



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

CARACTERIZACIÓN DE NANODOMINIOS DE
CARBÓN OBTENIDOS A TRAVÉS DE GRABADO
LÁSER SOBRE POLIDIMETILSILOXANO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Física

PRESENTA:

María José González Vázquez

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Mathieu Christian Anne Hautefeuille



Ciudad Universitaria, Cd. de Mx., 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

1. Datos del alumno

González
Vázquez
María José
52117625
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
308722253

2. Datos del tutor

Dr.
Mathieu
Christian
Anne
Hautefeuille

3. Datos del sinodal 1

Dra.
María
del Pilar
Carreón
Castro

4. Datos del sinodal 2

Dr.
Juan
Arnaldo
Hernández
Cordero

5. Datos del sinodal 3

Dr.
Alejandro
Reyes
Coronado

6. Datos del sinodal 4

Dr.
Guillermo
Santana
Rodríguez

7. Datos del trabajo escrito

Caracterización de nanodominios de carbón obtenidos a través de grabado láser sobre Polidimetilsiloxano
65 páginas
2017

Todas las imágenes al principio de los capítulos de esta tesis pertenecen a *The upturned microscope*, creado por Nik Papageorgiou y son parte del comic titulado *Dramatic research*

*Para Bruno, que se ríe conmigo del amor ciego.
Por todas las risas que has inventado para mí,
Y por esas páginas en mi libro del amor
que has llenado de tus cuentos,
con esas palabras que a veces sólo yo entiendo.*

A mis padres, José González y Verónica Vázquez, por preferirme al perro. Todo lo que soy y todo lo que he logrado ha sido gracias a ustedes. Les agradezco infinitamente por la maravillosa educación que me han brindado, por una vida llena de experiencias y oportunidades, de aprendizaje y pura felicidad; por el inigualable apoyo. Gracias, sobre todo, por haberme enseñado a amar.

A Margarita y Lorena Martínez, a Joakina Herrera, quienes también son parte de mi familia. Por ser para mi un ejemplo de virtud, por reconciliarme constantemente con el mundo y por su inseparable compañía a lo largo de mi vida.

Al Dr. Martín Sobral y a Abigail Trujillo, por haberme ofrecido un camino, pero también la oportunidad de dibujar un atajo. Por haberme querido ante todo. Al Dr. Sobral por sus valiosos consejos y su incansable apoyo. A Abigail, por ser una amiga y mi inspiración para ser mejor. A ambos, por ser parte fundamental de mi crecimiento como científica y como persona.

Al Dr. Mathieu Hautefeuille, por su constante apoyo para la realización de éste trabajo y por su soporte a mis decisiones. Por sus incesantes retos y su confianza. Por no sólo haber cuidado de la luz que hay en mí, sino también por devolverle intensidad y coherencia. Gracias Mathieu, por inspirarme valor y darme esperanza.

A José Luis Pérez Mazariego, por el telescopio, el espectrómetro, el etalón y todo lo que vino con ellos. Gracias por la lección más importante y difícil de mi formación como científica. Por compartirme su visión de la ciencia y por sus valiosas opiniones en mi persistente desarrollo.

A María José Domínguez, Alethia Vázquez, Alonso Hurtado, Aneken Pérez, María Mercado y Nora Steckenborn: porque hay amigos que son casa. Porque cuando el mundo se me venía encima, estuvieron allí para ayudarme a sostenerlo. Por las experiencias y los momentos que nos unen, donde nos aprendimos juntos. Por esta amistad que espero trascienda más allá del cierre de éste ciclo y todos los que siguen.

A las mujeres que me cambiaron la vida: Nahiely Rodríguez, Cynthia Roque y Melissa Vieyra: por la esperanza. Por recordarme que no hay nada más importante que el amor, pues por ello vale la pena vivir.

A mis queridísimos compañeros del Taller de óptica láser, por estar a mi lado durante la última etapa de la carrera, por su paciencia y su fácil disposición a la risa. Especialmente - y no sólo por la contribución que cada uno hizo al desarrollo de éste trabajo -: a Yasab Ruiz, compañero de viaje y partidario de la ñoñez y a Edgar Jiménez, cómplice en las madrugadas y entendedor de la neura.

A los amigos que estuvieron desde el principio, la mitad o que eventualmente llegaron para siempre alegrarme, para celebrar los triunfos y sobrepasar los fracasos. Gracias por su compañía. Gracias por todas las risas:

Suelem Luna y Cesia Aguilar, las mejores compañeras para desvelarse y aprender de los errores. A Abraham Lima, Argel Ramírez, Eugenio Cano, José Luis Armenta, Juan Pérez, Erick Ruiz y a quienes cuando les pedí una mano, me dieron ambos pies. A Aramis de Icaza y a su madre Mariblanca Astiz, a Fernando Velázquez, Arturo Villegas y Luis Alemán, que llegaron para cerrar con broche de oro. Les agradezco por lo que cada uno aportó a mi vida y a mi alegría en algún momento de estos cinco años.

A Tópates, Ganzo, Pión, Cayetana, Benito, Ninón, Lola, Milo y Žižek, sin cuyos constantes ronroneos e interrupciones no me habría sido posible salir adelante.

A todos los profesores, ayudantes, compañeros y alumnos que hicieron de mi paso por la Facultad de Ciencias una gran e inolvidable experiencia.

Al Programa de Laboratorios Nacionales de CoNaCyT y al LaNSBioDyT.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y la Facultad de Ciencias, mi segundo hogar, por la oportunidad, los espacios y los medios para crecer profesional y personalmente. Por el honor de pertenecer a ella.

Por último, pero no menos importante, agradezco a todos aquellos que hicieron posible ésta investigación: a Cristina Zorrilla, del IFUNAM, por su apoyo con el equipo Raman y su confianza. A la Dra. Marel Monroy del IIM y al Fís. Adrián Aupart por su ayuda con las pruebas de fluorescencia; y a Diego Zamarrón por su apoyo con el perfilómetro, y por estar siempre dispuesto a jugarle al gonio.

Resumen

Esta tesis presenta un trabajo de investigación cuyo objetivo es el estudio de la producción y caracterización de residuos fluorescentes de nanocarbón derivados del polímero llamado poli-dimetilsiloxano (PDMS). Fue desarrollada en el Taller de óptica láser de la Facultad de Ciencias de la UNAM, teniendo como antecedente más inmediato el trabajo y la investigación del grupo de trabajo del laboratorio, del cual derivó una tesis de licenciatura y un artículo científico (1)(2). El objetivo de estos trabajos fue, principalmente, presentar el uso de un equipo de microfabricación láser que explota las propiedades de la unidad óptica de un reproductor CD-DVD para grabar estructuras tridimensionales en materiales transparentes, como acrílico o PDMS. Sin embargo, dado que dichos materiales son transparentes a las longitudes de onda propias de éste equipo, se propuso recubrirlos con diferentes tipos de materiales absorbentes (denominado material adicional o aditivo) y especialmente nanopartículas de carbón, para garantizar reproducibilidad, favoreciendo así un efecto fototérmico debido a un microplasma que genera incandescencia inducida por luz, y por ende ablación láser.

Tras confirmar la combustión localizada del PDMS, se observó que las estructuras grabadas a escalas micrométricas poseían propiedades interesantes, como fluorescencia. Dicho efecto se observaba aún después de remover el aditivo restante después del proceso de grabado. Se determinó que se debía a residuos de combustión del PDMS embebidos en él, bajo forma de nanodominios de carbón ordenados fluorescentes.

Con este panorama en mente, el trabajo de caracterización de las estructuras obtenidas con el método de microfabricación láser descrito en esta tesis, tiene como finalidad responder las siguientes preguntas:

- ¿Existe una diferencia de naturaleza entre los residuos presentes en las microestructuras según el tipo de aditivo de carbón que se utilice?
- ¿Puede establecerse una relación entre los parámetros variables del láser (potencia, tiempo de pulso, etc.) y las características de estos residuos?
- ¿Puede controlarse la formación de estos residuos de forma que el resultado sea *sintonizable*?

