

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA
CALIFORNIA**

FACULTAD DE CIENCIAS



**SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE TUNGSTENO
POR IRRADIACIÓN LÁSER DE PULSOS CORTOS**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

FÍSICO

PRESENTA:

DANIEL EDUARDO MONJARAS JIMENEZ

Ensenada, Baja California, México

Octubre de 2020

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE TUNGSTENO POR
IRRADIACIÓN LÁSER DE PULSOS CORTOS

TESIS PROFESIONAL

QUE PRESENTA

DANIEL EDUARDO MONJARAS JIMENEZ

APROBADA POR:



Dr. SANTIAGO CAMACHO LÓPEZ

DIRECTOR DE TESIS



Dr. LUIS FELIPE DEVIA CRUZ

CO-DIRECTOR DE TESIS



Dra. PRISCILLA ELIZABETH IGLESIAS VÁZQUEZ

SINODAL



Dr. MANUEL IVÁN OCEGUEDA MIRAMONTES

SINODAL

Dedicatoria

Le dedico esta tesis a mi familia, a mis padres Veronica Jimenez y Felipe Monjaras. Gracias padres por siempre estar conmigo en todo momento y por guiarme con valores y cariño en este sendero llamado vida , por todo esto les agradezco de todo corazón. En especial a mi madre, por ser un ejemplo de vida.

A mis hermanos Sarai Monjaras y Alonso Monjaras, gracias por su apoyo y cariño. A mi abuela Manuela Lujo, a mis tíos Alfredo Monjaras y Beatriz Monjaras, por siempre apoyarme en todos mis sueños y metas. En especial a mi tío Alfredo, por las fiestas improvisadas y los consejos de vida.

Dedico este trabajo en especial a Lucia Medina ("Lucy"), Brandon Ruvalcaba ("Matt"), Alejandro Lucero ("Filo"), Ignacio Ascencio ("Nachito") y finalmente Abraham Mojarro ("Mojarro"), a quienes tuve la fortuna de conocer y compartir tantas experiencias personales y profesionales juntos, los considero mis hermanos en esta aventura llamada vida, gracias por brindarme su amistad y por hacer todos esos momentos en el aula tan divertidos.

Agradezco a mi gran amigo el Dr. Mario Salinas Zacarías por guíarme en el camino de la ciencia y por siempre inspirarme a ser mejor tanto personal como profesionalmente, gracias por los consejos y por su amistad, lo apreció mucho y siempre estaré en deuda con usted.

De igual manera agradezco al Ing. Ruben Villa ("Rubencillo"), por siempre apoyarme desde pequeño en mis sueños y metas, gracias por compartir tu amistad y tus consejos.

Agradecimientos

Agradezco al Dr. Santiago Camacho López por abrirme las puertas de su laboratorio y por sus enseñanzas como director de tesis.

Agradezco especialmente al Dr. Luis Felipe Devia Cruz por compartir sus conocimientos y por su paciencia en el laboratorio así como por ser Co-director de tesis.

Agradezco al Dr. Manuel Iván Ocegueda Miramontes y a la Dra. Priscilla Elizabeth Iglesias Vázquez, quienes formaron parte del comité de tesis de mi trabajo de Licenciatura. En especial a la Dra. Priscilla, por su apoyo a lo largo de mi carrera y por las cálidas pláticas que siempre me sacaban una sonrisa.

Agradezco a los técnicos involucrados en el desarrollo de este trabajo, al Dr. Marcos A. Plata Sánchez técnico del laboratorio de pulsos ultracortos y procesamiento de materiales del departamento de Óptica, a Fabian Alonso Cordero técnico del SEM del departamento de Óptica, al M.C. Juan Manuel Martínez Andrade técnico del TEM del departamento de Microbiología del CICESE.

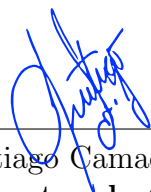
En especial agradezco al Dr. Felipe Francisco Castellón Barraza del departamento de nanocatálisis del CNyN UNAM, por brindar parte de los materiales requeridos en los experimentos de este trabajo así como por compartir sus conocimientos.

Agradezco a la M.C. Angela Yulieth Marin Gomez y a la Lic. Giselle Garcia Morales por su apoyo en la realización de los experimentos de este trabajo y por hacer las estancias en el laboratorio muy cálidas y divertidas.

Resumen de la tesis de **Daniel Eduardo Monjaras Jimenez** como requisito parcial para la obtención de la **Licenciatura en Física**. Ensenada, Baja California, México. Octubre de 2020.

Síntesis de nanopartículas de tungsteno por irradiación láser de pulsos cortos.

Resumen aprobado por:



Dr. Santiago Camacho López
Director de tesis

En este trabajo se demuestra la síntesis de nanopartículas (NPs) de tungsteno (W), mediante el método de ablación láser de sólidos en líquido (LASL, pos sus siglas en inglés), utilizando cuatro medios acuosos de síntesis, que fueron: agua destilada, agua desionizada, peróxido de hidrógeno al 35 % y agua oxigenada. Para la síntesis se utilizó un láser pulsado de nanosegundos (532 nm) con una fluencia por pulso constante de 132.8 J/cm^2 a una frecuencia de repetición de los pulsos de 10 Hz.

Para el análisis de la superficie del blanco de W y de las NPs sintetizadas, se utilizaron técnicas de caracterización como: microscopía electrónica de barrido así como microscopía de fuerza atómica (rugosidad), microscopía óptica (propiedades ópticas) y microscopía electrónica de transmisión (morfología).

Los resultados muestran que es posible la síntesis de NPs esféricas de W del tipo núcleo-coraza donde el núcleo es de W y la coraza está constituida por óxido metálico. La distribución de tamaños muestra que para un tiempo de síntesis de 30 minutos, se logran generar NPs con diámetros inferiores a 20 nm. Por otra parte, al analizar las propiedades ópticas, se encontró el surgimiento de una banda de absorción centrada en 260 nm y relacionada a la formación de algún óxido de tungsteno (WO_x). Finalmente, se reporta por primera vez la posible propiedad magnética en NPs de W sintetizadas mediante la técnica LASL, las cuales al interactuar con campos electromagnéticos permitirían la manipulación y el transporte de ellas.

Palabras clave: láser pulsado, nanopartículas, tungsteno, núcleo-coraza, óxido.

Índice de contenido

Dedicatoria	ii
Agradecimientos	iii
Resumen	iv
Lista de Figuras	ix
Lista de Tablas	x
1 Introducción	1
2 Procesamiento láser de materiales	5
2.1 Láseres pulsados	5
2.2 Ablación láser	6
2.2.1 Ablación láser de sólidos en líquidos	7
2.3 Parámetros en el procesamiento de materiales con láseres pulsados	9
2.3.1 Energía por pulso	9
2.3.2 Fluencia por pulso	9
2.3.3 Duración del pulso	10
2.3.4 Potencia pico	10
2.4 Fenómenos en la interacción luz-materia	11
2.4.1 Reflectancia, transmitancia y absorbancia	11
2.4.2 Calor generado por absorción óptica	12
2.4.3 Generación de calor por irradiación láser	12
2.4.4 Umbral de daño inducido por láser	13

3 Metodología	14
3.1 Sustrato de Tungsteno utilizado para la síntesis de NPs y sus propiedades	14
3.2 Desbastado de superficie de W	15
3.3 Estación de procesamiento láser de materiales	16
3.4 Parámetros de irradiación y muestras sintetizadas	18
3.5 Técnicas de caracterización (microscopía)	19
3.5.1 Microscopía óptica	19
3.5.2 Microscopía electrónica de transmisión	19
3.5.3 Microscopía electrónica de barrido	20
3.5.4 Espectrofotómetro ultravioleta-visible	21
3.5.5 Microscopía de fuerza atómica	21
4 Resultados y discusión	23
4.1 Determinación del umbral de ablación de Tungsteno	23
4.2 Análisis de la superficie de Tungsteno mediante SEM Y AFM . .	25
4.3 Espectros de absorbancia de NPs de Tungsteno	28
4.4 Micrografías TEM de NPs de Tungsteno y distribución de tamaños	34
5 Conclusiones	44
Bibliografía	51

Lista de figuras

2.1	Esquema que representa la potencia de emisión de un láser de emisión continua y uno de emisión pulsada en función del tiempo.	6
2.2	Proceso de ablación láser sobre un blanco.	7
2.3	Proceso LASL sobre un blanco.	8
2.4	Representación del comportamiento de la reflectancia, transmitancia y absorbancia.	11
3.1	Blanco de W	15
3.2	Configuración experimental utilizada para la síntesis de NPs de W así como para determinar la cintura del haz. LPns-Láser pulsado de nanosegundos, ME-Medidor de energía, BS- Divisor de haz, S-Espejo, L-lente, Ir-Iris, Sol-medio acuoso, BW- blanco de tungsteno, Mo Rot-motor con rotación, PEB-Plano Equivalente de Blanco, CCD- cámara Thorlabs y PC-Computadora portátil. .	16
3.3	Componentes básicos de un microscopio óptico convencional en reflexión.	19
3.4	Componentes básicos de TEM.	20
3.5	Componentes básicos de SEM.	21
3.6	Componentes básicos de Espectrofotómetro.	22
3.7	a) Sistema que conforma un microscopio de fuerza atómica, b) interacción entre la punta del AFM y la superficie de la muestra. .	22

4.1	Superficie de W sin irradiar.	24
4.2	Matriz de micrografías por reflexión óptica [F_p x N] de las irradiaciones en el blanco de W.	24
4.3	Análisis de la superficie de W al ser irradiada con 1 pulso utilizado una fluencia por pulso de $132.8 J/cm^2$, mediante: a) Micrografía SEM, b) Imagen AFM de la topografía de una sección de la superficie del blanco.	26
4.4	Análisis de la superficie de W al ser irradiada con 6 pulsos utilizado una fluencia por pulso de $132.8 J/cm^2$ mediante: a) Micrografía SEM, b) Imagen AFM de la topografía de una sección de la superficie del blanco.	27
4.5	Evolución temporal de la absorbancia en la suspensión coloidal de NPs en agua desionizada.	28
4.6	Evolución temporal de la absorbancia en la suspensión coloidal de NPs en agua destilada.	30
4.7	Evolución temporal de la absorbancia en la suspensión coloidal de NPs en peróxido de hidrógeno al 35 %.	32
4.8	Evolución temporal de la absorbancia en la suspensión coloidal de NPs en agua oxigenada.	33
4.9	Micrografías TEM (imagen superior) y distribución de tamaños (imagen inferior) de las NPs de W obtenidas con fluencia por pulso de $132.8 J/cm^2$ utilizando como medio de síntesis agua desionizada.	35
4.10	Micrografías TEM (imagen superior) y distribución de tamaños (imagen inferior) de las NPs de W obtenidas con fluencia por pulso de $132.8 J/cm^2$ utilizando como medio de síntesis agua destilada.	37
4.11	Micrografías TEM (imagen superior) y distribución de tamaños (imagen inferior) de las NPs de W obtenidas con fluencia por pulso de $132.8 J/cm^2$ utilizando como medio de síntesis agua oxigenada.	39

4.12 Micrografías TEM (imagen superior) y distribución de tamaños (imagen inferior) de las NPs de W obtenidas con fluencia por pulso de 132.8 J/cm^2 utilizando como medio de síntesis peróxido de hidrógeno al 35 %	42
---	----

Lista de tablas

I	Tipos de láseres pulsados y características (Mechede, 2004; Amplitude, 2018)	6
I	Especificaciones de Tungsteno (Lesker, 2020).	14
II	Dimensiones de blanco de W utilizado	15
III	Muestras realizadas con fluencia por pulso constante de $132.8 J/cm^2$	18

Capítulo 1

Introducción

En las últimas décadas, el estudio de nanomateriales (NMs) ha tenido un gran interés en distintos grupos de investigación alrededor del mundo (Amendola et al. [2009](#)), debido a las propiedades físicas, químicas y biológicas que pueden ser modificadas en estos materiales, obteniendo de esa manera un mejor rendimiento sobre sus contrapartes en cantidades grandes de material (“en bulto”). Es por eso que la investigación tanto teórica como experimental de NMs de diversos compuestos se ha convertido en un área muy activa, con aplicaciones en un amplio dominio de áreas tecnológicas.

En particular, la investigación orientada en la síntesis de nanopartículas (NPs) de diversos materiales ha ido en aumento, ya que presentan propiedades ópticas, electrónicas y químicas, relevantes en: medicina, medio ambiente, comunicación y microelectrónica (Colvin, [2003](#)). Por ejemplo, en medicina se han aplicado NPs de plata para la regeneración de úlceras en pie diabético (Hernández et al. [2017](#)), por otra parte se ha demostrado que aplicando NPs de oro y terapia fototérmica (calor generado por radiación electromagnética), es posible disminuir el tamaño de un tumor cancerígeno de manera más puntual, sin afectar parte del organismo como en la quimioterapia (Deng et al. [2017](#)).

Existe un interés considerable en NPs que se generan a partir de metales de

transición (MT). Los elementos de MT se caracterizan por estados de oxidación variables y es por eso que pueden formar una amplia variedad de compuestos de óxido estables (Zhang et al. 2008). Los sistemas de transición de óxido de metal exhiben numerosas propiedades interesantes en el campo de superconductividad, piezoelectricidad, microelectrónica, fotónica y fotocatalisis. (Manthiram et al. 2012; Kumar et al. 2010).

La síntesis de NPs se puede llevar a cabo mediante métodos y tratamientos químicos en los materiales, por otra parte, un método alternativo en la síntesis de NPs, se basa en utilizar láseres de alta potencia, en donde se ha demostrado que es posible sintetizar NPs de elementos como: oro, plata, cobre, titanio, bismuto y molibdeno, por mencionar algunos (Amendola et al. 2013; Hernández et al. 2017). En esta interacción luz-materia se desprende material de la superficie en forma de plasma dando origen a la síntesis de NPs (Amendola et al. 2013), en particular si el material está inmerso en líquido, esto favorece la generación de NPs así como su oxidación (Asahi et al. 2015).

Una técnica atractiva para la síntesis de NPs es la ablación láser de sólidos en líquidos (LASL, por sus siglas en inglés) (Tan et al. 2013), la cual se caracteriza por procedimientos relativamente sencillos, donde las altas temperaturas de los reactivos y múltiples reacciones químicas de síntesis no son requeridas (Semaltianos 2010; Mafuné et al. 2013; Xiao et al. 2017). Es necesario señalar que mediante la técnica LASL, los diferentes parámetros experimentales como: la fluencia, la longitud de onda, tiempo de irradiación y la duración del pulso, pueden tener un papel fundamental en el control del tamaño de las NPs (Amendola et al. 2013). Por otra parte, el mecanismo de síntesis y crecimiento de NPs mediante esta técnica es muy compleja y la información completa para el control preciso de los tamaños sigue aún sin responderse (Contreras et al. 2017). Abriendo la posibilidad de incursionar en este área, para proponer modelos que puedan explicar la complejidad de los procesos que se están llevando a cabo en la síntesis de NPs.

