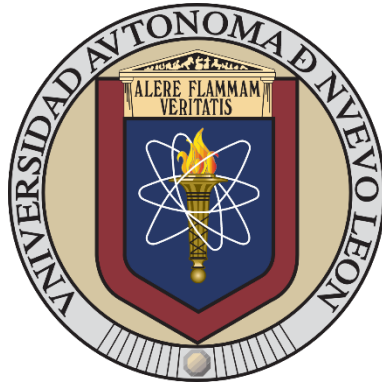


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPOSITOS MAGNÉTICOS Y
LUMINISCENTES ($\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{QDs-CdTe}$) POR ABLACIÓN LÁSER PULSADO EN
MEDIO LÍQUIDO**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE MAestrÍA EN INGENIERÍA
FÍSICA INDUSTRIAL
PRESENTA

JOSÉ CRUZ PÉREZ RUIZ

JULIO DE 2024

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

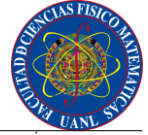


**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPOSITOS MAGNÉTICOS Y
LUMINISCENTES ($\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{QDs-CdTe}$) POR ABLACIÓN LÁSER PULSADO EN
MEDIO LÍQUIDO**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE MAestrÍA EN INGENIERÍA
FÍSICA INDUSTRIAL
PRESENTA

JOSÉ CRUZ PÉREZ RUIZ

JULIO DE 2024



Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Físico Matemáticas
Posgrado en Ingeniería Física Industrial

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis Síntesis y caracterización de nanocompositos magnéticos y luminiscentes ($\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{QDs-CdTe}$) por ablación láser pulsado en medio líquido, realizada por el alumno José Cruz Pérez Ruiz, con número de matrícula 1493918, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ingeniería Física Industrial.

El Comité de Tesis

Dr. Eduardo Gerardo Pérez Tijerina
Presidente

Dr. Mitchel Abraham Ruiz Robles
Secretario

Dr. Francisco José Solís Pomar
Vocal

Dr. Álvaro Eduardo Cordero Franco
Subdirector de Posgrado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, julio 2024

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Eduardo Gerardo Pérez Tijerina por todo su apoyo, sus consejos y su guía para la realización de este trabajo de tesis.

A mi comité tutorial, el Dr. Francisco José Solís Pomar y el Dr. Mitchel Abraham Ruiz Robles, por su dedicación y empeño en la revisión de este trabajo, así como de sus valiosas observaciones y comentarios para la corrección de la tesis.

A todos los profesores e investigadores del Laboratorio de Nanociencias y Nanotecnologías (LNN), por el apoyo y los conocimientos transmitidos.

Al Dr. Manuel García Méndez, por el préstamo del espectrofotómetro UV-Vis Thermo Evolution 600.

Al Centro de Investigación en Ciencias Físico Matemáticas (CICFIM) y a la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas (FCFM), por su apoyo y el préstamo del equipo brindado.

Al Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT), por la beca otorgada durante el desarrollo de mis estudios de maestría.

A mis amigos y compañeros.

DEDICATORIA

A mis padres por su apoyo incondicional.

A mis hermanas y mis cuñados.

A mis adorados sobrinos.

A mi pareja Evelyn por todo su apoyo.

ÍNDICE DE CONTENIDO

i. LISTA DE FIGURAS	VII
ii. LISTA DE TABLAS	XI
iii. ABREVIATURAS	XII
iv. RESUMEN	1
CAPÍTULO I. Introducción	2
1.1 Antecedentes	2
1.2 Objetivos.....	4
<i>1.2.1 Objetivo general.....</i>	<i>4</i>
<i>1.2.2 Objetivos específicos</i>	<i>4</i>
1.3 Hipótesis	5
CAPÍTULO II. Marco Teórico	6
2.1 Nanomateriales	6
2.2 Estructuras <i>core-shell</i>.....	7
2.3 Materiales magnéticos.....	9
<i>2.3.1 Generalidades de los materiales magnéticos</i>	<i>9</i>
<i>2.3.2 Magnetita (Fe_3O_4)</i>	<i>13</i>
<i>2.3.3 Nanopartículas de magnetita</i>	<i>13</i>
2.4 Puntos cuánticos de telurio de cadmio.....	15
<i>2.4.1 Generalidades de los puntos cuánticos</i>	<i>15</i>
<i>2.4.2 Puntos cuánticos de telurio de cadmio</i>	<i>17</i>
2.5 Ablación láser	18
<i>2.5.1 Generalidades de la ablación láser</i>	<i>18</i>
<i>2.5.2 Ablación láser pulsado en medio líquido (PLALM)</i>	<i>19</i>
2.6 Métodos de caracterización	21
<i>2.6.1 Espectroscopía ultravioleta-visible</i>	<i>21</i>
<i>2.6.2 Microscopía Electrónica de Barrido.....</i>	<i>24</i>
<i>2.6.3 Microscopía Electrónica de Transmisión.....</i>	<i>26</i>

CAPÍTULO III. Metodología Experimental.....	29
3.1 Materiales.....	29
3.2 Síntesis de QDs- CdTe por método <i>one-pot</i> asistido por microondas.....	31
3.3 Síntesis por PLALM de nanocompositos de Fe _x O _y /QDs-CdTe/DDA.....	32
3.4 Síntesis de QDs-CdTe por PLALM.....	33
CAPÍTULO IV. Resultados y discusión.....	35
3.1 Caracterización de puntos cuánticos de telurio de cadmio.....	35
3.1.1 <i>Espectroscopía Ultravioleta-visible</i>	36
3.1.3 <i>Microscopía Electrónica de Transmisión</i>	38
3.2 Caracterización de nanocompositos por PLALM con target de Imán.....	39
3.2.1 <i>Espectroscopía Ultravioleta-visible</i>	40
3.2.2 <i>Microscopía Electrónica de Barrido</i>	41
3.2.3 <i>Microscopía Electrónica de Transmisión</i>	44
3.3 Caracterización de nanocompositos por PLALM con target de Fe.....	46
3.3.1 <i>Espectroscopía Ultravioleta-visible</i>	46
3.3.2 <i>Microscopía Electrónica de Barrido</i>	47
3.3.3 <i>Microscopía Electrónica de Transmisión</i>	50
3.4 Caracterización de QDs-CdTe por PLALM.....	52
3.4.1 <i>Microscopía Electrónica de Barrido</i>	56
3.4.2 <i>Microscopía Electrónica de Transmisión</i>	57
CAPÍTULO V. Conclusiones.....	59
BIBLIOGRAFÍA.....	61
ANEXOS.....	68
Anexo A. Carta cristalográfica 01-075-2086 CdTe.....	68
Anexo B. Carta cristalográfica 01-076-0995.....	70
Anexo C. Carta cristalográfica 01-088-0866.....	74
Anexo D. Carta cristalográfica 00-004-0755.....	76
Anexo E. Carta cristalográfica 00-019-0193.....	78

i. LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema para la clasificación de nanoestructuras según su dimensión: dimensión cero (0D), una dimensión (1D), dos dimensiones (2D) y tres dimensiones (3D) [16].	7
Figura 2. (I) Diferentes tipos de nanopartículas core-shell utilizadas para administración de fármacos. (II) Nanopartículas core-shell con diferentes materiales funcionales [17].	8
Figura 3. Efecto de la aplicación de un campo magnético externo sobre los espines de los electrones de un material diamagnético. A) Antes, B) durante y C) después de aplicar un campo magnético [21].	9
Figura 4. Efecto de la aplicación de un campo magnético externo sobre los espines de los electrones de un material paramagnético. A) Antes, B) durante y C) después de aplicar un campo magnético [21].	10
Figura 5. Efecto de la aplicación de un campo magnético externo sobre los espines de los electrones de un material ferrimagnético. A) Antes, B) durante y C) después de aplicar un campo magnético [21].	10
Figura 6. Efecto de la aplicación de un campo magnético externo sobre los espines de los electrones de un material ferromagnético. A) Antes, B) durante y C) después de aplicar un campo magnético [21].	11
Figura 7. Efecto de la aplicación de un campo magnético externo sobre los espines de los electrones de un material antiferromagnético. A) Antes, B) durante y C) después de aplicar un campo magnético [21].	12
Figura 8. Efecto de la aplicación de un campo magnético externo sobre los espines de los electrones de un material superparamagnético. A) Antes, B) durante y C) después de aplicar un campo magnético [21].	12
Figura 9. Estructura de ferrita de espinela que muestra sitios tetraédricos y octaédricos "imagen generada con CrystalMaker®: http://crystallmaker.com " [23].	13
Figura 10. Estructuras de dominios magnéticos dependientes del tamaño, desde superparamagnetismo hasta ferromagnetismo de dominio único y multidominio [22].	14
Figura 11. Presentación general de materiales orgánicos e inorgánicos aptos y habitualmente utilizados para el recubrimiento de nanopartículas [25].	15
Figura 12. Las composiciones de forma, tamaño, núcleo y cubierta de los QD se pueden	

diseñar durante el proceso de síntesis. Por lo general, se utiliza un revestimiento superficial para evitar que el núcleo QD se oxide y se degrade. [27].	16
Figura 13. Dependencia del band gap con respecto al tamaño de QDs-CdTe [31].	17
Figura 14. Diagrama del proceso general de ablación láser [37].	18
Figura 15. Diagrama del proceso de síntesis por ALML [4].	21
Figura 16. Esquema de espectrofotómetro UV-Vis para un instrumento de haz doble. La lámpara de tungsteno emite luz visible mientras que la lámpara D2 genera luz ultravioleta [54].	23
Figura 17. Espectrómetro Thermo Evolution 600 UV utilizado durante el proyecto.	23
Figura 18. Diagrama esquemático de un SEM [57].	25
Figura 19. Imagen del equipo SEM JEOL JSM-6390LV utilizado.	25
Figura 20. Imagen del equipo TEM modelo JEOL JEM-2010 utilizado.	28
Figura 21. Fotografías de los targets utilizados y sus modificaciones de tamaño o producto de la ablación sobre su superficie.	30
Figura 22. Síntesis de los QDs-CdTe, a) Solución madre y b) Tratamiento térmico por microondas Anton Paar.	31
Figura 23. Método de síntesis de los nanocompositos $Fe_xO_y/QDs-CdTe$ /DDA por PLALM.	33
Figura 24. a) Síntesis QDs-CdTe por PLALM b) STT guardados en luz y oscuridad y c) con TT guardados en luz y oscuridad.	34
Figura 25. Evidencia de aplicación de tratamiento térmico. A) Solución madre. B) QDs-CdTe.	35
Figura 26. Fotografías de los QDs-CdTe bajo radiación ultravioleta. A) 120 °C, B) 140 °C C) 150 °C y D) 160 °C.	36
Figura 27. Curvas de absorbancia para las diferentes muestras de QDs-CdTe con tratamiento térmico a diferente temperatura.	37
Figura 28. Método de Tauc aplicado para calcular band gap.	37
Figura 29. Imágenes TEM a 800 kX de QDs-CdTe por método one-pot asistido con microondas.	38
Figura 30. A), B) y C) Fotografía del medio de reacción durante la PLALM. D) Comprobación de atracción magnética. E) Evidencia de fotoluminiscencia. F) y G) Otras	

muestras sintetizadas y mostrando su luminiscencia.	39
Figura 31. Curvas de absorbancia de nanocompositos sintetizados con target de imán y QDs de diferentes colores.	40
Figura 32. Imágenes SEM de la muestra I-2-3/QDs-CdTe/DDA a diferentes magnificaciones.....	41
Figura 33. Diagrama de dispersión de tamaño de partículas de la muestra I-2-3/QDs-CdTe/DDA y su ajuste a una función normal.	42
Figura 34. Imágenes SEM de la muestra I-3-2/QDs-CdTe/DDA a diferentes magnificaciones.....	43
Figura 35. Diagrama de dispersión de tamaño de partículas de la muestra I-3-2/QDs-CdTe/DDA y su ajuste a una función normal.	43
Figura 36. Imágenes TEM a 100 kX del NC I-3-2/QDs-CdTe-R/DDA por PLALM.	45
Figura 37. Imágenes TEM: A) 1 MX y B) 800 kX del NC I-3-2/QDs-CdTe-R/DDA por PLALM.	45
Figura 38. Fotografías de algunos NCs producidos a partir del target de Fe por PLALM.	46
Figura 39. Curvas de absorbancia de nanocompositos sintetizados con target de Fe y QDs de diferentes tonalidades.	47
Figura 40. Imágenes SEM de la muestra Fe-2-3/QDs-CdTe/DDA a diferentes magnificaciones.....	48
Figura 41. Diagrama de dispersión de tamaño de partículas de la muestra Fe-2-3/QDs-CdTe/DDA y su ajuste a una función normal.	48
Figura 42. Imágenes SEM de la muestra Fe-3-2/QDs-CdTe/DDA a diferentes magnificaciones.....	49
Figura 43. Diagrama de dispersión de tamaño de partículas de la muestra Fe-3-2/QDs-CdTe/DDA y su ajuste a una función normal.	50
Figura 44. Imágenes TEM a 600 y 500 kX del NC Fe-3-2/QDs-CdTe-R/DDA por PLALM.	51
Figura 45. Imágenes TEMA a 800 kX del NC Fe-3-2/QDs-CdTe-R/DDA por PLALM.	52
Figura 46. QDs-CdTe sintetizados por PLALM a partir de un target de CdTe 99% puro	

A) Sin radiación UV y B) Bajo radiación UV.	52
Figura 47. A) Inicio de ablación a 532 nm, B) Desprendimiento de material a 532 nm, C) Desprendimiento de material a 1064 nm y D) Producto obtenido de la ablación.....	53
Figura 48. QDs-CdTe por PLALM con diferentes concentraciones de MPA con y sin tratamiento térmico (mismo orden, solo es otra vista desde diferente ángulo).....	55
Figura 49. QDs-CdTe por PLALM con diferentes tratamientos térmicos. A) y B) Son guardados en luz, mientras que C) y D) son guardados en oscuridad.	55
Figura 50. Imágenes SEM de QDs-CdTe sintetizados por PLALM con variaciones: A) 25-164-1064-STT, B) 25-268-1064-STT, C) 5-10.8-1064-STT y D) 25-164-1064-T4..	56
Figura 51. Imágenes TEM a 800 kX en diferentes zonas de QDs-CdTe sintetizados por PLALM.	57
Figura 52. Imágenes TEM a 400 kX en diferentes zonas de QDs-CdTe sintetizados por PLALM.	58

ii. LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Materiales magnéticos y luminiscentes en aplicaciones recientes.	3
Tabla 2. Reactivos necesarios para sintetizar los QDs-CdTe.	29
Tabla 3. Reactivos necesarios para la formación de los nanocompositos y los QDs- CdTe por PLAL.	30
Tabla 4. Parámetros de nanocompositos por PLALM.	32
Tabla 5. Resultados de absorbancia y band gap.	36
Tabla 6. Ventajas y desventajas observadas de las variaciones de parámetros en la síntesis de QDs-CdTe por PLALM.	54
Tabla 7. Tiempos de identificación visual de luminiscencia para QDs-CdTe por PLALM.	54

iii. ABREVIATURAS

Å	Angstroms (10^{-10} m)
CdTe	Teluro de Cadmio
COV	Coefficiente de variación (<i>Coefficient of Variation</i>)
DDA	Dodecilamina
DIP	Distancia Interplanar
DLP	Deposición por Láser Pulsado
ECS	Estructura <i>core-shell</i>
Fe	Hierro
Fe ₃ O ₄	Magnetita
FF	Ferrofluido
HOMO	Orbital molecular ocupado de más energía (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
LUMO	Orbital molecular no ocupado de más baja energía (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
MNP	Nanopartículas Magnéticas (<i>Magnetic Nanoparticles</i>)
MPI	Imágenes de Partículas Magnéticas
MPA	Ácido mercaptopropiónico (<i>Mercaptopropionic acid</i>)
MRI	Imágenes por Resonancia Magnética
NC	Nanocomposito, Nnaocompuesto (Nanocomposite)
nm	Nanómetros (10^{-9} m)
NPs	Nanopartículas (<i>nanoparticles</i>)
pH	Potencial de Hidrógeno
PL	Fluorescencia
PLALM	Ablación Láser Pulsado en Medio Líquido (<i>Pulsed Laser Ablation in Liquid Media</i>)

QDs	Puntos cuánticos (<i>Quantum Dots</i>)
QDs-CdTe	Puntos cuánticos de telurio de cadmio
s	Segundos
SD	Desviación estándar (<i>Standard Deviation</i>)
SEM	Microscopio Electrónica de Barrido (<i>Scanning Electron Microscope</i>)
SiO ₂	Dióxido de Silicio
STT	Sin Tratamiento Térmico
TEM	Microscopio Electrónico de Transmisión (<i>Transmission Electron Microscope</i>)
UV-Vis	Espectroscopía ultravioleta-visible
v/v	Volumen/volumen
XRD	Difracción de rayos X (<i>X Ray Diffraction</i>)
ZnS	Sulfuro de Zinc

iv. RESUMEN

En el presente trabajo se realizó la síntesis de nanocompositos magnéticos y luminiscentes por medio de la técnica de ablación láser pulsado en medio líquido. Se usaron targets de imán comercial y hierro como fuente de obtención de óxidos de hierro magnéticos, una solución coloidal de puntos cuánticos de telurio de cadmio luminiscentes también sintetizados para este trabajo por medio de ruta química hidrotermal asistida por microondas y dodecilamina como matriz de unión entre ambos materiales. Se realizó posteriormente su caracterización por microscopía electrónica de barrido y de transmisión permitiendo determinar su morfología, su tamaño aproximado, evidenciar su estructura cristalina y obtener sus valores de distancia interplanar comparándolos con las cartas cristalográficas correspondientes del material. Se determinaron sus propiedades ópticas mediante Espectroscopía ultravioleta-visible encontrando los picos de máxima absorbancia valores de banda prohibida.

Finalmente, se obtuvieron puntos cuánticos de telurio de cadmio por ablación laser pulsado en medio líquido usando un target de CdTe con 99% de pureza en una solución de ácido mercaptopropiónico y asistido por medio de un tratamiento térmico posterior o la radiación de luz. Su caracterización microscopía electrónica de transmisión mostró recubrimientos de otras estructuras cristalinas producto de la ablación láser.

CAPÍTULO I. Introducción

1.1 Antecedentes

El uso de la técnica de ablación láser pulsada de blancos sólidos en medios líquidos (PLALM), como alternativa de síntesis de nanopartículas y nanoestructuras de diversos materiales, se ha incrementado desde hace años [1, 2, 3]. Esta técnica consiste en enfocar un láser pulsado de alta potencia en un blanco sólido sumergido en un medio líquido. Las nanopartículas generadas por esta técnica pueden presentar diversas formas, estructuras y tamaños dependiendo del control de los parámetros de síntesis [4].

Los materiales de nanoestructuras tipo *core-shell* (NCS) y nanocomposito (NC) han recibido gran atención desde hace algunos años debido a sus propiedades y aplicaciones multifuncionales [1], esto gracias a la combinación de las diferentes propiedades químicas y físicas de las diversas partes (núcleo y corazas en NCS o fases en NC) que forman la estructura, añadiendo que en tamaños nanométricos se pueden presentar propiedades especiales de los materiales utilizados. Por ejemplo, las nanoestructuras *core-shell* de núcleo magnético y con recubierta metálica de oro proporcionan una excelente sensibilidad magnética y biocompatibilidad [5].

Este proyecto de investigación está orientado en utilizar la nanoestructura tipo *core-shell* de puntos cuánticos de telurio de cadmio (QDs-CdTe) los cuales son luminiscentes bajo radiación ultravioleta y combinarlos con la propiedad magnética de óxidos de hierro (Fe_xO_y) a través de la técnica de ablación láser pulsado en medio líquido para formar un nanocomposito que tenga ambas propiedades y un potencial de aplicación en área médica [6, 7, 8]. Algunos nanomateriales magnéticos-luminiscentes ya han sido utilizados y estudiados con anterioridad para su uso en aplicaciones médicas, en la **Tabla 1** se muestran algunos ejemplos de este tipo de materiales y sus aplicaciones.

Tabla 1. Materiales magnéticos y luminiscentes en aplicaciones recientes.

Material	Método de síntesis	Aplicación	Ref
MNP-SiO ₂ -QD	Hidrotermal, co-precipitación y sol-gel	Detección de doxiciclina	[6]
FF-APTES-QDs	Hidrotermal, co-precipitación y sol-gel	Agentes de contraste para resonancia magnética	[7]
ZnS@Fe ₃ O ₄	Hidrotermal y co-precipitación	Potencial en el campo de la biomedicina y medio ambiente.	[8]
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH-CO-CdTe-QDs	Co-precipitación y ultrasonido	Detección de huellas remanentes	[9]
MghNPs@QDs	Hidrotermal y ultrasonido	Inspección de partículas magnéticas en baño de agua	[10]
CoFe ₂ O ₄ - 1,8-anhídrido de naftaleno (1,8-NAD)	Co-precipitación y electrospinning	Membrana de Janus	[11]

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Sintetizar nanocompositos de óxidos de hierro con puntos cuánticos de telurio de cadmio por la técnica de ablación láser pulsado en medio líquido para producir un material con características magnéticas y luminiscentes.

1.2.2 Objetivos específicos

- 1) Producir QDs-CdTe por método químico *one-pot* asistido por microondas, para la síntesis de los nanocompositos.
- 2) Formar nanocompositos $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{QDs-CdTe}$ por PLALM a partir de target imán en una solución acuosa de DDA y QDs-CdTe.
- 3) Sintetizar nanocompositos $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{QDs-CdTe}$ por PLALM usando el target de hierro en una solución acuosa de DDA y QDs-CdTe.
- 4) Obtener QDs-CdTe por PLALM.
- 5) Caracterizar las muestras sintetizadas por espectroscopía ultravioleta-visible para observar sus propiedades ópticas.
- 6) Determinar la morfología y tamaño de las nanoestructuras sintetizadas por medio de microscopía electrónica de barrido.
- 7) Observar las distancias interplanares y las estructuras cristalinas de las nanoestructuras usando microscopía electrónica de transmisión.
- 8) Comparar el cambio de las morfologías, tamaños y propiedades ópticas en las nanoestructuras por el uso de los diferentes métodos de síntesis.

1.3 Hipótesis

Es posible sintetizar nanocompositos magnéticos y luminiscentes de óxidos de hierro con puntos cuánticos de telurio de cadmio usando la técnica de ablación láser pulsado en medio líquido.

CAPÍTULO II. Marco Teórico

2.1 Nanomateriales

También conocidos materiales nanométricos, son materiales que poseen un tamaño entre 1 y 100 nanómetros (nm) en al menos una de sus dimensiones (largo, ancho o alto) y que debido a su tamaño reducido entre estos valores muestran propiedades únicas o diferentes que los materiales micro y/o macrométricos no poseen [12]. En la actualidad se ha sintetizado una gran variedad de nanomateriales con diferentes morfologías: esférica, cúbica, filamentos, tubos, membranas, películas delgadas, *core-shell*, etc. [13].

Existen diversas clasificaciones para los nanomateriales, una de las más usadas es considerando sus dimensiones, pudiendo clasificar como:

- a) 0 dimensiones (0D): estos nanomateriales tienen sus tres dimensiones en el rango de tamaño nanométrico. Por ejemplo, las nanopartículas y los puntos cuánticos.
- b) 1 dimensión (1D): tienen dos dimensiones en el rango nanométrico y otra fuera de rango. Como es el caso de nanobarras, nanotubos y nanoalambres entre otros.
- c) 2 dimensiones (2D): en ellos, solo una de sus tres dimensiones está en el rango nanométrico. Las películas delgadas son el más claro ejemplo de estos nanomateriales, donde el espesor de la película es nanométrico.
- d) 3 dimensiones (3D): la estructura del material en sus tres dimensiones se encuentra fuera del rango nanométrico, pero su composición consta de una o más fases de nanomateriales 0D, 1D y 2D en arreglos espaciales [14, 15].

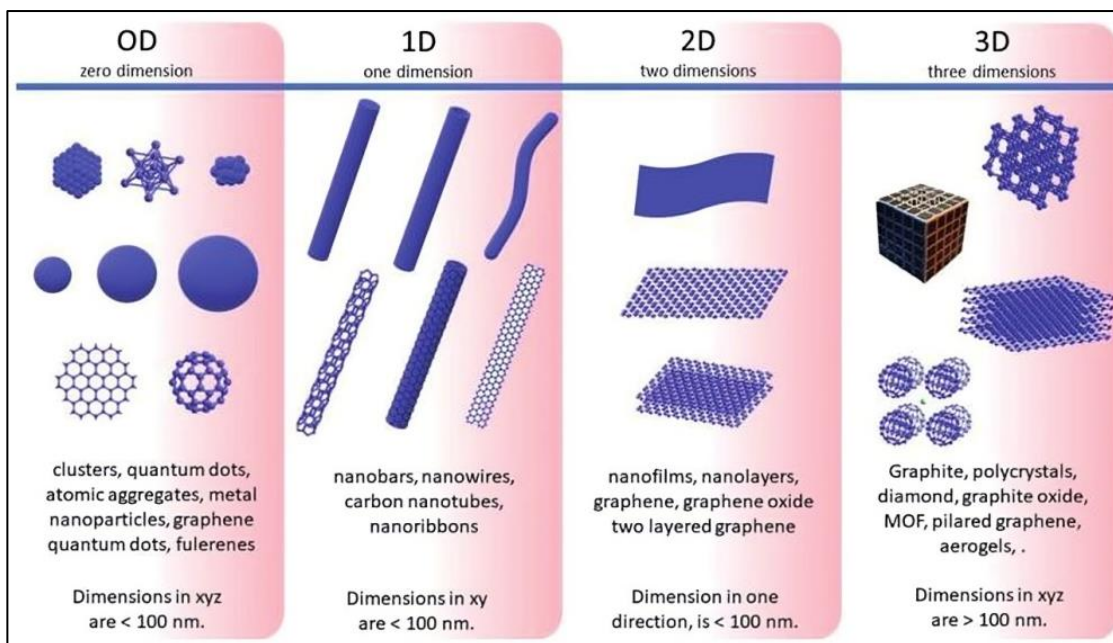


Figura 1. Esquema para la clasificación de nanoestructuras según su dimensión: dimensión cero (0D), una dimensión (1D), dos dimensiones (2D) y tres dimensiones (3D) [16].

Los efectos de superficie de los nanomateriales son de gran interés, ya que existe un aumento significativo de superficie por unidad de volumen y de la energía libre en comparación con los sólidos volumétricos (tanto macro como microscópicos), afectando sus propiedades como temperatura de fusión, excitación de electrones, reactividad química y estabilidad [14].

