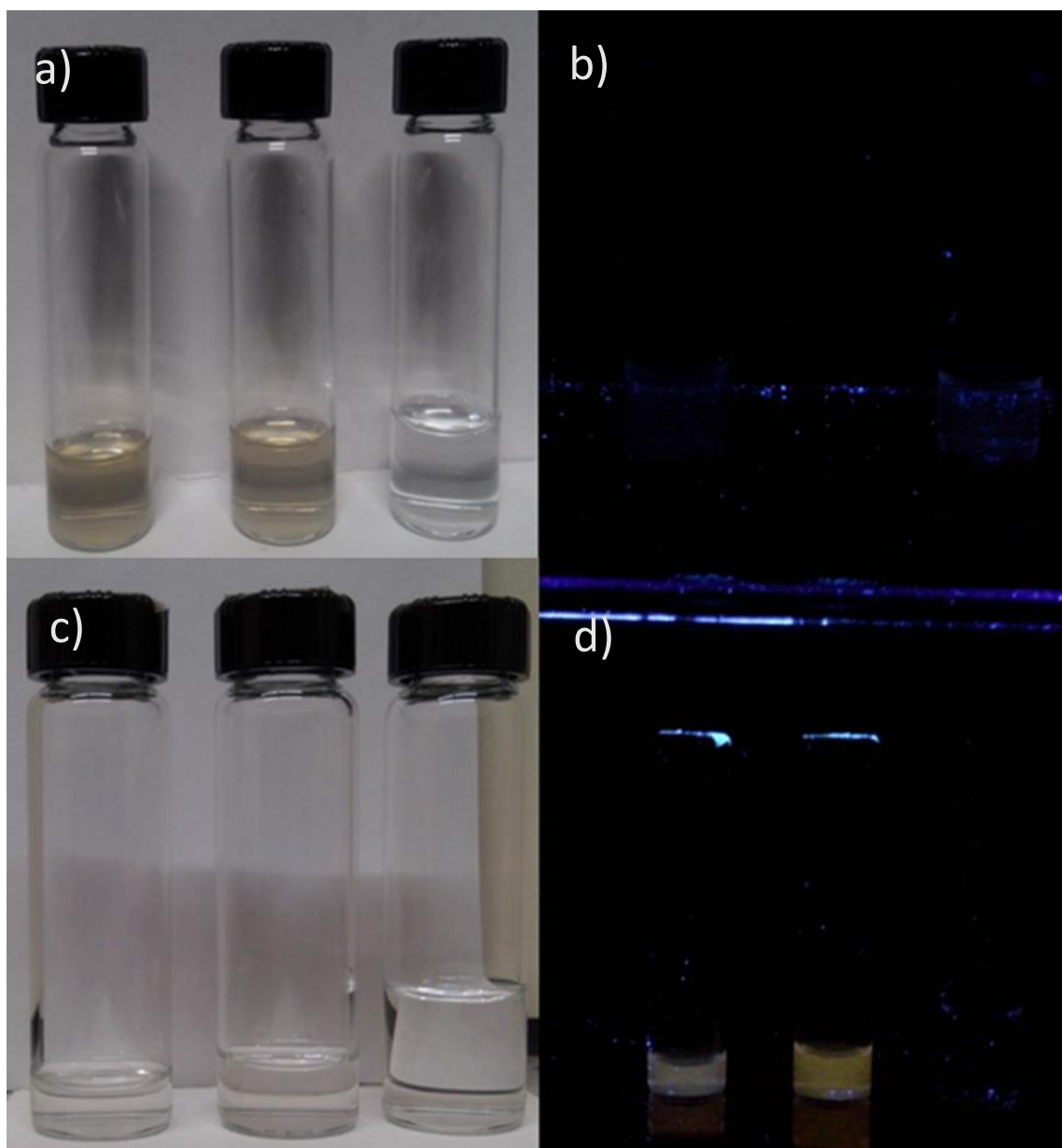


Figura 17. Se muestra la evolución de soluciones coloidales de ZnO NPs de 5 y 10 minutos de síntesis. Las imágenes (a) y (b) fueron tomadas el mismo día de síntesis, mientras que las imágenes (c) y (d) son de 25 días después de su síntesis. a) A la derecha, el vial contiene la acetona utilizada como medio líquido para la ablación, al centro, solución coloidal de NPs de 10 minutos de síntesis, a la izquierda, solución coloidal de NPs de 5 minutos de síntesis. b) Mismo arreglo que en la imagen (a) bajo la lámpara de luz UV. c) mismo acomodo que la imagen (a) 25 días después de síntesis. d) Mismo arreglo que imagen (c) bajo lámpara de luz UV.

5.2. Del análisis UV-Vis

Quince días posteriores a su síntesis, las muestras ZnOMT10 y ZnOMT5, las cuales se muestran en las **figuras 15 y 16**, fueron caracterizadas mediante espectroscopia UV-Vis. Ambas soluciones muestran un pico de absorción a 335nm, como se muestra en la **figura 18**. Este valor coincide con los reportados por Farahani V., y Dorrnian D. [8, 14]. Para NPs sintetizadas por medio de ablación láser en un medio liquido de agua destilada y acetona, respectivamente.