Hoy en día, uno de los materiales que ha llamado la atención de una gran cantidad de grupos de investigación es el tungsteno (Kumar et al. 2010; Boulmani et al. 2007; Manthiram et al. 2012), debido a la poca información reportada de las propiedades y características de este material a escala nanométrica. El tungsteno fue sintetizado por primera vez en 1783 por el químico Fausto Delhuyar cuando producía wolframita por reducción del óxido con carbono (Lassner et al. 1980). El tungsteno es un metal de transición que se encuentra en el grupo 6 de la tabla periódica de los elementos, con símbolo W (Lassner et al. 1980).

Los óxidos de tungsteno (WO_x) son materiales que poseen propiedades ópticas y electrónicas atractivas que pueden ser de interés para dispositivos crómicos basados en distintos fenómenos físicos, por ejemplo, electrocromismo, en el cual un material puede exhibir un cambio de color con la aplicación de voltaje o corriente (Niklasson et al. 2007).

Uno de los óxidos más atractivos son los trióxidos de tungsteno (WO_3) (Soultanidis et al. 2012), donde las aplicaciones potenciales puede ser para sensores de gas (Siciliano et al. 2008; Boulmani et al. 2007), catalizadores (Zhao et al. 2008) y componentes electrónicos (Niklasson et al. 2007).

En el presente trabajo se describe la realización de un estudio enfocado a la síntesis de NPs de W empleando el método LASL, así como la caracterización de éstas mediante diferentes técnicas de microscopía y espectroscopia, las cuales nos darán información acerca de sus dimensiones, morfología y propiedades ópticas. A continuación se describe la estructura de esta tesis:

- En el capítulo 2, se presentan definiciones fundamentales del procesamiento láser de materiales así como los principios físicos del método LASL para la síntesis de NPs.
- La metodología desarrollada para la síntesis de NPs de W mediante el método LASL así como las técnicas de microscopía y espectroscopia em-

pleadas para la caracterización morfológica y óptica, son descritas en el capítulo 3.

- En el capítulo 4, se presentan y discuten los resultados experimentales obtenidos de la síntesis de NPs de W al irradiar el blanco de W con el láser de pulsos cortos (nanosegundos).
- Finalmente, las conclusiones de los resultados obtenidos y la perspectiva de investigación a futuro, se presentan en el capítulo 5.

Capítulo 2

Procesamiento láser de materiales

En este capítulo se describen los conceptos básicos así como las técnicas utilizadas para la síntesis de nanopartículas (NPs), la cual se basa en la interacción entre un metal y un láser pulsado.

2.1 Láseres pulsados

A partir del surgimiento del primer láser en 1960 (Maiman, [2004](#)), se inició una revolución en la instrumentación científica y tecnológica causando un fuerte impacto en nuestra forma de vida. Hoy en día, el desarrollo de láseres, capaces de operar sobre un extenso rango de longitudes de onda, y con mayores potencias, ha conducido a un amplio conjunto de aplicaciones científicas y tecnológicas que le hacen aparecer como un elemento clave en el avance de la ciencia y la tecnología, tanto en nuestros días como para el futuro.

En la actualidad, los láseres se pueden identificar por su modo temporal de emisión, estos se clasifican en dos tipos: de emisión continua (CW, por sus siglas en inglés) y pulsados (PL, por sus siglas en inglés). El primero emite luz de forma

continua, es decir, que tiene una potencia de haz estable en el tiempo (Planes, 2018). Por otra parte, los PL emiten luz en forma de pulsos ópticos de cierta duración y con potencias mayores comparado con el láser CW (Planes, 2018), como se observa en la figura (2.1).

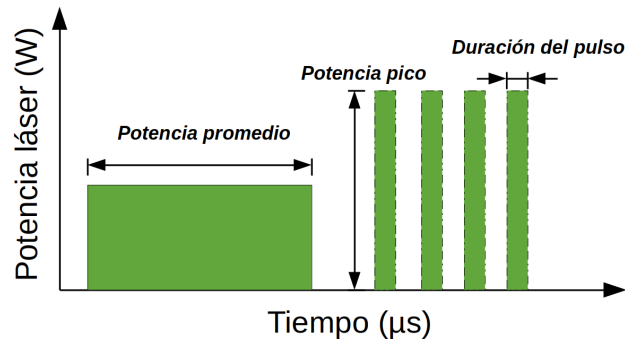


Figura 2.1. Esquema que representa la potencia de emisión de un láser de emisión continua y uno de emisión pulsada en función del tiempo.

Dentro de los PL, estos se pueden clasificar de acuerdo a la duración del pulso, algunos de ellos tienen duraciones de nanosegundos (ns), picosegundos (ps) y femtosegundos (fs). En la tabla I se muestran algunas características de ellos.

Tabla I. Tipos de láseres pulsados y características (Mechede, 2004; Amplitude, 2018)

Láser	Longitud de onda (λ)	Ancho de banda	Duración del pulso
Nd:YAG	1064 nm	—	5-7 ns
Helio-Neón	633 nm	1 GHz	150 ps
Diodo GaAs	850 nm	2 THz	20 ps
Nd:YLF	1047 nm	0.4 THz	2 ps
Nd: vidrio	1051 nm	8 THz	60 fs
Ti-safiro	900 nm	100 THz	20 fs
NACL-OH ⁻	1600 nm	400 nm	4 fs

2.2 Ablación láser

En la última década, el desarrollo de láseres de alta potencia, ha generado nuevas aplicaciones en la industria, ciencia de materiales y medicina (Gamaly et al. 2002;

Saraeva et al. 2019). En particular, en la ciencia de materiales ha crecido el interés en este tipo láseres por su capacidad de sintetizar nuevos materiales mediante la técnica de ablación láser (Saraeva et al. 2019). Esta técnica consiste en hacer incidir un haz láser sobre un blanco, generalmente metálico, dando origen a la generación de nuevos compuestos (Yan et al. 2012). En la figura (2.2) se muestra el proceso de ablación láser, este inicia con un haz láser que pasa por una lente convergente, esta se encarga de focalizar toda la energía que incide en el blanco metálico, por ejemplo: molibdeno o bismuto. En la interacción del láser con el material parte de la energía incidente se absorbe y se transforma en energía térmica, lo que produce que el material cambie de estado sólido a vapor/plasma delante de la superficie. Después de un cierto tiempo de relajación de los átomos y moléculas (Amendola et al. 2013), estas se reestructuran dando como resultado la formación de NMs.

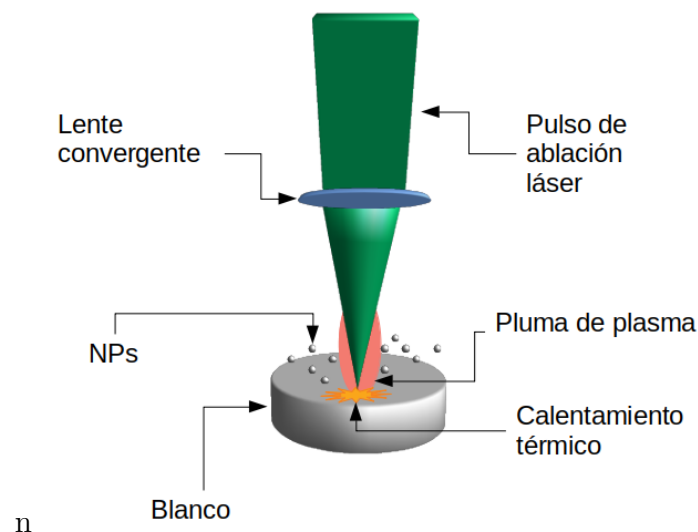


Figura 2.2. Proceso de ablación láser sobre un blanco.

2.2.1 Ablación láser de sólidos en líquidos

En los últimos años, la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos (LASL) ha sido de gran interés para la generación de NMs debido a su versatilidad,

bajo costo y facilidad de ejecución (Amendola et al. 2009). En la figura (2.3) se describe gráficamente la técnica LASL, el proceso comienza con la absorción del láser pulsado que incide en el blanco, después una pluma de plasma que contiene el material ablacionado se expande en los alrededores del medio acuoso, acompañada de la emisión de una onda de choque. Durante la expansión la pluma de plasma se enfría y el material extraído se recombina para formar las nanoestructuras. Este fenómeno genera una burbuja de cavitación, la cual se expande en el medio líquido y posteriormente colapsa en una escala de tiempo del orden de microsegundos (Amendola et al. 2013), quedando en el medio acuoso las NPs sintetizadas en forma de un coloide.

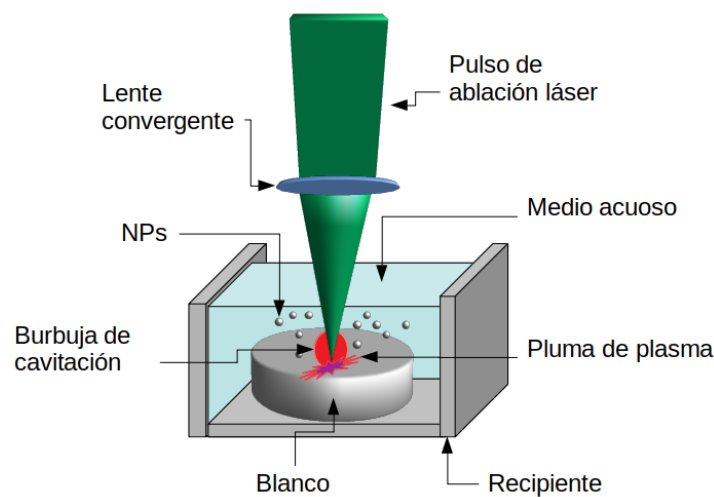


Figura 2.3. Proceso LASL sobre un blanco.

Diversos grupos de investigación han utilizado la técnica LASL para sintetizar NPs de materiales como: plata (Arias et al. 2019), zinc (Barrón et al. 2018), hierro (Kanitz et al. 2016) y paladio (Boutinguiza et al. 2014), en los cuales se ha demostrado que el medio líquido tiene un rol significativo en la formación de NPs (Amendola et al. 2013). La elección del líquido dependerá del tipo de NPs que se desea sintetizar, por ejemplo, para la formación de óxidos de molibdeno se ha utilizado agua desionizada y peróxido de hidrógeno (Camacho et al. 2004).

2.3 Parámetros en el procesamiento de materiales con láseres pulsados

Tomando en cuenta los dos modos de emisión láser (continuo o pulsado), es importante definir algunos parámetros de irradiación que son relevantes en el procesamiento de materiales. Para este trabajo, en particular, se utilizó un láser pulsado de nanosegundos para la síntesis de NPs de W.

2.3.1 Energía por pulso

La energía por pulso se determina dividiendo la potencia promedio por la tasa de repetición. La cantidad resultante es la energía, en Joules, contenida en cada pulso láser (Paschotta, 2008) y se puede expresar como

$$E_p = \frac{P_{av}}{R_{rep}}, \quad (2.1)$$

donde E_p es la energía en Joules por pulso, P_{av} es la potencia promedio en Watts y finalmente R_{rep} es la tasa de repetición en pulsos por segundo (Hz).

2.3.2 Fluencia por pulso

La fluencia se define como el flujo integrado en el tiempo de alguna radiación o corriente de partículas. Específicamente en óptica, la fluencia por pulso F_p de un pulso láser es la energía depositada por unidad de área. Sus unidades más comunes son J/cm^2 (Paschotta, 2008) y se expresa como:

$$F = \frac{E_p}{A}, \quad (2.2)$$

donde A corresponde al área de la sección transversal del haz que incide sobre el material en cm^2 y E_p es la energía por pulso del láser en Joules. La determinación

experimental de la fluencia por pulso requiere de una medición de la sección transversal del haz láser (cintura del haz) sobre el material de interés.

2.3.3 Duración del pulso

La duración del pulso τ_p se define como el ancho completo a la mitad del máximo (FWHM, por sus siglas en inglés) del perfil de intensidad en el tiempo (Wolfgang, 2006), es decir, el ancho del pulso, ver figura (2.1). En este trabajo se utilizó un láser Nd:YAG , el cual produce pulsos con duración del orden 7 ns.

2.3.4 Potencia pico

La potencia es la cantidad de trabajo que se realiza por unidad de tiempo. Particularmente, la potencia de un pulso óptico es la potencia pico. Debido a las cortas duraciones de pulso que son posibles con pulsos ópticos, las potencias pico pueden llegar a ser muy altas incluso para pulsos moderadamente energéticos (Paschotta, 2008). Dada la energía por pulso (E_p) y la duración del pulso (τ_p), se define la potencia pico (Paschotta, 2008) como

$$P_p = \frac{E_p}{\tau_p}, \quad (2.3)$$

donde P_p es la potencia pico en Watts, E_p es la energía por pulso en Joules y finalmente, τ_p es la duración del pulso.

Cabe resaltar que debido a la duración del pulso que se utiliza en este trabajo (nanosegundos), se obtienen potencias pico del orden de Megawatts (MW) para energías del orden de milijoules.

2.4 Fenómenos en la interacción luz-materia

La interacción entre la luz y la materia da lugar a una amplia variedad de fenómenos físicos, como por ejemplo: reflexión, transmisión y absorción; los cuales han sido ampliamente estudiados desde la antigüedad (Hecht, 2016).

2.4.1 Reflectancia, transmitancia y absorbancia

La reflectancia es una medida de la cantidad de luz reflejada en comparación con la cantidad de luz que incide sobre el material, ésta depende del ángulo de incidencia y de la polarización del haz incidente, así como del índice de refracción del material y de la rugosidad de la superficie (Muñiz, 2018), ver figura (2.4). Por otra parte, la transmitancia, indica la cantidad de luz transmitida por un material a medida que un haz de luz pasa a través de ella, ver figura (2.4).

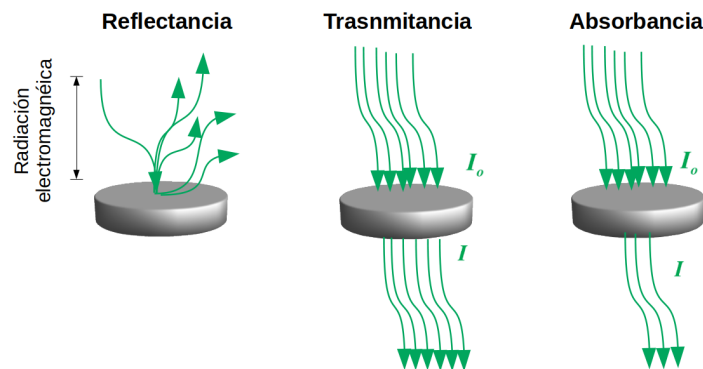


Figura 2.4. Representación del comportamiento de la reflectancia, transmitancia y absorbancia.

Por último, un fenómeno importante para la descripción de las propiedades y características de un material es la absorbancia. La absorbancia es una medida de la cantidad de luz absorbida por una muestra a medida que un haz de luz pasa a través de ella, (ver figura 2.4) las mediciones de este parámetro permiten determinar la concentración de una sustancia (soluto).