Los nanodominios de carbón, como se les denominará en este trabajo, pueden obtenerse de manera controlada y confinada en las regiones a las cuales fue expuesto el material recubierto con aditivos de carbón. Para estudiar sus características, se utilizaron principalmente dos técnicas: espectroscopía Raman y de fluorescencia, cuyos resultados se reportan detalladamente. Pese a que no es posible establecer una relación clara entre los parámetros antes mencionados y la naturaleza de los dominios de carbón, estos demostraron una dependencia según el tipo de material aditivo que se usó para alcanzar

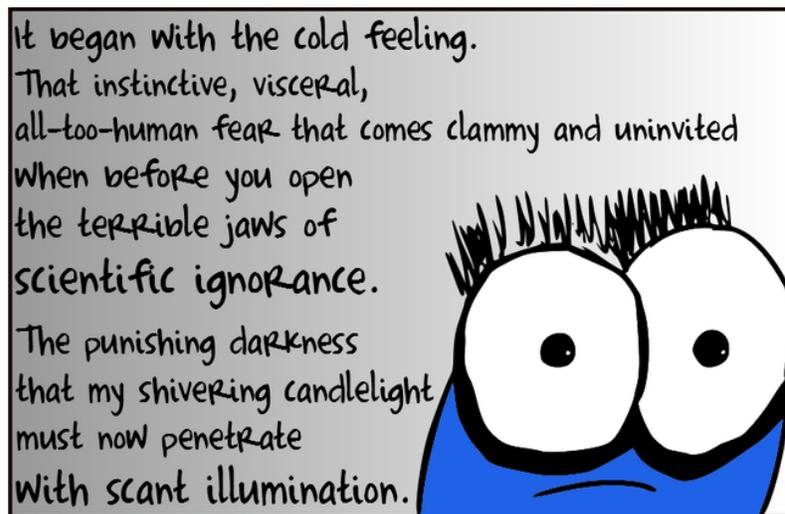
la incandescencia láser y grabar el polímero. Si bien los mecanismos para obtener el nanocarbón en el PDMS no están del todo claros, se presenta esta técnica como una alternativa de bajo costo, libre de solventes y sumamente rápida para grabar estructuras en materiales transparentes, dotándolos de propiedades, como la fluorescencia, para algunas aplicaciones que se detallarán en el último capítulo. Esta investigación sienta las bases para una serie de estudios más detallados, en particular la influencia de la temperatura durante el proceso de ablación láser.

Índice general

Portada	I
Índice	XI
1. Introducción. ¿Qué es la microfabricación?	1
1.1. Técnicas de microfabricación	1
1.1.1. Fotolitografía	3
1.1.2. Litografía suave	4
1.1.3. Microfabricación láser	4
1.2. Interacción de la luz láser con la materia	4
1.2.1. Ablación láser	5
1.3. Nanomateriales: algunas propiedades y usos	6
1.3.1. Uso de nanopartículas para inducir el efecto fototérmico	7
1.3.2. Incandescencia de nanopartículas de carbón inducida por luz láser	8
1.4. Antecedentes del proyecto	8
2. De la tecnología láser a la microestructuración: método de microfabricación láser	11
2.1. Equipo de microfabricación láser	11
2.1.1. Unidad óptica: OPU	11
2.1.2. Plataforma tridimensional	13
2.1.3. Unidad de visualización CCD	14
2.1.4. Sistema electrónico	15
2.1.5. Software de control	15
2.2. Preparación de muestras	16
2.3. Principios de fabricación	17
2.4. Metodología	18
2.4.1. Muestras a caracterizar: carbón sobre PDMS	18
2.4.2. Caracterización	18
3. Qué son los <i>grabados</i>	21
3.1. Observación con el microscopio óptico de los micrograbados	22
3.2. SEM	22
3.2.1. Fundamentos de SEM	22
3.2.2. Obtención de imágenes	23
3.2.3. Perfilometría	24

4. Estudio de la fluorescencia de los grabados	29
4.1. Fundamentos de fluorescencia	29
4.2. Espectroscopía de fluorescencia	30
4.3. Obtención de espectros de fluorescencia	31
4.3.1. Montaje experimental	31
4.3.2. Espectros de fluorescencia	32
4.4. Discusión de resultados	35
5. Caracterización por espectroscopía Raman	39
5.1. Fundamentos de espectroscopía Raman	39
5.2. Resultados	42
5.3. Discusión de resultados	49
6. Conclusiones	51
6.1. Posibles aplicaciones	51
6.2. Trabajo a futuro	53
6.3. Conclusiones	54
Apéndice A: ¿Qué es el Polidimetilsiloxano?	57
Bibliografía	61

Introducción. ¿Qué es la microfabricación?



1.1. Técnicas de microfabricación

El término microfabricación se refiere a los procesos cuya finalidad es crear estructuras planas y tridimensionales, en escala micrométrica. Originalmente se le relaciona con la tecnología desarrollada por el campo de la microelectrónica, para fabricación de semiconductores y circuitos integrados (3). Actualmente su aplicación se ha diversificado, permitiendo construir sistemas no eléctricos, y con nuevos materiales y procesos, por ejemplo, para microfluídica (4). En la figura 1.1 se presenta la clasificación, hecha por Marc J. Madou, de las tecnologías de miniaturización más importantes históricamente, organizadas como métodos tradicionales o no tradicionales, y métodos litográficos o no litográficos.

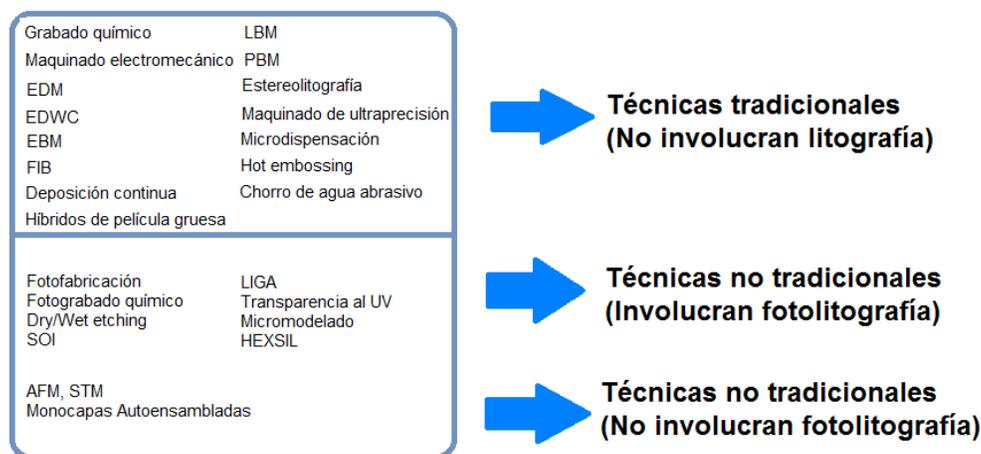


Figura 1.1: Clasificación de las técnicas de microfabricación según J. Madou [(3),página 3]

La tecnología en la que se mezclan diferentes técnicas es la de fabricación de Sistemas Micro Electro Mecánicos -o MEMS (Micro Electro Mechanical Systems), por sus siglas en inglés-. La mayor parte de dichas técnicas parten de los métodos de fabricación desarrollados por la industria de semiconductores. En la figura 1.2 se resume el proceso fundamental de fabricación de MEMS, que puede dividirse en cinco etapas.

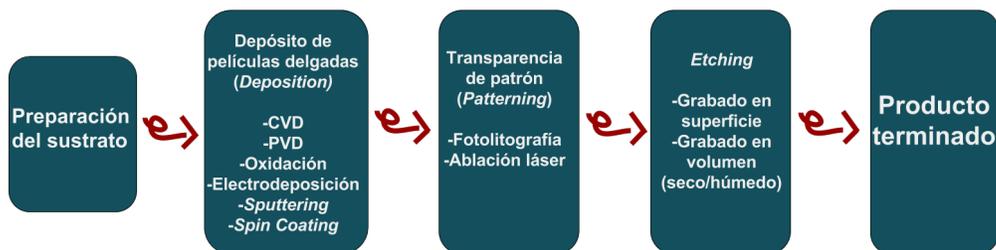


Figura 1.2: Esquema del proceso básico de fabricación de MEMS

Se pueden utilizar diversos materiales de fabricación, tales como: polímeros, cerámicos, biomateriales, carbón, etc. Las películas delgadas se depositan a través de diferentes técnicas, ya sean químicas o físicas, de cuyos parámetros dependerán sus propiedades. Algunos ejemplos de estas técnicas son el depósito químico por vapor (*CVD: Chemical Vapour Deposition*), depósito físico por vapor (*VPD: Physical Vapour Deposition*), oxidación, electro deposición y recubrimiento por giro o *spin coating* (5).