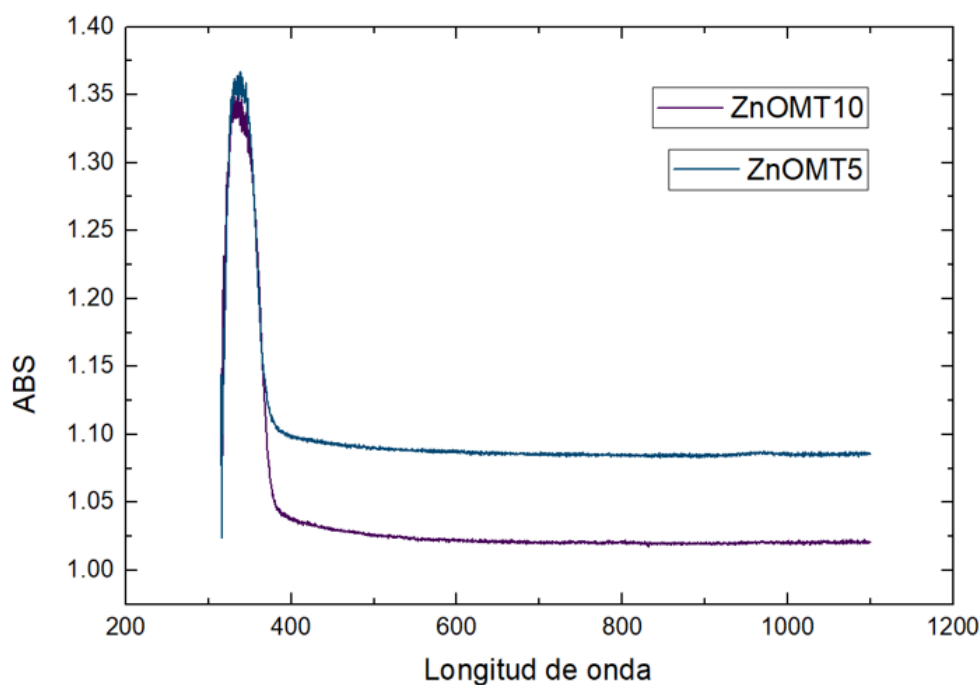


Figura 18. Espectro UV-Vis de la muestra ZnOMT10 y ZnOMT5, quince días posteriores a su síntesis.

El incremento en la absorbancia a una longitud de onda menor a los 380 nm es característico del óxido de zinc, mientras más pequeña es la partícula se observa un corrimiento en la absorbancia hacia longitudes de onda más pequeñas en los azules [13]. Un pico de absorción tan definido es señal de una distribución estrecha de tamaños de NPs en la solución.

5.4. De la morfología y tamaño

El tamaño nanométrico y la morfología esférica de las partículas fue confirmado por medio de microscopía electrónica de transmisión. La morfología esférica de las NPs sintetizadas durante 5 minutos se muestra en la **figura 19**. Dichas NPs tienen una distribución de tamaños que van desde los 2 a los 45 nm, con una mayor contribución de las NPs debajo de los 10 nm.

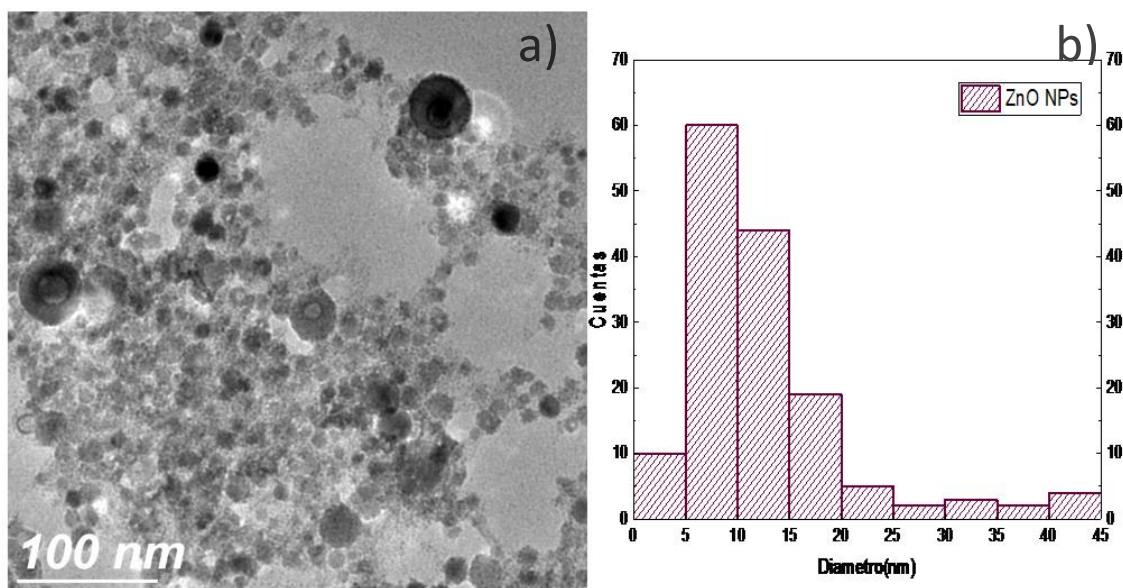


Figura 19. A la izquierda, micrografía TEM de las ZnO NPs sintetizadas durante 5 minutos de ablación. A la derecha, histograma de distribución de tamaño de las NPs.