2.4.2 Calor generado por absorción óptica

A través de diferentes procesos, la luz puede ser absorbida en varios medios. Esto implica que la energía óptica se convierte en alguna otra forma de energía. En la mayoría de los casos, la absorción de luz provoca el calentamiento del medio absorbente y, posteriormente, la expansión térmica (Paschotta, 2008).

La expansión térmica local conduce a un estrés mecánico en el medio (Wood, 2003), que incluso puede provocar una fragmentación cuando la potencia o energía térmica depositada es suficientemente alta.

2.4.3 Generación de calor por irradiación láser

Durante el proceso de irradiación láser el material experimenta dos fenómenos térmicos: 1) se eleva la temperatura en la región irradiada y 2) se establece un proceso de difusión de calor hacia la periferia (Wood, 2003).

El proceso de difusión de calor depende de la capacidad del material para conducir el calor, es decir de su conductividad térmica (κ). Los metales son materiales que presentan una buena conductividad térmica debido a los electrones de la banda de conducción. El proceso de difusión de calor en el material genera un perfil de temperatura que puede ser calculado mediante la ecuación de difusión de calor (Muñiz, 2018; Biankowski, 1996)

$$\frac{\partial T(r, t)}{\partial t} = D_T \nabla^2 T(r, t) + \frac{Q(r, t)}{\rho C_p} \quad (2.4)$$

donde ρ es la densidad del material, C_p es el calor específico, D_T es la difusividad térmica y $Q(r, t)$ corresponde a la cantidad de calor generada ópticamente. La ecuación (2.4) describe la distribución del calor (o variación de temperatura) en un cuerpo particular, a lo largo del tiempo.

La cantidad de calor generada por una serie de pulsos láser de perfil de intensidad Gaussiano (Muñiz, 2018) es

$$Q(r, t) = \mu_a \frac{2E_0 \exp -\frac{2r^2}{R}}{\pi R^2 \tau_p} g(t) \quad (2.5)$$

donde $I(r, t)$ es la irradiancia, E_0 es la energía por pulso, τ_p es el ancho temporal del pulso, R el radio de la región irradiada y $g(t)$ es una función que describe un tren de pulsos y μ_a el coeficiente de absorción óptica.

2.4.4 Umbral de daño inducido por láser

Cuando el nivel de irradiación láser alcanza un nivel suficientemente alto, comúnmente denominado umbral de daño inducido por láser (LIDT, por sus siglas en inglés) (Wood, 2003), del material, se producen interacciones irreversibles y ablación en la superficie del blanco. Es importante conocer las características del material así como los parámetros de irradiación, específicamente la fluencia, para poder determinar el LIDT del material.

En el siguiente capítulo se describe el método para la síntesis de NPs W mediante la irradiación láser de pulsos cortos.

Capítulo 3

Metodología

3.1 Sustrato de Tungsteno utilizado para la síntesis de NPs y sus propiedades

El tungsteno (W), también conocido como Wolframio, es uno de los elementos más densos del mundo. Tiene una densidad de 19.3 gr/cm^3 y se sabe que tiene el punto de fusión más alto de todos los metales (Lassner et al. 1980), su dureza característica puede hacer que sea muy difícil de mecanizar y forjar en forma pura. El tungsteno se usa comúnmente para hacer filamentos eléctricos y para la producción de semiconductores, celdas de combustible y sensores (Lesker, 2020). A continuación se enlistan las propiedades de tungsteno;

Tabla I. Especificaciones de Tungsteno (Lesker, 2020).

Especificaciones	Tungsteno
Simbolo químico	W
Peso atómico	183.84
Número atómico	74
Color	Blanco grisáceo
Conductividad Térmica	$174 \text{ W/m}^*\text{K}$
Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	3410
Coefficiente de expansión térmica	$4.5 \times 10^{-6} K$
Densidad teórica (gr/cm^3)	19.25



Figura 3.1. Blanco de W

Para los objetivos de este trabajo se utilizó un blanco de tungsteno, como el que se observa en la figura (3.1), elaborado por la compañía Lesker Kurt con las especificaciones que se muestran en la tabla (I) y con dimensiones que se muestran la tabla (II).

Tabla II. Dimensiones de blanco de W utilizado

Diámetro (inches)	2
Espesor (inches)	0.125
Pureza (%)	99.95

3.2 Desbastado de superficie de W

El blanco de W utilizado presentaba el acabado superficial dado por el fabricante, este acabado consiste en un pulido grueso con tamaño de canal del orden de $2.28 \mu m$ ancho y $343 nm$ de profundidad, por lo cual se procedió a realizar un desbastado de la misma, utilizando lijas de agua 220 e 320. Donde en promedio se hicieron 840 movimientos en forma circular con la lija 220 y 6000 movimientos con la lija 320. Posteriormente, se realizaron mediciones para determinar la rugosidad final del material.

Estudiar las características de la superficie del blanco a irradiar, es de gran relevancia, porque en la interacción del haz láser con la superficie, la distribución de la energía cambia en función de la rugosidad, por lo tanto se busca que la

superficie tenga un pulido de calidad óptica, es decir, que la superficie tenga imperfecciones o rugosidad con tamaño menor a la longitud de onda de la luz con la que se irradia la superficie. .

3.3 Estación de procesamiento láser de materiales

Para la síntesis de las NPs se utilizó el método LASL, en la figura (3.2), se muestra el esquema del arreglo experimental utilizado. Este consiste en enfocar un haz láser de Nd:YAG (línea punteada verde), verticalmente sobre el blanco de W inmerso en un medio acuoso. La longitud de onda de este láser está centrada en 532 nm y la duración de los pulsos es de 7 ns. Se trabajó a una frecuencia de repetición de los pulsos de 10 Hz en las síntesis elaboradas.

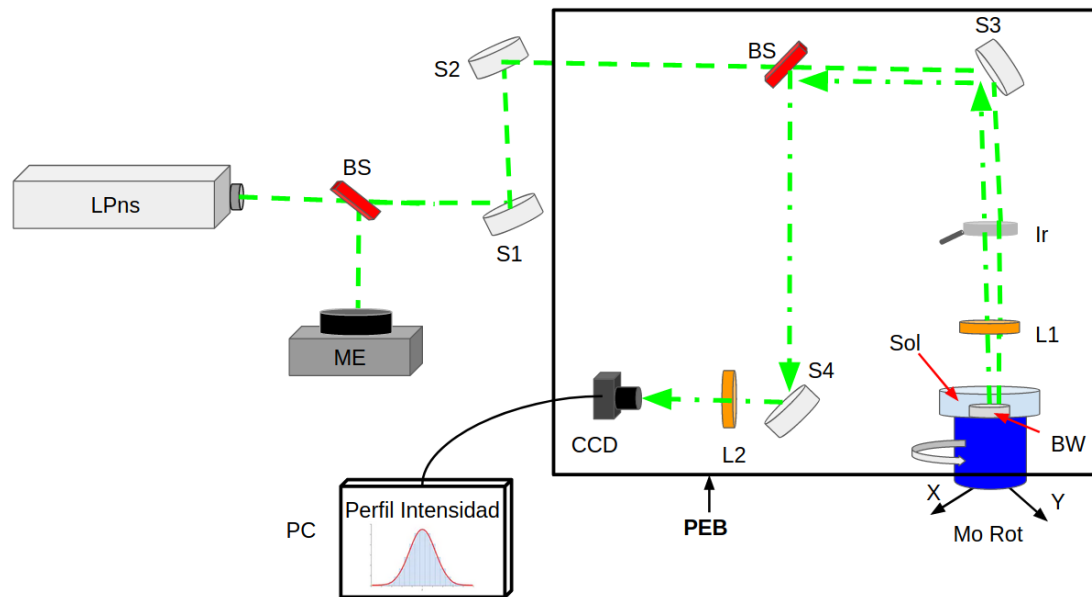


Figura 3.2. Configuración experimental utilizada para la síntesis de NPs de W así como para determinar la cintura del haz. LPns-Láser pulsado de nanosegundos, ME-Medidor de energía, BS- Divisor de haz, S-Espejo, L-lente, Ir-Iris, Sol-medio acuoso, BW- blanco de tungsteno, Mo Rot-motor con rotación, PEB-Plano Equivalente de Blanco, CCD- cámara Thorlabs y PC-Computadora portátil.

En el montaje experimental se cuenta con dos lentes, ver figura (3.2). La lente L1 tiene una doble función, la primera es enfocar el haz láser incidente sobre la superficie del blanco, la segunda es colector y colimar la luz retro-reflejada. La lente L2 recibe el haz retro-reflejado y colimado y lo enfoca sobre la cámara CCD. Este sistema conocido como plano equivalente de blanco (PEB) permite obtener la localización exacta de la cintura del haz incidente con respecto a la superficie del blanco, además la imagen del haz en el CCD permite obtener la distribución espacial de intensidad en la superficie del blanco. La muestra se debe mantener en movimiento para garantizar que los pulsos no inciden siempre en el mismo lugar, por ello la base sobre la que está montado el blanco tiene la libertad de mantenerse en rotación, ver figura (3.2). También es posible desplazarla en dos direcciones ortogonales entre sí (x , y).

En este experimento la captura de las imágenes se llevó acabo con una cámara CCD (Thorlabs DCC1645C). Para evitar algún daño durante la medición, la cámara fue acompañada de filtros cuya densidad óptica (OD) total fue de 4.1, lo cual significa que su factor de atenuación es $10^{4.1} = 12589.2$.

El láser incidente se analizó con el fin de obtener el área de la cintura del haz sobre la muestra. Para ello, se midió el perfil de intensidad. Puesto que se trabaja con un haz gaussiano se hizo un ajuste para medir su diámetro. Se usó el valor de anchura a la mitad del máximo (FWHM, por sus siglas en inglés) del ajuste. Debido a que el diámetro se determina usando tal valor, para conocer el diámetro real se debe multiplicar por un factor (0.8493). Este sistema provee las dimensiones del haz enfocado, necesarias para calcular la fluencia que se deposita en la muestra.

Para la medición de la energía sobre la muestra, se utilizó un medidor de energía marca Gentec y modelo *QE12LP*, el cual se conecta a la PC y mediante software integrado en el medidor, se pueden obtener datos estadísticos de las mediciones, en los experimentos se utilizó la opción de generar una medición

promedio de la energía, dado que la fluctuación de energía de un pulso a otro es del orden de 10%.

3.4 Parámetros de irradiación y muestras sintetizadas

Para la síntesis de NPs de W mediante la técnica LASL, se utilizó una lente con DF de 75 mm (L1) y 125 mm (L2), en los experimentos se mantuvo una fluencia por pulso constante de 132.8 J/cm^2 a una frecuencia de repetición de 10Hz. La síntesis se realizó en cuatro medios acuosos distintos, que fueron los siguientes: Peróxido de hidrógeno con una concentración del 35 % (PH35), agua oxigenada (PHCOM), agua desionizada (AguaDesI) y finalmente agua destilada (AguaDesT). En la tabla (III), se muestran los respectivos parámetros de las síntesis.

Tabla III. Muestras realizadas con fluencia por pulso constante de 132.8 J/cm^2 .

Medio	Volumen (ml)	Tiempo de ablación (min)	Columna de agua (mm)
AguaDesI	8	10	4
AguaDesI	8	30	4
AguaDesT	8	10	4
AguaDesT	8	30	4
PH35	8	10	4
PH35	8	30	4
PHCOM	8	10	4
PHCOM	8	30	4

3.5 Técnicas de caracterización (microscopía)

3.5.1 Microscopía óptica

Se obtuvieron imágenes de la superficie del blanco de W mediante un microscopio óptico en reflexión (Olympus BX-41), con la finalidad de monitorear las zonas donde se modificó la superficie del material.

El principio de funcionamiento de un microscopio óptico en reflexión se muestra en la figura (3.3) , este consiste en un arreglo de lentes (objetivo y ocular) así como de un sistema de iluminación. La imagen del blanco se obtiene al hacer incidir un haz por la parte superior del blanco y por reflexión del haz incidente parte de esta luz vuelve al objetivo hasta llegar al ocular, donde se forma la imagen ampliada del blanco.

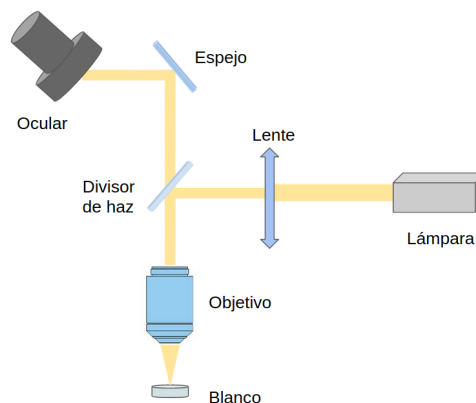


Figura 3.3. Componentes básicos de un microscopio óptico convencional en reflexión.

3.5.2 Microscopía electrónica de transmisión

Para el análisis dimensional y morfológico de las NPs de W sintetizadas se obtuvieron micrografías con un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés). El modo de operar de este equipo implementa un haz de electrones que pasa a través de la muestra a estudiar y posteriormente, a través

de una serie de lentes electromagnéticas que dan lugar a una imagen ampliada. Esta imagen pasa a su vez por una lente proyectora hasta una pantalla de material fluorescente, que brilla al recibir el impacto de los electrones.

En este trabajo se utilizó un TEM modelo H-7500, de la marca HITACHI. En la figura (3.4) se muestran los componentes básicos de este equipo.

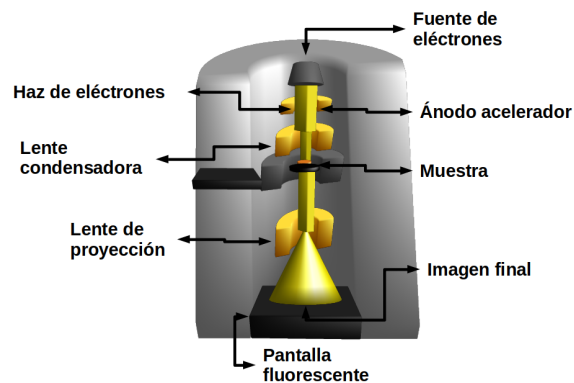


Figura 3.4. Componentes básicos de TEM.

3.5.3 Microscopía electrónica de barrido

Para el análisis morfológico de la superficie del blanco de W se obtuvieron micrografías con un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés). El equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones para impactar la muestra, y con diferentes detectores se recogen después los electrones primarios o esparcidos y electrones secundarios generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma.