Tras haber depositado la película, se ejecuta la etapa de fotolitografía para transferir un patrón diseñado en una resina fotosensible, depositada a su vez sobre la película a grabar. Una técnica alternativa para transferir el patrón directamente en el material, sin necesidad de la fotolitografía, es el *grabado directo mediante ablación láser*.

Finalmente se efectúa la unión de sustratos, ya sea para integrar diversas funcionalidades, estructuras con mayor complejidad o simplemente para fines de empaquetamiento para obtener un prototipo terminado con el cual pueden hacerse pruebas de caracterización.

1.1.1. Fotolitografía

En esta técnica, la más utilizada en la industria de la microelectrónica, como ya se mencionó anteriormente, un patrón es transferido a una resina fotosensible por medio de la exposición a una fuente de luz ultravioleta colimada a través de una máscara, la cual está formada por patrones opacos que bloquean el paso de la luz y que están sobre un soporte transparente que permite el paso de la luz. Esta máscara se usa para delimitar las estructuras sobre el sustrato expuesto. El material fotosensible se torna más soluble -resina positiva- o menos soluble -resina negativa- en una solución química llamada revelador (6). La resolución del resultado final depende de la resolución de las aperturas o islas de la máscara, del tiempo de exposición, de la potencia de la luz y de la absorción de su longitud de onda por la resina fotosensible. La figura 1.3 muestra los pasos a llevar a cabo en la fotolitografía.

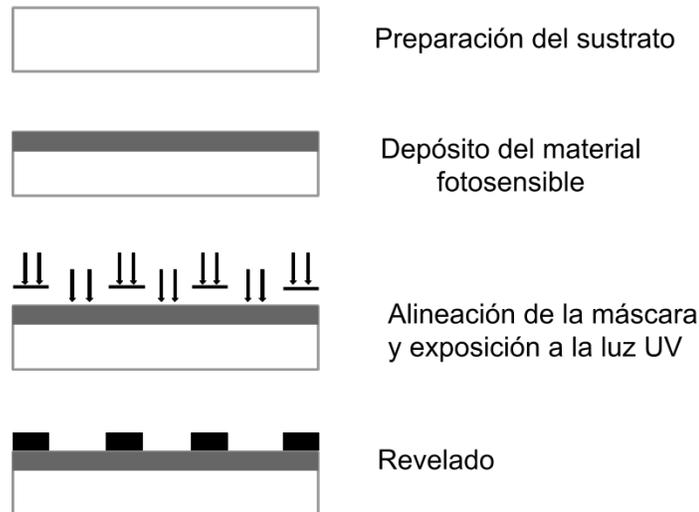


Figura 1.3: Esquema del proceso de fotolitografía

Primero, se limpia el sustrato para remover cualquier contaminante. Para su preparación, se recomienda deshidratarlo en un horno y agregarle un químico que promueva la adhesión de la resina fotosensible. Luego, se deposita la resina mediante el procedimiento de *Spin Coating*, con el fin de hacer la capa homogénea y controlar su espesor, para después ser ligeramente horneado (*Soft Bake*) y mejorar así la adherencia al sustrato. El tercer paso consiste en alinear la máscara con la resina e inmediatamente exponer el material a la luz UV. Para esto, el material debió caracterizarse para establecer la potencia de la fuente y el tiempo de exposición y así obtener la mejor resolución. El último paso consiste en el revelado, donde se disuelven las zonas solubles de acuerdo con el tipo de resina. En esta misma etapa se efectúa un segundo horneado (o *Hard Bake*), para endurecer la resina remanente.

Pueden construirse estructuras tridimensionales más complejas mediante la alineación sucesiva de máscaras y la exposición de las mismas. Según la complejidad de la estructura, cada proceso sucesivo de fotolitografía tendrá requisitos específicos y requerirá de una alta precisión en la alineación de las diferentes máscaras para los diferentes niveles.

1.1.2. Litografía suave

Este término denomina al conjunto de técnicas que posibilitan la obtención de estructuras tridimensionales y perfiles curvos bien definidos y controlables en polímeros sin usar químicos y reactivos agresivos como en la microelectrónica y en la fabricación de MEMS convencional. Sus principales representantes son la impresión de microcontacto (μ CP: *MicroContact Printing*) y Molde/Réplica (o REM, *Replica Molding*) (7). Los procesos de litografía suave requieren menos tiempo de manufactura, comparándolos con otros métodos convencionales; muestran una enorme flexibilidad al usar polímeros y materiales compatibles con aplicaciones biológicas; generalmente es de bajo costo y de gran viabilidad en investigación. Por ello se ha aprovechado tecnológicamente para desarrollar aplicaciones que abarcan la biología celular, microfluídica y sistemas del tipo Lab-on-a-chip (7).

1.1.3. Microfabricación láser

Este conjunto de técnicas utilizan la tecnología láser para fabricar tipo de estructuras tridimensionales de alta resolución en distintos materiales. Emplear luz láser permite tener control espacio temporal preciso, lo que trae consigo ventajas como la manufacturación rápida sin disminuir la calidad o resolución, evitar el contacto mecánico y precisión al cortar el material (3). El láser puede utilizarse directamente por medio de la ablación (manufactura sustractiva), corte o sinterización de material (manufactura aditiva). Algunos ejemplos consisten en las técnicas de estereolitografía y sinterización (comúnmente llamada SLS: *Selected Laser Sintering*). Así mismo, puede utilizarse como una herramienta indirecta en la fabricación de máscaras para litografía y transferencia de patrones.

Aunque la mayoría de los procedimientos para hacer microfabricación láser se llevan a cabo con láseres de alta potencia y tiempos ultracortos, existen métodos alternativos que aprovechan la absorción de luz por medio de un material, para convertirla en calor mediante la excitación y relajación de los electrones propios de los átomos o moléculas (lo que se traduce en un aumento de la temperatura) que conforman el material irradiado (8). Dicho fenómeno se denomina efecto fototérmico. El aumento de la temperatura depende del material y de los parámetros propios de la fuente de luz, tales como la longitud de onda del haz, la duración del pulso, la densidad de potencia (W/cm^2), el diámetro mínimo del punto del haz en la superficie (*spot*) a la distancia focal que coincide con el área de irradiación, el tiempo de exposición y el perfil de haz (9). También dependerá de las características del material, como la absorción óptica, la conductividad térmica y su coeficiente de difusión térmica, los que determinarán la distribución y la difusión del calor en el mismo. Deben comprenderse los fenómenos térmicos, físicos y químicos, como la reflexión, transmisión, absorción y esparcimiento, que están inmersos en la interacción de la luz con la materia (10).

1.2. Interacción de la luz láser con la materia

La interacción de la luz con las distintas formas existentes de la materia depende de las propiedades ópticas de las mismas. Los principales fenómenos ópticos que ocurren en este encuentro son la reflexión, transmisión, esparcimiento y absorción. Estos dos últimos son explotados en los procesos de microfabricación (8). Un ejemplo claro es que si se desea saber cuánto puede penetrar la luz en un objeto, lo que repercute en la resolución del grabado, se tiene que determinar el coeficiente de absorción de este.