2.2 Estructuras *core-shell*

Las estructuras *core-shell*, también conocidas como núcleo-coraza (por su traducción directa), consisten en un material central que actúa como núcleo y proporciona soporte, rodeado por otro material que lo recubre para ofrecer protección. El núcleo puede estar compuesto por un solo material o por múltiples partículas de diferentes materiales organizadas en una estructura bien definida. Por otro lado, el recubrimiento puede estar compuesto por uno o varios materiales, dependiendo de si se emplea una sola capa o

múltiples capas, como se muestra en la **Figura 2** [17]. Por lo general, estas estructuras se construyen en dos etapas. Primero se forma un núcleo para asegurar su estabilidad, sobre el cual se sintetiza una estructura que lo rodea y cubre. Las capas pueden consistir en diversas combinaciones de materiales, como inorgánico-inorgánico, inorgánico-orgánico, orgánico-inorgánico, orgánico-orgánico, o combinaciones multicapa de estas [18].

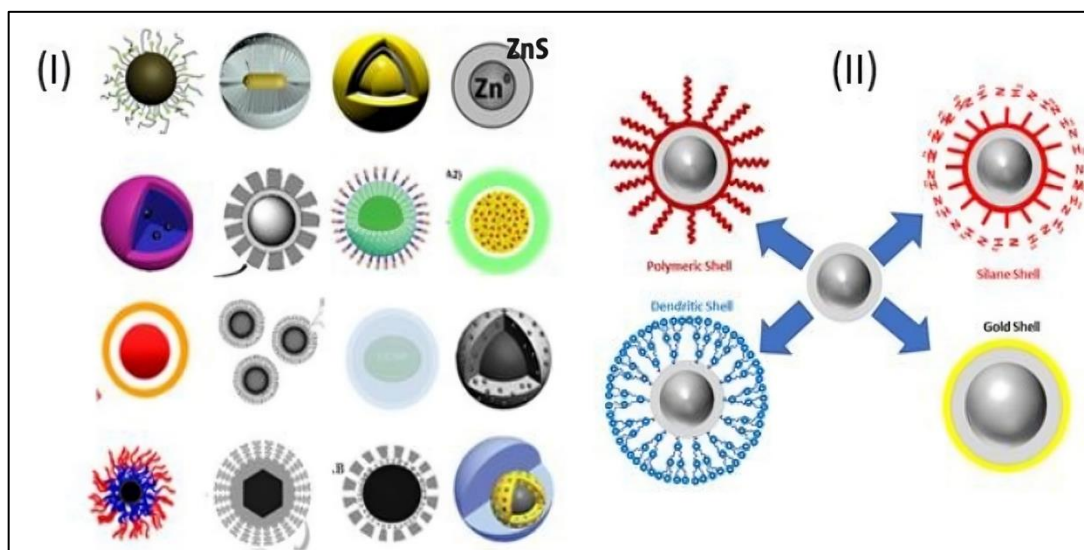


Figura 2. (I) Diferentes tipos de nanopartículas core-shell utilizadas para administración de fármacos. (II) Nanopartículas core-shell con diferentes materiales funcionales [17].

La selección del material de recubrimiento está primordialmente relacionada con la aplicación o uso final deseado para la estructura, para el núcleo se busca que exista una gran afinidad con el recubrimiento para que cumpla con la función de soporte. En algunos casos se agrega una capa extra que sirva como el material de unión, si la parte externa e interna no son compatibles entre sí. Según el arreglo de la estructura las propiedades del núcleo son también determinantes en la función final del material, por ejemplo, si se le quiere dotar de propiedades magnéticas se utilizan núcleos de nanopartículas de óxidos de hierro [18]. Debido a esto, las estructuras *core-shell* son de gran interés en la investigación de materiales, buscando obtener nuevas estructuras que combinen de forma sinérgica las propiedades más resaltantes de diferentes materiales [17].

2.3 Materiales magnéticos

2.3.1 Generalidades de los materiales magnéticos

Los materiales magnéticos se caracterizan por tener dipolos magnéticos, los cuales son generados por el espín (momento angular o giro) de los electrones en las partículas que forman el material, donde la suma de todos los momentos de los espines confiere al material un comportamiento magnético propio permanente o que se presenta al estar expuesto bajo un campo magnético externo. El efecto magnético macroscópico se produce cuando cada uno de los electrones polarizados está alineado de forma paralela o antiparalela con sus vecinos en la red cristalina dando formación a dominios magnéticos. [19]. Dependiendo del comportamiento magnético observado en el material, se pueden clasificar como:

- a) **Diamagnéticos:** son materiales que tienen orbitales atómicos completos y que sus momentos magnéticos están apareados, lo que provoca que se cancelen entre sí, por ello forma un magnetismo no permanente débil, que sólo se observa al aplicar un campo magnético externo. En este tipo de material la magnitud del momento magnético inducido es muy pequeña y en dirección opuesta al campo magnético aplicado [20].

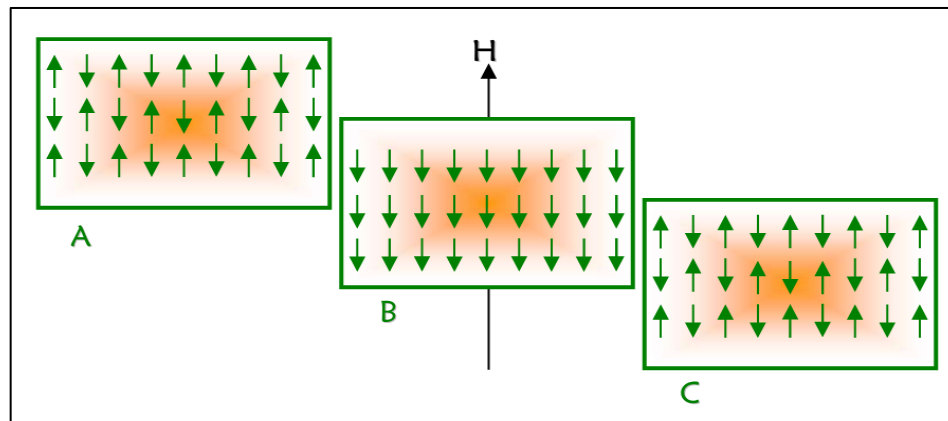


Figura 3. Efecto de la aplicación de un campo magnético externo sobre los espines de los electrones de un material diamagnético. A) Antes, B) durante y C) después de aplicar un campo magnético [21].

- b) **Paramagnéticos:** debido a la cancelación incompleta de los momentos magnéticos orbitales y de spin, cada átomo tiene un momento dipolar permanente al azar. Los dipolos magnéticos de estos átomos se mueven y alinean en dirección del campo aplicado cuando están en presencia de campos magnéticos externos.

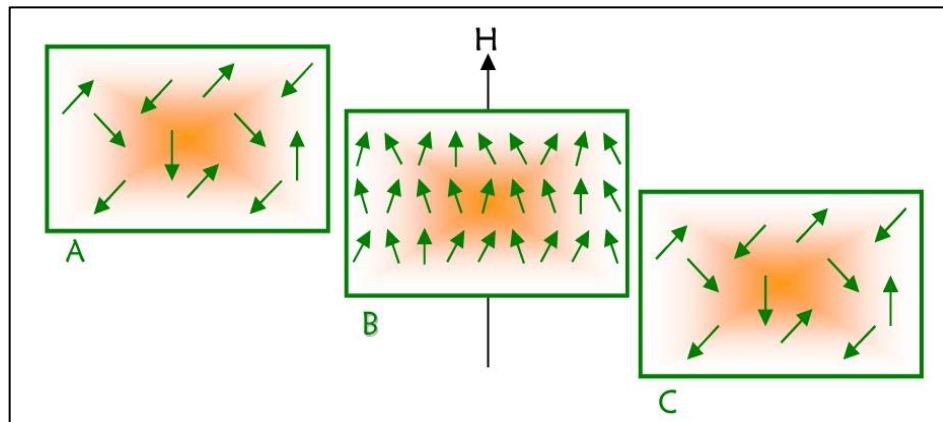


Figura 4. Efecto de la aplicación de un campo magnético externo sobre los espines de los electrones de un material paramagnético. A) Antes, B) durante y C) después de aplicar un campo magnético [21].

- c) **Ferrimagnéticos:** presentan magnetismo permanente, ya que, una gran parte de los momentos de spin de los electrones (en ambos sentidos) no se cancelan por una diferencia en sus magnitudes, y se acoplan con otros similares, haciendo que los materiales produzcan su propio campo y sean magnéticos incluso en ausencia de un campo externo.

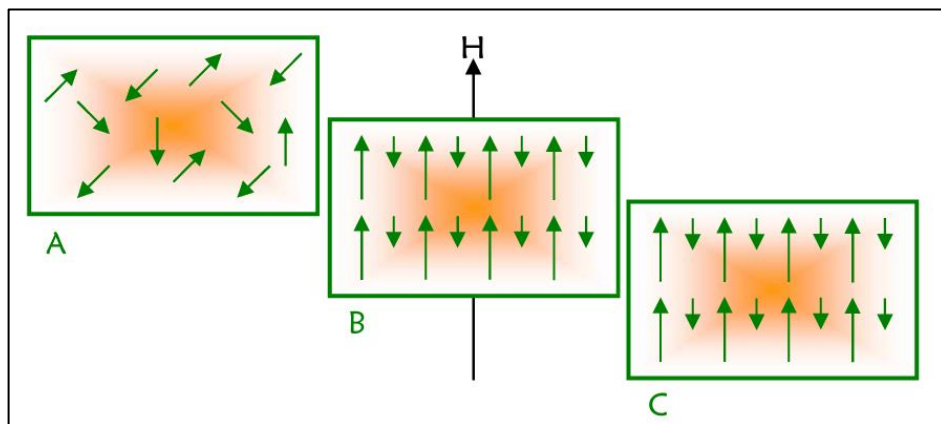


Figura 5. Efecto de la aplicación de un campo magnético externo sobre los espines de

los electrones de un material ferrimagnético. A) Antes, B) durante y C) después de aplicar un campo magnético [21].

- d) **Ferromagnéticos:** de igual forma que en los ferrimagnéticos tienen magnetismo permanente, formados por la diferencia de magnitudes y sentidos de los momentos de spin de los electrones y su acoplamiento causado por la posición de los átomos en las estructuras cristalinas de estos materiales. La diferencia principal entre ambos es que los ferromagnéticos tienen una susceptibilidad magnética mucho mayor a los ferrimagnéticos.

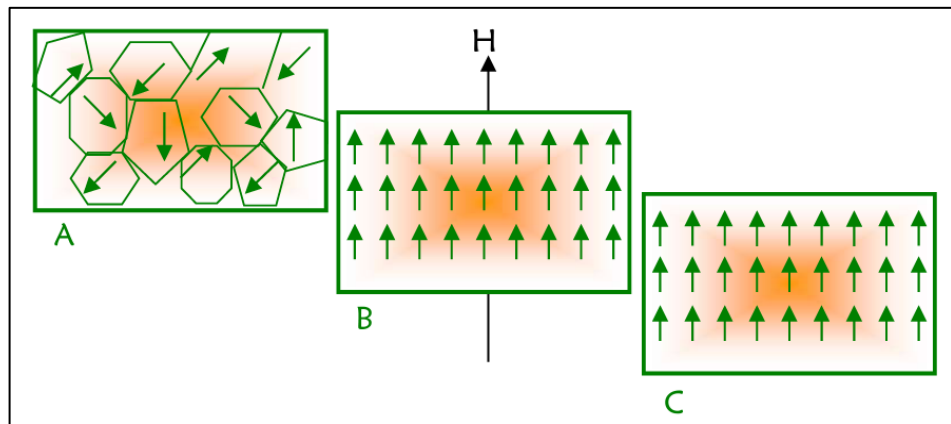


Figura 6. Efecto de la aplicación de un campo magnético externo sobre los espines de los electrones de un material ferromagnético. A) Antes, B) durante y C) después de aplicar un campo magnético [21].

- e) **Antiferromagnéticos:** son materiales con momentos de spin de los átomos o iones adyacentes en direcciones exactamente opuestas, por ello, el da como resultado una alineación antiparalela, que a su vez produce una magnetización nula.

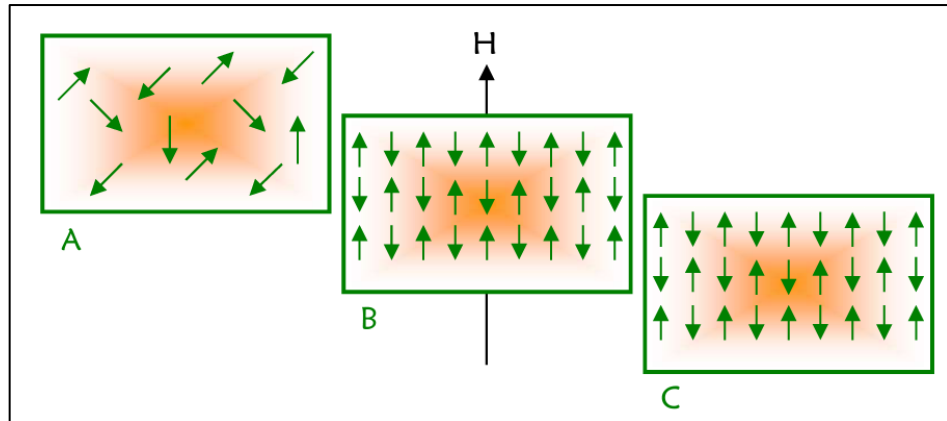


Figura 7. Efecto de la aplicación de un campo magnético externo sobre los espines de los electrones de un material antiferromagnético. A) Antes, B) durante y C) después de aplicar un campo magnético [21].

- f) **Superparamagnéticos:** se presenta en partículas suficientemente pequeñas (nanopartículas) de materiales ferri o ferromagnéticos. En estos materiales, un campo magnético externo magnetiza las nanopartículas, pero una vez se retira el campo, las nanopartículas ya no presentan ninguna magnetización [22].

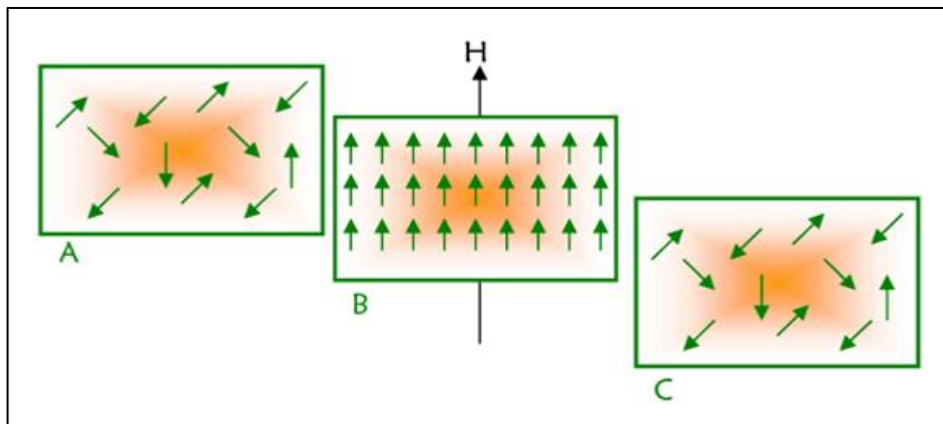


Figura 8. Efecto de la aplicación de un campo magnético externo sobre los espines de los electrones de un material superparamagnético. A) Antes, B) durante y C) después de aplicar un campo magnético [21].

Su comportamiento es muy dependiente del tamaño del material y de la temperatura, es decir, a una temperatura específica el comportamiento magnético puede ser alterado por un ajuste en su tamaño [20, 21, 22].

2.3.2 Magnetita (Fe_3O_4)

La magnetita es uno de los materiales más investigados para fines biomédicos debido a que sus momentos magnéticos son lo suficientemente fuertes, tienen estabilidad química en condiciones fisiológicas, cuentan con una baja toxicidad, poseen un buen grado de cristalinidad, además en términos de tamaño y forma de la nanopartícula se pueden sintetizar en diversas opciones [24]. Este material es ferrimagnético a tamaño macro y micrométrico con momentos magnéticos alineados de forma antiparalela. Químicamente es un óxido mixto de iones Fe^{+2} y Fe^{+3} con iones O^{2-} en un empaquetamiento cúbico centrado en las caras (FCC) a lo largo del plano [111], su acomodo espacial muestra una estructura de espinela inversa con sitios tetraédricos y octaédricos correspondientes a los óxidos que lo constituyen. Tiene un parámetro de red $a = 8.39 \text{ \AA}$ ($a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$), que describe el tamaño de la celda unitaria.

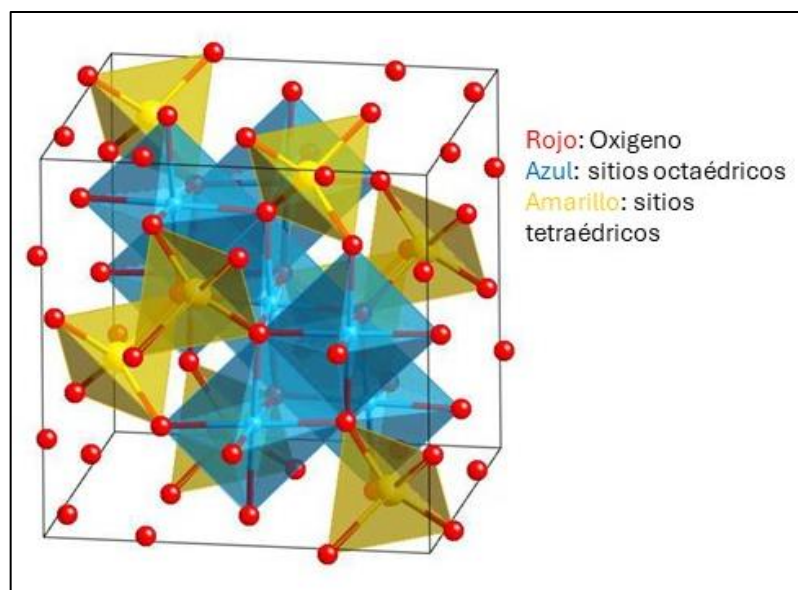


Figura 9. Estructura de ferrita de espinela que muestra sitios tetraédricos y octaédricos "imagen generada con CrystalMaker®: <http://crystallmaker.com>" [23].

2.3.3 Nanopartículas de magnetita

Un punto interesante de las nanopartículas de magnetita es que, al reducir su tamaño, estas experimentan un cambio notable en su comportamiento magnético. De ser ferrimagnéticas, estas partículas se convierten en superparamagnéticas. En este estado, la

energía térmica es suficiente para cambiar el momento magnético de cada partícula de manera aleatoria, resultando en un momento magnético neto igual a cero. Este fenómeno de superparamagnetismo es característico de nanopartículas con dimensiones inferiores a 20 nm, lo cual las hace especialmente adecuadas para aplicaciones médicas, donde pueden ser manipuladas mediante un campo magnético externo [22, 24].

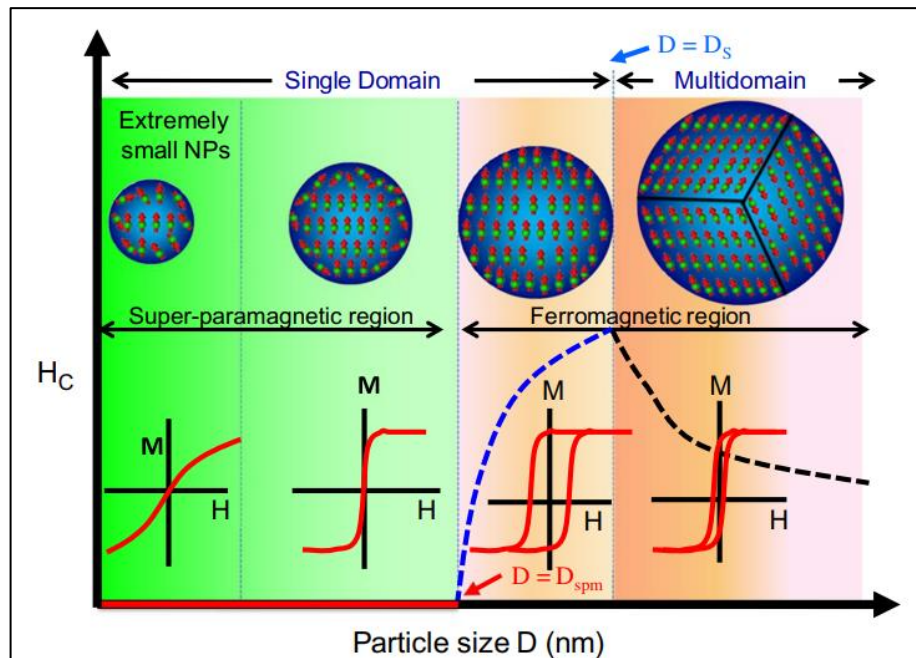


Figura 10. Estructuras de dominios magnéticos dependientes del tamaño, desde superparamagnetismo hasta ferromagnetismo de dominio único y multidominio [22].

A este material se le puede agregar biocompatibilidad recubriendo las nanopartículas con otros materiales inorgánicos (sílice, carbono, alúmina) u orgánicos (polímeros, liposomas, etc.). Para ello existen una gran cantidad de métodos para estabilizar las nanopartículas de magnetita en agua y aplicarle recubrimientos [25, 26]. Es muy importante el método de preparación de las nanopartículas, ya que determina las propiedades fisicoquímicas como forma, tamaño, superficie específica, porosidad, grado de cristalinidad, propiedades magnéticas, etc. [24].

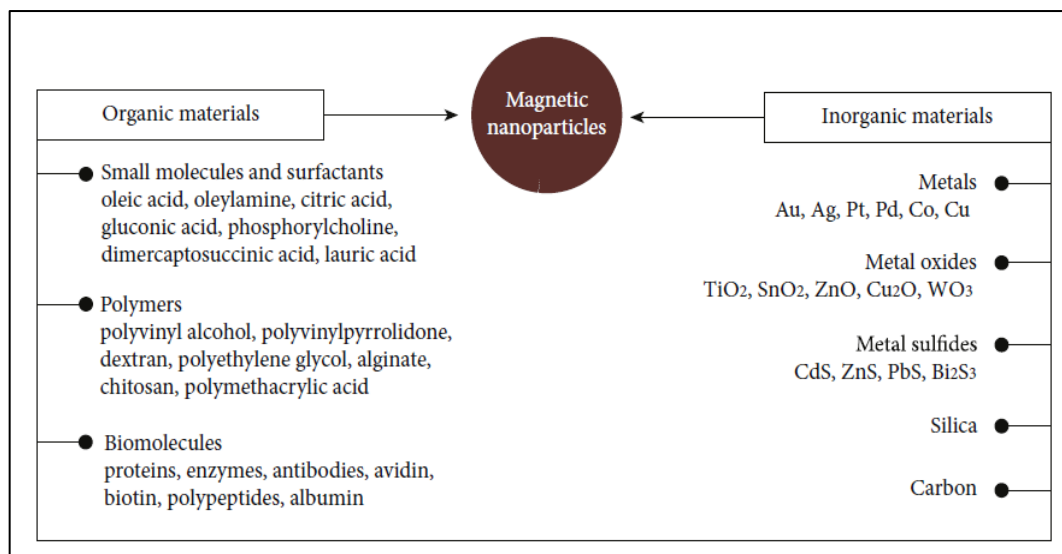


Figura 11. Presentación general de materiales orgánicos e inorgánicos aptos y habitualmente utilizados para el recubrimiento de nanopartículas [25].

2.4 Puntos cuánticos de telurio de cadmio

2.4.1 Generalidades de los puntos cuánticos

Los puntos cuánticos (QDs) también son conocidos como nanocristales o átomos artificiales, son partículas semiconductoras cristalinas que están confinadas espacialmente en sus tres direcciones, a un tamaño nanométrico entre 1 a 10 nm [27]. En esta pequeña escala, los materiales presentan nuevas propiedades electrónicas y ópticas atribuidas a un fenómeno conocido como confinamiento cuántico. Este fenómeno es provocado por la gran diferencia en la densidad de los estados del material debido al pequeño tamaño de la partícula y su distribución, provocado un aumento en el confinamiento en los procesos de la formación y recombinación de los excitones, haciendo que los niveles de energía en lugar de ser continuos sean discretos, creando una pequeña y finita separación entre los niveles de energía, lo que hace que los nanocristales más pequeños tengan una banda prohibida (*band gap*) más grande, esto es lo que se conoce como confinamiento cuántico [28].

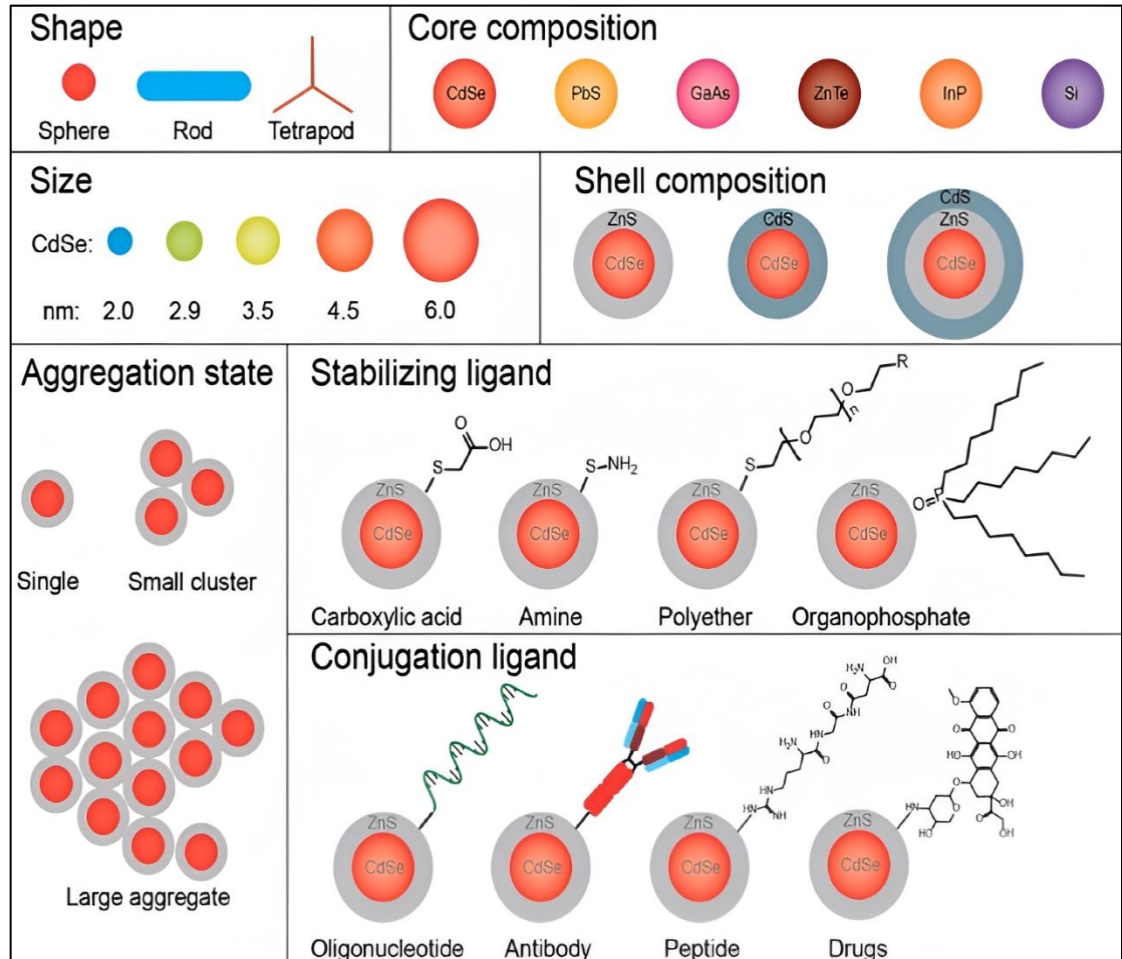


Figura 12. Las composiciones de forma, tamaño, núcleo y cubierta de los QD se pueden diseñar durante el proceso de síntesis. Por lo general, se utiliza un revestimiento superficial para evitar que el núcleo QD se oxide y se degrade. [27].