En este trabajo se utilizó un SEM modelo SU3500, de la marca HITACHI. En la figura (3.5) se muestran los componentes básicos de este equipo

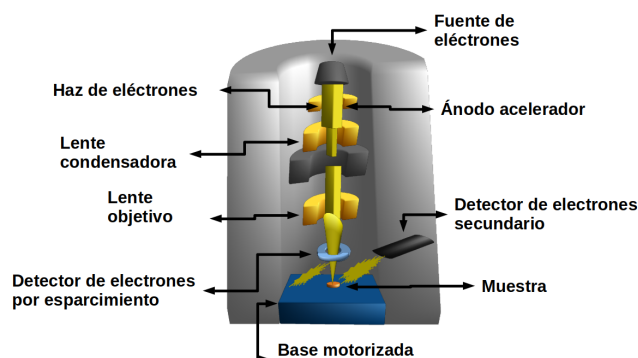


Figura 3.5. Componentes básicos de SEM.

3.5.4 Espectrofotómetro ultravioleta-visible

Para el estudio de las propiedades ópticas de absorción en las NPs de W, se utilizó un espectrofotómetro modelo CARY 50 BIO UV-Visible, marca Varian. En este trabajo se realizaron mediciones un día, una semana y un mes, después de la síntesis, con la finalidad de estudiar la evolución temporal en la absorbancia de las NPs.

El principio de funcionamiento de un espectrofotómetro se muestra en la figura (3.6), este equipo transmite un haz colimado de luz (fotones) que pasa a través de un monocromador (prisma) para dividirlo en varias componentes de longitudes de onda (componentes espectrales). Un selector de longitud de onda (ranura) transmite sólo las longitudes de onda deseadas y el fotodetector detecta la cantidad de fotones que se transmiten para cada longitud de onda. El equipo cuenta con un software que usa un algoritmo basado en la ley de Beer-Lambert para calcular la absorbancia a partir de las mediciones de transmitancia.

3.5.5 Microscopía de fuerza atómica

Con el fin de estudiar la superficie del disco de W, se utilizó un microscopio de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés), para generar mapas topográficos de la superficie y con ello obtener información de las zonas donde se realizó

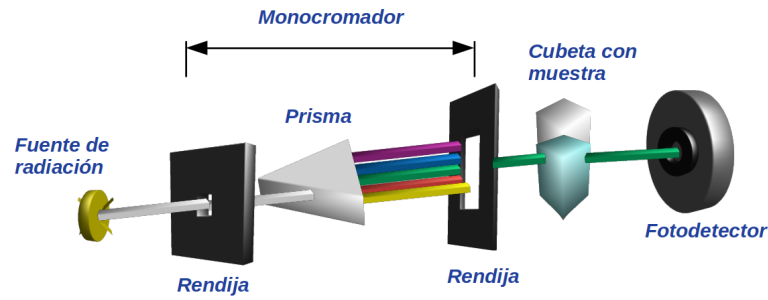


Figura 3.6. Componentes básicos de Espectrofotómetro.

ablación láser en el material; el equipo utilizado fue un Flex AFM Nanosurf C30000.

El funcionamiento básico de un AFM consiste en un barrido o “escaneo” con una sonda flexible (cantilever) sobre la superficie de una muestra y mide los cambios de la fuerza existente entre la punta de la sonda y los átomos en la superficie de la muestra. En la figura (3.7a) se muestra el sistema básico que conforma el AFM, en él un haz láser se centra en la parte posterior del cantilever y se refleja en un fotodetector de cuatro cuadrantes que por su arquitectura es capaz de “ver” el movimiento del haz láser reflejado sobre la superficie del detector. Mediante el barrido de la punta a través de la superficie y la detección de los cambios de fuerza en función de la posición, por la interacción de los átomos en estas superficies, como se observa en la figura (3.7b), se obtiene información sobre las características de rugosidad y topografía de la superficie.

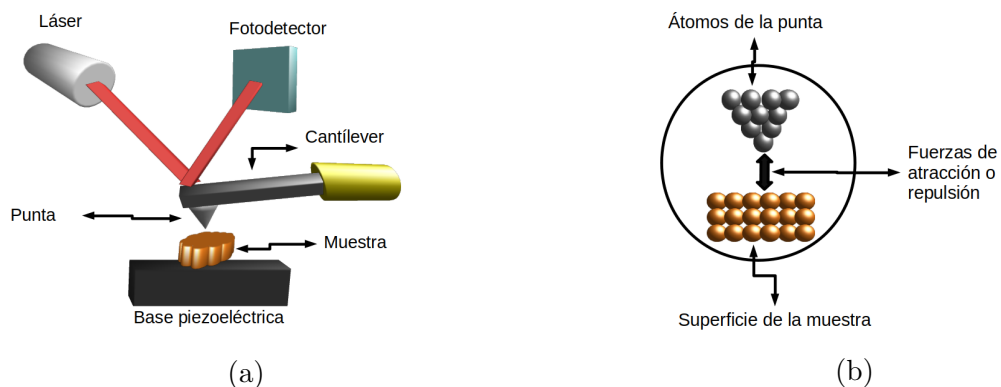


Figura 3.7. a) Sistema que conforma un microscopio de fuerza atómica, b) interacción entre la punta del AFM y la superficie de la muestra.

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1 Determinación del umbral de ablación de Tungsteno

Como se mencionó en el capítulo (2), el umbral de ablación se define como el valor mínimo de fluencia necesaria para inicializar un cambio físico en la superficie de la muestra que es irradiada, específicamente la remoción de material.

Para el cálculo de la fluencia es necesario conocer el área del haz láser incidente. En las mediciones siguientes se reportan dos valores para el diámetro del haz. Una corresponde al medido directamente en la computadora ("diámetro medido") y la otra al valor multiplicado por el factor (0.8496) mencionado en la sección anterior ("diámetro real"). Utilizando una lente con $DF = 75$ mm se obtuvo un diámetro medido de $109 \mu m$, obteniendo un diámetro real de $100 \mu m$.

La primera parte del experimento consiste en determinar el umbral de ablación del tungsteno. Para ello, se incidieron pulsos individuales sobre el blanco de W; variando el valor de fluencia cada vez y observando el resultado en el microscopio óptico.

En la Figura (4.1), se muestra la superficie de W antes de la irradiación, en

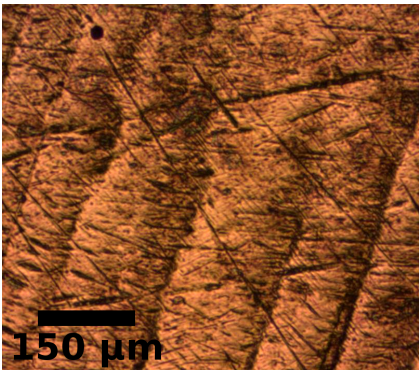


Figura 4.1. Superficie de W sin irradiar.

esta podemos observar que debido a la naturaleza del material, este presenta ciertas irregularidades superficiales.

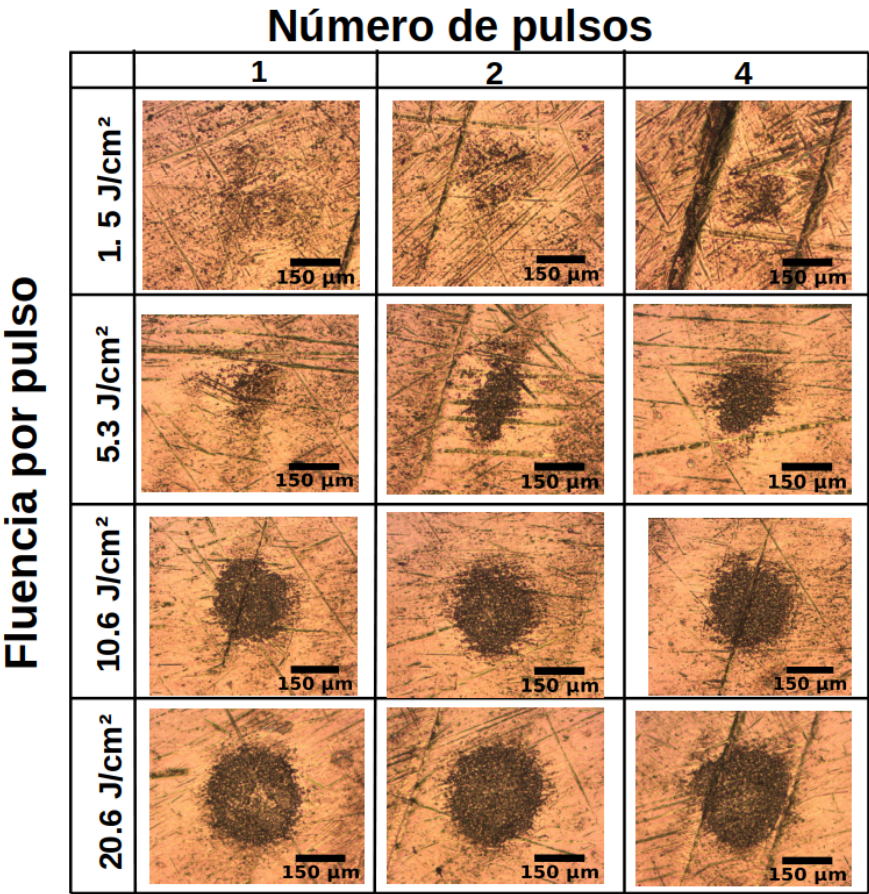


Figura 4.2. Matriz de micrografías por reflexión óptica [$F_p \times N$] de las irradiaciones en el blanco de W.

En la figura (4.2) se muestran las micrografías ópticas de la matriz de cráteres

formados en el blanco de W. El número de pulsos se varió de 1 a 4, utilizando fluencias por pulso de 1.5 a 20.6 J/cm^2 . Analizando estas imágenes, es posible observar algunos efectos en la superficie:

- Se aprecia que el daño del láser sobre el material es solo superficial, para fluencias de 1.5 y 5.3 mJ/cm^2 . Sin embargo, para 4 pulsos con fluencia de 5.3 mJ/cm^2 , se nota un ligero desprendimiento de material cerca del centro de la zona irradiada, donde se observa un cambio en la coloración a oscura.
- Para fluencias superiores a 10.6 J/cm^2 el cambio en la coloración de la superficie a oscura es más presente. Esto está relacionado con la remoción del material en la superficie. Además, se observa una distribución más uniforme del cráter en la zona irradiada.

Por lo tanto, para fluencias mayores a 10.6 J/cm^2 habrá ablación en el material. Por ello para la síntesis de NPs se usó un valor de fluencia por pulso superior a este valor.

4.2 Análisis de la superficie de Tungsteno mediante SEM Y AFM

Para estudiar la superficie y geometría del cráter inducido por el haz láser pulsado, se utilizó la técnica SEM y AFM. Se realizaron ablaciones sobre la superficie del blanco de W en atmósfera de aire, utilizando una fluencia por pulso constante de 132.8 J/cm^2 , con la siguiente cantidad de pulsos depositados: 1 y 6.

La zona irradiada con 1 pulso se analizó por SEM, ver figura (4.3a), se observa que el cráter inducido tiene geometría circular, con un diámetro aproximado de $161 \mu\text{m}$. Por otra parte, la remoción del material en la superficie no es homogéneo y en la parte interna del cráter están presentes irregularidades (huecos). Los

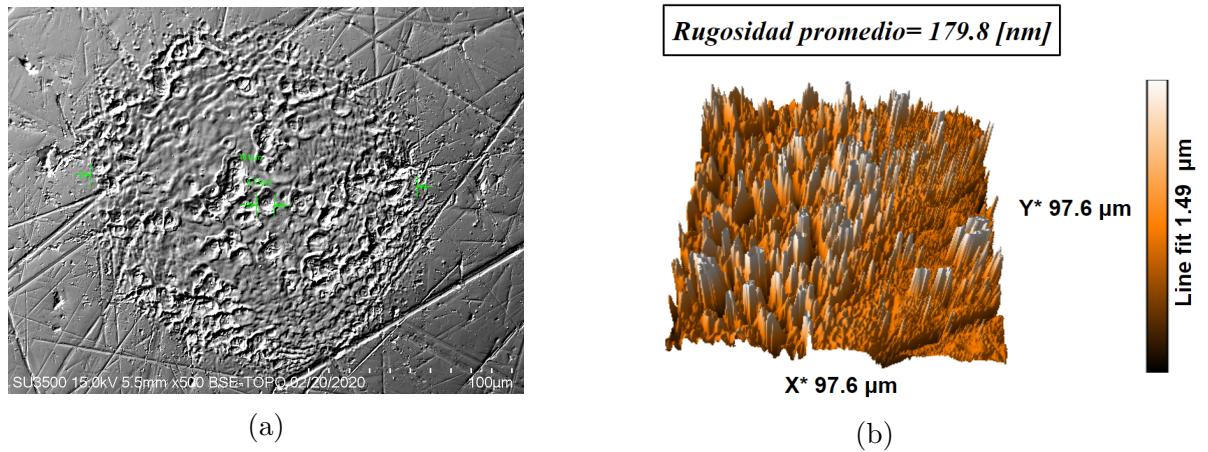


Figura 4.3. Análisis de la superficie de W al ser irradiada con 1 pulso utilizado una fluencia por pulso de 132.8 J/cm^2 , mediante: a) Micrografía SEM, b) Imagen AFM de la topografía de una sección de la superficie del blanco.

efectos térmicos inducidos por el láser, podrían dar lugar a la reestructuración del material removido (Amendola et al. 2013). Mediante AFM se analizó la rugosidad de una sección del cráter, la cual se muestra en la figura (4.3b), la profundidad promedio inducida por el haz láser en la zona irradiada fue de $1.49 \mu\text{m}$, donde se observa que las zonas más elevadas tienen una coloración blanca y las zonas más profundas una tonalidad naranja-oscuro. Se pueden identificar 2 zonas; una donde se tiene la superficie sin ablación con coloración naranja y otra con una zona modificada por el haz láser. La remoción del material en la superficie no es uniforme, y se identifica por la formación de material ablacionado (picos blancos) en la zona afectada.