Las respuestas de la materia a la luz láser pueden clasificarse en 5 tipos de fenómenos, de los cuales se mencionan algunas características a continuación, de acuerdo al efecto que produce el láser con diferentes intensidades:

- *Plasma inducido por fotoablación*: como resultado de trabajar con densidades de potencia muy altas, se producen campos eléctricos intensos que estimulan la ionización de los átomos o moléculas del material, dando origen a un plasma. Para observar este fenómeno, se utilizan láseres pulsados de alta densidad de potencia ($10^8 - 10^{12}$ W/cm²) y tiempos de pulso del orden de 10 ps a 100 ns. En estas condiciones, se pueden alcanzar temperaturas de hasta 1000°C, con lo que el plasma puede incluso remover pedazos del material.
- *Fotoablación*: Este fenómeno conlleva una ruptura física de la estructura del material, donde los componentes se separan fotoquímicamente bajo la acción de la intensidad de la luz, lo que provoca fragmentación en la estructura y posterior remoción del material, lo que se conoce como ablación. Para alcanzarlo, la densidad de potencia deben ser alta (en el orden de $10^7 - 10^{10}$ W/cm²).
- *Fotoquímico*: al estimular los estados excitados mediante luz láser, se origina una reacción química donde no hay aumento de la temperatura. Este proceso incorpora también reacciones foto-dinámicas como fotooxidación, generación de radicales libres, fotoisomerización, o reacciones que ocasionan fluorescencia y fosforescencia. Puede darse a densidades de potencia bajas, alrededor de 10^{-3} - 10 W/cm² y con tiempos de exposición altos, entre los 10 y 100 segundos.
- *Fotodisrupción*: que se refiere a la formación de ondas de choque producidas por plasmas o burbujas de cavitación. Las ondas fragmentan el material debido al impacto mecánico, y para originarse requieren de densidades de potencia y tiempos de exposición semejantes a los que se utilizan para producir un plasma.
- *Fototérmico*: en esta interacción la luz se convierte en calor, que puede producir diferentes efectos en la materia según se alcancen distintas temperaturas.

Entender estas interacciones ha permitido controlarlas de manera precisa para transformar el láser en una herramienta fundamental para la microfabricación y, en particular, para este proyecto.

1.2.1. Ablación láser

La técnica de microfabricación fundamental para el desarrollo de este proyecto es la fotoablación, o ablación láser, mediante la cual se remueve de manera local una parte del material de trabajo al irradiarlo con un haz de luz láser. Un factor de suma importancia en este proceso es la energía umbral de ablación, es decir, la energía mínima necesaria para producir un cambio en la superficie del material.

Al trabajar con densidades de energía muy altas los fotones del láser son absorbidos por el material, lo que ocasiona un aumento en la temperatura y a su vez da lugar a un cambio de fase, junto con la expulsión de cierta cantidad de masa en estado líquido y gaseoso, produciendo un plasma de alta densidad. Este plasma transfiere energía en forma de calor a la capa por debajo de la superficie, creando una micro explosión, tras la cual la densidad del plasma disminuye debido a la expansión adiabática, para finalmente dar paso a un colapso en la superficie (3).

La figura 1.4 ilustra el cráter que se obtiene mediante ablación láser, el cual posee regiones bien definidas, lo cual facilita asociarle un diámetro externo y una profundidad. Generalmente tienen un perfil Gaussiano dada la naturaleza del haz láser que se utilizó para producirlo. Debido a la resolidificación del material en la superficie, puede notarse que se genera un borde el cual será más pronunciado al aumentar la energía de la fuente, al mismo tiempo que el tamaño del cráter aumenta. Así, se asocia la resolución del grabado láser con el tamaño del cráter. Para mejorarla, o en otras palabras, reducir la zona afectada por el calor, se utilizan pulsos cortos en el orden de nanosegundos hasta femtosegundos (11).

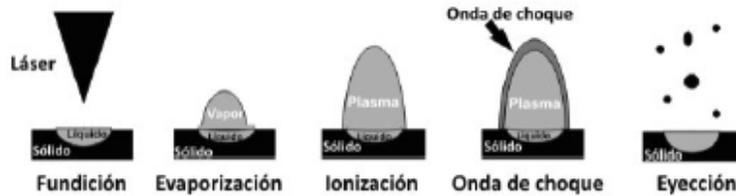


Figura 3. Principales procesos físicos que ocurren durante la ablación térmica de materiales.

Figura 1.4: Ilustración del proceso generado por ablación láser (12)

Las características térmicas y ópticas del material juegan un papel importante en la resolución que puede alcanzarse en un proceso de microfabricación, debido a los efectos de los cambios de temperatura, la distribución del calor y la disipación de este en la muestra. Si el tiempo de pulso es mayor que el tiempo de difusión, el material transmite el calor al material vecino, afectando los alrededores. En cambio, si el tiempo del pulso es menor que el tiempo de disipación, el calor no se pierde pues quedará confinado en el área de irradiación. De esta manera, si se logra el confinamiento térmico el calor estará localizado y la región afectada disminuye, aumentando la resolución.

1.3. Nanomateriales: algunas propiedades y usos

Se denominan nanomateriales a aquellos cuyas dimensiones están entre 1 y 100 nm (13). Por debajo de éste rango se encuentran los átomos y las moléculas (≤ 0.1 nm). Por encima de los milímetros en adelante, está el mundo macroscópico, donde los materiales “*en bulto*” no exhiben una relación entre sus propiedades físicas y químicas y su tamaño. Es decir, si se cortan a la mitad, sus propiedades no cambian. Incluso al fragmentarlos sucesivamente hasta obtener pequeñas partículas, del orden de micrómetros, sus propiedades permanecen inalteradas. Sin embargo, al llegar a la escala de nanómetros, sus características físicas (mecánicas, eléctricas, magnéticas, ópticas y térmicas) ya no son como las del material en bulto, por lo que los nanomateriales presentan una dependencia entre su tamaño y sus propiedades físicas y químicas (14). Generalmente se destacan dos variaciones en función del tamaño: los efectos escalables, que son propiedades que dependen de la razón de superficie a volumen, y los efectos cuánticos, donde se tienen niveles discretos de energía (14).

Comparando el número de átomos en la superficie de un material en bulto con el número de átomos total, el primero resulta ínfimo con respecto al segundo. En el caso de un nanomaterial sucede lo contrario, por lo que los efectos superficiales dominan en la nanoescala. Así, el enorme número de átomos en la superficie de un nanomaterial repercute en efectos como su bajo punto de fusión (15), cambios

en su estructura electrónica (16) o que adquiriera momentos magnéticos, como sucede en el caso del oro o el platino (16).

La forma en que un nanomaterial reacciona ante ciertos estímulos, por ejemplo, su capacidad para aceptar y donar electrones dada la cantidad de átomos en su superficie, depende del tipo de estructura. En particular, los alótropos del carbón -los fullerenos, los nanotubos, las nanopartículas esféricas o el grafeno-, tendrán propiedades diferentes debido a su forma: si la capa de grafeno que forma los nanotubos tiene forma de sillón, estos serán metálicos, mientras que al estar acomodado en zig-zag, serán semiconductores (13).

Gran parte del interés de los estudios alrededor de las nanopartículas son sus propiedades ópticas, pues no hay una teoría establecida que las describa de manera general. En particular, su característica más atractiva es la sintonización de su espectro de absorción o de emisión en función de su tamaño. Es decir, se puede elegir la longitud de onda a la cual la nanopartícula emita o absorba la luz variando sus dimensiones. Al disminuir su tamaño los electrones son confinados, lo que limita su movimiento, produciendo lo que se conoce como confinamiento cuántico (pues se describe a través del análisis de pozos cuánticos). Así, la densidad de estados en las bandas de conducción y de valencia se discretiza, lo que da como resultado un cambio en la brecha energética (17)(15)(18). Ante la discretización en los niveles de energía, se produce un cambio en los espectros de absorción y emisión, donde el segundo se corre hacia el azul a medida que el tamaño de la nanopartícula disminuye. Los nanomateriales semiconductores son considerados como átomos para el estudio de sus propiedades ópticas (17). Estos aspectos deben ser tomados en cuenta dado que muchas de las técnicas para estudiar la naturaleza de estos materiales se basan en el principio de la espectroscopía, que es la interacción entre la radiación electromagnética y la materia.