Debido a su fotoestabilidad, tamaño ajustable, fotoluminiscencia de banda estrecha y funcionalización química de superficies, los QDs tienen aplicaciones potenciales en optoelectrónica, fotoquímica, etiquetado biológico y en medicina. Los parámetros que determinan el rango de longitud de onda (color) son tanto la energía de banda prohibida en masa como el radio de Bohr del excitón en masa del semiconductor. Una energía de banda prohibida más alta del semiconductor corresponde a una emisión de longitud de onda más baja [28, 29, 30].

2.4.2 Puntos cuánticos de telurio de cadmio

Los QDs-CdTe atraen mucho interés debido a su gran radio excitónico de Bohr (7.3 nm), su banda prohibida de 1.5 eV en bulto que aumenta por el efecto del confinamiento cuántico, por su fluorescencia en los rangos del espectro visible logrando emitir luz desde el verde hasta el rojo con tamaños menores de 7 nm [31]. Además, por su alto coeficiente de absorción en el rango visible (10^5 cm^{-1}) y el hecho de que sus propiedades optoelectrónicas prácticamente no dependen de su método de síntesis, convierte a los QDs-CdTe en un candidato potencial en aplicaciones como dispositivo emisor de luz, en celdas fotovoltaicas, fotocatalisis, como biosensor, en detección de biomoléculas, lisozima, ADN, bacterias, también interacciones con virus y células con cáncer [32, 33]. Se puede realizar la síntesis de QDs-CdTe por diferentes métodos como: síntesis acuosa asistida por microondas, precipitación química, síntesis hidrotermal, química húmeda, ablación láser y síntesis organometálica [28, 34].

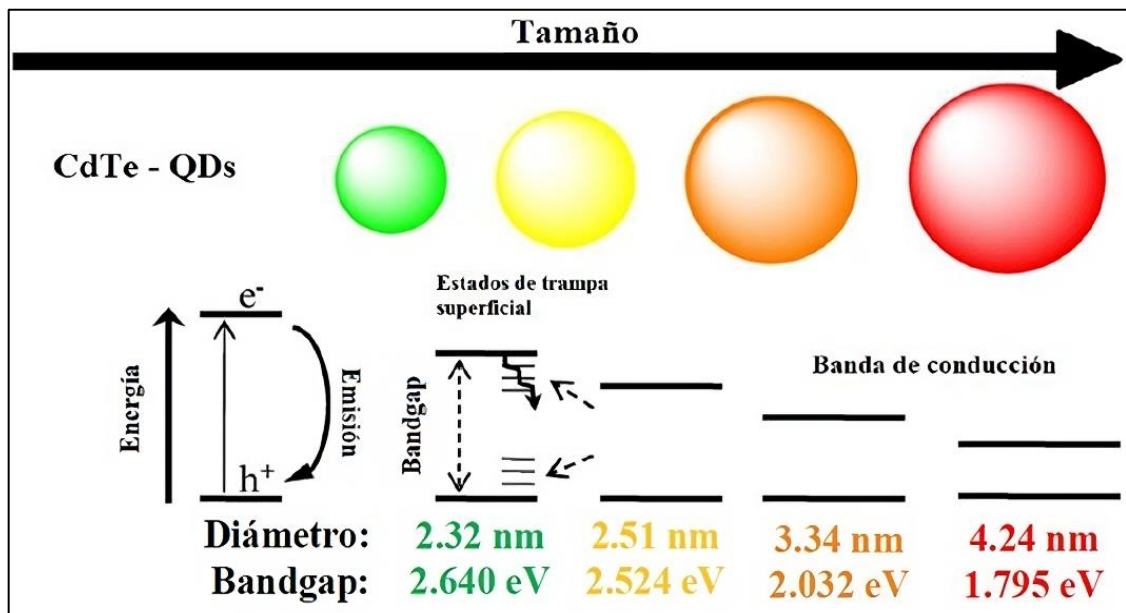


Figura 13. Dependencia del band gap con respecto al tamaño de QDs-CdTe [31].

2.5 Ablación láser

2.5.1 Generalidades de la ablación láser

La interacción láser-materia ha sido la atención de muchos investigadores desde el descubrimiento del láser en la década de 1960. Comprender la interacción láser-material es de suma importancia para entender los procesos que esta técnica emplea y sus diversas aplicaciones médicas, industriales, energéticas y de defensa [35, 36]. En general, la ablación con láser es un proceso fototérmico en el que la energía del láser se absorbe en el objetivo calentándolo a una temperatura elevada. Lo que provoca la eliminación de material en el objetivo debido a mecanismos como: evaporización, flujo de fusión y explosión de fase (formación de plasma) como se ve en la **Figura 14**.

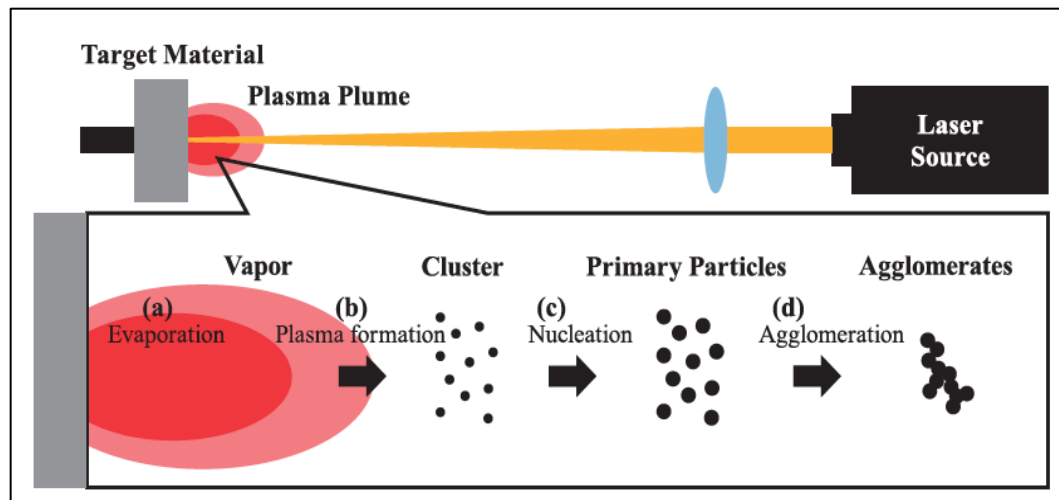


Figura 14. Diagrama del proceso general de ablación láser [37].

Una de las técnicas de síntesis por medio de esta interacción es la deposición por láser pulsado (DLP), en la que un blanco se expone a un proceso de ablación láser ya sea al vacío o con atmosfera controlada y las nanopartículas o nanoclusters expulsados pueden ser depositados sobre un sustrato que permanece a una determinada distancia del blanco,

formando así una película delgada nanoestructurada [35, 38]. Cuando la ablación láser se lleva a cabo en un medio líquido produciendo soluciones coloidales o precipitados de nanomateriales, es llamada ablación láser pulsado en medio líquido (PLALM) [39, 40, 41]. En ambos casos, las propiedades de las nanoestructuras sintetizadas pueden ser controladas por los parámetros de ablación láser, las propiedades del medio y el tipo de blanco utilizado [42, 43, 44].

2.5.2 Ablación láser pulsado en medio líquido (PLALM)

La PLALM tiene ventajas como:

- a) Amplia selectividad de materiales para blanco. Este proceso se puede utilizar en una gran variedad de materiales, de alta pureza, comerciales y orgánicos [45, 46].
- b) La posibilidad de una síntesis más limpia, a través del control del medio y la selección del blanco, para que no se requiera una gran cantidad de productos, disminuyendo la producción de residuos [14, 47, 48].
- c) Es posible realizar una modificación química durante el proceso mediante la reacción con medio líquido para la formación de nanoestructuras [45, 49, 50].

La **Figura 15** muestra un diagrama de la síntesis por PLALM y parte de los mecanismos de formación que ocurren durante la ablación, estos han sido estudiados durante la ablación láser dependiendo de los regímenes temporales de los pulsos láser en segundos [51, 52, 53]:

1. Propagación del pulso láser en la solución líquida ($t < 0$). Es el inicio de la interacción del láser con el medio líquido (solvente) donde se encuentra sumergido el blanco sólido, el medio debe permitir el paso de la longitud de onda del pulso láser para evitar la pérdida de energía disipada en el medio.

2. Absorción del pulso ($0 < t < \tau_{\text{pulso}}$). Comienza en la superficie del blanco sólido o a unas cuantas micras, debido a la alta densidad de fotones, los procesos de absorción lineal y no lineal durante la duración del pulso (τ_{pulso}).
3. Desprendimiento del material ablacionado ($10^{-12} < t < 10^{-10}$). Después de que se lleva a cabo la absorción del pulso, da inicio las colisiones entre iones y electrones, además de la separación de la carga local inducida, provocando el desprendimiento de material del blanco.
4. Expansión y apagado de la pluma de plasma ($10^{-10} < t < 10^{-7}$). Debido a que el solvente confina fuertemente la pluma de plasma en el cráter de ablación se reduce la rapidez de enfriamiento en la interfaz entre el material ablacionado y el blanco, por lo que la cantidad de material ablacionado en el líquido es mayor que en gas ya que un volumen mayor en el blanco alcanza la energía umbral de ablación y por consecuencia un mayor desprendimiento de material
5. Expansión y colapso de la burbuja de cavitación ($10^{-6} < t < 10^{-4}$). La energía liberada por la pluma de plasma al medio líquido circundante induce el crecimiento de una burbuja de cavitación, la cual se expande con velocidad supersónica dentro del líquido hasta alcanzar un diámetro de algunos milímetros.
6. Crecimiento lento y aglomeración de las nanopartículas ($t > 10^{-4}$). Comprende después de la onda de choque de la burbuja de cavitación hasta que el sistema alcanza condiciones de equilibrio físico y químico. Durante este tiempo las partículas no son estables por restos de la ablación y la interacción del medio, iniciando procesos como oxidación, aglomeración, producción de precipitados en un tiempo del orden de minutos, formando así partículas nanométricas y micrométricas.

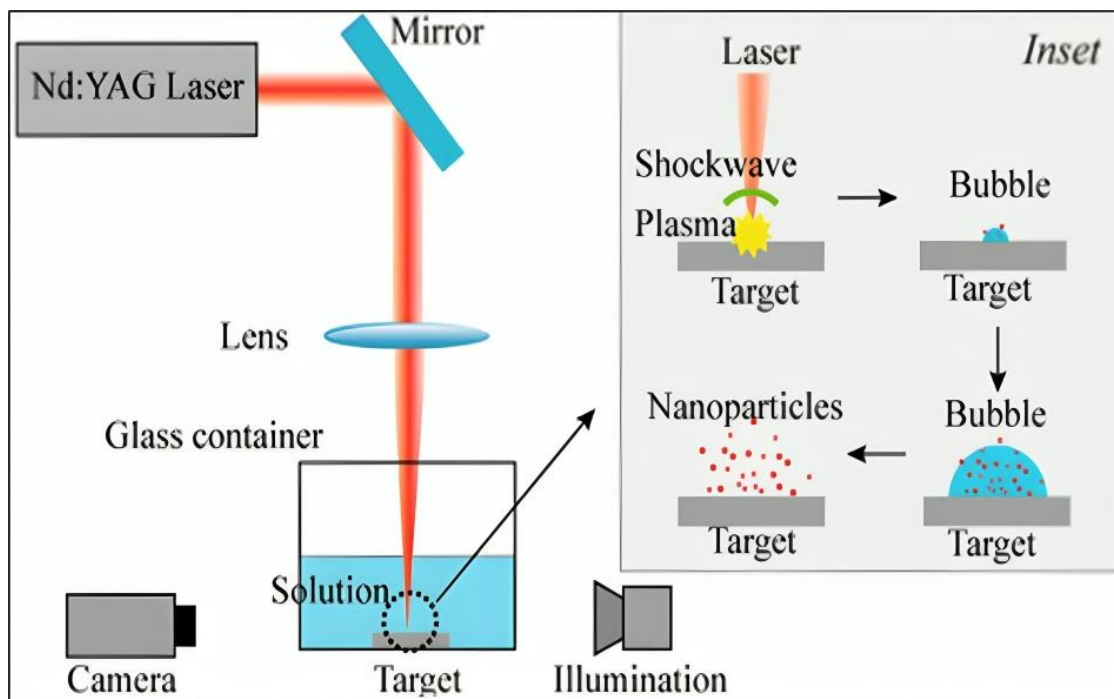


Figura 15. Diagrama del proceso de síntesis por ALML [4].

2.6 Métodos de caracterización

2.6.1 Espectroscopía ultravioleta-visible

Este método estudia como interactúa la luz con la materia dentro del espectro electromagnético en la región ultravioleta y visible (UV-Vis) de los 200 a 750 nm. Durante esta interacción pueden ocurrir diferentes fenómenos ópticos, por ejemplo, la absorbancia, la transmitancia y la reflectancia, entre otros. Uno de gran importancia es la absorbancia, que está directamente relacionada con la energía necesaria para las transiciones entre diferentes niveles energéticos del material. Cuando los electrones absorben radiación electromagnética en ciertos rangos de energía específicos, se excitan, y los picos de absorbancia en un espectro UV-Vis pueden correlacionarse con distintos tipos de enlaces presentes en el compuesto, siendo fundamental para identificar grupos funcionales dentro de una molécula. En los semiconductores, proporciona información detallada sobre la

estructura electrónica del material y sus propiedades ópticas. Es importante destacar que las bandas que aparecen en los espectros UV-Vis pueden ser anchas debido a la superposición de transiciones vibracionales y electrónicas, lo cual refleja la complejidad de los estados energéticos y sus interacciones dentro del material analizado [46].

Algunas aplicaciones de esta técnica son:

- Caracterización de compuestos orgánicos e inorgánicos.
- Monitoreo ambiental en agua, suelo y aire.
- Análisis de materiales semiconductores y su banda prohibida.
- Medidas de color (intensidades y/o tonos).
- Determinación cuantitativa de concentración en sustancias.
- Estudios de seguimiento en la cinética de procesos químicos y bioquímicos.

Un espectrómetro UV-Vis típicamente está compuesto por una fuente de luz que incluye dos lámparas: una de deuterio, para alta intensidad en la región UV, y otra de halógeno o tungsteno, para la región visible. Luego sigue un monocromador el cual es un dispositivo dispersor que separa las diferentes longitudes de onda con ángulos específicos, una rendija para seleccionar una porción del espectro dispersado, y uno o dos detectores, en conjunto de un fotomultiplicador para captar los fotones transmitidos y realizar la medición del espectro UV-Vis. La **Figura 16** es un esquema de un espectrómetro de haz doble, en el caso del haz simple, la medición de la referencia se hace primero y después se mide la muestra [46].

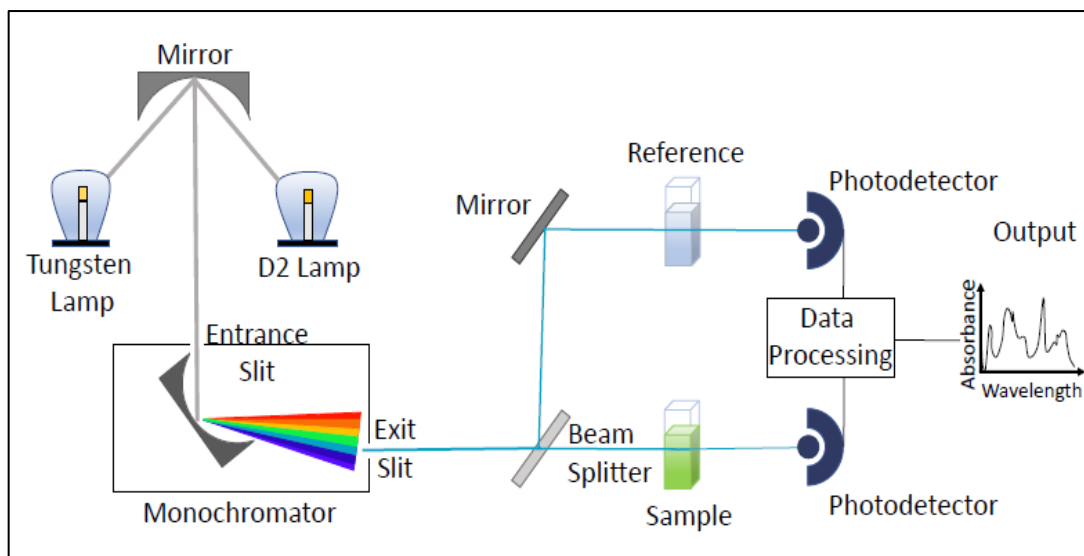


Figura 16. Esquema de espectrofotómetro UV-Vis para un instrumento de haz doble. La lámpara de tungsteno emite luz visible mientras que la lámpara D2 genera luz ultravioleta [54].



Figura 17. Espectrómetro Thermo Evolution 600 UV utilizado durante el proyecto.

2.6.2 Microscopía Electrónica de Barrido

Es una técnica avanzada de microscopía que utiliza un haz de electrones para observar la superficie de muestras sólidas con alta resolución lo que permite obtener información sobre la morfología y el tamaño de una muestra. Un microscopio electrónico de barrido se compone de varios elementos principales: el cañón de electrones, una columna electrónica, un sistema de bombeo para crear alto vacío, detectores para captar la señal de la muestra, un sistema de control y de visualización. La fuente de electrones suele ser de tungsteno, que es calentada mediante corriente eléctrica para promover la emisión de electrones que se aceleran con un alto voltaje (30 kV, variables según el equipo o la muestra) y se enfocan en la muestra mediante lentes electromagnéticas de la columna electrónica. [55].

La interacción entre el haz de electrones acelerado contra la muestra genera diferentes efectos, los principales utilizados en el SEM son los electrones secundarios y los retrodispersados que son identificados por los detectores que transmiten las señales a un sistema que convierte esa información en una visualización produciendo así una imagen. Los electrones secundarios se generan cuando un electrón del haz interactúa muy cercanamente con el núcleo atómico del material, transfiriendo suficiente energía a los electrones para liberarlos. Dichos electrones tienen una energía muy baja, normalmente inferior a 5 eV, lo que limita su capacidad para escapar y ser detectados solo a los átomos que están en la superficie. Esta interacción permite la formación de imágenes topográficas detalladas de la muestra. En el caso de los electrones retrodispersados estos se producen cuando el haz de electrones interactúa elásticamente con los núcleos de los átomos en las muestras, por ello la intensidad de estos electrones es directamente proporcional al número atómico. Por lo tanto, la detección y la imagen de la muestra mostrara diferencias entre áreas con unos diferentes números atómicos, es decir, puede generar mapas de la muestra que proporcionan información detallada sobre su composición superficial [56]. La **Figura 18** es el diagrama esquemático de un SEM y la **Figura 19** es una imagen del SEM utilizado durante el proyecto para la caracterización.

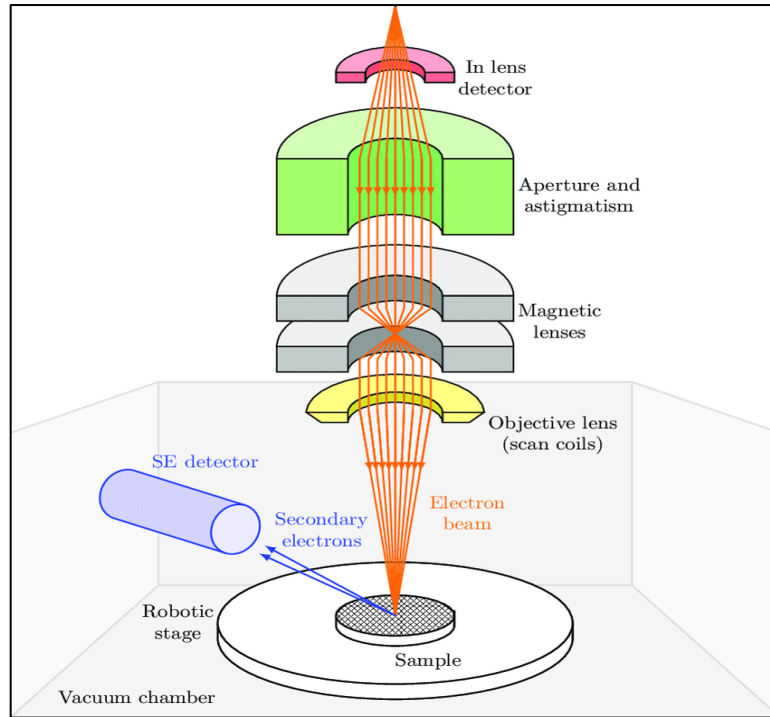


Figura 18. Diagrama esquemático de un SEM [57].



Figura 19. Imagen del equipo SEM JEOL JSM-6390LV utilizado.

2.6.3 Microscopía Electrónica de Transmisión

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) es muy similar al microscopio electrónico de barrido (SEM), pero difiere en cómo se utilizan y detectan los electrones. En el TEM, los electrones que se detectan son los que atraviesan la muestra, mientras que en el SEM se detectan los electrones que son dispersados desde la superficie de la muestra. Además, en el TEM los electrones suelen ser acelerados a mayor energía, típicamente entre 100 y 300 kilovoltios (kV), lo que permite alcanzar magnificaciones que van desde 2000 X hasta 3,000,000 X. Sin embargo, la preparación de la muestra para el TEM tiende a ser más compleja en comparación con el SEM [58].

El TEM proporciona información detallada sobre la morfología de la muestra. Además, el TEM es útil para estudiar la cristalinidad de los materiales mediante la técnica de difracción de electrones, que revela información sobre la estructura cristalina y la orientación de los cristales en la muestra. En resumen, el TEM destaca por su capacidad para proporcionar información detallada sobre la estructura interna de los materiales a nivel atómico y subatómico [58].

El TEM consiste principalmente de 5 partes [59]:

- 1) Cañón de electrones: Este componente emite un haz de electrones monocromático con energía constante. Está compuesto por el cátodo, la rejilla de control, la pantalla y el ánodo. Existen tres tipos principales de cañones de electrones: emisión termiónica, emisión de campo frío y emisión de campo Schottky.
- 2) Lentes condensadoras: El haz de electrones atraviesa un sistema de dos lentes condensadoras, las cuales controlan la intensidad del haz que incide sobre la muestra. La primera lente ajusta el tamaño del punto del haz (spot) de 50 μm a 1 μm , mientras que la segunda lente controla el tamaño del haz de 1 μm a 10 μm .
- 3) Lentes objetivos: Estas son críticas debido a que cualquier imperfección en ellas afectaría a las demás lentes distorsionando la calidad de la imagen. La muestra se sitúa frente a estas lentes y puede moverse a lo largo de los ejes X e Y. Estas lentes pueden magnificar la imagen entre 30 y 50 veces la imagen.
- 4) Magnificación: Para obtener una mayor magnificación, se utilizan tres lentes

adicionales: lentes de difracción, lentes intermedios y lentes proyectores, dispuestos en orden descendente

- 5) Sistema de proyección: Se emplea una pantalla fluorescente donde se proyectan los electrones que atraviesan la muestra, los cuales luego son capturados por una cámara.

Es importante mencionar que los componentes principales de un TEM incluyen el sistema de alto voltaje, el cual puede alcanzar niveles de 10^{-5} a 10^{-10} Torr, escudos de radiación hacia el exterior y el sistema de enfriamiento ya que las grandes corrientes pueden generar cantidades significativas de calor, por lo que el sistema de enfriamiento es crucial para mantener las condiciones adecuadas de funcionamiento de todo el equipo. [60]. La **Figura 20** muestra una fotografía del equipo utilizado para este proyecto.

En la preparación de la muestra, se utilizan rejillas circulares de cobre, níquel o carbón, que tiene un diámetro de 3.05 mm y un grosor entre 3 y 25 μm . La muestra que se analiza no debe superar los 100 nm de grosor para que permita el paso de electrones. Los lineamientos para la preparación de muestras pueden variar significativamente dependiendo del tipo de muestra, además de considerar los objetivos específicos del análisis, es decir que información se quiere obtener de la muestra [59].



Figura 20. Imagen del equipo TEM modelo JEOL JEM-2010 utilizado.

CAPÍTULO III. Metodología Experimental

3.1 Materiales

A continuación, se muestran los materiales necesarios para la realización del proyecto. La **Tabla 2** muestra los reactivos usados para la síntesis de los QDs-CdTe, en la **Tabla 3** muestra los materiales necesarios para la obtención de los nanocompositos y los QDs-CdTe por PLALM. En la **Figura 21** se puede ver imágenes de los targets que se usaron, así como de cortes y modificaciones por daños recibidos durante la ablación.

Tabla 2. Reactivos necesarios para sintetizar los QDs-CdTe.

Reactivo	Proveedor	Características
Cloruro de cadmio	Aldrich	CdCl_2 , anhidro ≥ 99.0 %
Citrato trisódico dihidratado	Sigma-Aldrich	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Telurita de sodio	Aldrich	NaTeO_3 , malla -100, 99 %
Borohidruro de sodio	Aldrich	NaBH_4 , ≥ 96.0 %
3 -Ácido mercaptopropiónico	Merck	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$, MPA, ≥ 96.0 %
Hidróxido de sodio	Sigma-Aldrich	NaOH , ≥ 98.0 %

Tabla 3. Reactivos necesarios para la formación de los nanocompositos y los QDs-CdTe por PLAL.