Por otra parte, al aumentar el número de pulsos depositados a 6, se piensa que la modificación en la superficie debería ser más uniforme. Analizando el cráter por SEM, ver figura (4.4a), se puede observar que el diámetro de la zona irradiada es de $146 \mu\text{m}$, donde se sigue manteniendo una geometría circular de la sección transversal modificada. Dentro de esta circunferencia, en la parte central pareciera haber una distribución homogénea del material removido, pero a medida que se avanza a la periferia, comienzan a surgir montículos de material, formados

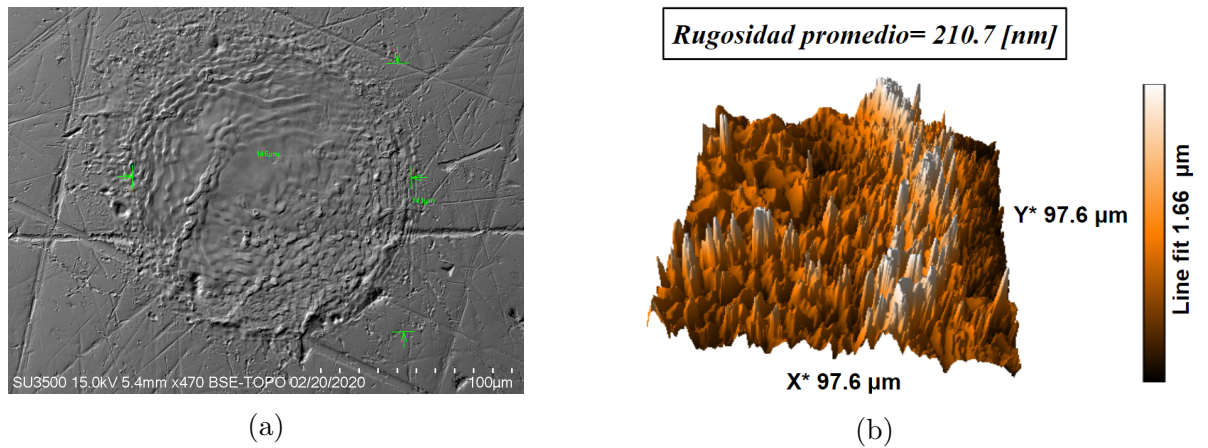


Figura 4.4. Análisis de la superficie de W al ser irradiada con 6 pulsos utilizado una fluencia por pulso de 132.8 J/cm^2 mediante: a) Micrografía SEM, b) Imagen AFM de la topografía de una sección de la superficie del blanco.

por la reagrupación del material ablacionado. Para estimar la rugosidad del cráter inducido en la superficie, se analizó una sección de este, mediante AFM, ver figura (4.4b). La profundidad del cráter tuvo un valor de $1.66 \mu\text{m}$ y se observa que la parte interna del cráter está delimitada por una franja color blanca, lo cual indica que esta frontera emergente, se formó por la expulsión del material removido.

Los resultados muestran que ha medida que aumenta el número de pulsos depositados, la cantidad de material removido debería crecer en una proporción similar. Por otra parte, se piensa que la geomtría del cráter inducido en la superficie podría tener carácter semi-esférico. Esta información es de relevancia, ya que se podría estimar a primera aproximación, la cantidad de material removido de la superficie, el cual estaría en función posiblemente del volumen del cráter, cantidad de pulsos y la densidad de blanco irradiado.

4.3 Espectros de absorbancia de NPs de Tungsteno

Para la caracterización óptica de las suspensiones coloidales de NPs de W en un espectro de absorbancia, se utilizó la técnica denominada espectroscopia UV-VIS, descrita en el capítulo (3). Diferentes tamaños de NPs de WO_x han sido sintetizadas usando diferentes métodos de síntesis que presentan picos de absorbancia en regiones espectrales UV (Kumar et al. 2010; Martinez et al. 2019).

En la figura (4.5), se muestra la evolución temporal en el espectro de absorbancia de la suspensión coloidal en agua desionizada, las cuales fueron obtenidos al irradiar el blanco de W con una fluencia por pulso de $132.8 J/cm^2$, con tiempos de irradiación de 10 minutos, ver figura (4.5a) y 30 minutos, ver figura (4.5b). En estas podemos observar que ha medida que aumenta el tiempo de síntesis, la población de NPs de W crece, dando como resultado una mayor absorbancia.

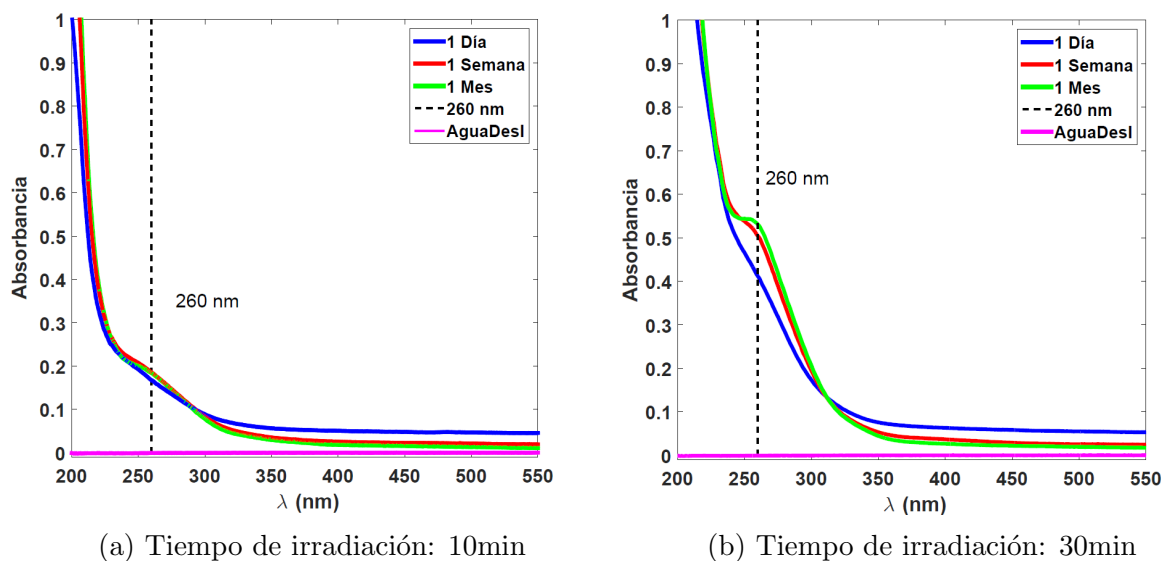


Figura 4.5. Evolución temporal de la absorbancia en la suspensión coloidal de NPs en agua desionizada.

En la síntesis realizada con un tiempo de irradiación de 10 minutos, ver figura (4.5a), se observa que al final de la primer semana de síntesis (línea roja),

comienza a surgir un pequeño aumento en la absorbancia, en particular centrado en 260 nm, el cual puede ser atribuido a la interacción de las NPs de W con las moléculas de agua del medio, las cuales comienzan a oxidar la superficie de las NPs. Este cambio modifica la naturaleza metálica de las NPs, pero igualmente su tamaño y su estructura, dando como resultado cambios en la absorbancia a medida que pasa el tiempo (Romero et al. 2019). Al alcanzarse el primer mes (línea verde) después de la síntesis, las NPs en la suspensión están levemente un poco más oxidadas y el pico de absorbancia (línea punteada negra) se mantiene en los 260 nm con un aumento comparado con la medición de la primer semana (línea roja). Se cree que este aumento en la absorbancia a medida que pasa el tiempo, puede estar relacionado con el crecimiento de una capa de óxido alrededor de las NPs de W, dando lugar a la formación de NPs tipo núcleo-coraza (Dadashi et al. 2018).

Por otra parte, al aumentar el tiempo de irradiación a 30 minutos, ver figura (4.5b), podemos observar un comportamiento similar al caso anterior, con la diferencia que en esta síntesis se observa un pico de absorbancia (línea negra) mayormente definido en 260 nm. Se piensa que este pico de absorbancia puede ser atribuido a la formación de una capa de óxido que cubre el núcleo de W, y con ello la formación de algún derivado de WO_x . En la literatura se ha identificado el trióxido de tungsteno (WO_3) con absorbancia entre los 240 y 260 nm (Kumar et al. 2010). Por lo tanto, la banda de absorción presente en los resultados, podría deberse a la presencia de WO_3 en la suspensión coloidal. Además, a medida que transcurre el tiempo la capa de óxido podría llegar a un crecimiento máximo, proceso conocido como *tiempo de maduración de la coraza*. (Romero et al. 2019), lo cual explicaría que la banda de absorción en 260 nm se mantenga en un valor máximo, transcurrido 1 mes del análisis UV-VIS.

En la figura (4.6), se muestra la evolución temporal en el espectro de absorbancia de la suspensión coloidal en agua destilada, la cual fue obtenida al

irradiar el blanco de W con una fluencia por pulso de 132.8 J/cm^2 , con tiempos de irradiación de 10 minutos, ver figura (4.6a) y 30 minutos, ver figura (4.6b). Podemos observar que la absorbancia incrementa a medida que la suspensión coloidal evoluciona en el tiempo. En la figura (4.6a), al final de la primer semana (línea roja) del análisis, podemos observar que surge una banda de absorción en 260 nm (línea negra), análogamente al caso de la síntesis con agua desionizada y relacionado con la interacción de las moléculas de agua con las NPs de W, las cuales experimentan un proceso de oxidación en la superficie; modificando las propiedades, dimensiones y estructuras de las NPs de W ha medida que transcurre el tiempo (Romero et al. 2019). Al alcanzarse el primer mes del análisis (línea verde), podemos observar en la figura (4.6a), que se mantiene la banda de absorción en los 260 nm y además hubo un aumento en la absorbancia, relacionado al incremento en la formación de la capa de óxido en el núcleo de W, dando lugar a la formación de estructuras tipo núcleo-coraza (Dadashi et al. 2018).

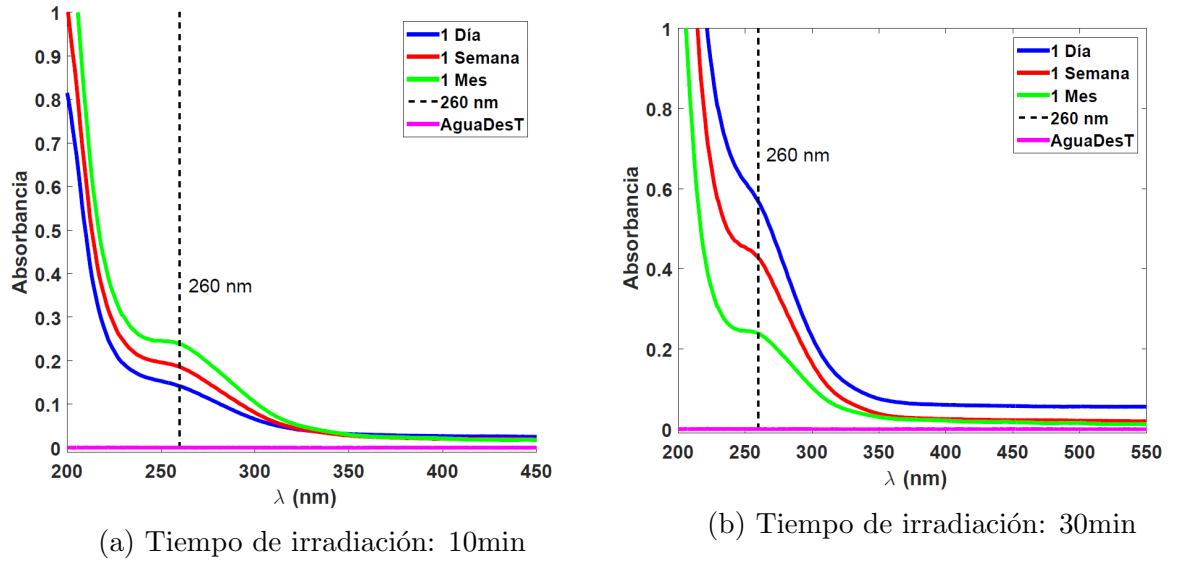


Figura 4.6. Evolución temporal de la absorbancia en la suspensión coloidal de NPs en agua destilada.

Por otra parte, aumentando el tiempo de irradiación en la síntesis, la cantidad de NPs debería aumentar en la suspensión coloidal, dando como resultado un in-

cremento en la absorbancia, como se observa en la figura (4.6b). En particular, al finalizar la primer semana del análisis (línea roja), podemos observar que la absorbancia disminuye en comparación con la medición hecha un día (línea azul) después de la síntesis, donde se mantiene la banda de absorción en 260 nm (línea punteada negra). Este comportamiento podría deberse a posibles aglomeraciones de las NPs de W a medida que transcurre el tiempo, pero conservando la banda de absorción. Al finalizar el primer mes de análisis (línea verde), se aprecia que la banda de absorción se mantiene en 260 nm, pero con una disminución en la absorbancia. Se piensa que la disminución en la absorbancia, se deba a la formación de aglomerados de las NPs de W, las cuales se podrían reestructurar a medida que transcurre el tiempo, y debido a ello, la absorbancia tenga este comportamiento. Cabe señalar que las síntesis utilizando como medio líquido agua destilada a diferentes tiempos de irradiación, presentan una banda de absorción entre los 240 nm y 260 nm, la cual se ha documentado que surge por la presencia de WO_3 en la suspensión coloidal (Kumar et al. 2010).

Al emplearse distintos medios acuosos para la síntesis de NPs, es importante notar que la acidez o alcalinidad del medio puede estar relacionado con la absorbancia que presenta la suspensión coloidal (Kumar et al. 2010). Entre más alcalino sea el medio líquido, mayor es la absorbancia que se da en la suspensión coloidal (Kumar et al. 2010), esto puede apreciarse al comparar los espectros de absorbancia de los medios acuosos: agua desionizada y destilada que se aprecian en las figuras (4.5) y (4.6). El hecho que el agua destilada sea más alcalina que el agua desionizada, podría explicar el aumento en la absorbancia del primer medio. Una posible explicación a esto, podría deberse a que los medios alcalinos presentan menos iones hidronios (H_3O^+), lo que permite que las moléculas de agua (H_2O), interaccionen mayormente con las NPs de W en el medio, contribuyendo al aumento de la oxidación en el núcleo de W.

En la figura (4.7), se muestra la evolución temporal en el espectro de absorción

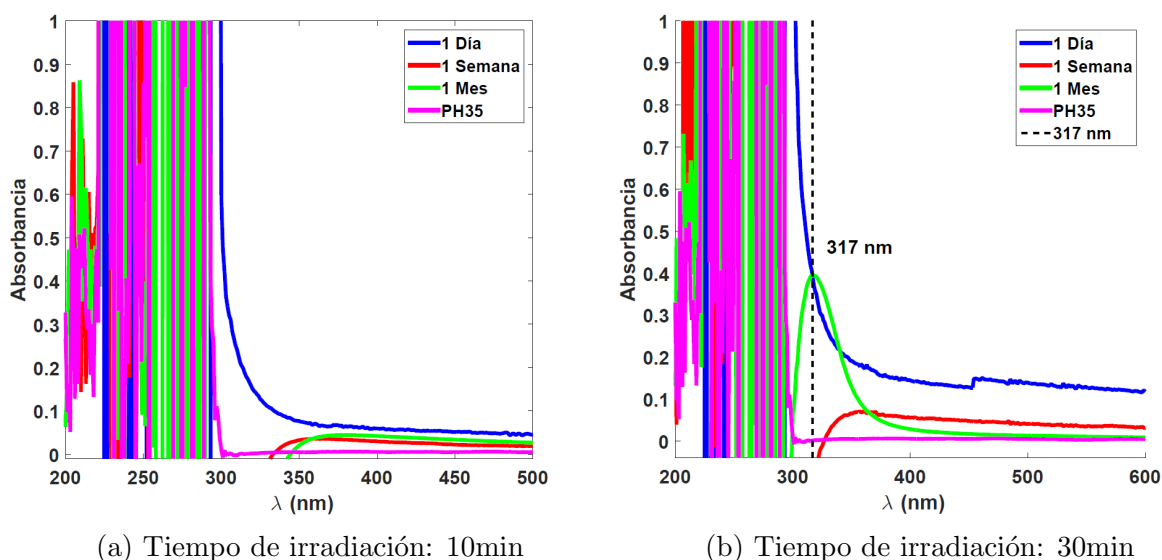


Figura 4.7. Evolución temporal de la absorbancia en la suspensión coloidal de NPs en peróxido de hidrógeno al 35 %.

de la suspensión coloidal en PH35, las cuales fueron obtenidos al irradiar el blanco de W con una fluencia por pulso de 132.8 J/cm^2 , con tiempos de irradiación de 10 minutos, ver figura (4.7a) y 30 minutos, ver figura (4.7b). En ellas se observa un comportamiento caótico en la región de los 200 a 300 nm, esto es debido a que el medio de síntesis PH35, presenta inestabilidad termodinámica en la región UV (Baxendale et al. 1956), dando como resultado el rompimiento de las moléculas de PH35 en grupos hidróxilos, $(H_2O_2 + h\nu \rightarrow OH + OH)$ (Glaze et al. 1987). Dando lugar a posibles fenómenos de absorción y emisión en la región UV.