Por otra parte, también hay muchos estudios enfocados en compuestos formados al embeber nanocúmulos en materiales huéspedes del tipo metálicos, semiconductores y aislantes, pues exhiben propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas y magnéticas únicas, las cuales pueden ajustadas al variar el tamaño del cúmulo. Estos materiales nanoestructurados tienen potenciales aplicaciones en optoelectrónica (19), biología (20), tecnología para celdas solares (21), e interruptores ópticos en dispositivos integrados debido a sus propiedades no lineales, que se ven intensificadas (22). Al encontrarse en un material huésped, al cual también se le denomina matriz, los nanocúmulos dan origen a fotoluminiscencia. Estas agrupaciones de nanomateriales pueden embeberse en otros materiales mediante técnicas como implantación de iones (23), descomposición térmica de capas delgadas previamente depositadas (24), oxidación selectiva (25), irradiación con un haz de electrones (25) o a través de la deposición directa de las nanopartículas sobre una superficie (26). También se han utilizado láseres para producir nanocúmulos en dieléctricos de manera más controlada y localizada, como nanodominios derivados de polímeros, conocidos como "*polymer derived nanodomains*" (27).

1.3.1. Uso de nanopartículas para inducir el efecto fototérmico

Imaginemos que se desea estructurar materiales cuya absorción óptica sea sumamente baja, sin perder resolución ni la versatilidad que ofrece el utilizar para ello un láser. Una posibilidad es emplear láseres de alta potencia, en el orden de Watts o decenas de Watts, y tiempos ultracortos. Estos equipos son sumamente costosos, requieren de infraestructura y personal especializado. Como alternativa, se ha propuesto utilizar ciertos materiales como agentes fotoabsorbentes que permitan alcanzar altas

temperaturas con láseres de baja potencia y beneficiarse de ellas para la ablación localizada (8).

Gracias a la nanotecnología, existe una gran variedad de nanopartículas que pueden utilizarse para este fin. Las más usadas han sido nanoestructuras de oro o de carbón, debido también a sus diferentes geometrías como nanoesferas, nanovarillas, nanotubos, etc, para fungir como partículas fotoabsorbentes en el espectro de la luz infrarroja.

Utilizar nanopartículas de carbón brinda dos ventajas por encima de las del oro: la primera es que los nanotubos de carbón requieren aproximadamente de un tercio de la potencia utilizada para alcanzar fototerapia con nanovarillas de oro, y la segunda es que poseen un espectro de absorción amplio, que permite utilizar distintas longitudes de onda para producir el efecto fototérmico (8). El calor generado por estas nanopartículas está limitado por la potencia del láser, la penetración de la luz en el material, la concentración del nanocarbón y por la disipación del calor en la muestra.

1.3.2. Incandescencia de nanopartículas de carbón inducida por luz láser

Uno de los fenómenos que más han atraído la atención de estudios alrededor de las propiedades térmicas y ópticas de los nanomateriales, es la emisión de luz blanca al ser irradiadas con láseres cuya longitud de onda se encuentra en el infrarrojo cercano. Cabe mencionar que éste mecanismo tiene una amplia variedad de aplicaciones, pues la emisión puede darse en condiciones de presión y temperatura ambiente (28). Una posible explicación es la creación de un microplasma, estado de la materia que contiene iones y electrones libres pero en conjunto es eléctricamente neutro. Al tener altas energías en una pequeña región, los átomos que fueron agitados se mueven a grandes velocidades y al chocar con otros átomos provocan liberación de electrones.

Pese a que este fenómeno se ha observado para micro y nanopartículas de distintos materiales, se ha determinado que las de carbón, en particular los nanotubos multipared y el nanopolvo, emiten de manera más intensa. Las partículas metálicas, en cambio, producen una emisión débil, aunque es posible observarla a simple vista. El fenómeno puede desencadenarse con diferentes longitudes de onda, pero hay otros factores que influyen en el espectro de emisión, tales como la potencia del láser, la alineación de las partículas o las condiciones de presión.

1.4. Antecedentes del proyecto

En el desarrollo de procesos de microfabricación más simples y directos, para grabar superficies o microestructurar patrones tridimensionales en diversos materiales, como los polímeros, láseres de alta potencia y de pulsos cortos han sido sumamente explotados debido a la posibilidad de manufacturar estructuras en un solo paso a través de la ablación láser (29)(30). Con estos láseres incluso se pueden generar cambios físicos o químicos de manera local, transformando los polímeros según la aplicación posterior. Por otro lado, se han encontrado resultados prometedores en la sinterización de micro y nanopartículas mediante láseres, en cuanto a miniaturización para prototipos rápidos de nanotecnología (9)(31).

En los últimos años, láseres de femtosegundos se han usado para inducir de manera directa y localizada la formación de estructuras en un polímero particular, cuyas principales virtudes son su bajo

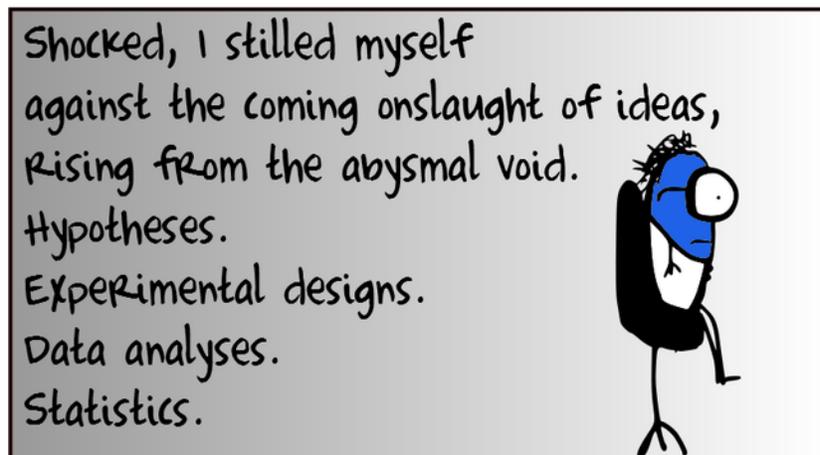
costo, simplicidad en manejo y producción y biocompatibilidad: Poli-dimetilsiloxano (PDMS), cuya versatilidad en cuanto al rango de aplicaciones lo ha introducido en investigaciones para desarrollar microtecnología, microfluídica y fotónica (32)-(33). Se sabe que éste método de alta precisión incluso puede producir nanodominios de carbón sumamente localizados dentro de un volumen microscópico de material removido (34). A la par, hay algunos trabajos donde se estudia la modificación, e incluso la inducción, de nanopartículas embebidas en huéspedes - o matrices, un término común - poliméricas, mediante luz láser (35)(36), ya que la manipulación y estructuración de estos nanodominios han tomado importancia para el desarrollo de microdispositivos que podrían beneficiarse de sus propiedades.

Sin embargo, el uso de los láseres comerciales implica un alto costo y no es práctico para aplicaciones en sitio por su falta de portabilidad. En la búsqueda de técnicas alternativas, un trabajo reciente ha reportado que es posible obtener resultados similares, en cuanto a la modificación de la superficie, utilizando un diodo láser de baja potencia cuya longitud de onda se encuentra en el infrarrojo cercano, al enfocarlo sobre una muestra de PDMS cubierta por una delgada capa de aditivo absorbente, como carbón (2). Cuando el diodo láser es enfocado sobre la superficie del PDMS cubierta de nanocarbón, se alcanza un aumento local de la temperatura que puede usarse para hacer grabados locales y precisos, pues ante la absorción de la longitud de onda en el infrarrojo cercano, se produce incandescencia láser (2).

Posteriormente se publicaron resultados que muestran que éste proceso simple y de bajo costo puede dar origen a la formación de nanodominios de carbón como resultado de la combustión del PDMS (37). En ambos artículos se reporta que después de llevar a cabo la ablación láser sobre la superficie del PDMS y tras remover la capa de nanopartículas utilizadas como agentes fotoabsorbentes - pues el PDMS es transparente a la longitud de onda del diodo -, se observan residuos que además exhiben fluorescencia al ser excitados con luz ultravioleta.

Por ello, en este trabajo se presenta un estudio del nanocarbón obtenido tras el proceso de micro-fabricación por ablación láser, el cual está basado en la combustión local que se alcanza al enfocar un láser de baja potencia con longitud de onda en el infrarrojo cercano, proveniente de un quemador de CD/DVD comercial, sobre la superficie de un material transparente (en éste caso, PDMS) cubierto por un aditivo de nanopartículas, como se presentó en los trabajos mencionados antes (37)(38). Se analizará la dependencia de estos nanoresiduos en cuanto a la forma alotrópica del aditivo utilizado, para lo que se usaron Nanotubos de carbón de una y múltiples paredes y Fullerenos tipo C60. Los nanodominios fueron caracterizados mediante espectroscopía Raman y espectroscopía de fluorescencia, además de algunos métodos como perfilometría y microscopía electrónica de barrido para estudiar sus propiedades físicas.