En el caso de las NPs sintetizadas durante 10 minutos, la morfología es la misma, sin embargo, hay un incremento en la densidad de partículas, dificultando su análisis mediante TEM. La morfología y distribución de tamaños de estas ZnO NPs se muestran en la **figura 20**. Siendo la mayor contribución de las NPs menores a 15 nm.

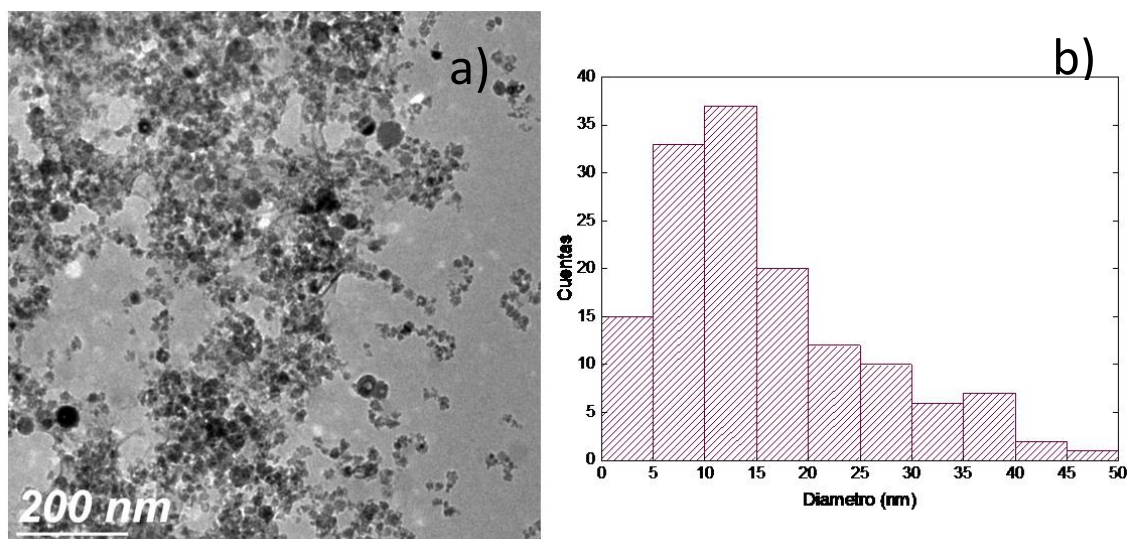


Figura 20. A la izquierda, micrografía TEM de las NPs sintetizadas durante 10 minutos. A la derecha, histograma de la distribución de tamaños de NPs.

La gran densidad de partículas en las muestras sintetizadas durante 10 minutos dificultó el análisis de la distribución de tamaño de estas, ya que las NPs pequeñas de 2 a 5 nanómetros se encontraban sobre la superficie de NPs más grandes, como se aprecia en la **figura 20**. Por lo tanto, puede que el tamaño de NPs más abundante para la síntesis de 10 minutos sea más pequeño. Si comparamos la morfología y tamaños de las NPs obtenidas a los dos diferentes tiempos de síntesis, no se encuentra una gran diferencia, excepto en la densidad de partículas, lo cual es congruente, ya que la densidad de partículas en acetona incrementa conforme al tiempo de ablación.

La forma núcleo-coraza de las NPs puede ser observada en la **figura 21**.

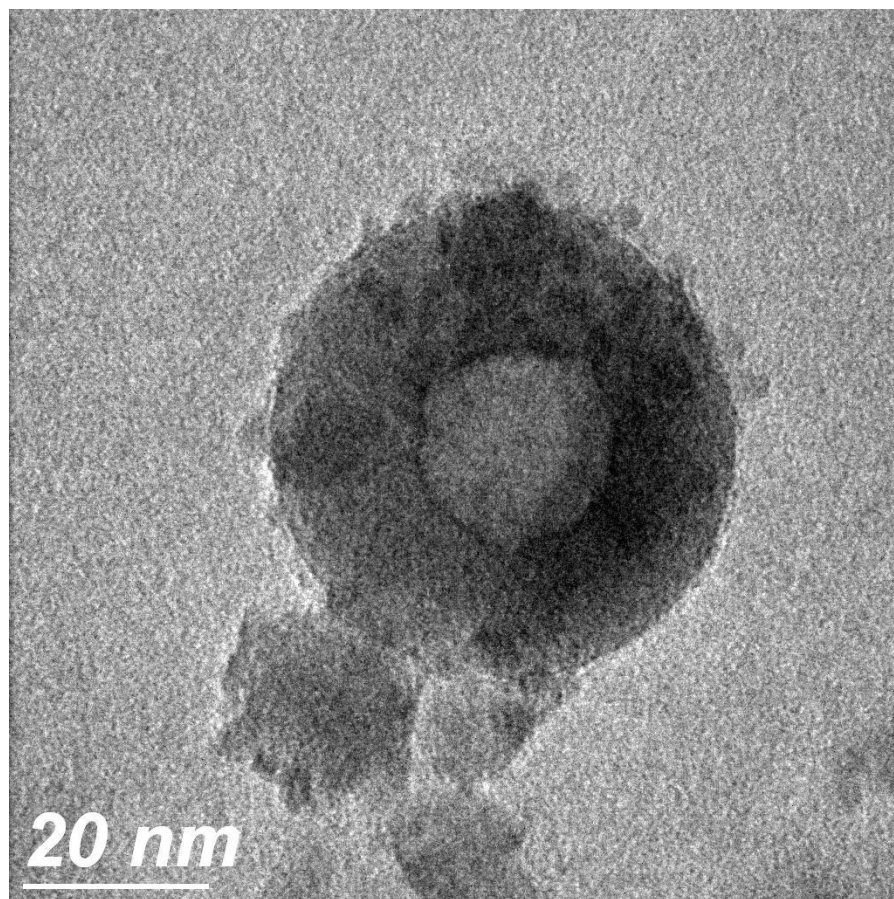


Figura 21. Micrografía TEM para las NPs Zn/ZnO sintetizadas durante 10 minutos. Se puede observar NPs más pequeñas sobre su superficie.