Reactivo	Proveedor	Descripción
Imán de ferrita	Comercial	Magnético permanente
Target de hierro	Comercial	Disco de 2" de diámetro
Target de CdTe	Advanced Engineering Materials	Disco de 2" de diámetro y 1/8" de espesor y 99% puro.
Agua desionizada	FCQ-UANL	H ₂ O Desmineralizada.
Dodecilamina	Sigma-Aldrich	C ₁₂ H ₂₇ N, DDA

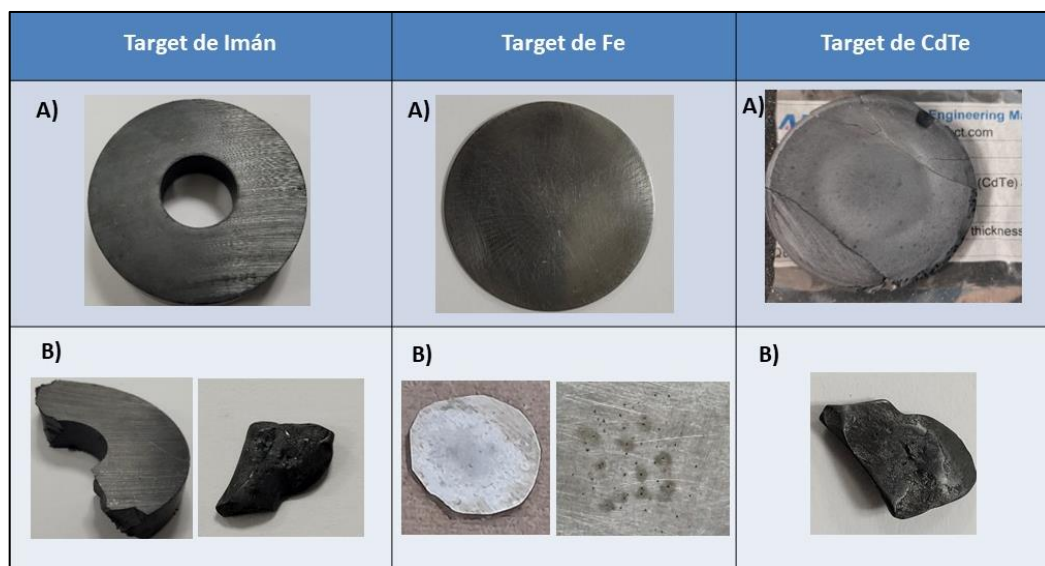


Figura 21. Fotografías de los targets utilizados y sus modificaciones de tamaño o producto de la ablación sobre su superficie.

3.2 Síntesis de QDs- CdTe por método *one-pot* asistido por microondas

Los QDs-CdTe fueron sintetizados utilizando el método *one-pot*, esta técnica hidrotermal consiste en dos fases. La primera denominada como preparación de la solución madre (o cruda), se realiza en un solo recipiente, en el cual, se agregan de forma continua e inmediata los distintos reactivos, siguiendo el orden mostrado en la **Figura 22 a)** y dejando reposar la solución por lo menos 24 horas. La segunda fase, mostrada en la **Figura 22 b)**, consiste en tomar una muestra de 20 mL de la solución madre ya reposada en un vial G30 y ponerlo dentro de un sistema de calentamiento por microondas, el cual proporciona un mejor control de la temperatura, del tiempo de calentamiento (20 min para todas las muestras) y de la velocidad de enfriamiento hasta temperatura ambiente, durante el tratamiento térmico, para finalizar esta fase se hace una comprobación visual de la luminiscencia de los QDs-CdTe al exponerlos bajo la radiación de luz ultravioleta.

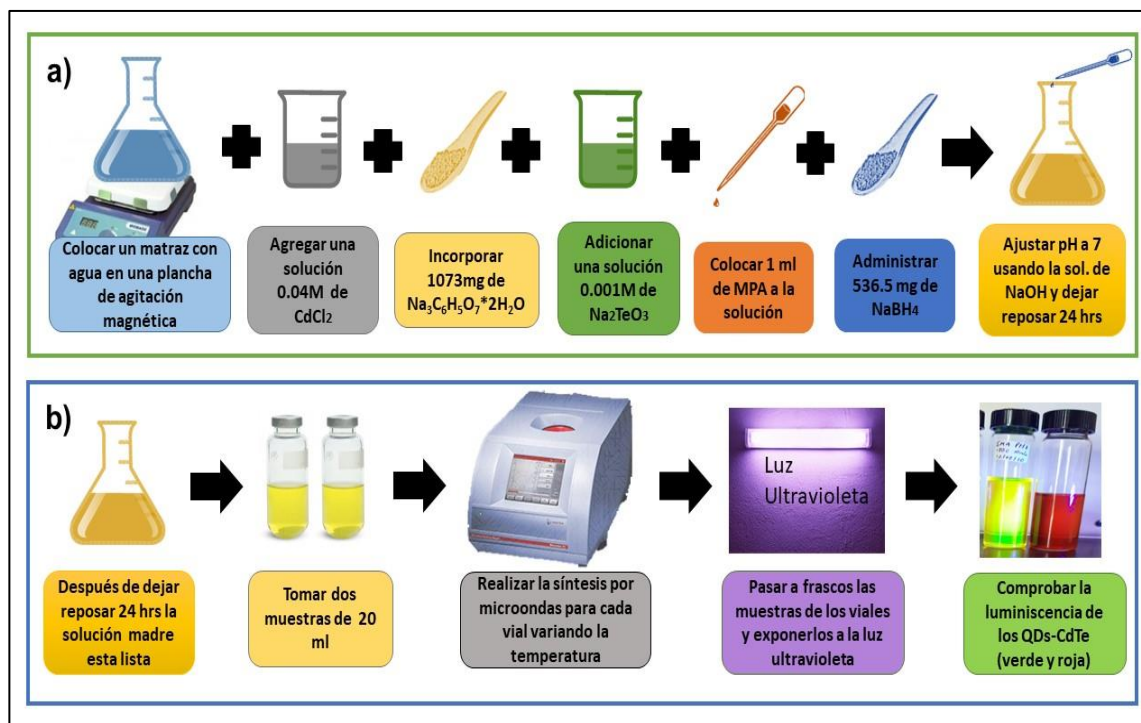


Figura 22. Síntesis de los QDs-CdTe, a) Solución madre y b) Tratamiento térmico por microondas Anton Paar.

3.3 Síntesis por PLALM de nanocompositos de $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{QDs-CdTe/DDA}$

Los NCs $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{QDs-CdTe/DDA}$ se sintetizaron por PLALM, la técnica consiste en preparar la solución de QDs-CdTe/DDA justo antes de introducir el target de Imán o Fe pulido y limpio en el medio líquido con un volumen determinado, después se enciende el equipo de ablación, el tiempo de ablación para todas las muestras fue de 15 min y se realizaron bajo condiciones ambientales normales, después se decanta y separa magnéticamente el resultado de la ablación, se le da limpieza a la muestra y finalmente se comprueba visualmente si la muestra es o no luminiscente bajo radiación ultravioleta, este proceso se puede ver resumido en la **Figura 23**. Esta técnica tiene diversos parámetros que pueden estudiados según algunas limitantes, por ello en la **Tabla 4** se muestran los parámetros y se describe si se modificó o no para este proyecto.

Tabla 4. Parámetros de nanocompositos por PLALM.

Parámetro	Descripción
Longitud de onda	El equipo permite usar 1064, 532 y 266 nm, solo se utilizaron las primeras dos, ya que con 266 no se obtuvo una cantidad de material considerable para caracterizar.
Energía de pulso	Energía de pulso máxima de 1 J, se mantuvo constante.
Duración de pulso	No es posible modificar, es de 3 a 5 ns.
Frecuencia de pulso	No se modificó, se usó constante de 20 Hz.
Zona de incidencia	Se mantuvo lo más estable posible haciendo ajustes manuales de la distancia focal del lente concentrador y la zona de impacto sobre el target.
Target	Se utilizaron dos, uno de Imán y otro de Fe para analizar diferencias en los resultados.
Volumen del medio líquido	Se utilizó el mínimo posible de acuerdo con el tamaño del target utilizado, es decir, 5 y 25 mL.
Concentración de especies en el medio líquido	Se utilizaron muchas combinaciones diferentes de concentración volumen/volumen de los QDs-CdTe y DDA, buscando la optimizar la fluorescencia, el

	magnetismo, la producción, dispersión y periodo de vida.
Tiempo de ablación	Se manejo constante para todas las pruebas de 15 min.
Temperatura y presión	Se realizaron todas las pruebas en condiciones ambientales (20 °C y 1 atm).

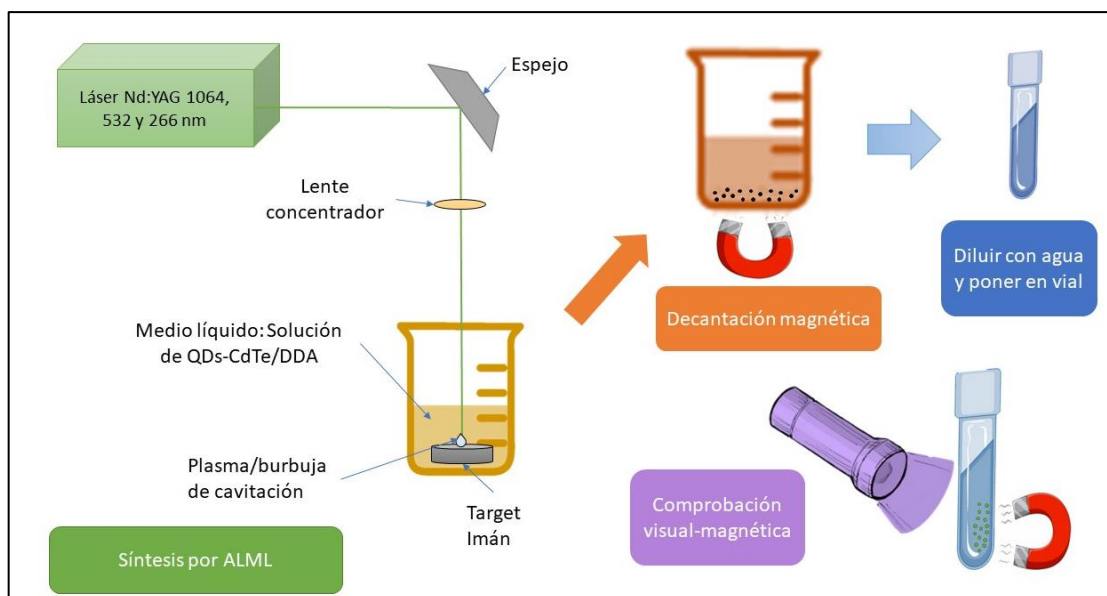


Figura 23. Método de síntesis de los nanocompuestos $Fe_xO_y/QDs-CdTe/DDA$ por PLALM.

3.4 Síntesis de QDs-CdTe por PLALM

Los QDs-CdTe se sintetizaron en un volumen de 25 mL de una solución de agua desionizada y Ácido mercaptopropiónico (MPA), el tiempo de ablación fue de 15 min en todas las pruebas bajo condiciones ambientales constantes. La longitud de onda del láser se varió usando 1064 y 532 nm, también se investigó la variación en el medio líquido agregando diferentes concentraciones de MPA, el cual sirve para proporcionar un el confinamiento cuántico para la formación de los QDs-CdTe y como protección para evitar

su oxidación y analizar si evita o favorece algún cambio de fase. La variación de concentración de MPA se consideró partiendo de la cantidad concentración utilizada en la producción de la solución madre del método químico hidrotermal *one-pot* asistido por microondas, es decir, en una razón 1.1/500 de concentración v/v (volumen/volumen).

Otras variables que se agregaron a esta parte de la investigación fue la aplicación de diferentes tratamientos térmicos en el reactor de síntesis por microondas y la exposición o ausencia de luz en el almacenamiento de las muestras como forma de optimizar la formación de los QDs.

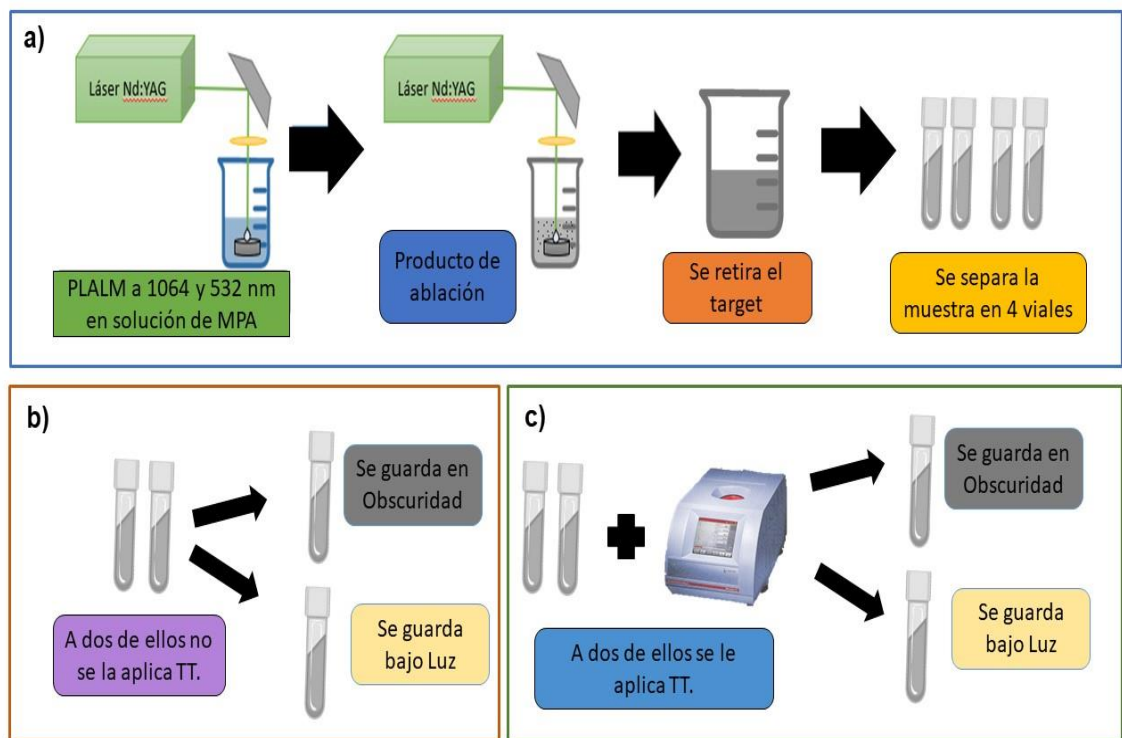


Figura 24. a) Síntesis QDs-CdTe por PLALM b) STT guardados en luz y oscuridad y c) con TT guardados en luz y oscuridad.

CAPÍTULO IV. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de puntos cuánticos de telurio de cadmio

La **Figura 25 A)** son fotografías que muestran la solución madre de los QDs-CdTe antes de ingresar en el reactor de síntesis por microondas para aplicar el tratamiento térmico, mientras que en la sección **B)** de la misma figura se evidencia un cambio en la coloración de la muestra después de la aplicación del tratamiento térmico. Para todas las muestras se utilizaron la misma cantidad de muestra (20 mL) con pH 7 colocado en vial G30, se aplicó un mismo tiempo de tratamiento térmico para que la temperatura utilizada en cada fuera el factor determinante para obtener las diferentes coloraciones de emisión (de verde a rojo) de los QDs-CdTe al estar bajo radiación ultravioleta. En la **Figura 26** se puede comprobar los tonos obtenidos y sus temperaturas correspondientes.

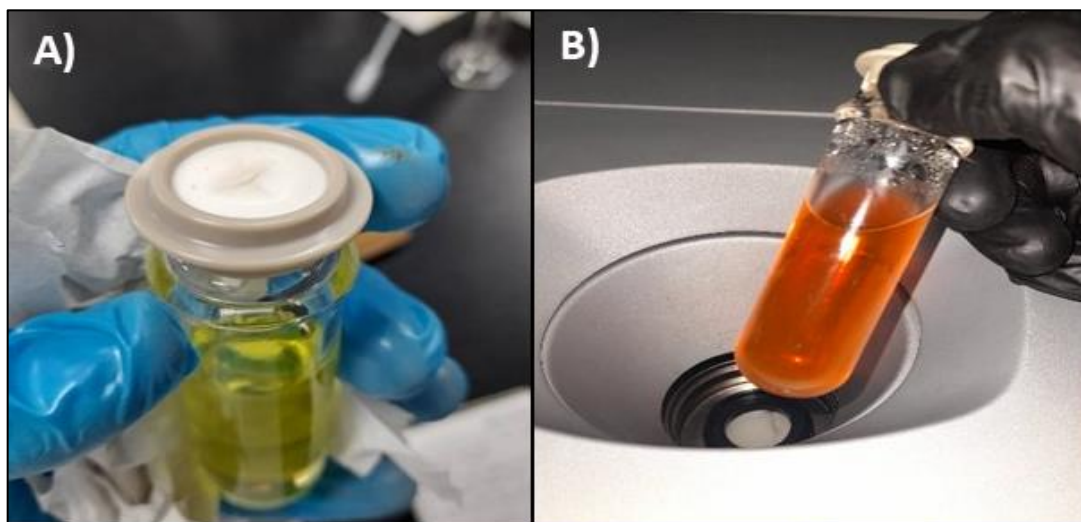


Figura 25. Evidencia de aplicación de tratamiento térmico. A) Solución madre. B) QDs-CdTe.

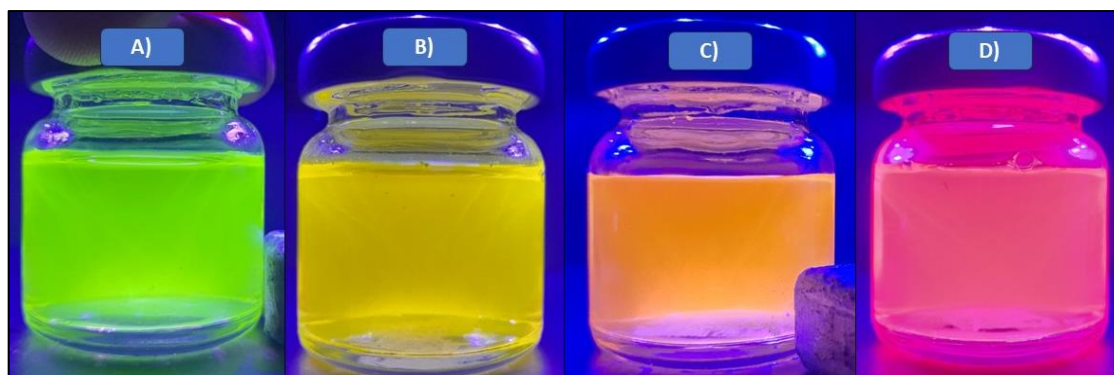


Figura 26. Fotografías de los QDs-CdTe bajo radiación ultravioleta. A) 120 °C, B) 140 °C C) 150 °C y D) 160 °C.

3.1.1 Espectroscopía Ultravioleta-visible

Se puede apreciar en la **Figura 27** que la diferencia de temperatura en el tratamiento térmico de los QDs modifica sus propiedades ópticas, evidenciado a través del pico óptico de absorbancia excitónica el cual se desplaza desde los 489 hasta los 574 nm. Este cambio en el pico de absorbancia es debido al incremento del tamaño de nanocrystal y el cambio de banda prohibida (*band gap*) del material provocado por un cambio de los niveles HOMO-LUMO de los niveles de energía [61]. Utilizando el método de Tauc de manera directa (mostrado en la **Figura 28**) y los datos de las curvas de absorbancia nos permite obtener el *band gap* de los QDs-CdTe [62]. Los valores obtenidos por UV-Vis y Tauc se muestran en la **Tabla 5**.

Tabla 5. Resultados de absorbancia y band gap.

QDs-CdTe	T (°C)	Pico de máxima absorbancia (nm)	Band gap (eV)
Verde	120	489	2.362
Amarillo	140	523	2.191
Naranja	150	548	2.061
Rojo	160	574	1.966

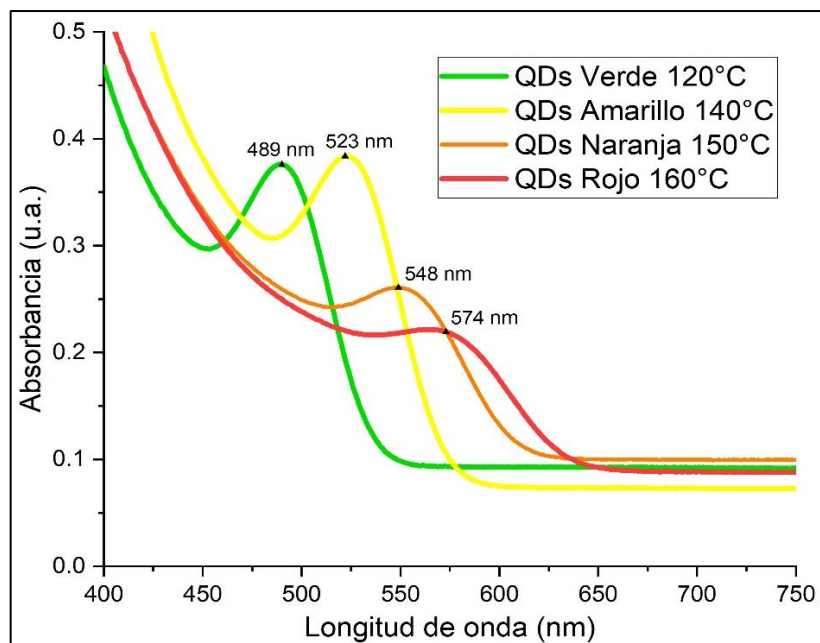


Figura 27. Curvas de absorbancia para las diferentes muestras de QDs-CdTe con tratamiento térmico a diferente temperatura.

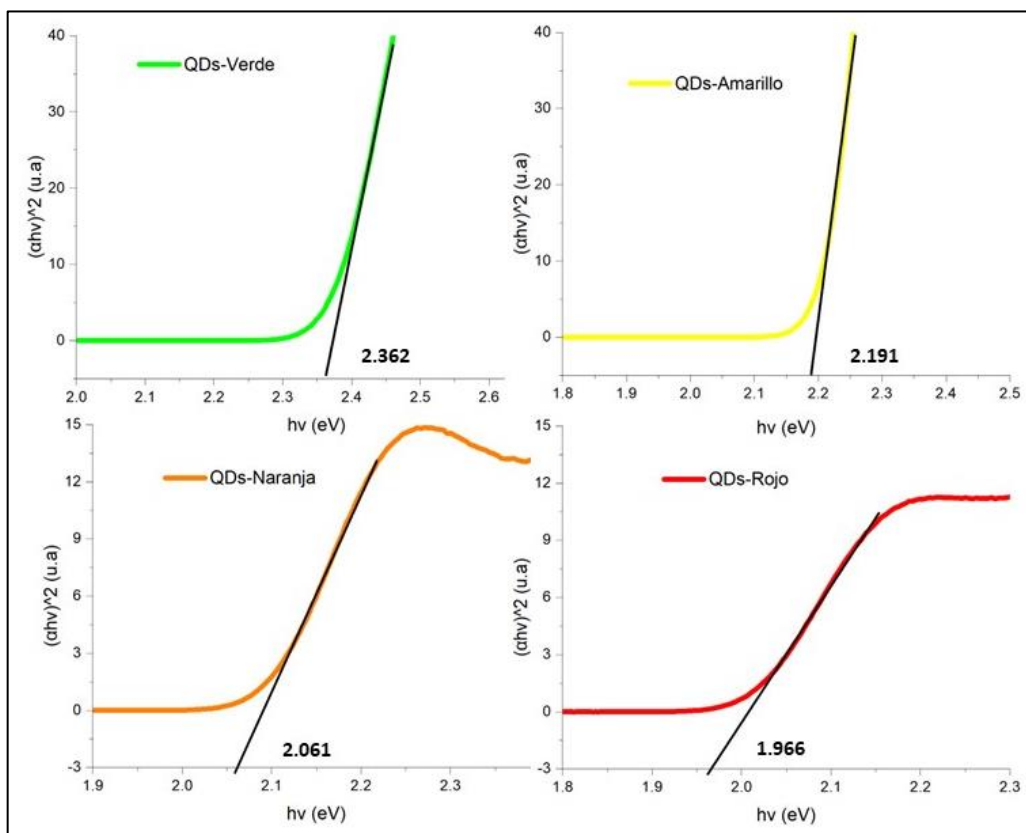


Figura 28. Método de Tauc aplicado para calcular band gap.

3.1.3 Microscopía Electrónica de Transmisión

La **Figura 29** muestra un par de imágenes TEM de los QDs-CdTe sintetizados por método *one-pot* asistido con microondas, en ellas se puede ver áreas con estructura cristalina, la cuales fueron analizadas para obtener mediciones de Distancia Interplanar (DIP) en esas zonas. La imagen muestra dos áreas de diferentes colores donde se realizó el proceso de análisis. En cada imagen **A)** y **B)** se obtuvieron valores similares, pero en diferentes zonas y/o con menor grado de confianza, dando como resultados medidos DIP de 0.242, 0.325 y 0.372 nm, estos valores son correspondientes a los planos cristalinos (220), (200) y (111) de la carta cristalográfica 01-075-2086 (Anexo A) del CdTe con la estructura cúbica del grupo espacial F-43m número 216 con parámetros de red a, b y c de 6.410 Å y ángulos Alpha, Beta y Gamma de 90°.

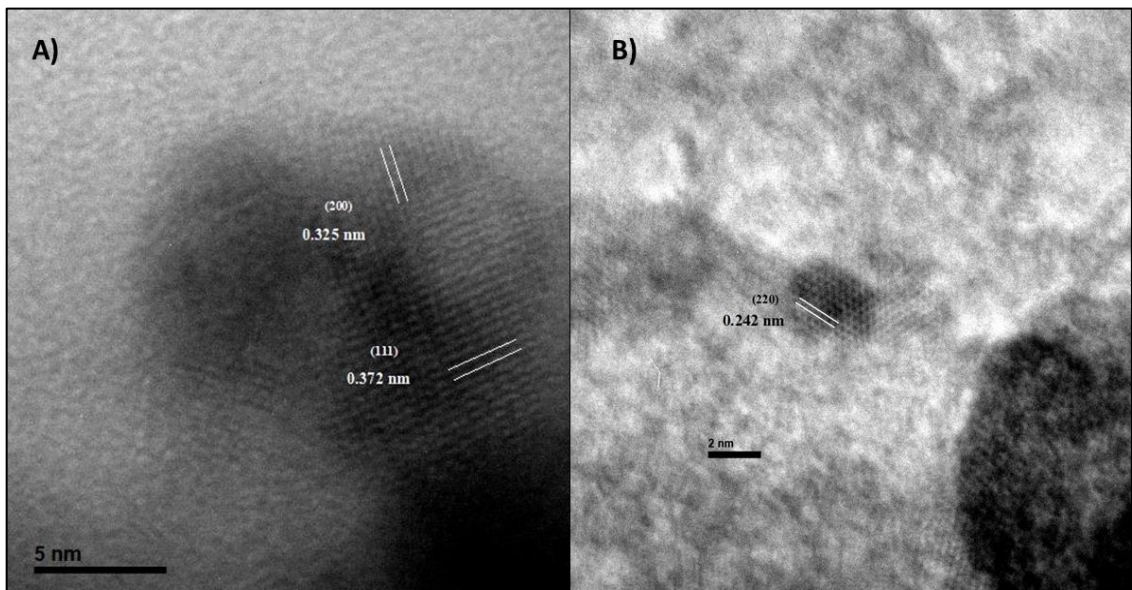


Figura 29. Imágenes TEM a 800 kX de QDs-CdTe por método *one-pot* asistido con microondas.