En la figura (4.7a), podemos observar que el comportamiento caótico está en la región donde se ha observado una banda de absorción en los 260 nm, y por ello no es posible determinar el comportamiento en esta región. En la medición del día 1 (línea azul) la absorbancia aumenta en la región visible hasta los 300 nm, y 1 mes (línea verde) después de síntesis, el comportamiento en esta región comienza a disminuir en el mismo rango visible, ocasionado probablemente por la inestabilidad de las moléculas del medio.

Por otra parte, aumentando el tiempo de irradiación a 30 minutos, ver figura

(4.7b), se observa que en el día 1 (línea azul), la absorbancia en la región visible es mayor en comparación con la síntesis de 10 minutos, ver figura (4.7a), lo que podría estar relacionado con el aumento de la cantidad de NPs sintetizadas. Al final de la primer semana (línea roja), la absorbancia disminuye notablemente en el rango visible, posiblemente relacionado con la formación de nuevos compuestos dada la inestabilidad del medio. Por último, al final del primer mes (línea verde), se observa el surgimiento de una banda de absorción centrado en los 317 nm, la cual estaría vinculada con la formación de algún WO_x . Además, dada la naturaleza del medio, este presenta propiedades altamente corrosivas, elevando posiblemente la oxidación en el núcleo de W más rápidamente que al utilizar agua destilada o desionizada.

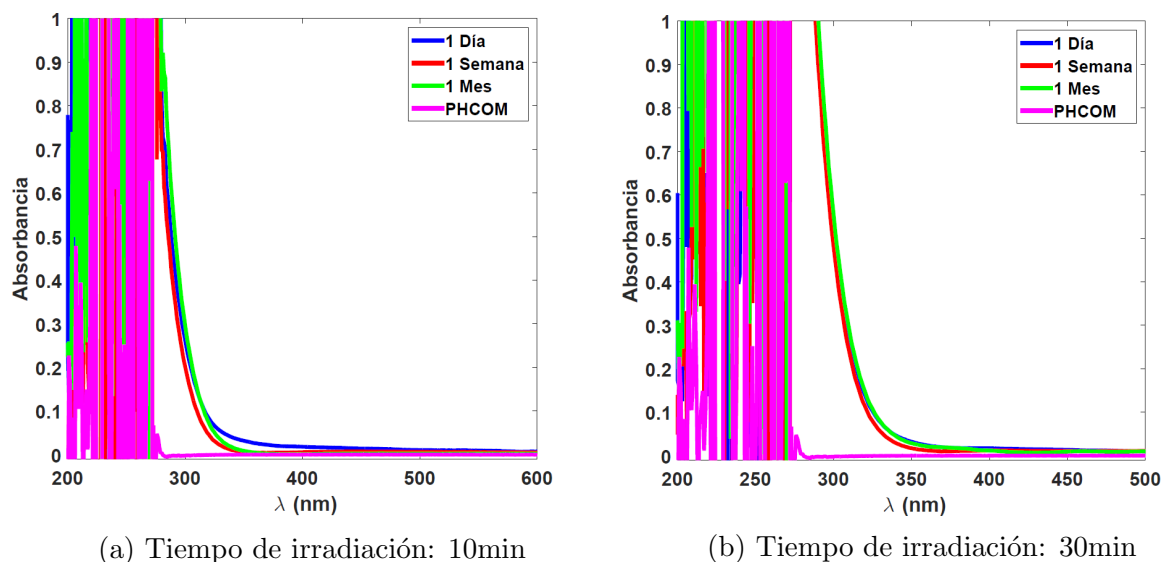


Figura 4.8. Evolución temporal de la absorbancia en la suspensión coloidal de NPs en agua oxigenada.

Finalmente, en la figura (4.8), se muestra la evolución temporal en la absorbancia de las suspensiones coloidales, utilizando como medio de síntesis PHCOM, las cuales fueron obtenidas al irradiar el blanco de W, con una fluencia por pulso de $132.8 J/cm^2$ y con tiempos de irradiación de 10 minutos, ver figura (4.8a) y 30 minutos, ver figura (4.8b). En este caso el medio utilizado presenta

una concentración cerca del 3% de peróxido de hidrógeno, y como se analizó en la síntesis con PH35, este medio presenta inestabilidad termodinámica en la región UV (Baxendale et al. 1956). Las propiedades ópticas del medio podrían explicar porque en este caso de manera análoga, se tiene un comportamiento caótico en la región de los 200 a 300 nm. Dando lugar a la separación de las moléculas de PH, en estructuras del grupo hidróxilos (Glaze et al. 1987), los cuales podrían absorber y emitir en la región UV, donde se observa un comportamiento caótico.

Por una parte, en la figura (4.8a) observamos que la banda de absorción centrada en los 260 nm es complicado de identificar, dado el comportamiento de la absorbancia en la región UV. Al final de la primer semana (línea roja), podemos notar que no hay presencia de alguna banda de absorción con un corrimiento en la región visible del espectro. Al transcurrir el primer mes (línea verde), podemos observar que sigue el mismo comportamiento en la absorbancia sin presentar alguna región de interés de algún posible WO_x . Por último, en la figura (4.8b), al transcurrir la primer semana (línea roja) y el primer mes (línea verde), es notable que hay una absorbancia similar y análogamente al caso anterior, sin ninguna banda de absorción candidata a un WO_x .

4.4 Micrografías TEM de NPs de Tungsteno y distribución de tamaños

La distribución de tamaños y morfología de las NPs de W se analizaron por TEM, las cuales se muestran en la figura (4.9), estas fueron sintetizadas en agua desionizada al irradiar el blanco de W, con un fluencia por pulso de $132.8 J/cm^2$, con tiempos de irradiación de 10 minutos, ver figura (4.9a) y 30 minutos, ver figura (4.9b).

En las figuras (4.9a) y (4.9b), podemos observar las micrografías TEM obtenidas

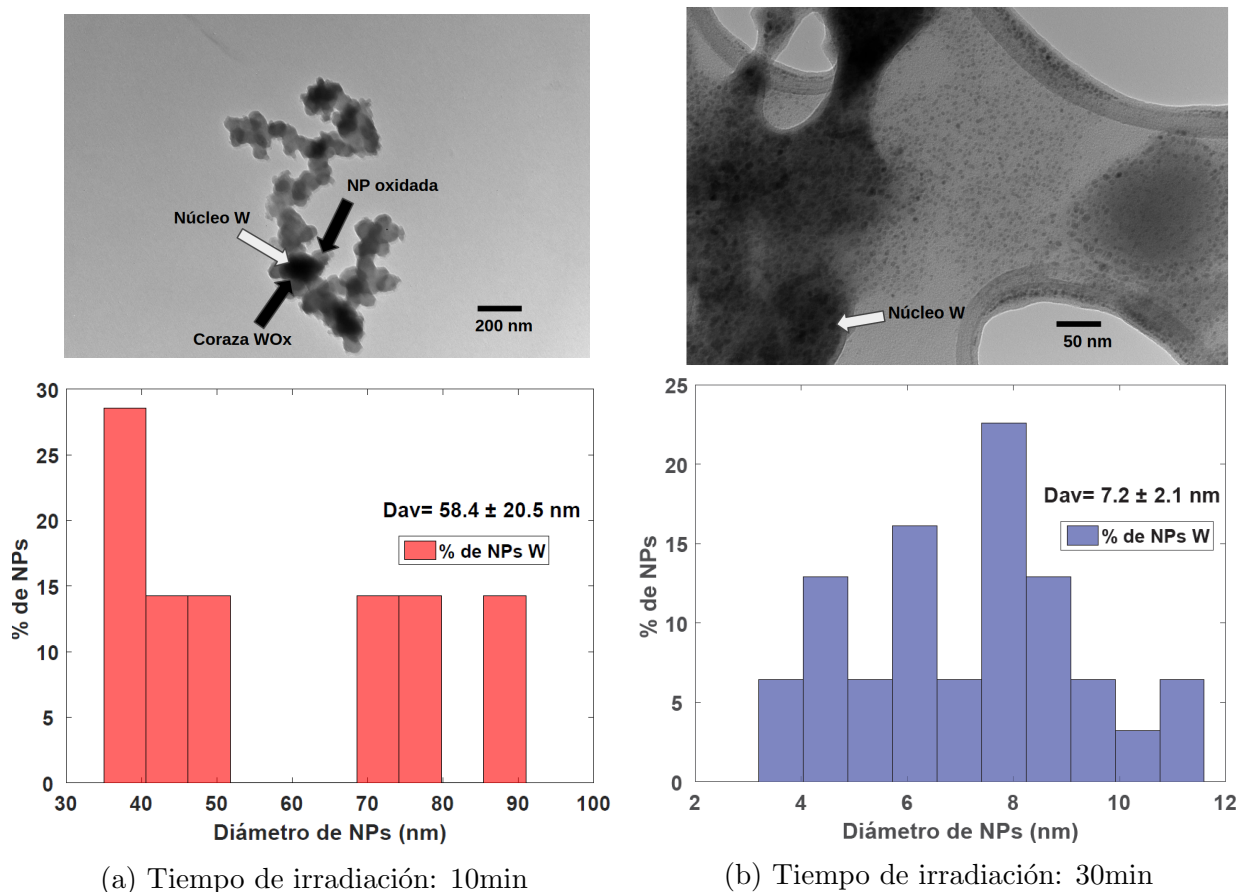


Figura 4.9. Micrografías TEM (imagen superior) y distribución de tamaños (imagen inferior) de las NPs de W obtenidas con fluencia por pulso de 132.8 J/cm^2 utilizando como medio de síntesis agua desionizada.

para las NPs de W (imagen superior) así como la distribución de tamaños (imagen inferior), sintetizadas en agua desionizada, con un tiempo de irradiación de 10 y 30 minutos. Se puede observar que las NPs de W, presentan estructura esférica y con una coloración oscura en el núcleo, debido a que este es más denso que la capa de óxido (coloración gris) que cubre el núcleo de W.

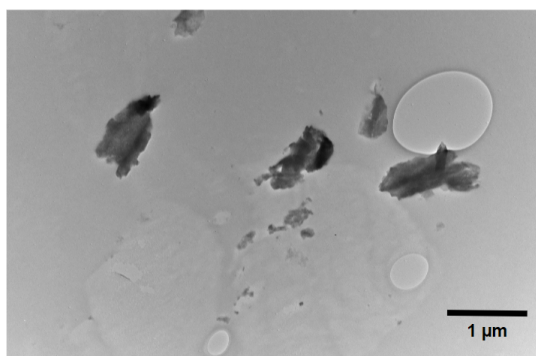
En la síntesis realizada con un tiempo de irradiación de 10 minutos, ver figura (4.9a), se observa la formación de un aglomerado de NPs de W con material fragmentado a su alrededor, similar a una estructura en forma de cadena. Esta reorganización del material ablacionado, se debe a la inestabilidad de la dispersión de las NPs presentes en la suspensión coloidal (Amendola et al. 2006), lo que da

lugar a la formación de aglomerados, los cuales se pueden precipitar en una escala de tiempo cercana o mayor a minutos (Amendola et al. 2013). Por otro lado, aumentado el tiempo de irradiación a 30 minutos, ver figura (4.9b), se observa una mayor diversidad de NPs de W, las cuales están distribuidas en una clase de filamento, donde hay regiones con mayor concentración de NPs (zonas oscuras), dando lugar a una posible reordenamiento de estas para formar un estructura más estable (Romero et al. 2019). Es de interés notar que las NPs obtenidas en esta síntesis presentan diámetros cerca de los 10 nm o inferiores.

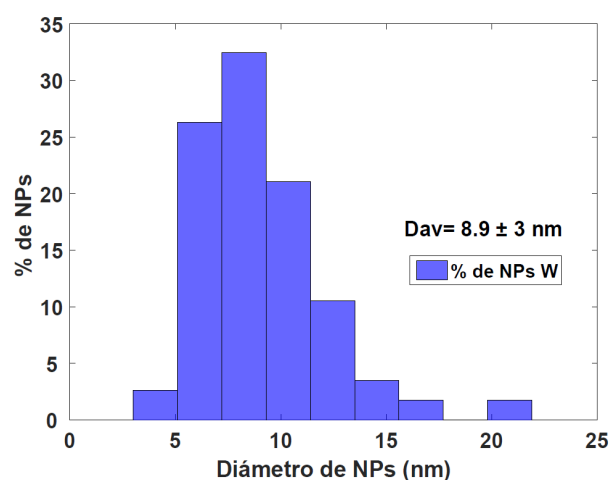
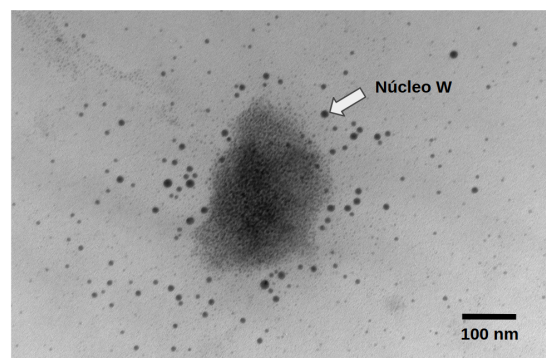
Utilizando las micrografías TEM y el software imageJ, se midió el diámetro de las NPs y se realizó un histograma con la distribución de tamaños, que se observa en la parte inferior de las figuras (4.9a) y (4.9b). Se puede observar que el diámetro promedio obtenido de las NPs con tiempo de irradiación de 10 minutos, fue de 58.4 nm con una desviación estándar de 20.5 nm. Además, cerca del 15 % de las NPs tienen diámetros entre 70 y 90 nm, lo cual puede deberse a la reestructuración de NPs de dimensiones menores, las cuales tienden a formar aglomeraciones para lograr una estructura químicamente más estable (Romero et al. 2019). Esta nueva estructura tipo cadena podría formar su propia capa de oxidación y atraer más NPs de diámetros inferiores, dando lugar a un mayor cúmulo. Por otra parte, aumentando el tiempo de irradiación a 30 minutos, ver figura (4.9b), se observa una disminución en el diámetro de las NPs de W generadas, las cuales en promedio tiene un diámetro de 7.2 nm, con una desviación estándar de 2.1 nm. Esta diferencia en el diámetro de las NPs para distintos tiempos de síntesis, puede deberse a la interacción del haz láser con las NPs de mayor tamaño en la suspensión coloidal, lo que ocasiona una fragmentación de ellas (Intartaglia et al. 2014), dando como resultado la generación de NPs de diámetros inferiores (7.2 nm).