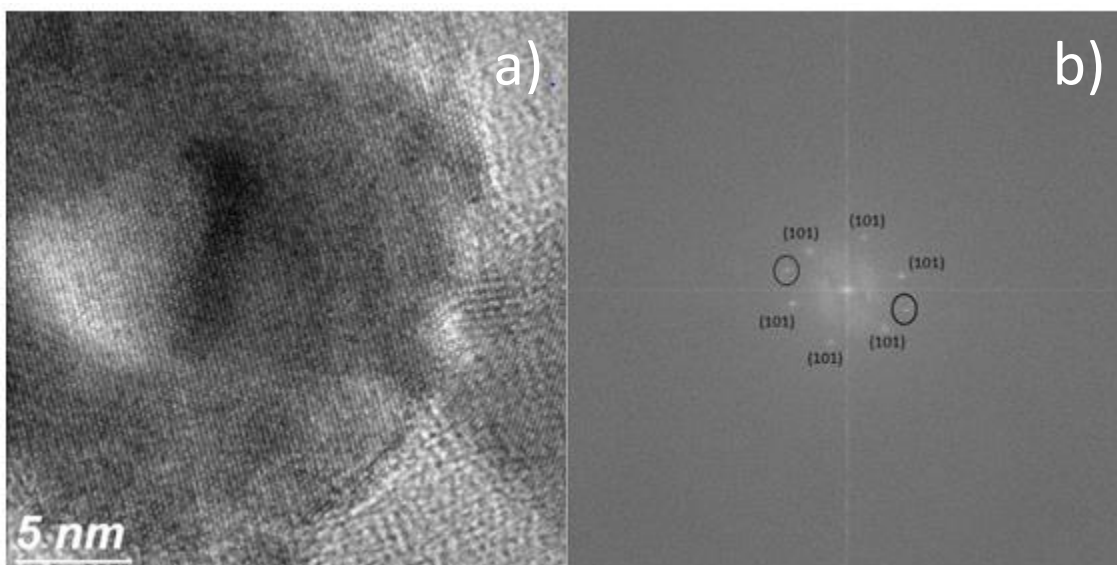


Figura 22. a) Micrografía TEM de ZnO NPs. b) Análisis FFT para la determinación de la distancia planar.

En la **figura 22-a**, se observa un acercamiento a una de las ZnO NPs analizadas por medio de TEM, en dicha figura podemos observar los planos cristalinos de la nanopartícula. Haciendo un análisis con la transformada rápida de Fourier (FFT) se obtiene la micrografía de la **figura 22-b**. En la figura se aprecian tres distancias interplanares diferentes. La primera distancia de 0.24nm corresponde al plano (101) del ZnO [30], estas se encuentran marcadas en la figura con su plano correspondiente. En el cuadrante superior izquierdo marcado por un círculo tenemos una distancia de 0.21nm, mientras que en el cuadrante inferior derecho se encuentra en un círculo la distancia $d = 0.20\text{nm}$. Ambas distancias pueden corresponder a la fase metálica hexagonal del zinc [31].