3.2 Caracterización de nanocompositos por PLALM con target de Imán

Al seguir la metodología planteada se pudieron obtener de forma exitosa nanocompositos con propiedades magnéticas y luminiscentes, se puede ver en la **Figura 30**. Las imágenes **A)**, **B)** y **C)** corresponden al proceso de formación de los nanocompositos por PLALM, mostrando la acumulación del material con forme se realizaba la ablación sobre el target de imán. La sección **D)** y **E)** muestran que el composito formado posee características magnéticas y luminiscentes. Los apartados **F)** y **G)** evidencian la obtención de compositos al usar diversas configuraciones de concentración DDA y diferentes muestras de QDs-CdTe de tonos distintos de emisión de luminiscencia al ser irradiados con luz ultravioleta.

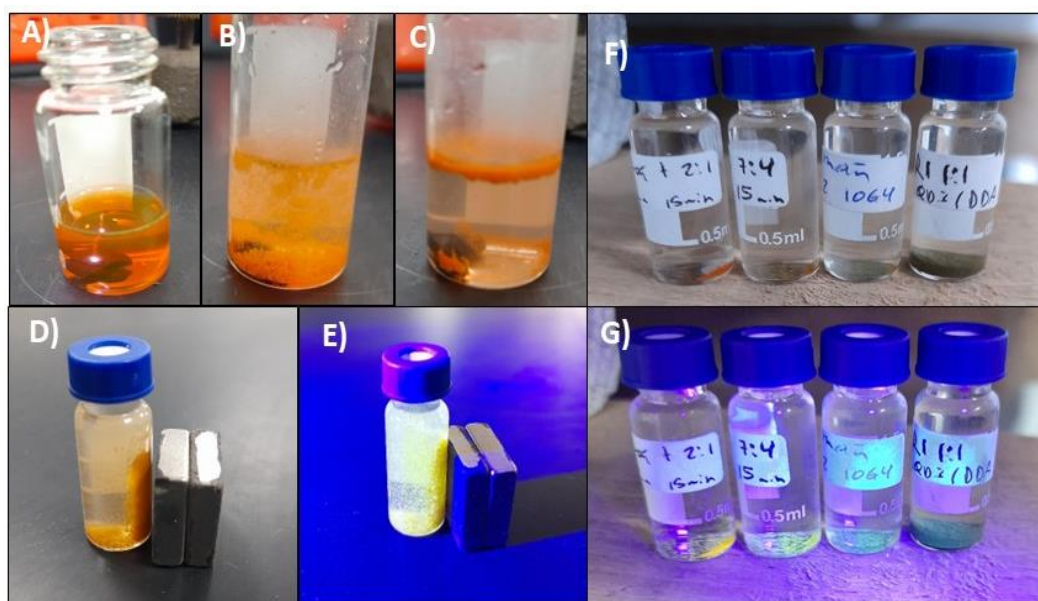


Figura 30. A), B) y C) Fotografía del medio de reacción durante la PLALM. D) Comprobación de atracción magnética. E) Evidencia de fotoluminiscencia. F) y G) Otras muestras sintetizadas y mostrando su luminiscencia.

3.2.1 Espectroscopía Ultravioleta-visible

Las curvas de absorbancia de los nanocompositos sintetizados al usar el target de imán presentadas en la **Figura 31** no muestran picos correspondientes de un óxido de hierro, solo se logra apreciar en la muestra con QDs rojos y verdes su pico de absorción correspondiente, el cual se ve corrido a valores mayores a los que presentaban los QDs solos. Una razón por la cual no se logra apreciar los otros picos puede ser que se solape o se cubra por los demás componentes del imán, ya que es comercial y no tiene una composición pura.

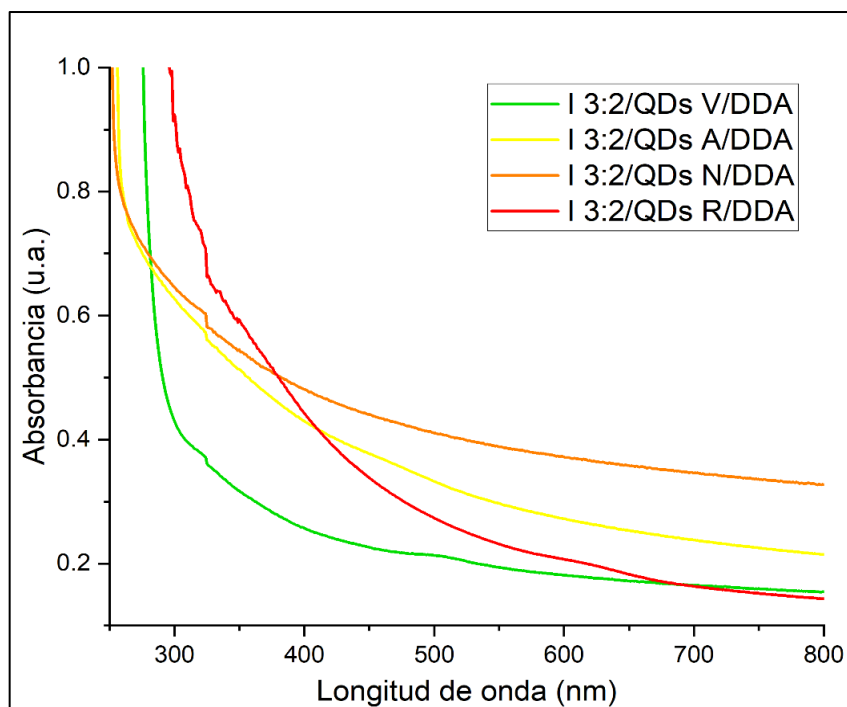


Figura 31. Curvas de absorbancia de nanocompositos sintetizados con target de imán y QDs de diferentes colores.

3.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido

La caracterización SEM de la muestra I-2-3/QDs-CdTe/DDA se presenta en la **Figura 32**, en esta se pueden observar cuatro imágenes tomadas a diferentes magnificaciones (2500, 5000, 10000 y 20000 X) que sirven para mostrar que la muestra tiene diversos tamaños y se encuentran algunos cúmulos en los que aún es posible diferenciarlos.

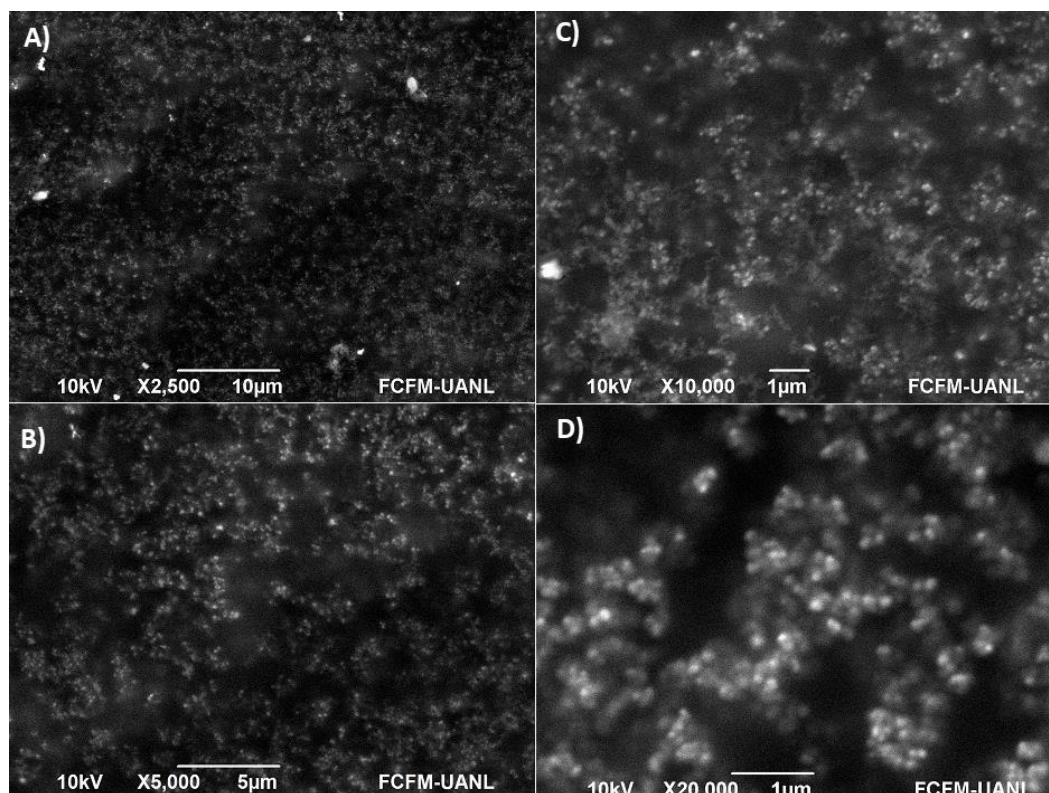


Figura 32. Imágenes SEM de la muestra I-2-3/QDs-CdTe/DDA a diferentes magnificaciones.

La **Figura 33** es un diagrama de dispersión de tamaño de partículas obtenida a partir de 200 mediciones para la muestra I-2-3/QDs-CdTe/DDA y su ajuste a una función normal. Los datos estadísticos obtenidos dan una desviación estándar (SD) de 30.94 nm, con una distribución de Normal de tamaños ($R^2 = 0.959$), el tamaño mínimo de partícula medido fue de 81 nm y un tamaño máximo de 252 nm. Si utilizamos el coeficiente de variación (COV) como indicador para el análisis de dispersión obtenemos un valor de

0.229 (22.9%) el cual es producto de la división del SD entre el tamaño promedio obtenido indicando una baja dispersión de tamaños.

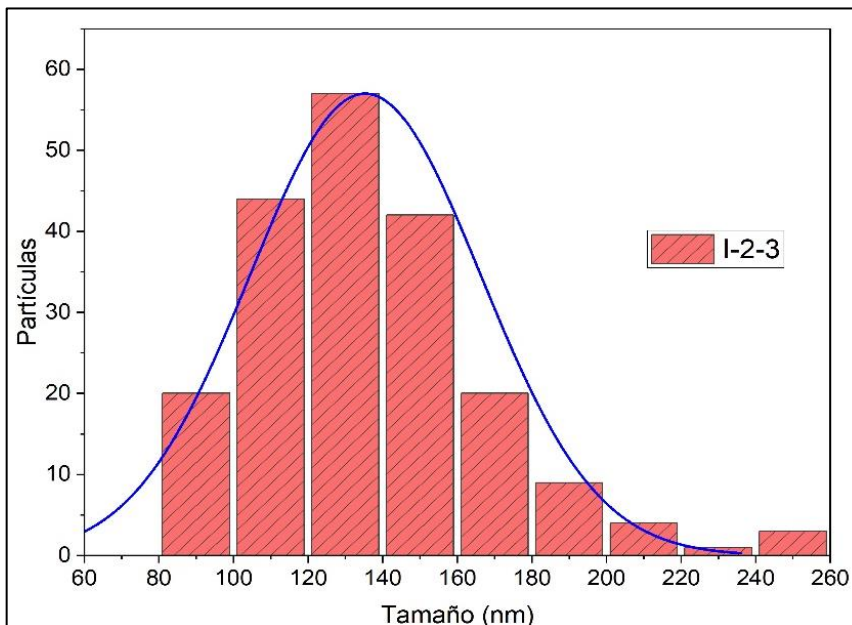


Figura 33. Diagrama de dispersión de tamaño de partículas de la muestra I-2-3/QDs-CdTe/DDA y su ajuste a una función normal.

En el caso de la muestra I-3-2/QDs-CdTe/DDA que se presenta en la **Figura 34**, también se pueden observar cuatro imágenes tomadas a diferentes magnificaciones (2500, 5000, 10000 y 20000 X) mostrando diversos tamaños en la muestra y algunos cúmulos al igual que la muestra anterior. La **Figura 35** muestra el diagrama de dispersión de tamaño correspondiente, sus datos estadísticos obtenidos dan una desviación estándar (SD) de 32.29 nm, con una distribución de Normal de tamaños ($R^2 = 0.925$), el tamaño mínimo de partícula medido fue de 58 nm y un tamaño máximo de 224 nm. Si utilizamos el COV como indicador para el análisis de dispersión obtenemos un valor de 0.279 (27.9%) indicando una baja dispersión de tamaños, pero con mayor dispersión que la muestra I-2-3/QDs-CdTe/DDA.

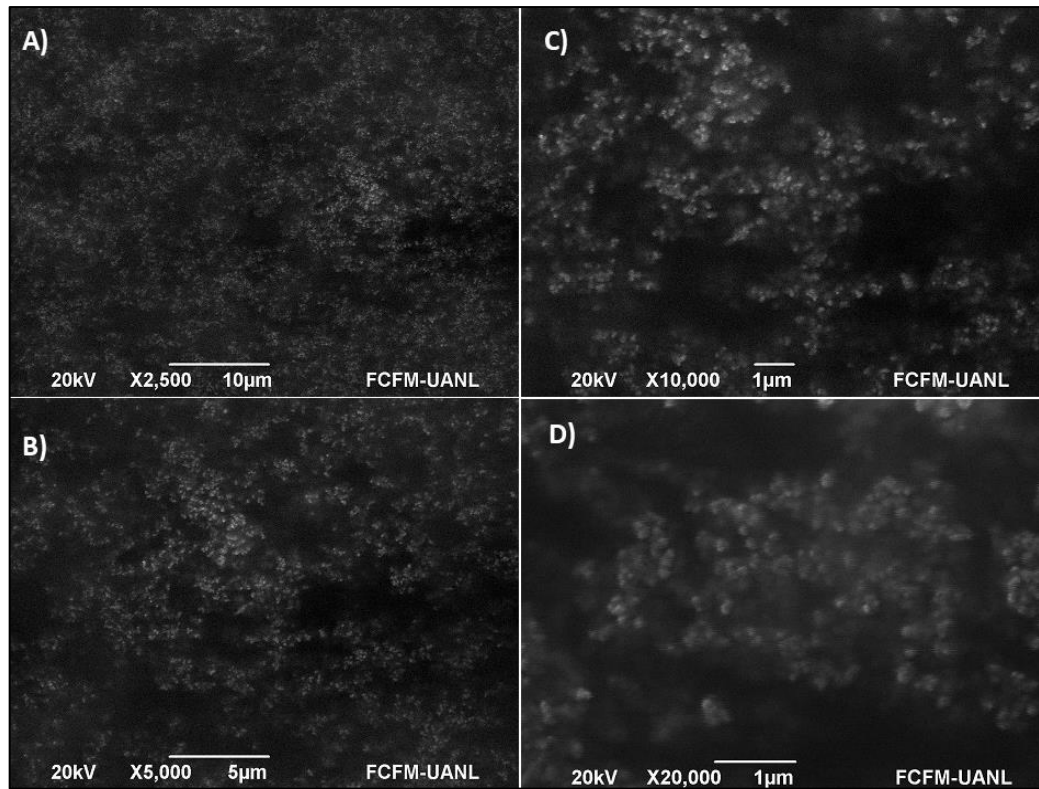


Figura 34. Imágenes SEM de la muestra I-3-2/QDs-CdTe/DDA a diferentes magnificaciones.

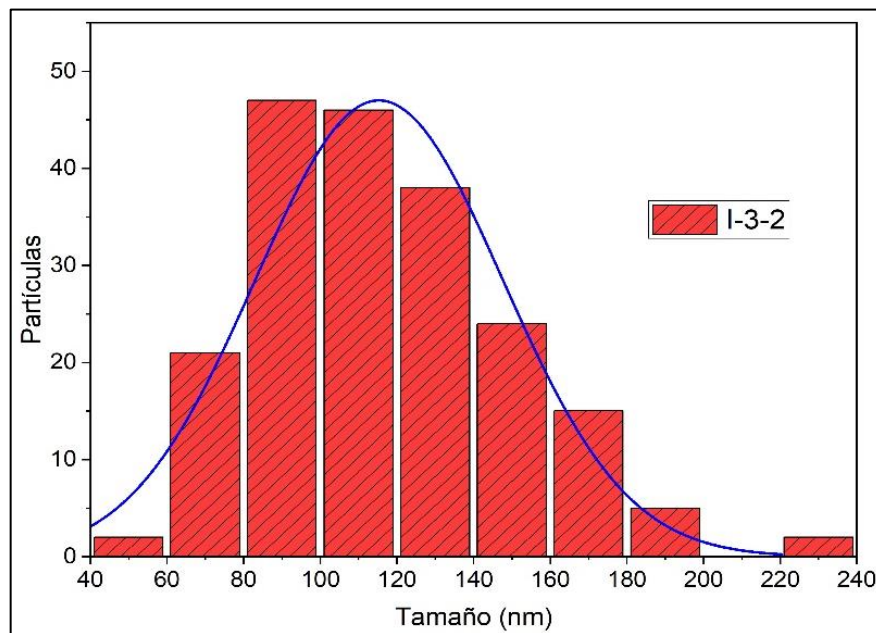


Figura 35. Diagrama de dispersión de tamaño de partículas de la muestra I-3-2/QDs-CdTe/DDA y su ajuste a una función normal.

3.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión

En la **Figura 36** se observan imágenes TEM del nanocomposito sintetizado por ablación láser pulsado en medio líquido, en ellas se ve una dispersión de pequeñas partículas (oscuras) en toda la muestra y una concentración de otras (negro) en algunas regiones, donde todo está unido a través de un recubrimiento (gris) de DDA, conforme al método de síntesis propuesto. Para identificar las partículas se hicieron imágenes TEM a mayores magnificaciones (véase en la **Figura 37**) lo que permitió diferenciar las partículas con estructura cristalina, las cuales fueron analizadas para obtener mediciones de Distancia Interplanar (DIP) de esas zonas. En cada imagen **A**) y **B**) de la **Figura 37** se obtuvieron valores similares, pero en diferentes zonas y/o con menor grado de confianza, dando como resultados medidos DIP de 3.61, 3.86, 3.98, 4.97 y 5.0 Å (armstrong). El valor de 3.86 Å es correspondiente al plano cristalino (111) de la carta cristalográfica 01-075-2086 del CdTe anteriormente ya usada. Los demás valores (3.61, 3.98, 4.97 y 5.0 Å) son correspondientes a los planos (302), (031) y (211) de la carta cristalográfica 01-076-0995 (Anexo B) de la magnetita con la estructura ortorrómbica.

Debido a que la síntesis puede generar más de un solo tipo de estructura en el caso de los óxidos de hierro, es posible que estos valores sean correspondientes a otra estructura u otro óxido de hierro. Por ejemplo, el valor de 4.97 Å podría ser el plano (111) de la magnetita cubica de la carta cristalográfica 01-088-0866 (Anexo C) o del plano (111) la maghemita cúbica con carta cristalográfica 00-004-0755 (Anexo D) ya que tienen valores muy similares de 4.84 y 4.82 Å.

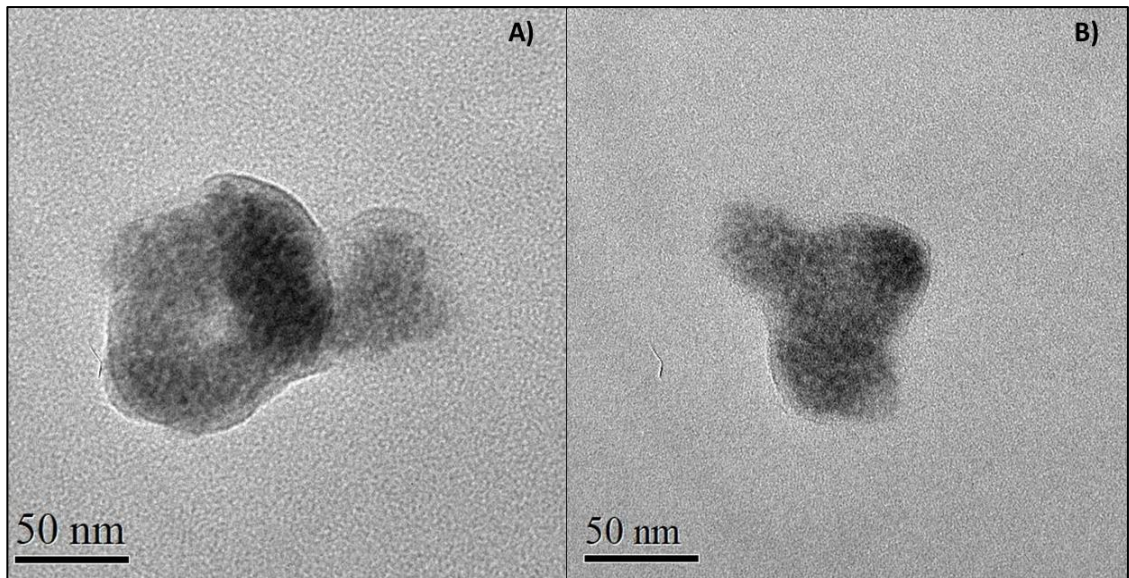


Figura 36. Imágenes TEM a 100 kX del NC I-3-2/QDs-CdTe-R/DDA por PLALM.

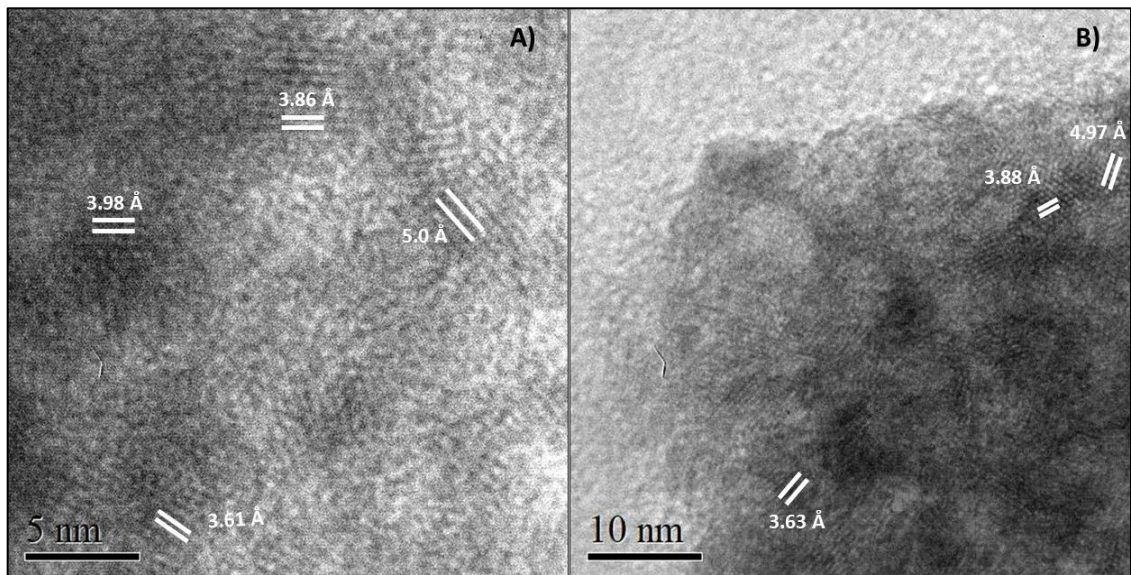


Figura 37. Imágenes TEM: A) 1 MX y B) 800 kX del NC I-3-2/QDs-CdTe-R/DDA por PLALM.

3.3 Caracterización de nanocompositos por PLALM con target de Fe

Al usar el target de Fe en lugar del imán, se siguieron obteniendo nanocompositos que poseen características magnéticas y luminiscentes. La **Figura 38** evidencian la obtención de los compositos al usar diversas configuraciones de concentración del medio líquido y su emisión de luminiscencia al ser irradiados con luz ultravioleta.

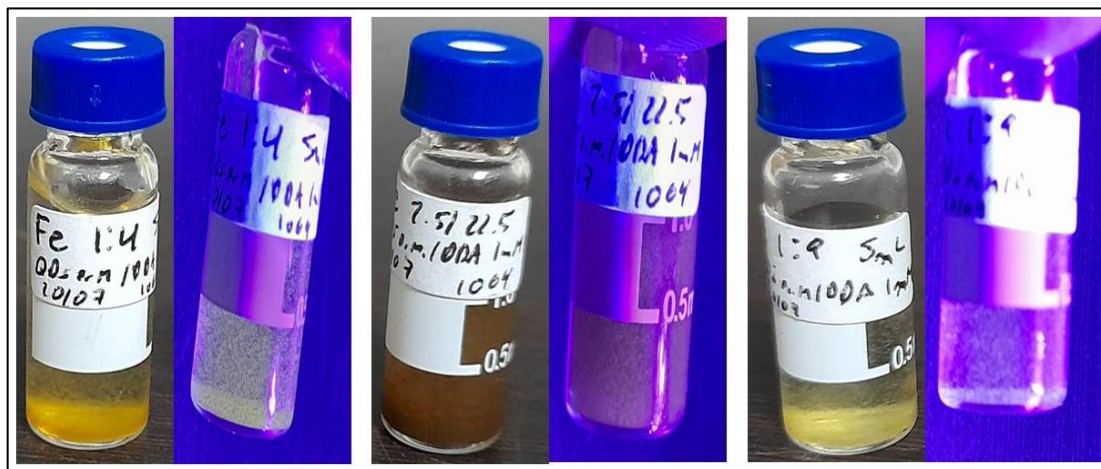


Figura 38. Fotografías de algunos NCs producidos a partir del target de Fe por PLALM.

3.3.1 Espectroscopía Ultravioleta-visible

Las curvas de absorbancia de los nanocompositos sintetizados al usar el target de Fe presentadas en la **Figura 39** muestran un pico correspondiente a la magnetita en 300 nm para todas las muestras [63]. Solo en una de las curvas (de QDs Naranja) se logra apreciar su pico de absorción correspondiente a los QDs-CdTe, de igual manera sabemos que se encuentran presentes en la muestra debido a que visualmente podemos comprobar la luminiscencia bajo luz UV. Una razón por la cual no se logra apreciar los picos en las otras curvas puede ser que se solape o se cubra por el DDA u otro óxido de hierro.