De la tecnología láser a la microestructuración: método de microfabricación láser



2.1. Equipo de microfabricación láser

2.1.1. Unidad óptica: OPU

El corazón del equipo utilizado en el proceso de microfabricación es la unidad óptica de un sistema comercial de grabación/reproducción de CD-DVD, denominada OPU por sus siglas en inglés (*Optical Pick-up Unit*), la cual contiene un par de diodos láser, uno infrarrojo de 780 nm que corresponde al CD y uno rojo de 650 nm que corresponde al DVD, y un sistema de enfocamiento preciso. Esta unidad fue rescatada de un equipo que cuenta con la tecnología de impresión láser, mejor conocida como *LightScribeTM* (39). Es destacable que este dispositivo cuenta con la integración del sistema electrónico, ópticos y mecánico para enfocar con alta precisión el haz láser.

Gracias a que el arreglo óptico implementado dentro de la OPU proporciona un enfoque de alta precisión, se tiene un spot de escala micrométrica a la distancia focal. Dicho arreglo consiste de los

siguientes elementos:

- Una rejilla de difracción, que divide el rayo de luz en haces más finos, de forma que se obtiene un haz central, acompañado de haces laterales de menor intensidad.
- Una lente colimadora, con la que se obtienen rayos paralelos a partir de rayos divergentes que inciden sobre ella directamente.
- Un divisor de haz, el cual dirige el haz láser hacia la superficie a grabar, como la del disco. Este divisor está compuesto por dos prismas de 45° con una superficie común, en la que se encuentra una membrana dieléctrica que permite la transferencia de luz polarizada horizontalmente del láser transmisor y desvía hacia un arreglo de fotodetectores la luz polarizada verticalmente, que corresponde a la que es reflejada por la superficie.
- Una lámina de cuarto de onda, que controla la polarización de la luz. Esta consiste en un vidrio birrefringente, que posee una propiedad astigmática de doble refracción, por lo que polariza el haz de forma circular.
- El lente objetivo, una lente convexa que hace converger los rayos de luz en un punto determinado por su distancia focal intrínseca, que es típicamente de unos milímetros.

El arreglo óptico descrito puede observarse en el esquema de la figura 2.1; la trayectoria del haz inicia en la fuente de semiconductor, es polarizado horizontalmente, y pasa sin cambio alguno a través del divisor de haz a la lámina de cuarto de onda, que facilita la polarización circular. La superficie del disco refleja la luz como un espejo, por lo que al pasar de nuevo por la lámina, tendrá polarización vertical, la cual no puede pasar por el divisor de haz, por lo que se desvía a los sensores optoelectrónicos integrados en la OPU.

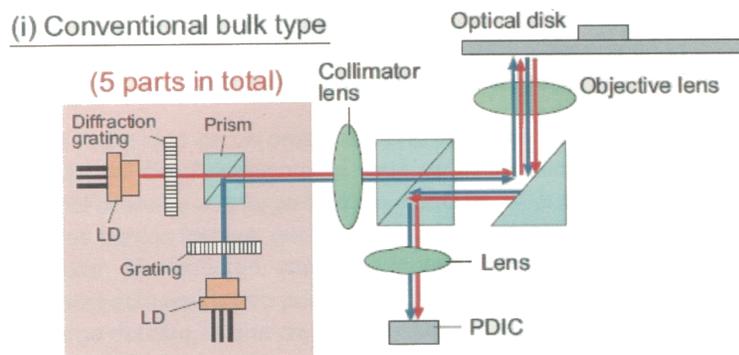


Figura 2.1: Esquema del arreglo óptico interno de la OPU [(1), página 18]

En la figura 2.2 se puede observar una fotografía de la OPU con sus componentes principales. Generalmente, el arreglo de sensores optoelectrónicos está diseñado para leer la información del disco, para determinar el error de enfocamiento vertical entre la lente y la superficie de éste (*Focus Error*), y para sensar el seguimiento de la pista pre-grabada por el haz, mejor conocido como *Tracking Error*.

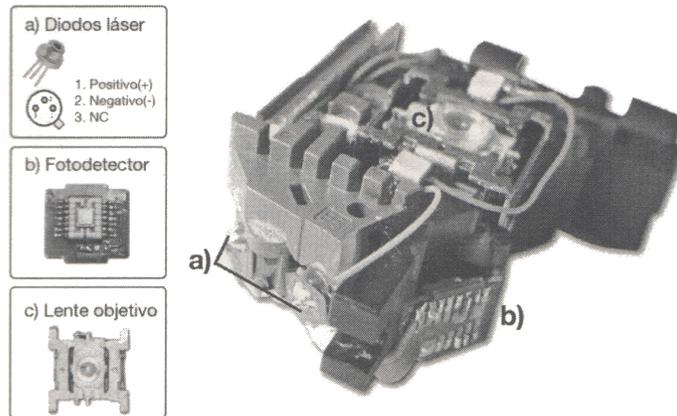


Figura 2.2: Principales componentes de la OPU del equipo: a) diodo láser b) fotodetector, c) lente objetivo [(3), página 25]

2.1.2. Plataforma tridimensional

La OPU previamente descrita se montó sobre una plataforma con control preciso y motorizado del movimiento en los ejes X, Y y el eje vertical Z, lo cual permite variar la distancia de la unidad óptica a la superficie de la muestra que se desea grabar, y que ésta se desplace a lo largo del proceso.

Una descripción más detallada de este equipo puede encontrarse en (3), por lo que no se detallarán todos sus componentes por completo.

La OPU permaneció en el soporte metálico horizontal que se muestra en la figura 2.3, que proviene del montaje de fábrica. Éste se adaptó a una base reciclada proveniente de un microscopio óptico convencional para facilitar el movimiento vertical, controlar de forma precisa la distancia del punto focal del láser, y asegurar que el haz incidente llegue perpendicularmente a la superficie que se desea grabar. Esto corresponde al eje Z del equipo, el cual es operado de forma manual, como en cualquier microscopio, con una resolución nominal de $0.5 \mu\text{m}$.

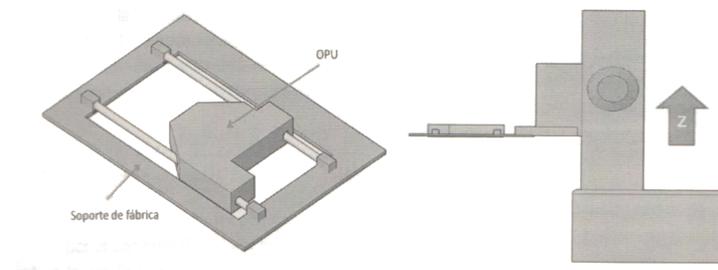


Figura 2.3: Soporte de fábrica de la OPU (izquierda) montado en la base de microscopio (derecha) [(3), página 33]

La plataforma que define los ejes X y Y, permitiendo el posicionamiento horizontal de la muestra, está compuesta por plataformas manuales de desplazamiento lineal. Estos desplazadores se caracteri-

zan por describir movimientos lineales en una sola dirección, además de tener un retorno automático proporcionado por un resorte interno. Al montar un desplazador por encima del otro, con una diferencia de 90° , se obtiene el movimiento que definimos sobre el eje X y el eje Y. Una vez ensamblados, se le agregaron un par de motores a pasos con mecanismo de desplazamiento lineal, que tiene una resolución de $1\ \mu\text{m}$. La figura 2.4 ilustra la plataforma XY con dichos motores.