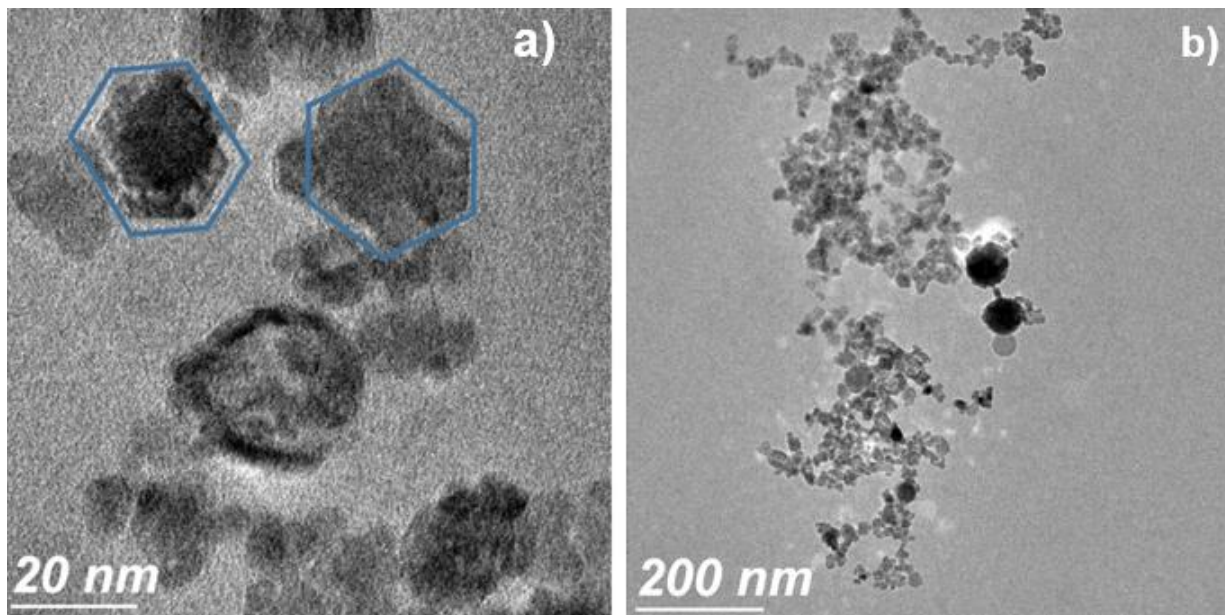


Figura 23. Micrografía TEM de las muestras sintetizadas durante 10 minutos, 30 días después de su síntesis. A) se muestra una morfología hexagonal de las NPs.

El análisis TEM de las muestras 30 días después de su síntesis muestra que las NPs comienzan a aglomerarse y pierden su estructura núcleo/coraza. En algunos casos formando estructuras hexagonales, como se muestra en la **figura 23**. Suponemos que esta evolución de las NPs de Zn/ZnO a ZnO NPs con respecto al tiempo es la responsable del aumento en la intensidad de fluorescencia bajo luz UV que se observa en la **figura 17**.

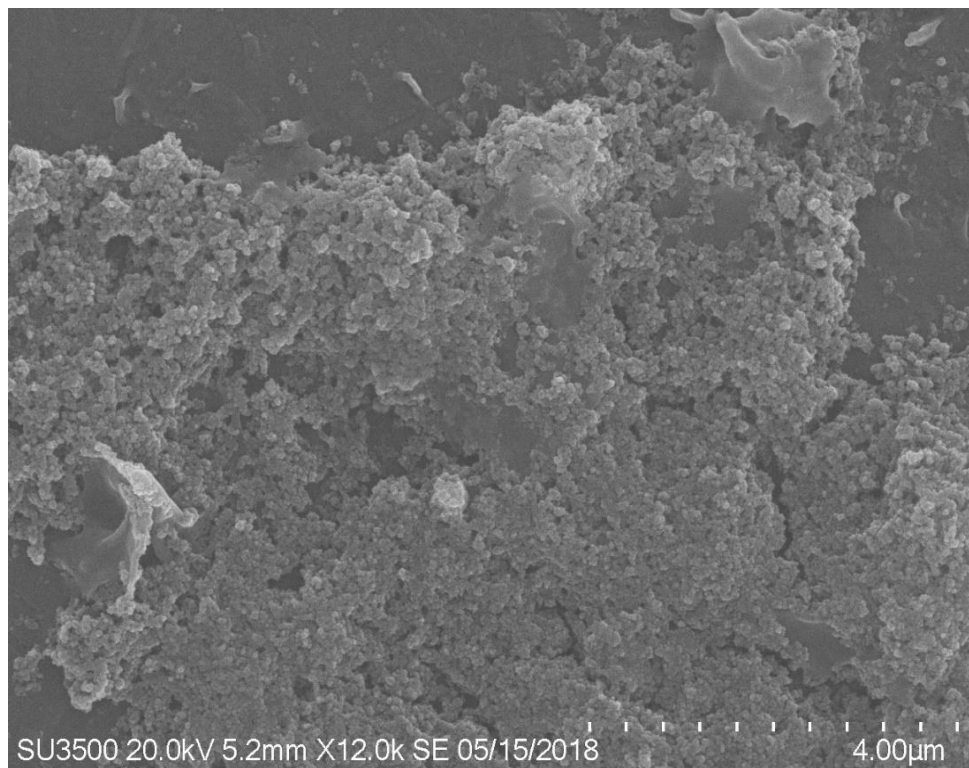


Figura 24. Micrografía SEM de la muestra ZnOMT10.

La **figura 24** muestra una micrografía SEM de las NPs depositadas en una platina de aluminio pulido, dichas NP fueron recubiertas con oro. Debido a que la muestra contaba con varios valles y crestas por la aglomeración de NPs no fue posible enfocar en un plano y observar la

morfología esférica de las NPs, ya que, al no encontrarse suspendidas en algún agente estabilizante, se genera una coalescencia entre ellas.

5.5. De la microscopia óptica no lineal

La caracterización óptica no lineal de la solución coloidal de ZnO NPs se llevó acabo en términos de la potencia del haz de excitación. Los fenómenos ópticos no lineales, tales como la absorción de dos fotones, tienen una dependencia cuadrática con respecto a la intensidad de la luz. Este fenómeno también es dependiente de la polarización de la luz, incluso para muestras anisotrópicas [32]. En este experimento mantuvimos una polarización tipo s; esto es, vertical al eje x del laboratorio.

En la **figura 25** se muestra la respuesta de la solución coloidal de ZnO NPs ante la excitación por medio del láser pulsado utilizado en el arreglo previamente descrito. Estas imágenes se obtuvieron bajo un tiempo de integración de 1 segundo, adquiriendo 20 imágenes por cada una de las diferentes potencias. Se varió la potencia de 10 a 160mW en incrementos de 10mW. Comparando con la **Figura 26** encontramos un aumento en la intensidad promedio de a partir de los 50mW, y se puede observar un comportamiento cuadrático para el resto de las potencias. Aumentando la intensidad promedio conforme se aumenta la potencia, esto se debe a que la eficiencia de la absorción de dos fotones aumenta entre mayor es el tiempo de vida de los fotones en el estado virtual, ya que si este aumenta, los portadores que se encuentran en dicho estado tendrán mayor posibilidad de interaccionar y absorber un segundo fotón para ser excitados hacia la banda de conducción, entonces la tasa de transición de dos fotones incrementa conforme incrementa la energía de la luz incidente [6].