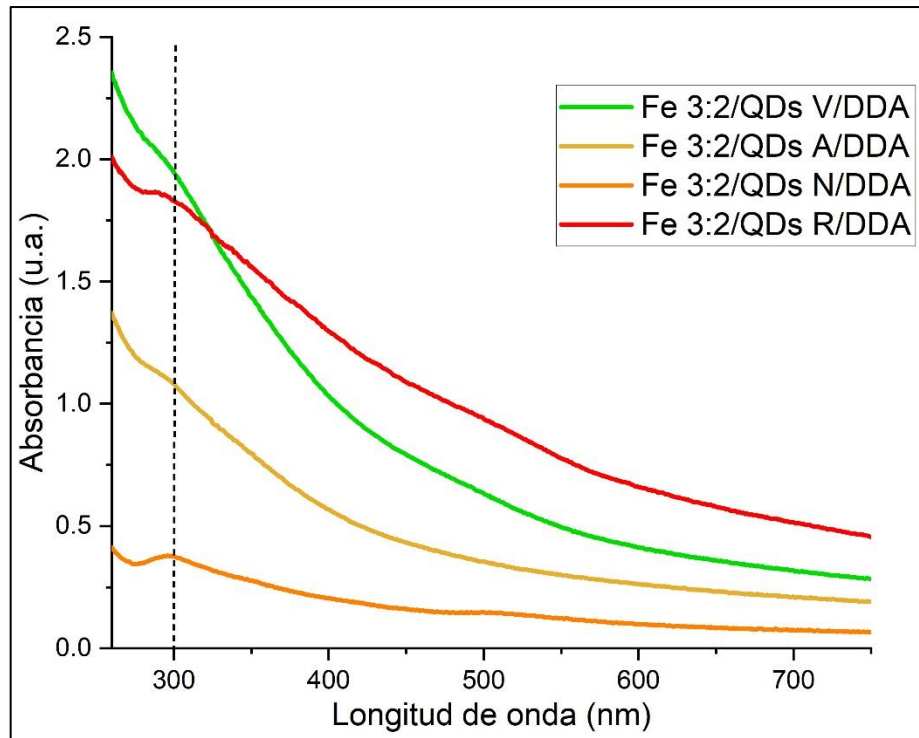


Figura 39. Curvas de absorción de nanocompuestos sintetizados con target de Fe y QDs de diferentes tonalidades.

3.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido

En la **Figura 40**, se pueden observar cuatro imágenes tomadas a diferentes magnificaciones (2500, 5000, 10000 y 20000 X) de la muestra Fe-2-3/QDs-CdTe/DDA mostrando diversos tamaños en la muestra y algunos cúmulos al igual que la muestras con target de imán. La **Figura 41** muestra el diagrama de dispersión de tamaño correspondiente a la muestra y sus datos estadísticos dan una desviación estándar (SD) de 33.67 nm, con una distribución de Normal de tamaños ($R^2 = 0.777$), el tamaño mínimo de partícula medido fue de 76 nm y un tamaño máximo de 244 nm. Si utilizamos el COV como indicador para el análisis de dispersión obtenemos un valor de 0.237 (23.7%) indicando una baja dispersión de tamaños, similar a la muestra I-2-3/QDs-CdTe/DDA, pero con mucho menor ajuste normal.

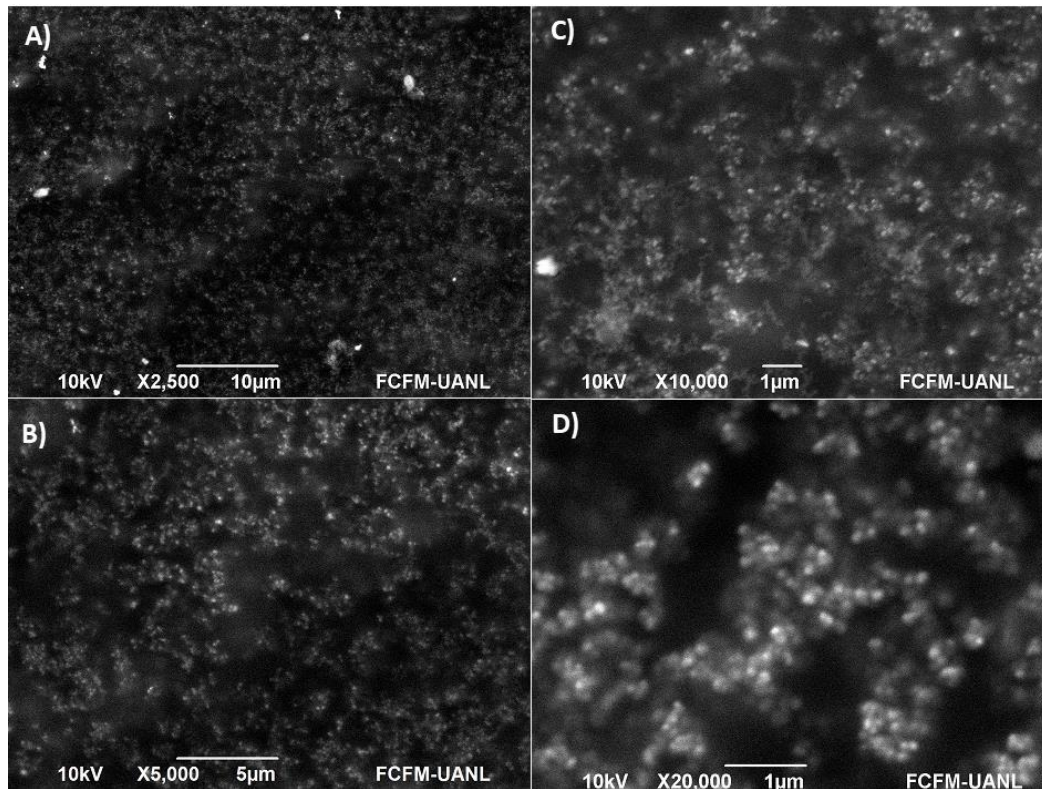


Figura 40. Imágenes SEM de la muestra Fe-2-3/QDs-CdTe/DDA a diferentes magnificaciones.

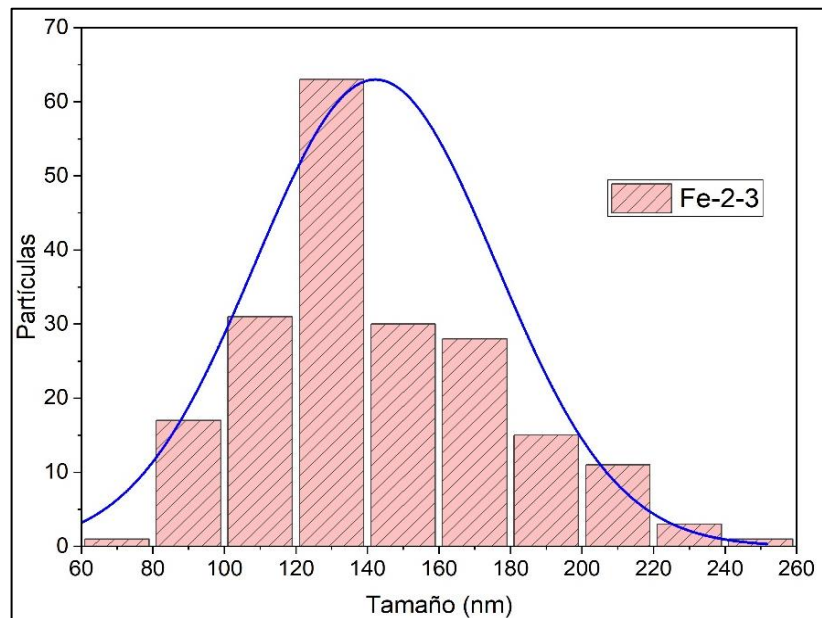


Figura 41. Diagrama de dispersión de tamaño de partículas de la muestra Fe-2-3/QDs-CdTe/DDA y su ajuste a una función normal.

Para la muestra Fe-3-2/QDs-CdTe/DDA, en la **Figura 42** de igual manera se pueden observar cuatro imágenes tomadas a diferentes magnificaciones (2500, 5000, 10000 y 20000 X) mostrando diversos tamaños en la muestra y algunos cúmulos al igual que las muestras anteriores. La **Figura 43** muestra el diagrama de dispersión de tamaño correspondiente a la muestra y sus datos estadísticos dan una desviación estándar (SD) de 29.65 nm, con una distribución de Normal de tamaños ($R^2 = 0.843$), el tamaño mínimo de partícula medido fue de 46 nm y un tamaño máximo de 212 nm. Si utilizamos el COV como indicador para el análisis de dispersión obtenemos un valor de 0.245 (24.5%) indicando una baja dispersión de tamaños, similar a las muestras previas, un poco mayor que la Fe-2-3 pero con mejor ajuste normal y en comparación con las de imán tiene un COV medio y menor ajuste normal.

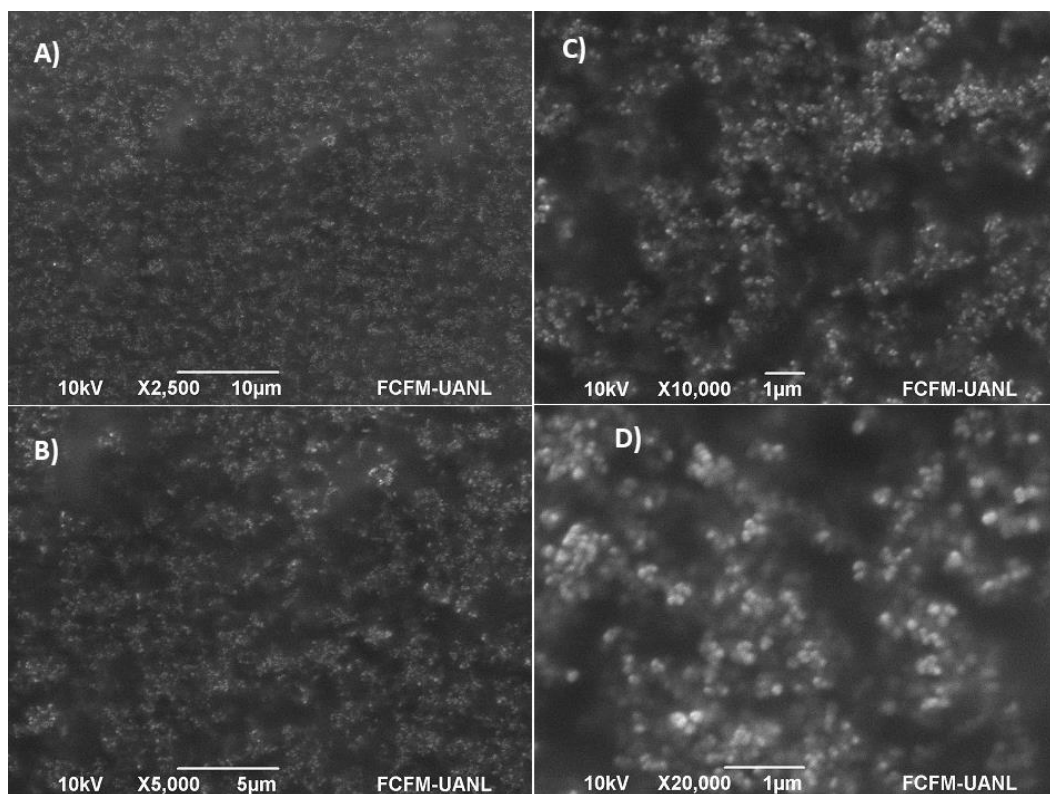


Figura 42. Imágenes SEM de la muestra Fe-3-2/QDs-CdTe/DDA a diferentes magnificaciones.

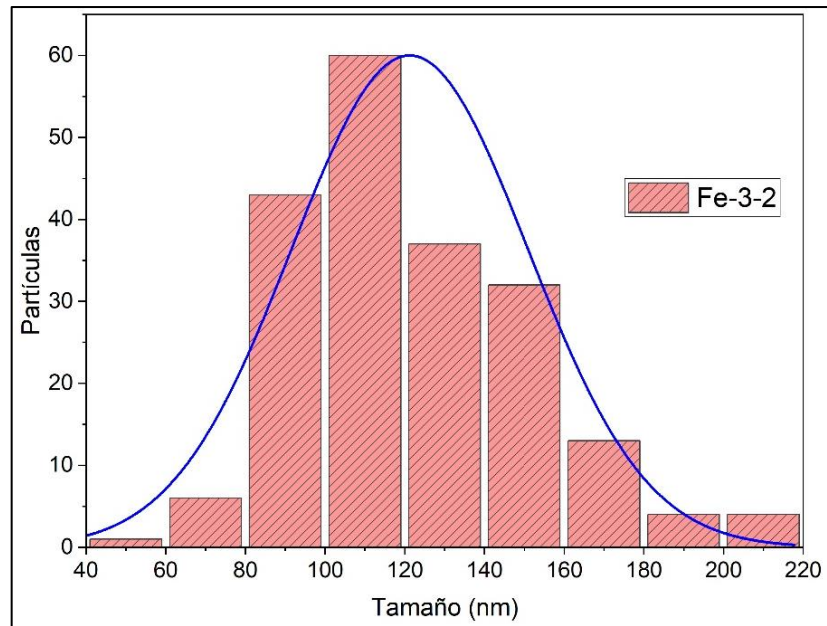


Figura 43. Diagrama de dispersión de tamaño de partículas de la muestra Fe-3-2/QDs-CdTe/DDA y su ajuste a una función normal.

3.3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión

El nanocomposito sintetizado por ablación láser pulsado en medio líquido usando el target de hierro se puede ver en un par de imágenes TEM de la **Figura 44**, en ellas no se logra ver una dispersión de pequeñas partículas (oscuras) en toda la muestra como al usar el imán lo que sí se puede observar son más concentraciones (oscuras) en algunas regiones e incluso algunas partes individuales de tamaño nanométrico, también se logra ver la unión a través de un recubrimiento (gris) de DDA, conforme al método de síntesis propuesto. En la **Figura 45** podemos diferenciar áreas con estructura cristalina, las cuales fueron analizadas para obtener mediciones de Distancia Interplanar (DIP) de esas zonas. En cada imagen **A)** y **B)** se obtuvieron valores similares, pero en diferentes zonas y/o con menor grado de confianza, dando como resultados medidos DIP de 3.61, 3.83, 4.86, 4.92 y 5.55 Å. El valor de 3.83 Å es correspondiente al plano cristalino (111) de la carta cristalográfica 01-075-2086 del CdTe anteriormente ya usada. Los valores 3.61, 3.83, 4.86

y 4.92 Å pueden ser correspondientes a los planos (302), (031) y (211) de la carta cristalográfica 01-076-0995 de la magnetita con la estructura ortorrómbica antes mencionada. Para el valor de 5.55 Å la diferencia es algo grande para considerar los valores de 5.92 Å y similares de la magnetita y maghemita, por lo que, es posible que la ablación láser haya modificado el DDA transformándolo en una estructura de carbono como puede ser el óxido de grafeno reducido (rGO) [64], este parece ser el caso en algunas de las otras muestras con mayor concentración de DDA, con mayor medio líquido y en las muestras de QDs-CdTe ablacionadas por PLALM (mostradas más adelante).

De igual forma que en las muestras de Imán es posible que se puedan generar más de un solo tipo de estructura en el caso de los óxidos de hierro, y los valores de DIP sean correspondientes a otra estructura u otro óxido de hierro.

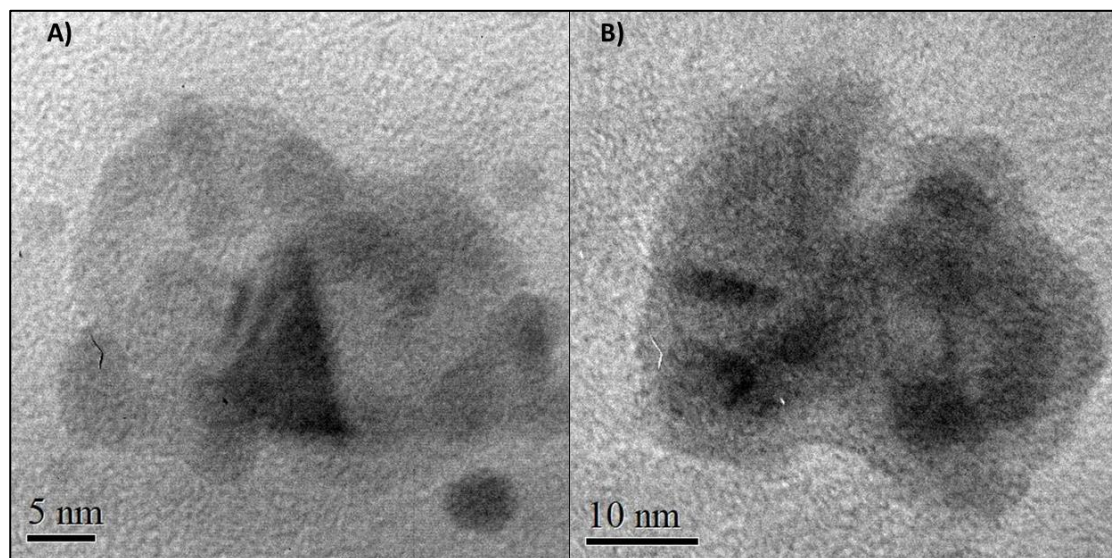


Figura 44. Imágenes TEM a 600 y 500 kX del NC Fe-3-2/QDs-CdTe-R/DDA por PLALM.

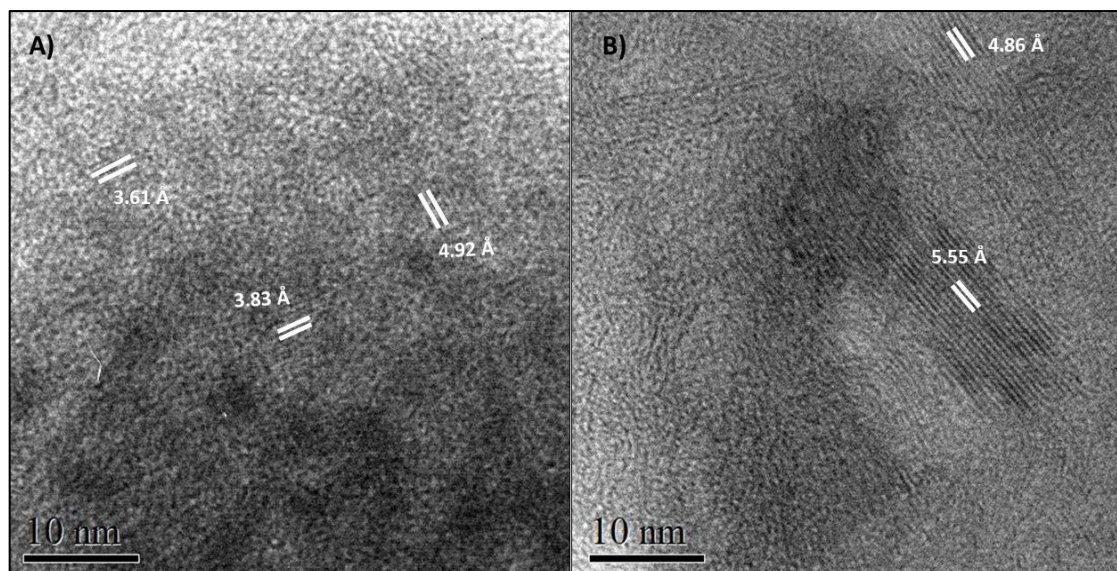


Figura 45. Imágenes TEM a 800 kX del NC Fe-3-2/QDs-CdTe-R/DDA por PLALM.

3.4 Caracterización de QDs-CdTe por PLALM.

Por medio de la técnica de PLALM que se muestra en la **Figura 47** a 532 nm (sección A) y B)) y 1064 (sección C) y D)) se obtuvo una “solución madre” (haciendo una comparativa con el método químico *one-pot* antes usado en este trabajo), de la cual, siguiendo la metodología planteada se lograron obtener QDs-CdTe que se pueden observar en la **Figura 46**, donde se evidencia su luminiscencia bajo radiación de luz UV.

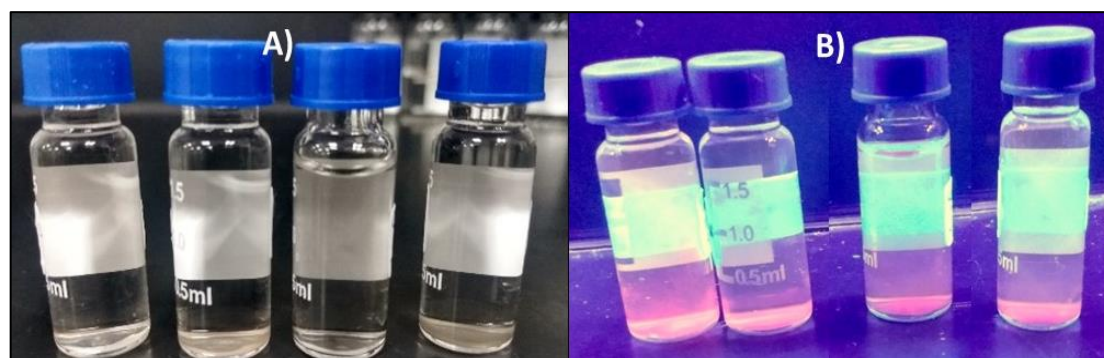


Figura 46. QDs-CdTe sintetizados por PLALM a partir de un target de CdTe 99% puro
A) Sin radiación UV y B) Bajo radiación UV.

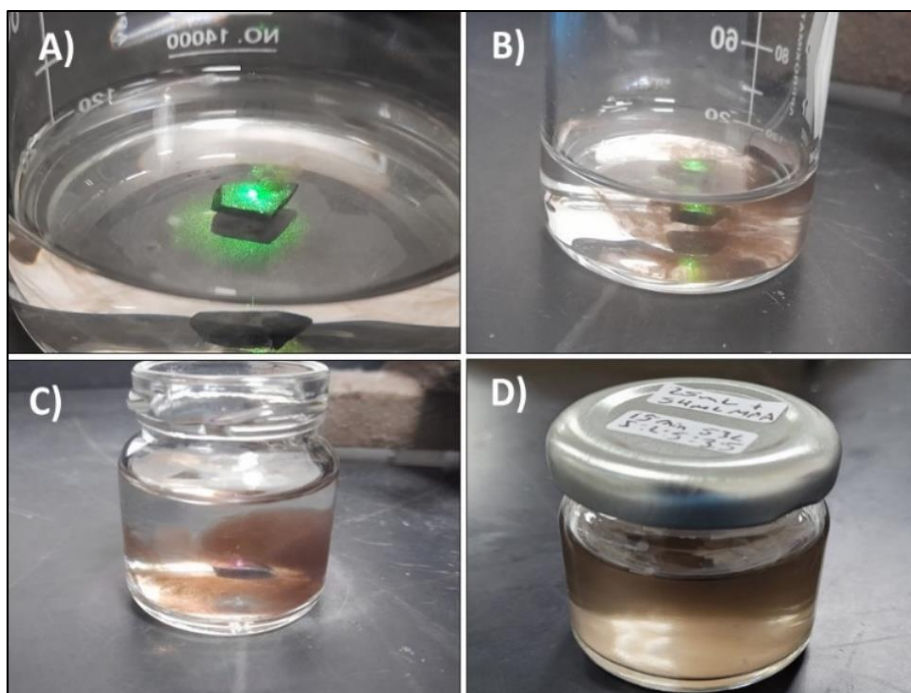


Figura 47. A) Inicio de ablación a 532 nm, B) Desprendimiento de material a 532 nm, C) Desprendimiento de material a 1064 nm y D) Producto obtenido de la ablación.

La **Figura 48** muestra como la aplicación de tratamiento térmico y la variación de concentración afecta en la síntesis de los QDs, es decir con el uso de tratamiento térmico y con el incremento de concentración de MPA se favorece la luminiscencia de los QDs obtenidos. Un punto en contra del incremento de concentración de MPA y la aplicación de tratamiento térmico es una reducción en el tiempo de vida en el que permanece la luminiscencia de las muestras, una posible mejora para este punto es mejorar la limpieza y separación con algún filtro para eliminar el exceso de MPA, CdTe no nanométrico y algún subproducto de carbono que pueda estarse produciendo.

En las imágenes **A)** y **B)** de la **Figura 49** se aprecia como se beneficia la luminiscencia de los QDs al incrementar la temperatura de 120°C (T4) a 140°C (T5), mientras que a 100°C (T3) se ve menor luminiscencia y a 150°C (T6) se aprecia una muy pequeña diferencia. De igual manera se modificaron tiempos (5, 10 y 20 min) para los tratamientos térmicos, pero no se logró observar una diferencia significativa. En la misma figura

comparando **A**) y **C**) o bien **B**) y **D**) (son las mismas muestras vistas desde otro ángulo diferente) se hace constar que guardar las muestras bajo luz también incrementa la luminiscencia de QDs obtenidos. De manera resumida en la **Tabla 6** se muestran las ventajas y desventajas apreciadas en la síntesis conforme la variación de los parámetros y en la **Tabla 7** se muestran los tiempos visualizados en que las muestras presentaban luminiscencia.

Tabla 6. Ventajas y desventajas observadas de las variaciones de parámetros en la síntesis de QDs-CdTe por PLALM.

Parámetro	Ventajas	Desventajas
<i>Longitud de onda</i>	A mayor longitud de onda se observa una mayor cantidad de material en la muestra.	El tamaño obtenido del material ablacionado será más grande o con mayor dispersión.
<i>Concentración de MPA</i>	Se incrementa la luminiscencia al usar más MPA en el medio líquido (guardado en luz). En el caso de oscuridad es inverso.	Provoca una cristalización del exceso de MPA, eliminando la luminiscencia y favorece la aparición de subproductos.
<i>Tratamiento térmico y guardado en luz</i>	Su uso favorece la luminiscencia en las muestras.	Su tiempo de vida es más corto que las muestras que no tienen tratamiento o se guardan en oscuridad.

Tabla 7. Tiempos de identificación visual de luminiscencia para QDs-CdTe por PLALM.