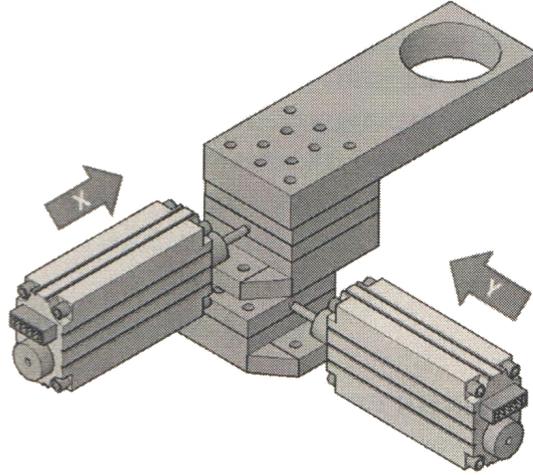


Figura 2.4: Plataforma XY con motores integrados [(3), página 33]

Finalmente, a esta plataforma se le agregó una base sobre la cual colocar los sustratos a grabar, que cuenta con un agujero en el cual se encuentra la unidad de visualización.

2.1.3. Unidad de visualización CCD

Por debajo de la muestra a grabar, en el agujero de la base para la plataforma XY antes mencionada, se colocó un objetivo de microscopio con un aumento de $20\times$ acoplado a un sensor CCD, reciclado de una webcam de bajo costo. El objetivo está adaptado a una plataforma manual de resolución micrométrica en las tres direcciones, lo que permite seleccionar y enfocar una zona en específico, además de facilitar la coincidencia de la distancia focal del objetivo con la distancia focal del láser.

Entre el objetivo y el CCD hay un filtro infrarrojo para evitar que el último se sature. Así, el proceso de grabado puede visualizarse en tiempo real, siempre y cuando las muestras no sean demasiado gruesas. Por otra parte, esta unidad ayuda a controlar el enfoque del haz sobre la superficie que se desea modificar, pues el spot puede observarse para estimar la posición en la cual se ve más pequeño.

En la introducción se mencionó que al enfocar el láser sobre nanopartículas, hay emisión de luz visible, lo que puede observarse con la unidad de visualización, garantizando que el enfoque sobre la muestra es óptimo. Esto resulta sumamente útil, por ejemplo, en muestras opacas.

El proceso de grabado puede documentarse tomando fotografías, e incluso vídeos, desde la computadora. La unidad de visualización también cuenta con un LED blanco, colocado a un lado de la lente de la OPU, que funge como fuente de iluminación externa para los casos donde sea complicado observar la muestra.

2.1.4. Sistema electrónico

Los parámetros claves del funcionamiento del diodo láser, como el tiempo de encendido y la potencia eléctrica proporcionada, y el movimiento de los motores para establecer la posición de la plataforma XY, se controlan mediante un sistema electrónico conectado a una computadora. A través del puerto paralelo de esta, el cual permite controlar más de una señal simultáneamente con un tiempo de respuesta del orden de milisegundos, se pueden controlar y sincronizar las señales hacia la plataforma, junto con la señal de control del diodo. Un *driver* de corriente proporciona la corriente necesaria para los motores de paso, además de proteger de posibles retornos de la misma al puerto de salida.

Uno de los aspectos importantes para el uso de este equipo en microfabricación es la capacidad del diodo láser para operar en modo continuo o pulsado. Para controlar el tiempo de pulso de encendido, el sistema electrónico que se construyó cuenta con un multivibrador en configuración de circuito monoestable, por medio de un arreglo de resistencia-capacitor externo e intercambiable. Este circuito permite configurar el ancho del pulso de salida a partir de una resistencia y un capacitor externos, facilitando tiempos que van de los 40 nanosegundos hasta los 28 milisegundos. Posteriormente, esta señal de salida manipula el bit de *enable* de un controlador de corriente eléctrica que limita el suministro de la misma del diodo. Un *Laser Diode Driver* (LDD por sus siglas en inglés), garantiza flexibilidad en los niveles de corriente, controlando ambos diodos, aunque no de manera simultánea. Para la señal de encendido del diodo, la cual proviene de la parte de temporización, se requiere únicamente de una señal de habilitación general, ENABLE. Las entradas de corriente analógica están conectadas a una fuente de voltaje variable, que va desde 0 Volts hasta 2 Volts, con lo que es posible ajustar el valor de corriente deseado para proveer al diodo desde 0 mA hasta 250 mA.

2.1.5. Software de control

La interfaz de control, desarrollada en Visual Basic a través de Excel, cuenta con dos programas: el primero ejecuta las instrucciones para que los motores recorran distancias específicas, las cuales son determinadas por el operador, en dos sentidos, avanzando y retrocediendo. Así mismo, cuenta con la opción de enviar la señal de encendido del diodo láser, mientras que la duración temporal de esta es controlada externamente con el circuito monoestable. La figura 2.5 presenta una impresión de pantalla de esta interfaz.

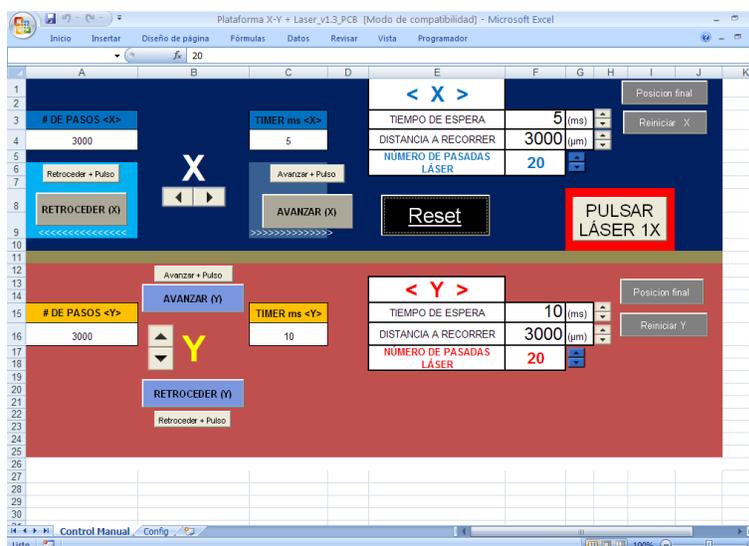


Figura 2.5: Impresión de pantalla de la interfaz de control de la plataforma XY

El segundo programa podría describirse como un sistema de control numérico por computadora, o CNC, el cual permite automatizar el grabado de diseño predeterminados. El proceso comienza con un dibujo, diseñado en formato de *bitmap* monocromático, que se traduce en una tabla de valores binarios, la cual contiene toda la información necesaria para realizar el grabado: desde las coordenadas de los puntos a grabar hasta el tamaño total de la imagen en número de píxeles. Este programa lee la tabla, indicando al operador el tiempo que el diseño tardará en ser transferido a la muestra, para después grabarlo punto por punto. El CNC traduce un 0 de la tabla como un “no grabar” y un 1 como “encender el diodo”. El valor asignado a éste último parámetro puede utilizarse también para controlar el número de pasadas del haz en cada píxel.

2.2. Preparación de muestras

Un factor clave para este proceso de microfabricación es el uso de nanopartículas como agentes fotoabsorbentes, puesto que facilitan la obtención de altas temperaturas de manera localizada, dando paso al proceso de ablación láser. En trabajos previos(2)(1) se utilizó nanopolvo de carbón adquirido en Sigma Aldrich (número de parte:633-100), sin ningún tratamiento posterior, para formar una pasta homogénea con la que pueden cubrirse portaobjetos de vidrio o acrílico y sustratos de PDMS, dependiendo de la aplicación. Aunque este polvo garantiza que se tengan capas homogéneas dada su facilidad para ser manipulado, posteriormente se planteó trabajar con otros aditivos de nano carbón para observar si había diferencias en los resultados. Así, en este trabajo se utilizaron tres tipos de nanopartículas diferentes para cubrir únicamente sustratos de PDMS:

- Nanotubos de carbón de una sola pared (NTCSP)
- Nanotubos de carbón de múltiples paredes (NTCMP)
- Fullerenos C60 (C60)

No olvidemos que, como se planteó en la introducción, el interés inmediato de ésta investigación es el resultado sobre las muestras fabricadas, posteriormente al proceso de ablación láser, es decir, lo que llamamos residuos. Por ello, no se ahondó en la experimentación con estos materiales para fabricar, por ejemplo, patrones con el láser en modo pulsado o con el programa CNC. Únicamente nos enfocamos en el trabajo con el láser en modo continuo.