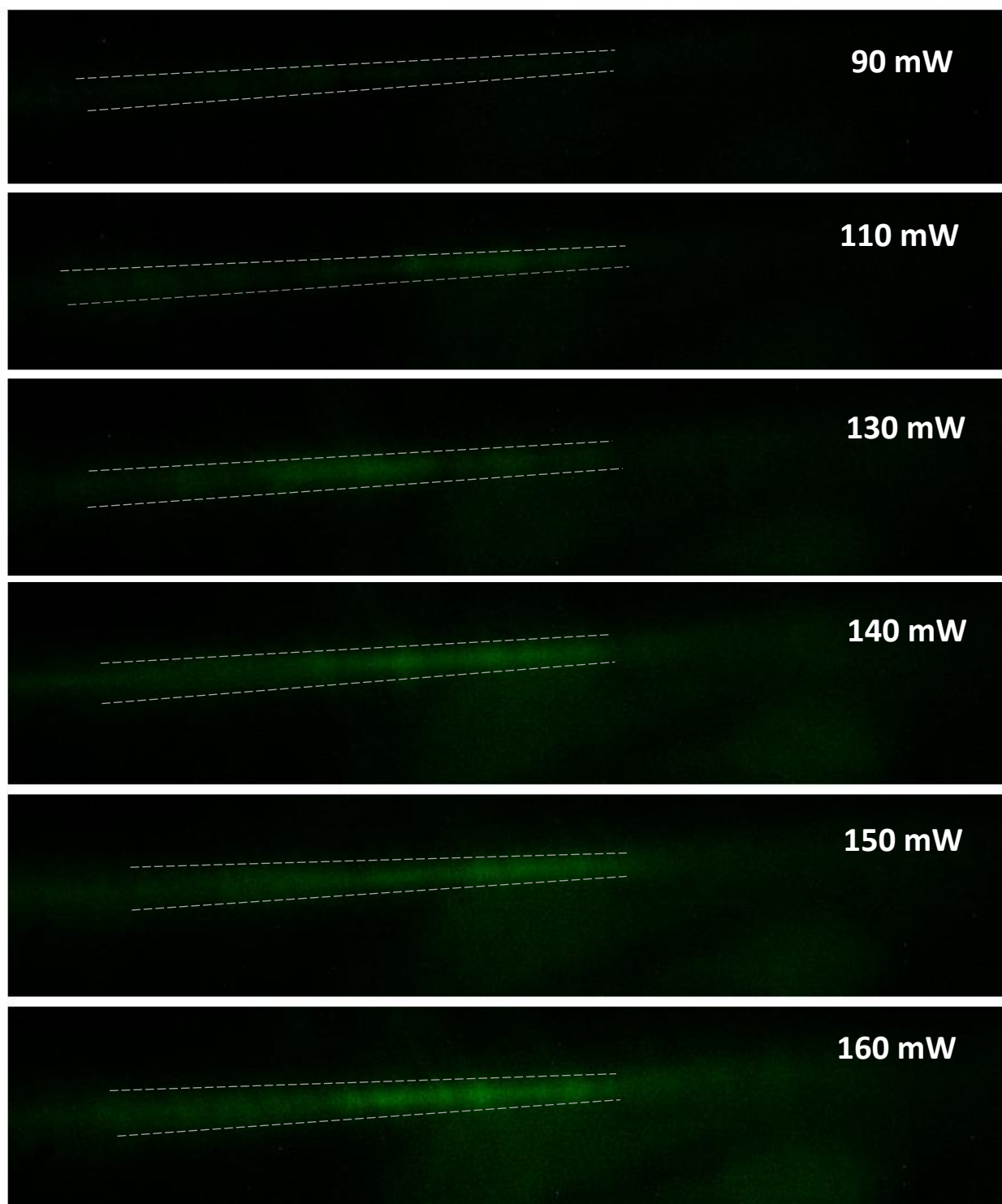


Figura 25. Respuesta de la solución coloidal de ZnO NPs ante un haz láser pulsado de Ti: Zafiro. Tiempo de integración 1 segundo. 20 tomas por cada potencia. Análisis realizado con el programa FIJI.