Muestras	Tiempo de aparición de luminiscencia (días)
STT OBS	7-14
STT LUZ	4-8
T4 OBS	2
T4 LUZ	1

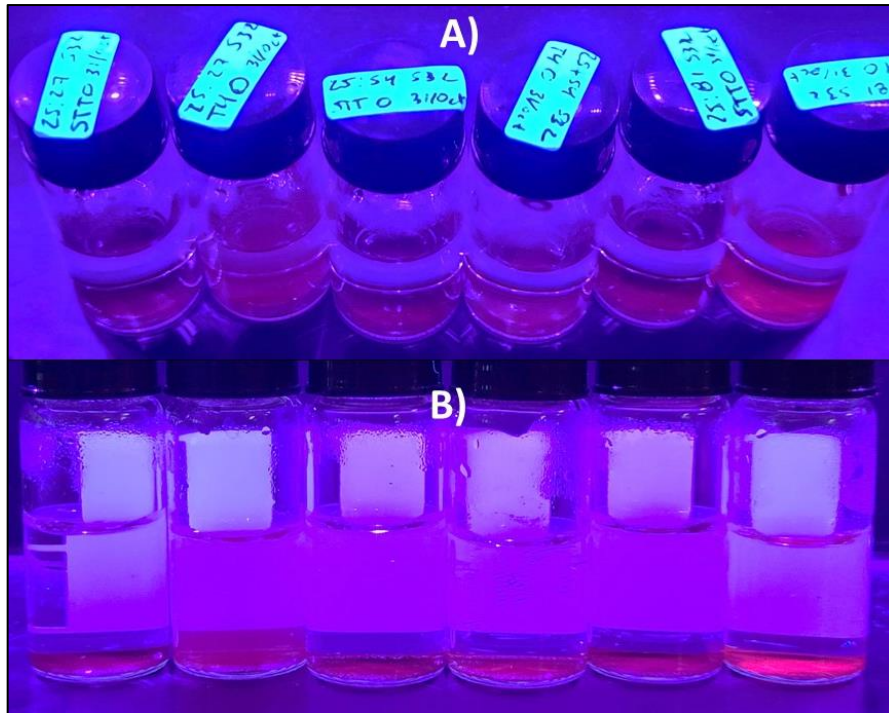


Figura 48. QDs-CdTe por PLALM con diferentes concentraciones de MPA con y sin tratamiento térmico (mismo orden, solo es otra vista desde diferente ángulo).

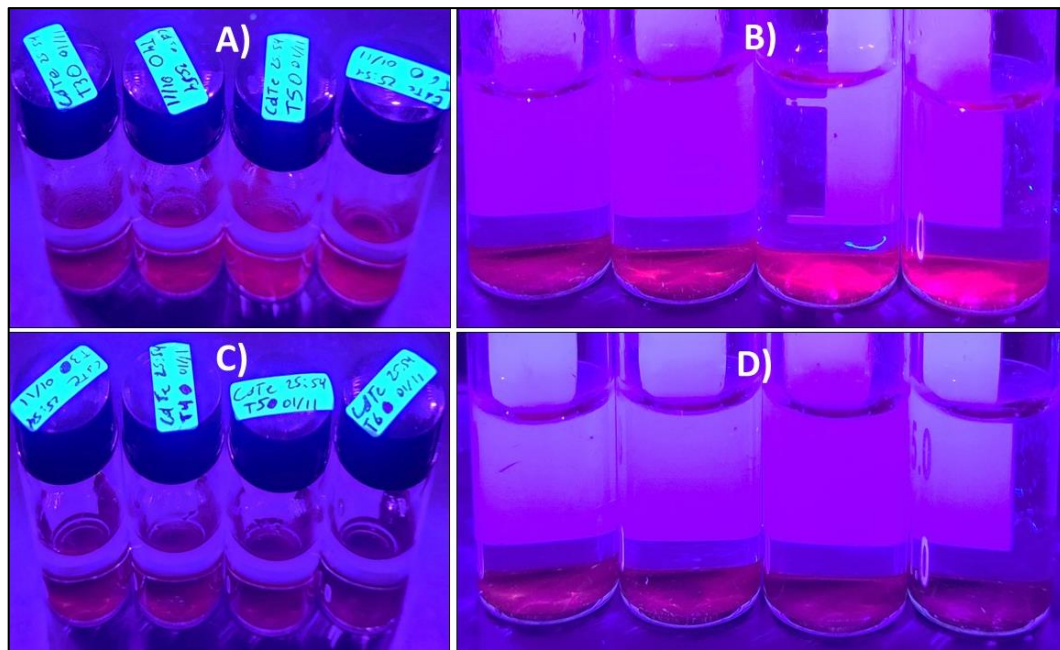


Figura 49. QDs-CdTe por PLALM con diferentes tratamientos térmicos. A) y B) Son guardados en luz, mientras que C) y D) son guardados en oscuridad.

3.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido

La caracterización SEM de las muestras de QDs-CdTe como se pueden observar en las imágenes de la **Figura 50** muestran cúmulos grandes de material en cada muestra, además se aprecia la formación de cúmulos más pequeños en el caso de usar menos MPA (imagen **B**) y principalmente al aplicar un tratamiento térmico externo a la ablación como en la imagen **D**). En el caso de la imagen **C**) se presenta un efecto similar al reducir la cantidad de medio líquido, esto debido a que se produce un aumento de temperatura en el medio durante el proceso de ablación causado por la disipación energética de burbuja de cavitación (pequeña explosión de vapor).

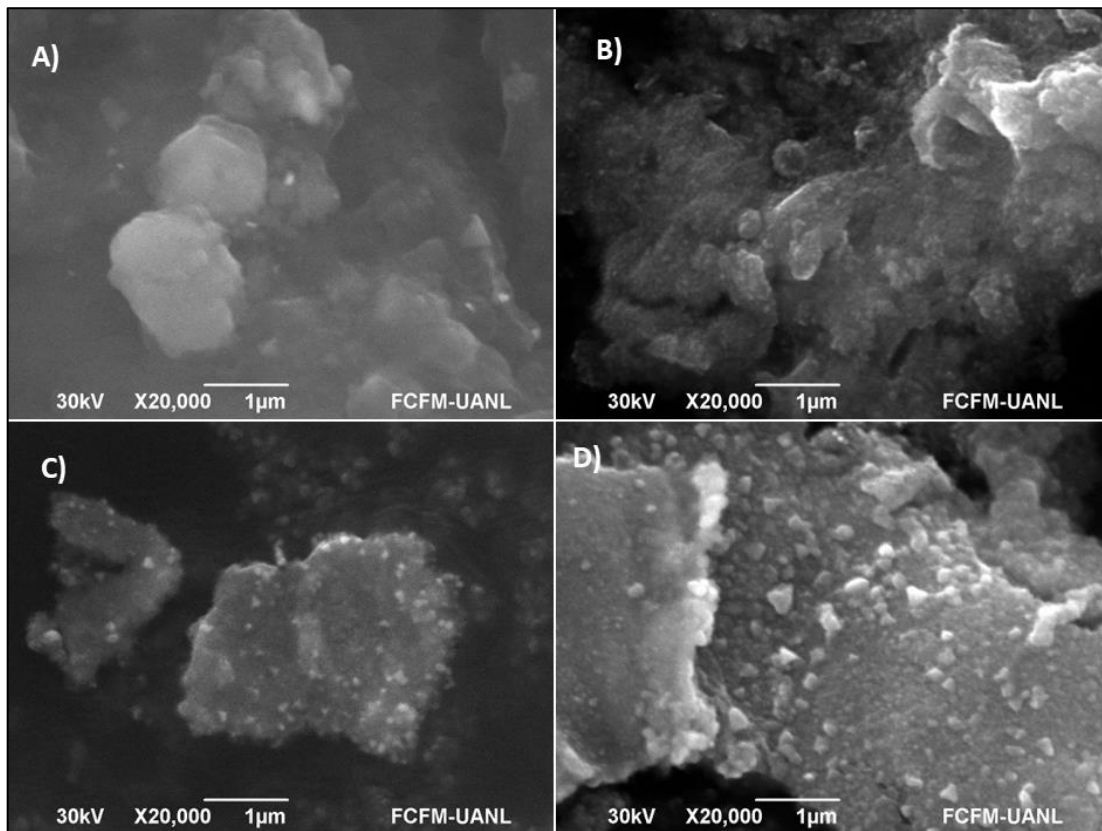


Figura 50. Imágenes SEM de QDs-CdTe sintetizados por PLALM con variaciones: A) 25-164-1064-STT, B) 25-268-1064-STT, C) 5-10.8-1064-STT y D) 25-164-1064-T4.

3.4.2 Microscopía Electrónica de Transmisión

La **Figura 51** muestra un par de imágenes TEM de QDs-CdTe sintetizados por PLALM, en ellas se logra observar zonas con estructura cristalina, las cuales se analizaron para obtener DIP de estas zonas. Los valores obtenidos en las imágenes **A)** y **B)** fueron de 3.55, 4.03, 4.61, 4.88, 4.97 y 5.52 Å. El valor de 3.55 Å puede ser correspondiente al plano cristalino (111) de la carta cristalográfica 01-075-2086 del CdTe anteriormente ya usada o al (002) de la carta cristalográfica 00-019-0193 de CdTe con estructura hexagonal (Anexo E), que también concuerda al plano cristalino (100), ya que la DIP de 4.03 Å es muy próxima de la 3.984 Å de dicha carta cristalográfica.

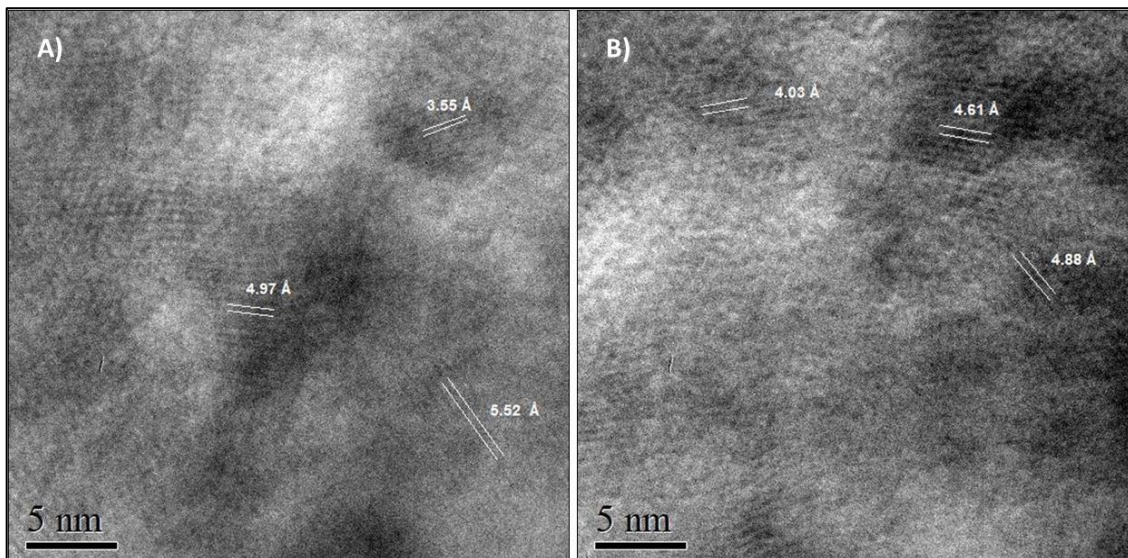


Figura 51. Imágenes TEM a 800 kX en diferentes zonas de QDs-CdTe sintetizados por PLALM.

Todas las DIP encontradas, junto con las estructuras cristalinas apreciadas en las imágenes TEM (de menor magnificación) de la **Figura 52** evidencian la formación de otra estructura cristalina, debido a la composición del medio líquido y a la técnica de síntesis usada, se infiere que el MPA se descompone y se reestructura en una nanoestructura de carbono como puede ser rGO mencionado anteriormente en el caso del MPA o incluso en

nanotubos de carbono [64, 65, 66]. Cabe resaltar que se requiere una mayor investigación para determinar la veracidad de esta afirmación, pero ello supera o se desvía del tema central de investigación de este trabajo, por ende, no se profundizó en este tema y se concluyó con el trabajo realizado hasta el momento.

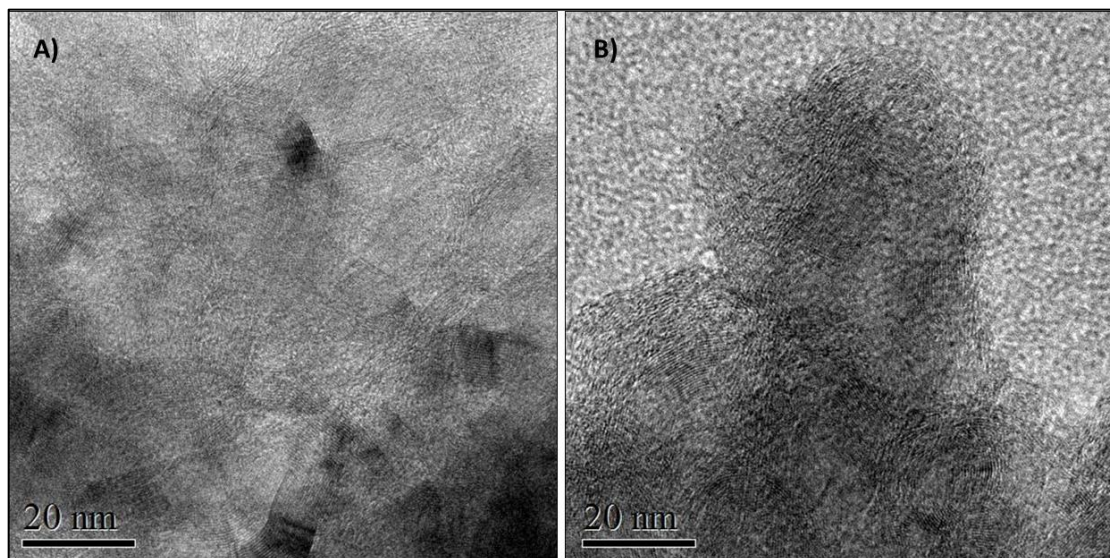


Figura 52. Imágenes TEM a 400 kX en diferentes zonas de QDs-CdTe sintetizados por PLALM.

CAPÍTULO V. Conclusiones

- La PLALM permitió la obtención exitosa de NCs con propiedades magnéticas y luminiscentes evidenciadas visualmente a partir del target comercial de imán. La espectroscopía UV-Vis mostró que sus curvas de absorbancia contienen picos asociados a los QDs-CdTe. Los análisis SEM y los diagramas de dispersión de tamaños confirmaron que las muestras tienen una baja dispersión de tamaños con un COV relativamente bajo considerando que no se utilizó ningún método de filtrado especial. Las imágenes TEM permitieron identificar tanto los planos cristalinos de CdTe como posibles fases de óxidos de hierro, sugiriendo que la síntesis puede producir más de una estructura en el NCs.
- El uso del target de Fe en PLALM también resultó en NCs con propiedades magnéticas y luminiscentes. Los espectros UV-Vis confirmaron la presencia de magnetita en las muestras, mientras que la luminiscencia de los QDs-CdTe fue observada principalmente de manera visual. El SEM mostró una distribución de tamaños con dispersión y algunos cúmulos un poco mayor que en los NCs obtenidos con imán. Las imágenes TEM identificaron tanto planos cristalinos de CdTe como planos de magnetita, además de la posible formación de rGO en algunas muestras, lo que requiere más investigación.
- Se sintetizaron QDs-CdTe con diferentes colores de luminiscencia, se encontraron sus picos de máxima absorbancia y sus valores de band gap mediante espectroscopía UV-Vis y el método directo de Tauc respectivamente. Por medio de TEM se validó la estructura cristalina con mediciones de sus DIP en su correspondencia con planos cristalinos según las cartas cristalográficas del material.

- La síntesis de QDs-CdTe por PLALM mostró visualmente que el tratamiento térmico y la concentración de MPA mejoraron la luminiscencia de los QDs-CdTe. Sin embargo, se observó que un exceso de MPA y tiempos prolongados de tratamiento térmico reducen el tiempo de vida de la luminiscencia. El análisis SEM reveló una diferencia de tamaño de cúmulos obtenidos, relacionados con la concentración de MPA y el tratamiento térmico. El TEM y las DIP de las muestras indican la posibilidad que la PLAML y/o la aplicación de tratamiento térmico haya resultado en la formación de otras nanoestructuras, como lo pueden ser rGO o nanotubos de carbono.

CAPÍTULO VI. Trabajo a futuro

Para futuros proyectos, se sugiere:

- Disminuir la dispersión de tamaños de los nanocompositos por medio de filtrados especiales y obtenerlos en un rango específico más controlado.
- Caracterizar y optimizar las propiedades ópticas de los nanocompositos como la intensidad de Fluorescencia (PL) y su estabilidad con el paso del tiempo.
- Optimizar los parámetros de síntesis de los QDs-CdTe por PLALM para controlar el recubrimiento, mejorar su producción, obtener las demás tonalidades características de este material, estabilizar sus propiedades ópticas y su estabilidad al paso del tiempo.
- Funcionalizar el material obtenido en este proyecto para estudiar sus posibles aplicaciones en área biomédica u otras.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Ayman M., Y. Samir A., E. Wael H., E. Mahmoud A. y A. Emad A., «Au@CdO core/shell nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in Au precursor solution,» *Applied Physics A*, n° 123, p. 774, 2017.
- [2] S. R. M. Santiago, T. N. Lin, C. H. Chang, Y. A. Wong, C. A. J. Lin, C. T. Yuan y J. L. Shen, «Synthesis of N-doped Graphene Quantum Dots by Pulsed Laser Ablation with Diethylenetriamine (DETA) and Their Photoluminescence,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 3, 2017.
- [3] Y. J. J. R. Y. S. W. K. B. L. K. J. K. K. S. Kang, «Pulsed laser ablation based synthetic route for nitrogen-doped graphene quantum dots using graphite flakes,» *Applied Surface Science*, 2019.
- [4] J. L. J. L. a. Z. L. Hongkun Huang, Hongkun Huang, Jiancheng Lai, Jian Lu y Zhenh, «Pulsed laser ablation of bulk target and particle products in liquid for nanomaterial fabrication,» *AIP Advances*, vol. 9, n° 1, 2019.
- [5] L. León Félix, J. A. H. Coaquira, M. A. R. Martínez, G. F. Goya, J. Mantilla, M. H. Sousa, L. de los Santos Valladares, C. H. W. Barnes y P. C. Morais, «Structural and magnetic properties of core-shell Au/Fe₃O₄ nanoparticles,» *Scientific Reports*, vol. 7, p. 41732, 2017.
- [6] Chen, Chao-Xi; Li, Yu-Han; Zhou, Yun-Lu; Zhang, Jun-Hao; Wei, Qi-Zhuang; Dai, Tao; Wang, Lu , «Rapidly detecting antibiotics with magnetic nanoparticle coated CdTe quantum dots,» *RSC Advances*, vol. 10, n° 4, p. 1966–1970, 2020.
- [7] Cabrera, Mariana P; Filho, Paulo E Cabral; Silva, Camila M C M; Oliveira, Rita M; Geraldes, Carlos F G C; Castro, M Margarida C A; Costa, Benilde F O; Henriques, Marta S C; Paixão, José A; Carvalho, Luiz B; Santos, Beate S; Hallwass, Fernando; et al, «Highly fluorescent and superparamagnetic nanosystem for biomedical applications,» *Nanotechnology*, vol. 28, n° 28, 2017.
- [8] Koc, Kenan; Karakus, Baris; Rajar, Kausar; Alveroglu, Esra, «Synthesis and characterization of ZnS@Fe₃O₄ fluorescent-magnetic bifunctional nanospheres,» *Superlattices and Microstructures*, vol. 110, pp. 198-204, 2017.
- [9] Wang, Z., Jiang, X., Liu, W. et al, «A rapid and operator-safe powder approach for latent fingerprint detection using hydrophilic Fe₃O₄@SiO₂-CdTe nanoparticles,» *Sci. China Chem*, vol. 62, pp. 889-896, 2019.
- [10] de Melo, Fernando Menegatti; Grasseschi, Daniel; Brandão, Bruno B. N. S.; Fu, Ying; Toma, Henrique E. , «Superparamagnetic Maghemite-Based CdTe Quantum Dots as Efficient Hybrid Nanoprobes for Water-Bath Magnetic Particle Inspection,» *ACS Applied Nano Materials*, vol. 1, n° 6, p. 2858–2868, 2018.
- [11] Qiutong Wang, Yuting Geng, Jianhao Li, Meizhen Yin, Yiseng Hu, Yangxiu Liu and Kai Pan, «Novel magnetic-fluorescent bifunctional Janus nanofiber membrane,» *Nanotechnology*, vol. 29, n° 13, 2018.
- [12] J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y. S. Chan, A. Dufresne y M. K. Danquah, «Review

- on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations,» *Beilstein J. Nanotechnol*, vol. 9, p. 1050–1074, 2018.
- [13] D. Sannino, «Types and Classification of Nanomaterials,» de *Nanotechnology*, Singapore, Springer, 2021, pp. 15-38.
- [14] L. A. Kolahalam, I. Kasi Viswanath, B. S. Diwakar, B. Govindh, V. Reddy y Y. N. Murthy, «Review on nanomaterials: Synthesis and applications,» *Materials Today: Proceedings*, 2019.
- [15] G. Zambrano, «Effect of nanostructure on the thermal and magnetic properties of 2D and 0D type nanomaterials,» *Rev. Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, vol. 44, n° 170, pp. 153-168, 2020.
- [16] M. L. García Betancourt, S. I. Ramirez Jiménez, A. González Hodges, Z. E. Nuñez Salazar, I. L. Esclante García y J. Ramirez Aparicio, «Low Dimensional Nanostructures: Measurement and Remediation Technologies Applied to Trace Heavy Metals in Water,» de *Trace Metals in the Environment: New Approaches and Recent Advances*, IntechOpen, 2021, pp. 165-167.
- [17] R. Kumar, K. Mondal, P. Kumar Panda, A. Kaushik, R. Abolhassani, R. Ahuj, . H. Günter Rubahn y Y. Kumar Mishra, «Core-Shell Nanostructures: Perspectives towards Drug Delivery Applications,» *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 39, 2020.
- [18] P. K. Kalambate, Dhanjai, Z. Huang, Y. Li, Y. Shen, M. Xie, Y. Huang y A. K. Srivastava, «Core@Shell Nanomaterials Based Sensing Devices: A review,» *Trends in Analytical Chemistry*, 2019.
- [19] J. Wallyn, N. Anton y T. F. Vandamme, «Synthesis, Principles, and Properties of Magnetite Nanoparticles for In Vivo Imaging Applications—A Review,» *Pharmaceutics*, vol. 11, n° 11, 2019.
- [20] A. M. García Romero y N. Monasterio Guisasola, «TEMA 8: PROPIEDADES FÍSICAS: TÉRMICAS, ELÉCTRICAS, MAGNÉTICAS Y ÓPTICAS,» Euskadi, 2018.
- [21] S. Martínez Montemayor, *Materiales magnéticos puros, compuestos e híbridos: Su síntesis mediante un proceso de Pechini modificado y su caracterización magnética, estructural y morfológica*, Repositorio Institucional del Centro de Investigación en Química Aplicada, 2006.
- [22] J. Mohapatra y J. Ping Liu, «Rare-Earth-Free Permanent Magnets: The Past and Future,» *Handbook of Magnetic Materials. Elsevier*, 2018.
- [23] K. K. Kefeni, T. A. M. Msagati, T. TI. Nkambule y B. B. Mamba, «Spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites for biomedical applications and their toxicity,» *Materials Science & Engineering C*, 2019.
- [24] G. Lokesh Srinath, M. Mohd Ambri, Y. Rozan Mohamad y D. Duryha Berhanuddin, «Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles in Biomedical Application: From Synthesis to Surface Functionalisation,» *Magnetochemistry*, vol. 6, n° 68, 2020.
- [25] M. Iacob, C. Racles, M. Dascalu, C. Tugui, V. Lozan y M. Cazacu, «Nanomaterials Developed by Processing Iron Coordination Compounds for Biomedical Application,» *Journal of Nanomaterials*, 2019.