La forma estructural así como la distribución de tamaños de las NPs de W se analizaron por TEM, estas fueron sintetizadas en agua destilada al irradiar el

blanco de W con una fluencia por pulso de 132.8 J/cm^2 , con tiempos de irradiación de 10 minutos, ver figura (4.10a) y 30 minutos, ver figura (4.10b).



(a) Tiempo de irradiación: 10min



(b) Tiempo de irradiación: 30min

Figura 4.10. Micrografías TEM (imagen superior) y distribución de tamaños (imagen inferior) de las NPs de W obtenidas con fluencia por pulso de 132.8 J/cm^2 utilizando como medio de síntesis agua destilada.

En la parte superior de las figuras (4.10a) y (4.10b), podemos observar las micrografías TEM obtenidas para las NPs de W así como la distribución de tamaños en la imagen inferior. Para la muestra obtenida con un tiempo de irradiación de 10 minutos, ver figura (4.10a), se observa la presencia de ciertos fragmentos de W, los cuales tienen dimensiones cercanas o mayores a $1 \mu\text{m}$. Considerando el análisis de espectroscopia UV-VIS para esta muestra, los fragmentos presentes en las micrografías TEM corresponden a W, debido a la banda de absorción que surge en los 260 nm, ver figura (4.6a). Se analizaron las micrografías TEM para

esta síntesis, pero no se encontró la presencia de NPs de W, esto podría deberse al poco tiempo de ablación en el blanco de W, y las pocas NPs sintetizadas posiblemente dieron lugar a estructuras aglomeradas o bien a fragmentos como los que se observan (Amendola et al. 2006).

Por otra parte, al aumentar el tiempo de irradiación a 30 minutos, ver figura (4.10b), se observa una gran diversidad de NPs de W, las cuales presentan estructura esférica bien definida, en donde su núcleo presenta una coloración oscura, debido a que este es más denso que el óxido (coloración gris) que se forma alrededor del núcleo de W. Además, en la parte central de la distribución de NPs, podemos notar la formación de un gran cúmulo de NPs de diámetros inferiores (5 nm), comparado con las que están presentes alrededor de esta aglomeración. En el análisis realizado anteriormente, las NPs se aglomeran con la finalidad de formar una estructura químicamente más estable (Romero et al. 2019), lo cual podría explicar el cúmulo formado en el centro de la distribución de NPs.

Como se observa, el tiempo de irradiación tiene gran relevancia en la producción de NPs de diversos diámetros, a medida que aumenta el tiempo de síntesis las NPs de tamaños grandes ($1\ \mu m$), comienza a interaccionar con el haz láser pulsado y dan lugar a la fragmentación de éstas (Intartaglia et al. 2014), obteniendo como resultado NPs de diámetros inferiores (5-15 nm).

Utilizando las micrografías TEM y el software image J, se estimó el diámetro de las NPs y se realizó un histograma con la distribución de tamaños. Cabe señalar que este análisis solo se realizó para la síntesis de 30 minutos, debido a la ausencia de NPs en la síntesis de 10 minutos. En parte inferior de la figura (4.10b), se observa que el diámetro promedio de las NPs de W fue de 8.9 nm, con una desviación estándar de 3 nm. Además, cerca del 25 al 35 % de las NPs totales oscilan entre los 5 a 10 nm.

La formación de un cúmulo de NPs en la muestra obtenida con un tiempo de irradiación de 30 minutos, ver figura (4.10b), podría estar relacionado con el hecho

que mediante el análisis de espectroscopia UV-VIS, la absorbancia disminuye a medida que transcurría el tiempo pero conservando la banda de absorción en 260 nm, ver figura (4.6b). Donde esta disminución en la absorbancia, posiblemente esta relacionado con la atracción de NPs de diámetros inferiores hacia el cúmulo, el cual tiene diámetro aproximado de 200 nm.

En la figura (4.11), se muestra la morfología (imagen superior) y distribución de tamaños (imagen inferior) de las NPs de W sintetizadas en agua oxigenada. Estas fueron sintetizadas al irradiar el blanco de W, con una fluencia por pulso de 132.8 J/cm^2 , con tiempos de irradiación de 10 minutos, ver figura (4.11a) y 30 minutos, ver figura (4.11b).

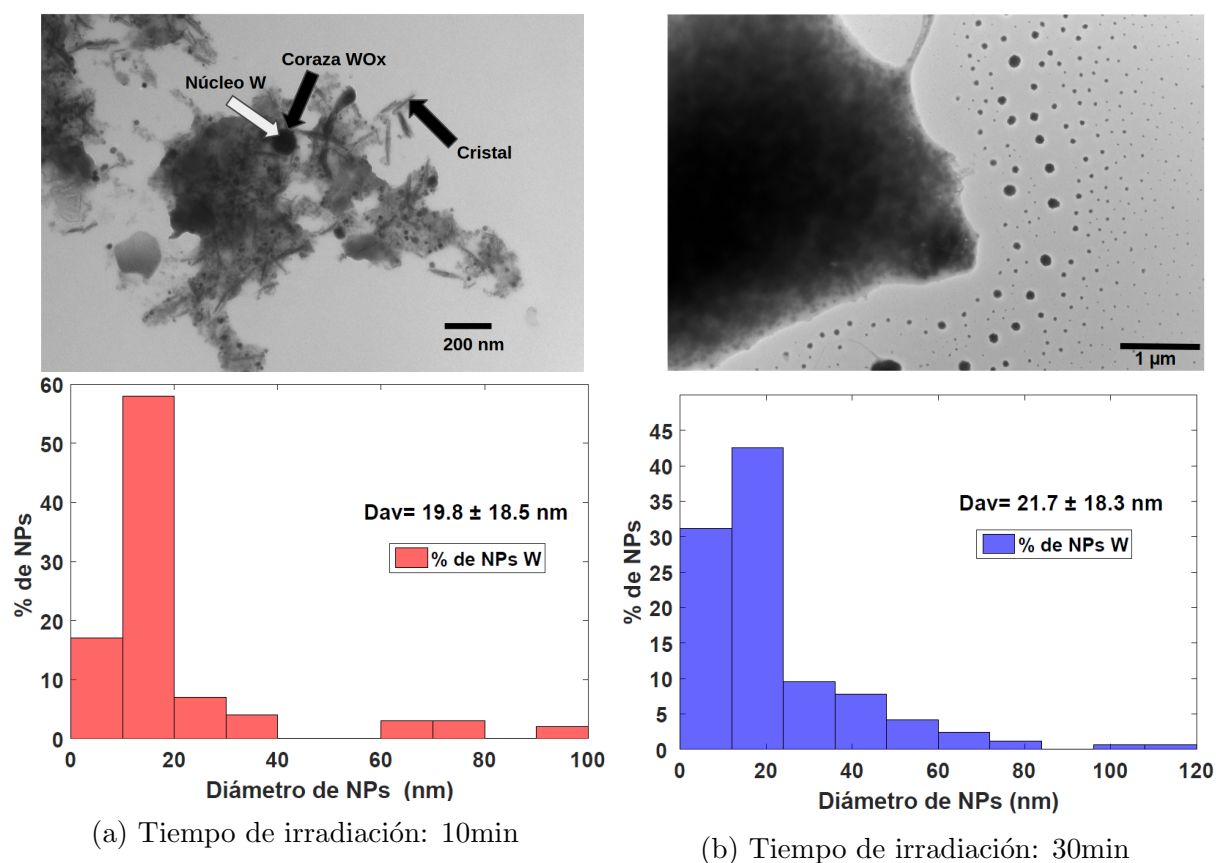


Figura 4.11. Micrografías TEM (imagen superior) y distribución de tamaños (imagen inferior) de las NPs de W obtenidas con fluencia por pulso de 132.8 J/cm^2 utilizando como medio de síntesis agua oxigenada.

Para la síntesis obtenida con un tiempo de irradiación de 10 minutos, ver figura

(4.11a), podemos observar la estructura esférica de las NPs de W, donde el núcleo presenta una coloración oscura, la cual es más densa que el óxido (coloración gris) que cubre a dicho núcleo de W. En esta síntesis se observan la diversidad de NPs presentes en un amplio rango de tamaños, que van desde las más grandes cerca de 100 nm hasta las más pequeñas de 10 a 20 nm. Por otra parte, se observa que dentro de los cúmulos formados por NPs y óxido, están presentes formaciones tipo bastón, las cuales dan el aspecto e indicio de formaciones de cristales con dimensiones cerca de los 200 nm. Este crecimiento de posibles cristales con las NPs, se cree que podría deberse a la composición química del medio acuoso utilizado en la síntesis, en el cual se tienen compuestos como: peróxido de hidrógeno al 3%, acetanilida y agua destilada. Esta composición del medio acuoso, podría ser lo que este dando lugar a la formación de estos cristales, en particular se piensa que debido a la estructura química de la acetanilida (C_8H_9NO), la cual junto con los procesos térmicos inducidos por el haz láser pulsado (Amendola et al. 2013), podrían dar como resultado las estructuras cristalinas. Otro posible candidato potencial a estos cristales, es el peróxido de hidrógeno, por lo cual en experimentos de síntesis posteriores, se utilizó este medio para probar la idea planteada.

Por otra parte, al aumentar el tiempo de síntesis a 30 minutos, ver figura (4.11b), se puede observar una diversidad de tamaños de NPs con estructura esférica, donde el núcleo presenta una coloración oscura y junto a ellas un aglomerado con un diámetro aproximado de $3.5\mu m$. Además, las NPs de W presentan una alineación un poco inusual a las síntesis anteriores. Por una lado, las NPs de menor tamaño (cerca de 10 nm) forman una primera sección de NPs del lado derecho, seguido de NPs de tamaño superior (40 nm) y así consecutivamente hasta llegar al gran cúmulo. Por otra parte, las secciones de NPs más cercanas al cúmulo, parecieran tratar de evitar entrar en contacto con esta superficie, ocasionando que las NPs más cercanas al cúmulo, tomen la forma estructural de este.

El comportamiento de estas NPs, podría deberse al hecho que estas presentan propiedades magnéticas, donde la interacción de campos eléctricos con las NPs, permitirán la manipulación y el transporte de ellas (Ahn et al. 2004).

En la literatura se ha reportado que mediante la técnica LASL, es posible sintetizar NPs metálicas con propiedades magnéticas (Vatta et al. 2009), lo que permite pensar que las NPs de W analizadas anteriormente, podrían presentar propiedades magnéticas, lo cual abre la posibilidad que por primera vez se reporte este carácter magnético en NPs de W.

Utilizando las micrografías TEM así como el software Image J, se calculó el diámetro de la NPs y se realizó un histograma con la distribución de tamaños obtenida. Para la síntesis de 10 minutos, ver figura (4.11a), se estimó que el diámetro promedio fue de 19.8 nm, con una desviación estándar de 18.5 nm. Por otra parte, al aumentar el tiempo de síntesis a 30 minutos, ver figura (4.11b), el diámetro promedio estimado fue de 21.7 nm, con una desviación estándar de 18.3 nm. Cabe señalar que en ambas síntesis, se obtuvieron NPs con distintos diámetros que van desde los 10 nm hasta los 120 nm, con una representación de casi el 70 % de NPs con tamaños inferiores a 20 nm de diámetro. Por otra parte, se puede observar que a mayor tiempo de síntesis se obtiene un mayor porcentaje de NPs con diámetros inferiores a 10 nm, ver figura (4.11b), lo cual puede estar relaciona con el hecho que las NPs en la suspensión coloidal de diámetros superiores (100 nm), comiencen a interraccionar con el haz láser, ocasionando la fragmentación de estas (Amendola et al. 2006).

Finalmente, con el objetivo de estudiar la formación de las estructuras cristalinan al utilizar PHCOM como medio de síntesis, se procedió a emplear PH35 para las síntesis posteriores. En la figura (4.12), se muestra la morfología (imagen superior) así como la distribución de tamaños (imagen inferior) de las NPs de W, obtenidas al irradiar el blanco de W con una fluencia por pulso de 132.8 J/cm, con tiempos de irradiación de 10 minutos, ver figura (4.12a) y 30 minutos, ver

figura (4.12b).

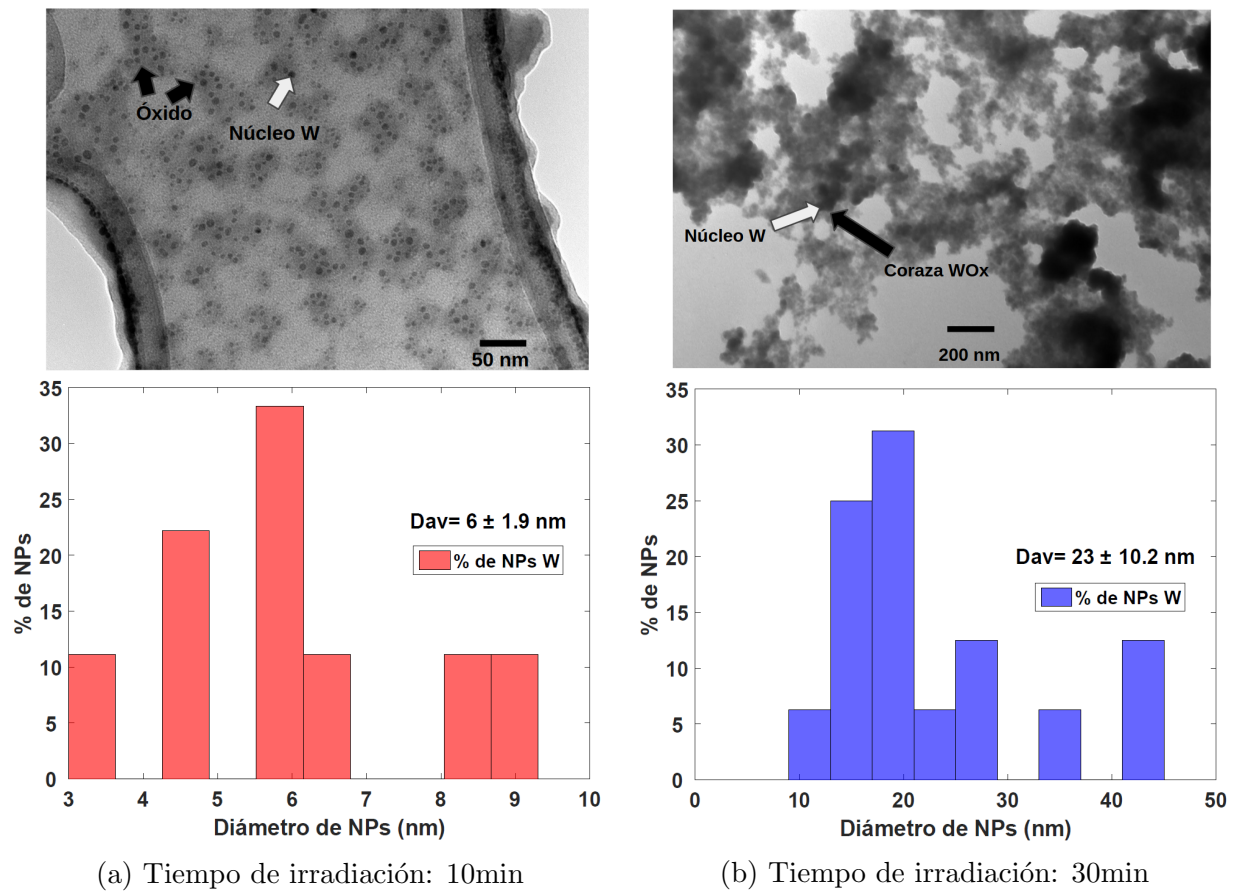


Figura 4.12. Micrografías TEM (imagen superior) y distribución de tamaños (imagen inferior) de las NPs de W obtenidas con fluencia por pulso de $132.8 J/cm^2$ utilizando como medio de síntesis peróxido de hidrógeno al 35 %.