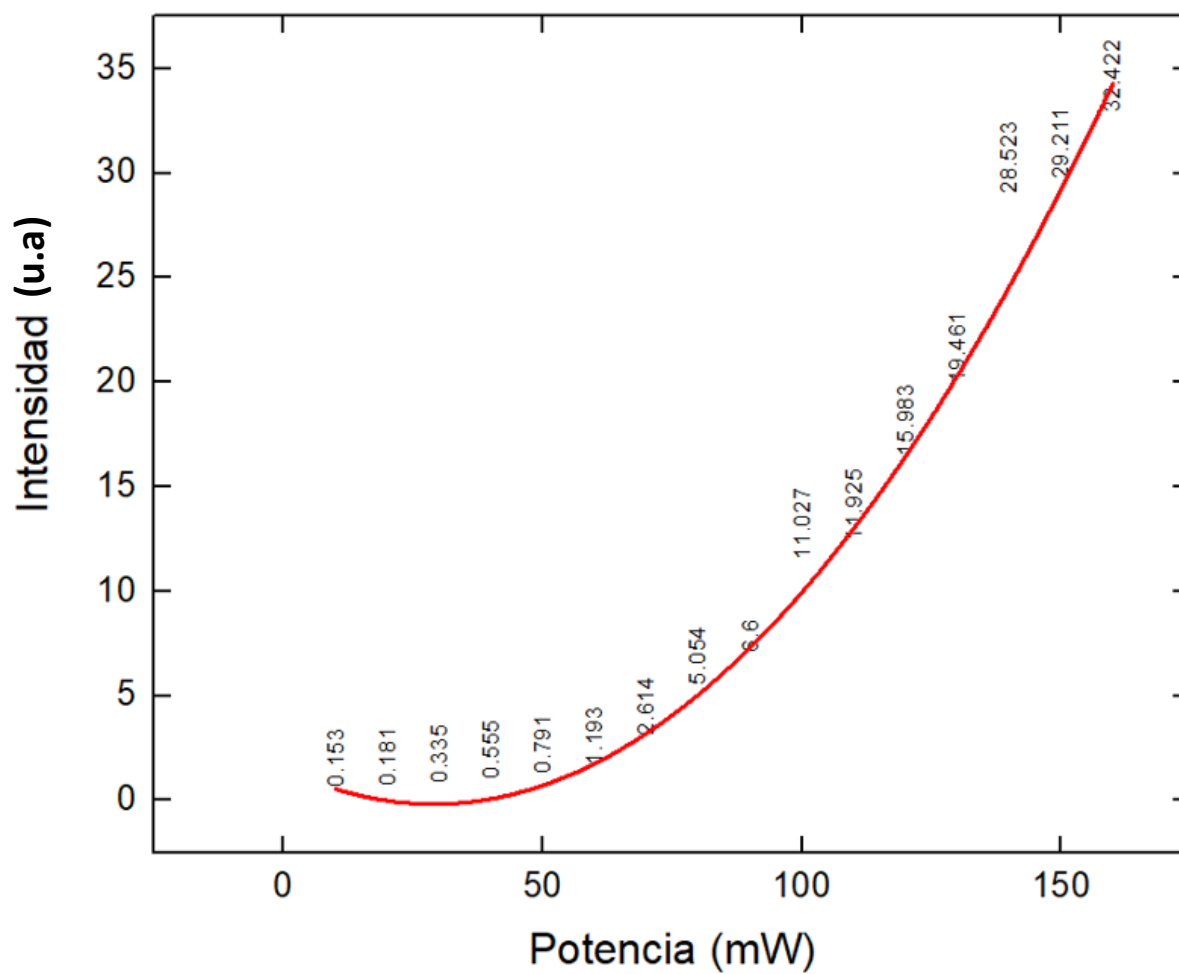


Figura 26. Promedio de intensidad vs Potencia. Intensidades obtenidas mediante el análisis de imágenes en el programa FIJI. En rojo, se muestra el ajuste de ec. Cuadrática $Y=A+B*x+C*x^2$.

CAPÍTULO V: Conclusiones

- La síntesis por medio de ablación laser de sólidos en líquidos de ZnO NPs tiene como producto NPs núcleo/coraza de Zn/ZnO, como se muestra en TEM.
- Las NPs reaccionan con el medio después de su síntesis, llevando a una oxidación de los núcleos de zinc y como resultado final a NPs de ZnO.
- La densidad de partículas obtenidas depende del tiempo de síntesis, incrementando conforme se incrementa el tiempo.
- Las NPs de ZnO sintetizadas presentan fluorescencia bajo la luz UV días después de su síntesis, la cual se vuelve más intensa con el paso del tiempo.
- Por medio de esta técnica se obtienen NPs pequeñas que van de los 2 a los 45nm. Siendo entre 5 y 15nm los diámetros más abundantes.
- Es posible obtener respuesta de absorción de dos fotones en la forma coloidal de estas NPs a potencias menores de 160 mW.