- [26] Hupfeld, Tim; Salamon, Soma; Landers, Joachim; Sommereyns, Alexander; D. Buendia, Carlos; Schmidt, Jochen; Wende, Heiko; Schmidt, Michael; Barcikowski, Stephan, «3D printing of magnetic parts by laser powder bed fusion of iron oxide nanoparticle functionalized polyamide powders,» *J. Mater. Chem. C*, vol. 8, pp. 12204-12217, 2020.
- [27] L. Hu, H. Zhong y Z. He, «Toxicity evaluation of cadmium-containing quantum dots: A review of optimizing physicochemical properties to diminish toxicity,» *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 200, 2021.
- [28] A. Farooq, S. Ali y W. Tawfik, «Fabrication and study of structural and optical properties of Cadmium Telluride quantum dots,» *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 21, n° 6, pp. 385 - 394, 2019.
- [29] P. Meenakshi Rana y P. Chowdhury, «Influence of size and shape on optical and electronic properties of CdTe quantum dots in aqueous environment,» : *AIP Conference Proceedings*, n° 2136, 2019.
- [30] Yang, Chao; Feng, Guoying; Dai, Shenyu; Wang, Shutong; Li, Guang; Zhang, Hua; Zhou, Shouhuan, «Femtosecond pulsed laser ablation in microfluidics for synthesis of photoluminescent ZnSe quantum dots,» *Applied Surface Science*, vol. 414, pp. 205-211, 2017.
- [31] M. A. Ruiz Robles, «Sintesis y caracterización de nanocompositos fluorescentes a base de puntos cuánticos con potencial aplicación en impresiones de alta seguridad,» Doctorado thesis, Universidad Autónoma Nuevo Leon., 2019.
- [32] L. G. Silva Vidaurri, M. A. Ruiz Robles, C. D. Gutiérrez Lazos, F. Solis Pomar, A. Fundora, M. f. Meléndrez y E. Pérez Tijerina, «Study of the Influence of Microwave Irradiation under Controlled Conditions on the Optical and Structural Properties of CdTe Quantum Dots Synthesized by One-Pot Synthesis,» *Chalcogenide Letters*, vol. 5, n° 16, pp. 241-248, 2019.
- [33] S. Kini, S. D.Kulkarni, V. Ganiga, N. T.K. y S. Chidangila, «Dual functionalized, stable and water dispersible CdTe quantum dots: Facile, one-pot aqueous synthesis, optical tuning and energy transfer applications,» *Materials Research Bulletin*, vol. 110, pp. 57-66, 2019.
- [34] Liang Hu;Hui Zhong;Zhiguo He, «Toxicity evaluation of cadmium-containing quantum dots,» *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 200, 2020.
- [35] Elsied, Ahmed M.; Dieffenbach, Payson C.; Diwakar, Prasoon K.; Hassanein, Ahmed, «Nanosecond laser-metal ablation at different ambient conditions,» *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 143, pp. 26-31, 2018.
- [36] A.V. Shabalina, E.D. Fakhrudinova, A.G. Golubovskaya, S.M. Kuzmin, S.V. Koscheev, S.A. Kulinich, V.A. Svetlichnyi, O.V. Vodyankina, «Room-Temperature Laser Synthesis in Liquid of Oxide, Metal-Oxide Core-Shells, and Doped Oxide Nanoparticles,» *Applied Surface Science*, vol. 26, n° 42, pp. 9206-9242, 2020.
- [37] Myungjoon Kim, Saho Osone, Taesung Kim, Hidenori Higashi, Takafumi Seto, «Synthesis of Nanoparticles by Laser Ablation: A Review,» *KONA Powder and Particle Journal*, vol. 34, pp. 80-90, 2017.
- [38] René Streubel, Stephan Barcikowski, and Bilal Gökce, «Continuous multigram

- nanoparticle synthesis by high-power, high-repetition-rate ultrafast laser ablation in liquids,» *Optics Letters*, vol. 41, n° 7, 2016.
- [39] Xiao, J.; Liu, P.; Wang, C.X.; Yang, G.W., «External field-assisted laser ablation in liquid: An efficient strategy for nanocrystal synthesis and nanostructure assembly,» *Progress in Materials Science*, vol. 87, pp. 140-220, 2017.
- [40] Dongshi Zhang, et al, «Underwater persistent bubble-assisted femtosecond laser ablation for hierarchical micro/nanostructuring,» *International Journal of Extreme Manufacturing*, vol. 2, 2020.
- [41] René Streubel, Georg Bendt and Bilal Gökce, «Pilot-scale synthesis of metal nanoparticles by high-speed pulsed laser ablation in liquids,» *Nanotechnology*, vol. 27, 2016.
- [42] Lin Cui, Xin Ren, Jingang Wang, Mengtao Sun, «Synthesis of homogeneous carbon quantum dots by ultrafast dual-beam pulsed laser ablation for bioimaging,» *Materials Today Nano*, vol. 12, 2020.
- [43] Santiago, T. N. Lin, C. Chang, Y. Wong, C. A. J. Lin, C. Yuan and J. L. Shen, «Synthesis of N-doped graphene quantum dots by pulsed laser ablation with diethylenetriamine (DETA) and their photoluminescence,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 33, 2017.
- [44] Sukhyun Kang, Young Kyu Jeong, Kyung Hwan Jung, Yong Son, Won Rae Kim, Jeong Ho Ryu, and Kang Min Kim, «One-step synthesis of sulfur-incorporated graphene quantum dots using pulsed laser ablation for enhancing optical properties,» *Optics Express*, vol. 28, n° 15, pp. 21659-21667, 2020.
- [45] Mahsa Pashazadeh, Elnaz Irani, Mir Maqsood and Rasoul Sadighi Bonabi, «Controlling the properties of TiO₂ nanoparticles generated by nanosecond laser ablation in liquid solution,» *Laser Physics*, vol. 28, 2018.
- [46] Mintcheva N, Aljulaih AA, Wunderlich W, Kulinich SA, Iwamori S, «Laser-Ablated ZnO Nanoparticles and Their Photocatalytic Activity toward Organic Pollutants,» *Materials*, vol. 11, n° 7, 2018.
- [47] Kadhim, Hiba Basim Abbas; Ridha, Noor J.; Mohamad Alosfur, Firas K.; Umran, Nibras M; Madlol, Rajaa; Tahir, Khawla J.; Ahmed, Rafea T. , «Ablation of ZnO in liquid by Nanosecond Laser,» *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1032, 2018.
- [48] Alina C. Kuriakose, V.P.N. Nampoori, Sheenu Thomas, «Facile synthesis of Au/CdS core-shell nanocomposites using laser ablation technique,» *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 101, pp. 124-130, 2019.
- [49] Mostafa, Ayman M.; Mwafy, Eman A., «Synthesis of ZnO and Au@ZnO core/shell nano-catalysts by pulsed laser ablation in different liquid media,» *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 9, n° 3, pp. 3241-3248, 2020.
- [50] Mostafa, Ayman M.; Mwafy, Eman A.; Hasanin, Mohamed S, «One-pot synthesis of nanostructured CdS, CuS, and SnS by pulsed laser ablation in liquid environment and their antimicrobial activity,» *Optics & Laser Technology*, vol. 121, 2020.
- [51] Kudryashov SI, Samokhvalov AA, Nastulyavichus AA, Saraeva IN, Mikhailovskii VY, Ionin AA, Veiko VP, «Nanosecond-Laser Generation of Nanoparticles in

- Liquids: From Ablation through Bubble Dynamics to Nanoparticle Yield,» *Materials*, vol. 12, n° 4, 2019.
- [52] Mark Robert Kalus, Stephan Barcikowski, Bilal Gökce, «How the Physicochemical Properties of the Bulk Material Affect the Ablation Crater Profile, Mass Balance, and Bubble Dynamics During Single-Pulse, Nanosecond Laser Ablation in Water,» *Chemical Physics Letters*, vol. 27, n° 19, 2021.
- [53] Marco A. Camacho López, Susana Hernández López, Gonzalo Martínez Barrera, Dora A. Solís Casados, Enrique Viguera Santiago, «Obtención de nanoestructuras metálicas mediante la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos,» de *Temas Selectos en Ciencia de Materiales I*, 2015, pp. 267-290.
- [54] Rocha, Fellipy S.; Gomes, Anderson J.; Lunardi, Claire N.; Kaliaguine, Serge; Patience, Gregory S., «Experimental Methods in Chemical Engineering: Ultraviolet Visible Spectroscopy/UV-Vis,» *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2018.
- [55] B. E. Urban, P. Neogi, Y. Fujita, and A. Neogi, «Colloidal ZnO nanoparticles for nonlinear optical probes and selective cell destruction,» *2013*, vol. 8595.
- [56] Falsafi, Seid Reza; Rostamabadi, Hadis; Assadpour, Elham; Jafari, Seid Mahdi, «Morphology and microstructural analysis of bioactive-loaded micro/nanocarriers via microscopy techniques; CLSM/SEM/TEM/AFM,» *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 280, 2020.
- [57] A. V. Kudryavtsev, V. Guelpa, P. Rougeot, O. Lehmann, S. Dembélé, P. Sturm y N. Le Fort-Piat, « Autocalibration method for scanning electron microscope using affine camera model,» *Machine Vision and Applications*, vol. 31, pp. 7-18, 2020.
- [58] Ben E. Urban, Jie Lin, Os Kumar, Kasilingam Senthilkumar, Yasuhisa Fujita, and Arup Neogi, «Optimization of nonlinear optical properties of ZnO micro and nanocrystals for biophotonics,» *Optical Materials Express*, vol. 1, n° 4, pp. 658-669, 2011.
- [59] H. A. Calderón, «Transmission electron microscopy to look at atoms: principles and development,» *Mundo nan*, vol. 13, n° 25, 2020.
- [60] Karen M. Ehrhardt, Rebecca C. Radomsky, and Scott C. Warren, «Quantifying the Local Structure of Nanocrystals, Glasses, and Interfaces Using TEM-Based Diffraction,» *Chemistry of Materials*, vol. 33, n° 23, p. 8990–9011, 2021.
- [61] S. G. K. Y.-A. S. a. S. G. L. Jeffrey Roshan De Lile, «Do HOMO–LUMO Energy Levels and Band Gaps Provide Sufficient Understanding of Dye-Sensitizer Activity Trends for Water Purification?,» *ACS Omega*, vol. 5, n° 25, pp. 15052-15062, 2020.
- [62] F. Y. V. I. K. B. P.R. Jubu, «Tauc-plot scale and extrapolation effect on bandgap estimation from UV–vis–NIR data – A case study of β -Ga₂O₃,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 290, 2020.
- [63] Z. J. a. S. S. K. Shanan, «Nickel Oxide Nanoparticles: Synthesis and Evaluation for Antimicrobial Efficacy,» *International Journal of Nanoscience*, vol. 22, n° 02, p. 2350008, 2023.
- [64] R. M. Altuwirqi, «Graphene Nanostructures by Pulsed Laser Ablation in Liquids: A Review,» *Materials*, vol. 15, n° 17, 2022.

- [65] D. A. A. N. G. F. André F. Sardinha, «Electrochemical impedance spectroscopy correlation among graphene oxide/carbon fibers (GO/CF) composites and GO structural parameters produced at different oxidation degrees,» *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 8, n° 5, pp. 10841-10853, 2020.
- [66] J. C. V. E. C. S. S. C. T. H. M. L. G. a. A. R. A. Silva Filho, «A thermal method for obtention of 2 to 3 reduced graphene oxide layers from graphene oxide,» *SN Applied Sciences*, vol. 2, n° 8, p. 1450, 2020.

ANEXOS

Anexo A. Carta cristalográfica 01-075-2086 CdTe

Date: 13/12/2022 Time: 10:21:54 a. m.

File: 00-010-0207

User: josec

Name and formula

Reference code: 00-015-0770
Compound name: Cadmium Telluride
PDF index name: Cadmium Telluride
Empirical formula: CdTe
Chemical formula: CdTe

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: F-43m
Space group number: 216
a (Å): 6.4810
b (Å): 6.4810
c (Å): 6.4810
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000
Calculated density (g/cm³): 5.86
Volume of cell (10⁶ pm³): 272.22
Z: 4.00
RIR: 6.50

Subfiles and Quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
Inorganic
NBS pattern
Quality: Indexed (I)

Comments

Color: Black
Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
Color: Black
Sample Source or Locality: Sample was obtained from Semi-Elements Inc., Saxonburg, Pennsylvania, USA
Analysis: Spectrographic analysis: 0.01-0.1% Si; 0.0001-0.001% each of Ba, Fe, and Pb.
Temperature of Data Collection: Pattern taken at 25 C.

References

Primary reference: *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 3, 21, (1964)*

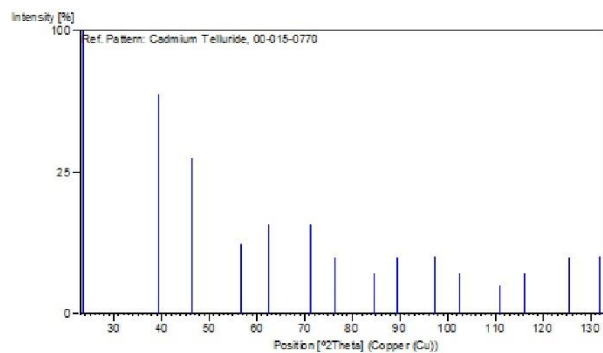
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	1	3.74200	23.759	100.0

1 Of 2

2	2	2	0	2.29000	39.312	60.0
3	3	1	1	1.95400	46.434	30.0
4	4	0	0	1.61900	56.821	6.0
5	3	3	1	1.48800	62.353	10.0
6	4	2	2	1.32300	71.216	10.0
7	5	1	1	1.24700	76.300	4.0
8	4	4	0	1.14600	84.469	2.0
9	5	3	1	1.09500	89.412	4.0
10	6	2	0	1.02500	97.443	4.0
11	5	3	3	0.98840	102.400	2.0
12	4	4	4	0.93560	110.837	1.0
13	5	5	1	0.90760	116.146	2.0
14	6	4	2	0.86610	125.593	4.0
15	7	3	1	0.84380	131.817	4.0

Stick Pattern



Anexo B. Carta cristalográfica 01-076-0995

Date: 13/12/2022 Time: 10:35:08 a. m.

File: 00-010-0207

User: joseg

Name and formula

Reference code: 01-076-0955
Compound name: Iron Oxide
ICSD name: Iron Oxide
Empirical formula: Fe₂O₄
Chemical formula: Fe₂O₄

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
Space group: Pmca
Space group number: 57
a (Å): 11.8680
b (Å): 11.8510
c (Å): 16.7520
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000
Calculated density (g/cm³): 1.30
Volume of cell (10⁶ pm³): 2356.13
Z: 8.00
RIR: 2.12

Status, subfiles and quality

Status: Diffraction data collected at non ambient temperature
Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
Corrosion
Inorganic
Modelled additional pattern
Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 035000
Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
ICSD Collection Code: 035000
Calculated Pattern Original Remarks: REM TEM >120
Test from ICSD: At least one TF implausible
Temperature Factor: ITF.

References

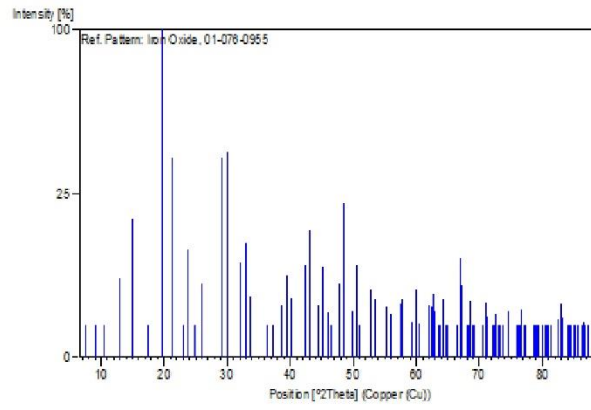
Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*
Structure: Iizumi, M., Koetzle, T.F., Shirane, G., Chikazumi, S., Matsui, M., Todo, S., *Acta Crystallogr., Sec. B*, **38**, 2121, (1982)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	0	11.85100	7.454	0.1
2	0	1	1	9.67479	9.133	0.1
3	0	0	2	8.37600	10.553	0.1
4	1	0	2	6.84004	12.932	5.9
5	1	1	2	5.92550	14.939	17.8
6	2	1	1	5.05834	17.519	0.1
7	2	1	2	4.47957	19.803	100.0
8	2	2	0	4.19296	21.172	37.2
9	0	3	1	3.84488	23.114	0.1
10	2	2	2	3.74675	23.728	10.7
11	3	0	2	3.57710	24.871	0.5
12	2	0	4	3.42002	26.033	5.0
13	3	2	2	3.06089	29.151	36.9
14	4	0	0	2.96700	30.095	39.0
15	3	1	4	2.79473	31.999	8.4
16	1	0	6	2.71760	32.932	12.2
17	4	2	0	2.65300	33.758	3.4
18	2	1	6	2.47035	36.336	0.3
19	4	0	4	2.41870	37.142	0.1
20	3	3	4	2.32499	38.697	2.5
21	3	0	6	2.28110	39.472	6.2
22	4	2	4	2.23979	40.231	3.3
23	5	2	2	2.13090	42.384	8.0
24	4	4	0	2.09648	43.114	15.2
25	1	5	4	2.03229	44.547	2.5
26	4	1	6	2.00401	45.210	7.5
27	2	0	8	1.97434	45.928	1.9
28	6	1	0	1.95101	46.510	0.1
29	2	1	8	1.94780	46.591	0.1
30	6	1	2	1.90015	47.831	4.6
31	1	6	2	1.89770	47.897	5.0
32	2	6	0	1.87337	48.558	22.0
33	5	3	4	1.82905	49.814	2.0
34	3	4	6	1.80745	50.451	7.8
35	6	0	4	1.78855	51.022	0.7
36	0	6	4	1.78645	51.086	0.7
37	6	3	2	1.73051	52.863	4.3
38	4	0	8	1.71083	53.519	3.1
39	1	0	10	1.65871	55.342	2.4
40	4	2	8	1.64315	55.912	1.8
41	7	2	2	1.60000	57.559	2.6
42	2	7	2	1.59813	57.632	3.1
43	5	5	4	1.55697	59.306	1.2
44	4	5	6	1.54325	59.886	4.2
45	6	4	4	1.53045	60.439	1.1
46	5	6	2	1.49391	62.079	2.6
47	8	0	0	1.48350	62.563	2.4
48	4	4	8	1.48138	62.663	3.9
49	6	4	5	1.47667	62.886	2.0
50	8	0	2	1.46023	63.676	0.6
51	3	7	4	1.45896	63.738	0.6
52	4	1	10	1.44782	64.287	3.2
53	6	0	8	1.43792	64.783	0.6
54	8	2	1	1.43380	64.992	0.3
55	2	7	6	1.40640	66.420	0.2
56	6	2	8	1.39736	66.906	9.0

57	8	2	3	1.39282	67.153	4.9
58	1	1	12	1.37705	68.026	0.4
59	3	5	9	1.37291	68.260	0.3
60	3	4	10	1.36824	68.525	2.9
61	8	2	4	1.36098	68.942	0.6
62	2	8	4	1.35944	69.031	0.8
63	6	6	3	1.35583	69.241	0.4
64	5	2	10	1.33355	70.568	0.1
65	8	4	0	1.32650	71.000	2.8
66	4	8	0	1.32536	71.070	2.8
67	8	4	1	1.32236	71.256	1.6
68	6	2	9	1.32123	71.326	1.5
69	3	1	12	1.30821	72.147	0.7
70	3	7	7	1.30477	72.367	0.5
71	8	1	6	1.30212	72.538	1.8
72	6	4	8	1.29361	73.092	0.5
73	6	6	5	1.28954	73.360	0.3
74	9	2	1	1.28340	73.769	0.1
75	8	3	5	1.28294	73.800	0.1
76	6	7	2	1.27130	74.589	2.1
77	9	1	4	1.25077	76.029	0.3
78	1	9	4	1.24892	76.162	0.5
79	3	9	1	1.24551	76.408	0.3
80	3	8	6	1.24232	76.640	2.2
81	4	2	12	1.23518	77.164	0.6
82	4	8	5	1.23244	77.367	0.3
83	6	3	10	1.21625	78.594	0.1
84	8	0	8	1.21050	79.040	0.4
85	0	8	8	1.20935	79.130	0.4
86	6	6	7	1.20690	79.322	0.2
87	0	6	11	1.20605	79.389	0.2
88	9	3	4	1.19850	79.990	0.3
89	3	9	4	1.19724	80.091	0.5
90	5	7	7	1.19402	80.351	0.3
91	0	9	6	1.19097	80.599	0.8
92	8	2	8	1.18601	81.006	0.5
93	6	8	1	1.18275	81.276	0.2
94	10	1	2	1.16933	82.410	0.6
95	1	10	2	1.16772	82.548	1.4
96	6	6	8	1.16249	83.001	2.7
97	2	10	1	1.15936	83.275	1.4
98	5	3	12	1.15109	84.009	0.4
99	5	9	1	1.14875	84.220	0.3
100	8	5	6	1.14657	84.417	0.8
101	6	8	4	1.14087	84.937	0.6
102	2	10	3	1.13777	85.223	0.3
103	6	7	7	1.13294	85.674	0.1
104	2	9	7	1.13247	85.718	0.1
105	10	3	2	1.12629	86.303	0.6
106	3	10	2	1.12497	86.429	1.1
107	10	2	4	1.12121	86.790	0.7
108	8	4	8	1.12058	86.851	0.8
109	6	8	5	1.11778	87.123	0.4

Stick Pattern



Anexo C. Carta cristalográfica 01-088-0866

Date: 13/12/2022 Time: 10:35:58 a. m.

File: 00-010-0207

User: josec

Name and formula

Reference code: 01-088-0866

Mineral name: Magnetite (Cr-bearing) - from Ramberget, Hestmona, Norway
Compound name: Iron Oxide
ICSD name: Iron Oxide

Empirical formula: Fe_3O_4
Chemical formula: Fe_3O_4

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Fd-3m
Space group number: 227

a (Å): 8.3847
b (Å): 8.3847
c (Å): 8.3847
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000

Calculated density (g/cm³): 5.22
Volume of cell (10⁶ pm³): 589.47
Z: 8.00

RIR: 4.93

Subfiles and Quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
Corrosion
Inorganic
Mineral
Modelled additional pattern

Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 085177
Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
ICSD Collection Code: 085177
Calculated Pattern Original Remarks: REM RVP
Calculated Pattern Original Remarks: REM K Cr-content not given in paper.
Temperature Factor: ITF.

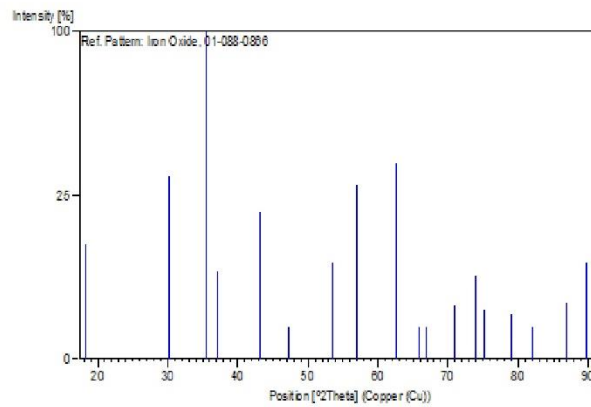
References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*
Structure: Burns, P.C., Hawthorne, F.C., Libowitzky, E., Bordes, N., Ewing, R.C., *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.*, **1997**, 163, (1997)

1 Of 2

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	4.84091	18.312	12.4
2	2	2	0	2.96444	30.122	30.7
3	3	1	1	2.52808	35.480	100.0
4	2	2	2	2.42045	37.114	7.2
5	4	0	0	2.09617	43.121	20.2
6	3	3	1	1.92358	47.213	0.2
7	4	2	2	1.71152	53.496	8.6
8	5	1	1	1.61364	57.027	28.2
9	4	4	0	1.48222	62.623	35.5
10	5	3	1	1.41727	65.846	0.7
11	4	4	2	1.39745	66.901	0.1
12	6	2	0	1.32574	71.047	2.7
13	5	3	3	1.27865	74.089	6.4
14	6	2	2	1.26404	75.092	2.3
15	4	4	4	1.21023	79.061	1.9
16	5	5	1	1.17409	82.004	0.4
17	6	4	2	1.12045	86.864	2.9
18	7	3	1	1.09160	89.766	8.6

Stick Pattern

Anexo D. Carta cristalográfica 00-004-0755

Date: 13/12/2022 Time: 10:40:29 a. m.

File: 00-010-0207

User: josec

Name and formula

Reference code: 00-004-0755
Mineral name: Maghemite, syn
Compound name: Iron Oxide
PDF index name: Iron Oxide
Empirical formula: Fe₂O₃
Chemical formula: Fe₂O₃

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
a (Å): 8.3500
b (Å): 8.3500
c (Å): 8.3500
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000
Volume of cell (10⁶ pm³): 582.18
RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
Inorganic
Mineral
Quality: Blank (B)

Comments

Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
Deleted Or Rejected By: Deleted by 39-1346.

References

Primary reference: Haul and Schoon., *Z. Phys. Chem.*, **44**, 216, (1939)

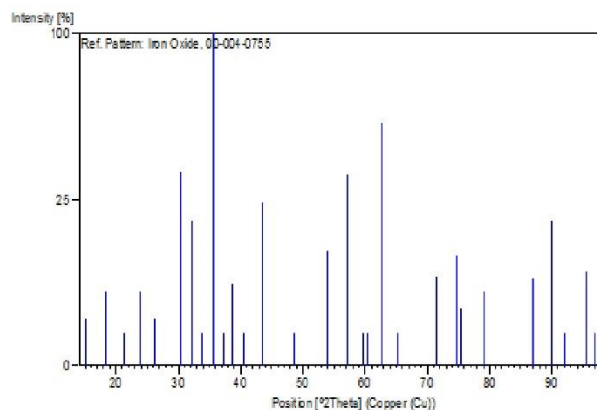
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	5.90000	15.004	2.0
2	1	1	1	4.82000	18.392	5.0
3	2	0	0	4.18000	21.239	1.0
4	2	1	0	3.73000	23.836	5.0
5	2	1	1	3.41000	26.111	2.0
6	2	2	0	2.95000	30.273	34.0
7	3	0	0	2.78000	32.173	19.0

1 Of 2

8	3	1	0	2.64000	33.929	1.0
9	3	1	1	2.52000	35.598	100.0
10	2	2	2	2.41000	37.281	1.0
11	3	2	0	2.32000	38.784	6.0
12	3	2	1	2.23000	40.416	1.0
13	4	0	0	2.08000	43.473	24.0
14	4	2	0	1.87000	48.652	1.0
15	4	2	2	1.70000	53.888	12.0
16	5	1	1	1.61000	57.168	33.0
17	5	2	0	1.55000	59.599	1.0
18	5	2	1	1.53000	60.459	1.0
19	4	4	0	1.48000	62.728	53.0
20	5	3	0	1.43000	65.186	1.0
21	6	2	0	1.32000	71.403	7.0
22	5	3	3	1.27000	74.679	11.0
23	6	2	2	1.26000	75.374	3.0
24				1.21000	79.079	5.0
25				1.12000	86.907	7.0
26				1.09000	89.934	19.0
27	6	4	3	1.07000	92.094	1.0
28				1.04100	95.456	8.0
29				1.04000	95.578	1.0
30				1.03000	96.811	1.0

Stick Pattern



Anexo E. Carta cristalográfica 00-019-0193

Date: 13/12/2022 Time: 10:22:56 a. m.

File: 00-010-0207

User: joseg

Name and formula

Reference code: 00-019-0193
Compound name: Cadmium Telluride
PDF index name: Cadmium Telluride
Empirical formula: CdTe
Chemical formula: CdTe

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
Space group: P63mc
Space group number: 186
a (Å): 4.5800
b (Å): 4.5800
c (Å): 7.5000
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 120.0000
Calculated density (g/cm³): 5.85
Volume of cell (10⁶ pm³): 136.25
Z: 2.00
RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
Inorganic
Quality: Blank (B)

Comments

Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
Sample Preparation: Prepared by sublimation of cubic modification onto glass substrate between 500 and 800 C in argon at 10⁻¹ to 10⁻² mm Hg pressure. By analogy to CdSe, PDF 8-459. Also Crystal Data H-1.6368.

References

Primary reference: Shalimova et al., *Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.)*, **11**, 431, (1966)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	3.98000	22.319	90.0
2	0	0	2	3.75000	23.707	100.0
3	1	0	1	3.52000	25.281	80.0
4	1	0	2	2.73500	32.717	30.0
5	1	1	0	2.29500	39.223	100.0

1 Of 2

6	1	0	3	2.11500	42.718	80.0
7	2	0	0	1.99500	45.426	75.0
8	2	0	1	1.91900	47.332	25.0
9	2	0	2	1.75500	52.070	16.0
10				1.72000	53.212	8.0
11	2	0	3	1.55400	59.430	40.0
12	2	1	0	1.49500	62.028	25.0
13	2	1	1	1.46200	63.590	25.0
14	1	0	5	1.40200	66.656	30.0
15	3	0	0	1.32300	71.216	30.0
16	2	1	3	1.28500	73.662	30.0
17	0	0	6	1.24900	76.156	20.0
18	1	0	6	1.19400	80.353	20.0
19	2	2	0	1.14500	84.560	10.0
20	2	2	2	1.09600	89.309	16.0
21	2	1	5	1.06300	92.879	16.0
22	3	1	3	1.00700	99.804	20.0

Stick Pattern