Para la muestra obtenida con 10 minutos de síntesis, ver figura (4.12a), se observa la presencia de NPs con estructura esférica, las cuales presentan en su núcleo una coloración oscura, ya que este último es más denso que el óxido (color gris) que cubre el núcleo de las NPs. Por otra parte, se observan islas de NPs las cuales se aglomeran y están cubiertas por óxido, estas formaciones como se analizaron anteriormente, están relacionadas con estructuras químicamente más estables (Romero et al. 2019).

Al aumentar el tiempo de síntesis a 30 minutos, ver figura (4.12b), se observa una mayor cantidad de aglomeraciones, dentro de las cuales están presentes NPs de W con un gran recubrimiento de óxido. Esta aglomeración podría deberse

al hecho que el PH35, es termodinámicamente inestable en la región UV (Glaze et al. [1987](#)), y al aumentar el tiempo de interacción del haz láser pulsado con el medio acuoso, este comenzaría a presentar cambios drásticos en su estructura molecular así como la posible formación de otros compuestos, ocasionando una gran cantidad de cúmulos en la suspensión coloidal final.

Analizando las micrografías TEM obtenidas al utilizar PH35 como medio de síntesis, podemos observar la ausencia de algún tipo de estructura cristalina en la suspensión coloidal, por ello se piensa que el medio responsable de la formación de cristales en la síntesis con PHCOM, puede deberse a la presencia de acetanilida.

Utilizando las micrografías TEM así como el software Image J, se calculó el diámetro de la NPs y se realizó un histograma con la distribución de tamaños obtenida. Para la síntesis de 10 minutos, ver figura ([4.12a](#)), se estimó que el diámetro promedio fue de 6 nm, con una desviación estándar de 1.9 nm. Por otra parte, al aumentar el tiempo de síntesis a 30 minutos, ver figura ([4.11b](#)), el diámetro promedio estimado fue de 23 nm, con una desviación estándar de 10.2 nm. En comparación con síntesis anteriores, podemos observar que ha medida que aumenta el tiempo de irradiación el diámetro de las NPs es mayor, donde para un tiempo de irradiación de 30 minutos, ver figura ([4.12b](#)), se obtienen NPs con diámetros de 10 a 45 nm. Por otro lado, para la síntesis de 10 minutos se tienen NPs con diámetros de 3 a 10 nm. Esta distribución de tamaños se puede deber al hecho que a medida que se aumenta el tiempo de síntesis, los aglomerados comienza a interferir con el camino óptico del haz láser encargado de realizar ablación en la superficie de W, ocasionando que menor cantidad de material sea ablacionado y a su vez una menor fragmentación de las NPs más grandes (45 nm) (Intartaglia et al. [2014](#)).

Capítulo 5

Conclusiones

Se demostró que mediante la técnica LASL con pulsos cortos y utilizando una fluencia por pulso superior al umbral de ablación (132.8 J/cm^2), se puede lograr la síntesis de NPs del tipo núcleo-coraza donde el núcleo es de W y la coraza está constituida por el óxido metálico.

Se encontró que el tiempo de síntesis puede influir en la formación y distribución de diámetros de las NPs de W en la suspensión coloidal. En particular, se demostró que a mayor tiempo de irradiación (30 minutos), las NPs presentan diámetros de 5 a 10 nm. Por otra parte, se observó la formación de cristales junto a las NPs de W, al utilizar el medio acuoso PHCOM, los cuales pueden estar relacionados con el compuesto acetanilida, ya que al realizar síntesis con peróxido de hidrógeno, no se observó la formación de cristales.

Por primera vez se reporta la posible propiedad magnética de las NPs de W así como la formación de WO_3 mediante la técnica LASL. Esto es de particular importancia, dado que las características y propiedades antes mencionadas tienen una potencial aplicación en diversos procesos tecnológicos.

Cabe señalar que sería de interés realizar análisis de espectroscopia Raman, para determinar con más certeza la composición química de las NPs de W obtenidas, ya que debido a la contingencia sanitaria (Covid-19) no se pudo finalizar con este

análisis.

Las aportaciones de este trabajo pueden ayudar a entender con mayor certeza las propiedades y el tipo de NPs de W que se pueden obtener utilizando el método LASL, dado que en la literatura se ha reportado muy poco de ello.

Debemos resaltar para finalizar que este método de irradiación láser permite la síntesis de WO_x estable, lo cual es difícil de conseguir mediante el uso de métodos convencionales de síntesis.

Bibliografía

Ahn, C. H., Choi, J. W., & Cho, H. J. (2004). *In encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*. United States, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, Vol 6, 815.

Amendola, V., & Meneghetti, M. (2009). Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11, 3805–3821.

Amendola, V., & Meneghetti, M. (2013). What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution? *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, 3027–3046.

Amendola, V., Polizzi, S., & Meneghetti, M. (2006). Laser ablation synthesis of gold nanoparticles in organic solvents. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 7232–7237.

Amplitude. (2018). *Minilite i and ii*. Retrieved August 3, 2020, from <https://amplitude-laser.com/produit/minilite/>

Arias, M. F., Boutinguiza, M., del Val, J., E. Medina, D. R., Riveiro, A., Comesaña, R., Lusquiños, F., Gil, F., & Pou, J. (2019). Re-irradiation of silver nanoparticles obtained by laser ablation in water and assessment of their antibacterial effect. *Applied Surface Science*, 473, 548–554.

- Asahi, T., Mafunéa, F., Rehbock, C., & Barcikowski, S. (2015). Strategies to harvest the unique properties of laser-generated nanomaterials in biomedical and energy applications. *Applied Surface Science*, 348, 1–3.
- Barrón, Y. E., Herrera, M., & López, S. C. (2018). ZnO synthesized in air by fs laser irradiation on metallic Zn thin films. *Applied Surface Science*, 439, 681–688.
- Baxendale, J. H., & Wilso, J. A. (1956). The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. *Transactions Faraday Society*, 53, 344–356.
- Biankowski, S. (1996). *Photothermal spectroscopy methods for chemical analysis*. United States, John Wiley & Sons. 140–142 pp.
- Boulmani, R., Bendahan, M., CLambert-Mauriat, Gillet, M., & Aguir, K. (2007). Correlation between rf-sputtering parameters and WO₃ sensor response towards ozone. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 125, 622–627.
- Boutinguiza, M., R. Comesaña, F. L., Riveiro, A., & J. del Val, J. (2014). Palladium nanoparticles produced by cw and pulsed laser ablation in water. *Applied Surface Science*, 302, 19–23.
- Camacho, M., L., E., & Haro, E. (2004). Structural transformations in MoO₃ thin films grown by pulsed laser deposition. *Applied Physics A*, 78, 59–65.
- Colvin. (2003). The potential environmental impact of engineered nanoparticles. *Nature Biotechnology*, 21, 1166–1170.
- Contreras, D. R., M.A., M. G. A., López, C., Viguera-Santiago, E., & Lopez, M. C.-L. (2017). Photoluminescent colloidal Cu@C-nps suspensions synthesized by laser. *Optics Laser Technology*, 90, 102–108.
- Dadashi, S., Poursalehi, R., & Delavari, H. (2018). Optical and structural properties of Bi based nanoparticles prepared via pulsed Nd:YAG laser ablation in organic liquids. *Applied Physics A*, 124, 406.

- Deng, X., Li, K., Cai, X., Liu, B., Wei, Y., Deng, K., Xie, Z., Wu, Z., Ma, P., Hou, Z., Cheng, Z., & Lin, J. (2017). A hollow structured $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Cu}$ nanohybrid: Synergistically enhanced photothermal efficiency and photo-switchable targeting effect for cancer theranostics. *Advanced Materials*, *29*.
- Gamaly, E. G., A. V. Rode, V. T. T., & Luther-Davies, B. (2002). Ablation of solids by femtosecond lasers: Ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics. *Physics of Plasmas*, *9*.
- Glaze, W. H., Kang, J. W., & Chapin, D. H. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Science and Engineering*, *9*, 335–352.
- Hecht, E. (2016). *Optics*. England, Pearson Education Limited. 12-14 pp.
- Hernández, A., Moreno, J., Juarez, C., Reyes, A., & A, P. (2017). Silver nanoparticles for the rapid healing of diabetic foot ulcers. *International Journal of Medical Nano Research*, *4*, 1–6.
- Intartaglia, R., Bagga, K., & Brandi, F. (2014). Study on the productivity of silicon nano-particles by picosecond laser ablation in water: Towards gram per hour yield. *Optic Express*, *22*, 3117–3127.
- Jakobi, J., Petersen, S., Menéndez-Manjón, A., Wagener, P., & Barcikowski, S. (2010). Magnetic alloy nanoparticles from laser ablation in cyclopentanone and their embedding into a photoresist. *Langmuir*, *26*, 6892–6897.
- Kanitz, A., Hoppius, J., Gurevich, E., & Ostendorf, A. (2016). Influence of the liquid on femtosecond laser ablation of iron. *Physics Procedia*, *83*, 114–122.
- Kumar, V. B., & MOHANTA, D. (2010). Formation of nanoscale tungsten oxide structures and colouration characteristics. *Bulletin of Materials Science*, *34*, 435–442.

- Lassner, E., & Schubert, W.-D. (1980). *Tungsten: Properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds*. Austria, Springer Science Business Media. 7-30 pp.
- Lesker, K. (2020). *Tungsten (w) sputtering targets*. Retrieved August 3, 2020, from www.lesker.com/newweb/deposition_materials/depositionmaterials_sputtertargets_1.cfm?pgid=w1
- Mafuné, F., Miyajima, K., & Ahmed, S. M. (2013). Physical preparation of nanoalloys f. calvo (ed.), nanoalloys from fundamentals to emergent applications. *Elsevier*, 35, 39–74.
- Maiman, T. (2004). Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, 187, 493–494.
- Manthiram, K., & Alivisatos, A. P. (2012). Tunable localized surface plasmon resonances in tungsten oxide nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 134, 3995–3998.
- Martinez, I. Y. R., & Camacho-López, S. (2019). *Síntesis de nanopartículas por el método de ablación láser en líquidos*. CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR DE ENSENADA.
- Mechede, D. (2004). *Optics, light and laser: The practical approach to modern aspects of photonics and laser physics*. Germany, WILEY-VCH VERLAG GmbH Co.KGaA. 250-254 pp.
- Muñiz, V. R. (2018). Síntesis de mox por irradiación láser de femtosegundos: Estructura, morfología, estequiometría y propiedades ópticas. *Tesis de maestría, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California*, 9, 24–26.
- Niklasson, G., & Granqvist, C. (2007). Electrochromics for smart windows: Thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these. *Journal Materials Chemistry*, 17, 127–156.

- Paschotta, R. (2008). *Encyclopedia of laser physics and technology*. Retrieved August 3, 2020, from <https://www.rp-%20photonics.com>.
- Planes, F. (2018). *Tipos de láser: Clasificación y propiedades*. Retrieved August 3, 2020, from <https://ferrosplanes.com/tipos-laser/>
- Romero, N. Z., Lopez, M. A. C., Lopez, M. C., Nestor, A. R. V., Sanchez, V. H. C., Lopez, S. C., & Aguilar, G. (2019). Molybdenum nanoparticles generation by pulsed laser ablation and effects of oxidation due to aging. *Journal of Alloys and Compounds*, 788, 666–674.
- Saraeva, I., Kudryashov, S., Rudenko, A., Zhilnikova, M., Ivanov, D., Zayarny, D., Simakin, A., Ionin, A., & Garcia, M. (2019). Effect of fs/ps laser pulse width on ablation of metals and silicon in air and liquids, and on their nanoparticle yields. *Applied Surface Science*, 470, 1018–1034.
- Semaltianos, N. G. (2010). Nanoparticles by laser ablation. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35, 105–124.
- Siciliano, T., Tepore, A., Micocci, G., Serra, A., Manno, D., & Filippo, E. (2008). Wo 3 gas sensors prepared by thermal oxidization of tungsten. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 133, 321–326.
- Soultanidis, N., Zhou, W., Kiely, C., & Wong, M. (2012). Solvothermal synthesis of ultrasmall tungsten oxide nanoparticles. *Langmuir*, 28, 17771–17777.
- Tan, D., Zhou, S., Qiu, J., & Khusro, N. (2013). Preparation of functional nanomaterials with femtosecond laser ablation in solution. *Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 17, 50–68.
- Vatta, L. L., Sanderson, R. D., & Koch, K. R. (2009). Magnetic alloy nanoparticles from laser ablation in cyclopentanone and their embedding into a photoresist. *Pure and Applied Chemistry*, 78, 1793–1801.

- Wolfgang, D. (2006). *Ultrashort laser pulse phenomena fundamentals, techniques, and applications on a femtosecond time scale*. United States of America, Academi Press. 6-9 pp.
- Wood, R. M. (2003). *Laser-induced damage of optical materials*. United Kingdom, Institute of Physics Publishing Bristol; Philadelphia. 122-125 pp.
- Xiao, J., P. Liu, C. W., & Yang, G. (2017). External field-assisted laser ablation in liquid: An efficient strategy for nanocrystal synthesis and nanostructure assembly. *Progress Material Science*, 3, 140–220.
- Yan, Z., & Chrisey, D. B. (2012). Pulsed laser ablation in liquid for micro-/nanostructure generation. *Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13, 204–233.
- Zhang, J. Z., & Noguez, C. (2008). Plasmonic optical properties and applications of metal nanostructures. *Plasmonics*, 3, 127–150.
- Zhao, Z. G., & Miyauchi, M. (2008). Nanoporous-walled tungsten oxide nanotubes as highly active visible-light-driven photocatalysts. *Angewandte Chemie International*, 47, 7051–7055.