Trabajo futuro

- Estudiar la maduración de las NPs durante un mes después de su síntesis, con la finalidad de observar su evolución óptica y morfológica.
- Embeder las NPs en polímeros para observar su respuesta óptica no lineal fuera del coloide.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. W. Rasmussen, E. Martinez, P. Louka, and D. G. Wingett, "Zinc oxide nanoparticles for selective destruction of tumor cells and potential for drug delivery applications," *Expert Opin. Drug Deliv.*, vol. 7, no. 9, pp. 1063–1077, 2010.
- [2] M. Özgür, D. Hofstetter, and H. Morkoç, "ZnO Devices and Applications: A Review of Current Status and Future Prospects," *Proc. IEEE*, vol. 98, pp. 1255–1268, 2010.
- [3] I. Rocha-Mendoza *et al.*, "Second-harmonic generation of ZnO nanoparticles synthesized by laser ablation of solids in liquids," *Opt. Laser Technol.*, vol. 99, pp. 118–123, 2018.
- [4] V. V. Multian *et al.*, "Synthesis, Characterization, Luminescent and Nonlinear Optical Responses of Nanosized ZnO," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 12, no. 1, 2017.
- [5] B. E. Urban, J. Lin, O. Kumar, K. Senthilkumar, Y. Fujita, and A. Neogi, "Optimization of nonlinear optical properties of ZnO micro and nanocrystals for biophotonics," *Opt. Mater. Express*, vol. 1, no. 4, p. 658, 2011.
- [6] J. Lin, Y. Fujita, and A. Neogi, "Saturation of two photon emission in ZnO nanoparticles with second order nonlinearity," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 15, pp. 10921–10926, 2015.
- [7] H. Zeng *et al.*, "Nanomaterials via laser ablation/irradiation in liquid: A review," *Advanced Functional Materials*, vol. 22, no. 7, pp. 1333–1353, 2012.
- [8] S. V. Farahani, A. Mahmoodi, and M. Goranneviss, "The effect of laser environment on the characteristics of ZnO nanoparticles by laser ablation," *Int. Nano Lett.*, vol. 6, no. 1, pp. 45–49, 2016.
- [9] A. K., Z. Lin, D. L., N. K., T. Manzur, and A. F. M. Anwar, "ZnO Nanostructures for Optoelectronic Applications," *Optoelectron. Devices Prop.*, no. May 2014, 2011.
- [10] H. Morkoç and Ü. Özgür, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. 2009.
- [11] C. Jagadish and S. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*. 2006.
- [12] L. L. Yang, *Synthesis and Optical Properties of ZnO Nanostructures*, no. 1384. 2008.
- [13] E. G. Goh, X. Xu, and P. G. McCormick, "Effect of particle size on the UV absorbance of zinc oxide nanoparticles," *Scr. Mater.*, vol. 78–79, pp. 49–52, 2014.
- [14] D. Dorrnian and A. F. Eskandari, "Effect of laser fluence on the characteristics of ZnO nanoparticles produced by laser ablation in acetone," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 607, no. 1, pp. 1–12, 2015.
- [15] A. B. Djurišić, Y. H. Leung, A. B. Djurišić, and Y. H. Leung, "Optical properties of ZnO nanostructures," *Small*, vol. 2, no. 8–9, pp. 944–961, 2006.
- [16] R. L. Sutherland, "Handbook of Nonlinear Optics," *Opt. Eng.*, vol. 36, no. 3, p. 964, 1997.

- [17] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, and T. Steiner, "Recent progress in processing and properties of ZnO," *Progress in Materials Science*, vol. 50, no. 3. pp. 293–340, 2005.
- [18] W. Zhong Lin, "Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 16, no. 25, pp. R829–R858, 2004.
- [19] B. E. Urban *et al.*, "Bioimaging Using the Optimized Nonlinear Optical Properties of ZnO Nanoparticles," *IEEE*, vol. 18, no. 4, pp. 1451–1456, 2012.
- [20] P. P. Patil *et al.*, "Pulsed-laser induced reactive quenching at liquid-solid interface: Aqueous oxidation of iron," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, no. 3, pp. 238–241, 1987.
- [21] J. Neddersen, G. Chumanov, and T. M. Cotton, "Laser ablation of metals: A new method for preparing SERS active colloids," *Appl. Spectrosc.*, vol. 47, no. 12, pp. 1959–1964, 1993.
- [22] Z. Yan and D. B. Chrisey, "Pulsed laser ablation in liquid for micro-/nanosstructure generation," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 13, no. 3. pp. 204–223, 2012.
- [23] M. Bhowmick, T. Sengodan, and S. Thangavel, "Review Article Evaluation and Characterization of Transdermal Therapeutic Systems : an Exhaustive Pictorial and Figurative Review," *J. drug Deliv. Ther.*, vol. 4, no. 6, pp. 9–22, 2014.
- [24] R. F. Egerton, *Physical principles of electron microscopy: An introduction to TEM, SEM, and AEM, second edition*. 2016.
- [25] O. T., "Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy," *Hewlett-Packard Co.*, pp. 38–61, 1996.
- [26] V. Amendola and M. Meneghetti, "Size evaluation of gold nanoparticles by UV-vis spectroscopy," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 11, pp. 4277–4285, 2009.
- [27] J. Mertz, "Nonlinear microscopy: New techniques and applications," *Current Opinion in Neurobiology*, vol. 14, no. 5. pp. 610–616, 2004.
- [28] J. Adur, H. F. Carvalho, C. L. Cesar, and V. H. Casco, "Nonlinear Microscopy Techniques: Principles and Biomedical Applications," *Microsc. Anal.*, 2016.
- [29] Y. Y. Luna-Palacios, "Estudio de los efectos de generación de segundo armónico y fluorescencia de soluciones coloidales de Np de ZnO sintetizadas por ablación láser," Universidad Autonoma del Estado de Mexico, 2017.
- [30] P. Bindu and S. Thomas, "Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis," *J. Theor. Appl. Phys.*, vol. 8, no. 4, pp. 123–134, 2014.
- [31] L. Song, Y. Wang, J. Ma, Q. Zhang, and Z. Shen, "Core/shell structured Zn/ZnO nanoparticles synthesized by gaseous laser ablation with enhanced photocatalysis efficiency," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 442, pp. 101–105, 2018.
- [32] M. Rumi and J. W. Perry, "Two-photon absorption: an overview of measurements and principles," *Adv. Opt. Photonics*, 2010.