Es importante mencionar que estos tres materiales no son solubles en agua ni en alcohol, y dado que no era deseable modificarlos antes de ser depositados sobre las láminas de PDMS, se llevaron a cabo distintas pruebas para intentar obtener una capa homogénea, bien distribuida y sin cúmulos de nanopartículas que cambiaran el enfoque del haz. No se ahondará en detalles respecto a estas pruebas. En el apéndice A se detalla el procedimiento para preparar películas homogéneas de PDMS (Sylgard 184 de Dow Corning). Esencialmente, se midieron pequeñas cantidades de cada uno de los nanopulvos de carbón antes mencionados, y se esparcieron sobre las láminas de PDMS con ayuda de la parte posterior de una cucharilla de metal), para deshacer los posibles cúmulos. Una vez distribuidas, se aplica un poco de presión para garantizar que no abandonen la superficie. La figura 2.6 muestra fotografías de películas típicamente obtenidas para cada material. Es de suma importancia que las nanopartículas estuvieran constreñidas a la superficie del sustrato, pues el calor generado ante la absorción de la luz láser basta para expulsarlos fuera del punto focal. Dicho efecto se ha reportado en la literatura (40).



Figura 2.6: Fotografías con el microscopio de recubrimientos para PDMS a) nanotubos multipared b) fullerenos C60 c) nanotubos de una sola pared

Es importante mencionar que la mezcla de prepolímero con el agente curante para el PDMS, se hizo en la mayor parte de las pruebas con una proporción en peso 20:1, pues los nanopulvos de carbón utilizados mostraron mejor adherencia sobre éste.

2.3. Principios de fabricación

Tras preparar la muestra, se coloca sobre un portaobjetos de vidrio, para situarla en la plataforma correspondiente del equipo de microfabricación. Puede o no utilizarse el sistema de visualización descrito en la sección 2.1.3 para monitorear en tiempo real el proceso de grabado.

Después de colocar la muestra en el punto inicial donde se desea comenzar a grabar, se enfoca el láser en la superficie: la distancia que hay entre la lente objetivo de la cabeza óptica y la superficie del sustrato debe ser igual a la distancia focal de la lente objetivo. Esto puede efectuarse observando el spot en la computadora, o a simple ojo, pues cuando el láser está adecuadamente enfocado, se presenta

la emisión de luz visible al irradiar las nanopartículas de carbón con el láser infrarrojo del equipo (780 nm). La chispa de incandescencia es extremadamente visible, pese a que su intensidad varía de acuerdo al material.

La figura 2.7 muestra un esquema general del principio de fabricación. Una vez que se han grabado los patrones previamente establecidos, se procede a limpiar la muestra, ya sea con alcohol o agua, y aire comprimido, removiendo el material de carbón sobre la superficie para estudiar el resultado de la ablación láser dentro de las estructuras obtenidas.

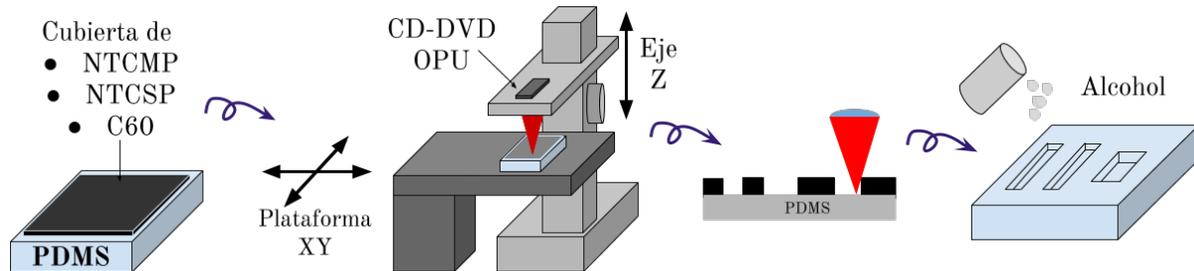


Figura 2.7: Esquema del proceso de microfabricación para muestras a caracterizar

2.4. Metodología

2.4.1. Muestras a caracterizar: carbón sobre PDMS

Con el fin de establecer una posible relación entre los parámetros que proporciona el equipo de microfabricación y la naturaleza de residuos obtenidos según el tipo de nanocarbón utilizado en la superficie, se propuso realizar una serie de líneas rectas, cuya longitud varió entre las 1000 y las 2000 micras, bajo las siguientes condiciones:

- Tres potencias distintas: para este caso, se determinó experimentalmente la potencia umbral del diodo en modo continuo, es decir, el mínimo voltaje a ser administrado para obtener incandescencia láser; una potencia máxima y una intermedia. En los tres casos, el voltaje suministrado al diodo es establecido y la corriente se mide a lo largo del proceso de grabado.
- Número de pasadas del láser: en este caso, se hace pasar el láser por la línea una, cinco y diez veces, para comparar la diferencia entre las tres.

Adicionalmente para las pruebas de fluorescencia, se fabricaron una serie de cuadrados, uno por potencia, de 1 mm por 1 mm, conformados por líneas rectas separadas una cierta distancia para garantizar que el haz no pasase dos veces sobre una misma.

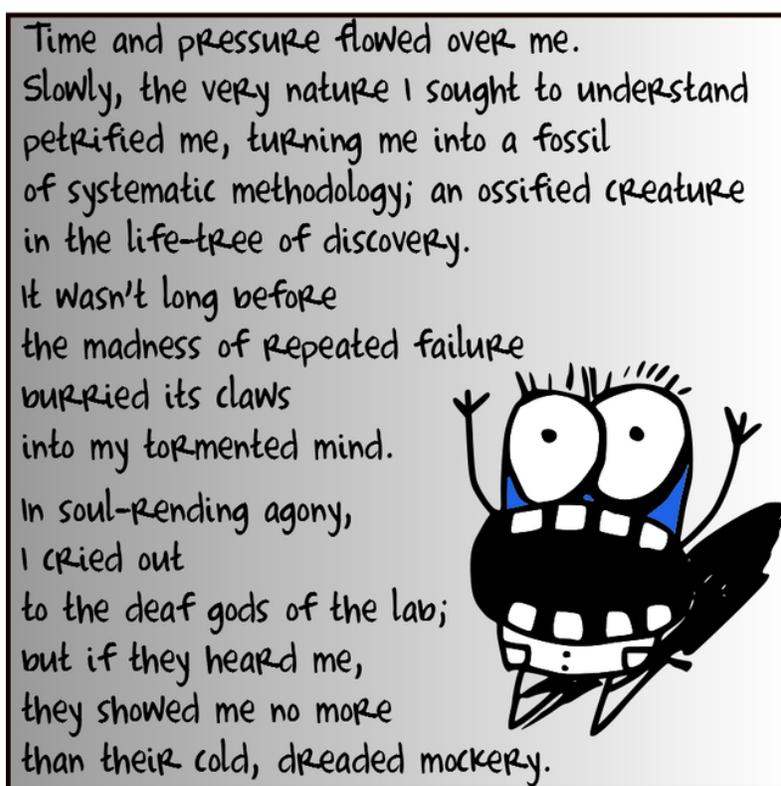
2.4.2. Caracterización

Para todas las pruebas de caracterización, las muestras se limpiaron previamente, con el fin de asegurar que las observaciones obtenidas no procedieran de los residuos del aditivo de carbón original.

Para la espectroscopía Raman, se obtuvieron sistemáticamente tres espectros: uno del sustrato de PDMS limpio, el siguiente del sustrato recubierto con el nanopolvo de carbón, y el último del área grabada limpia. En algunos casos se obtuvo también el del carbón presente en los canales tras el proceso de incandescencia láser, aunque estos últimos presentan inconvenientes debido a que el mismo láser del equipo de espectroscopía podía modificarlos de inmediato. Los detalles de los parámetros utilizados para efectuar estas mediciones se detallan en el capítulo 3.

Para la espectroscopía de fluorescencia, también se obtuvieron los tres espectros correspondientes al PDMS prístino, el PDMS recubierto y las áreas modificadas tras el proceso de microfabricación láser. Se utilizaron dos fuentes de excitación láser: una de 325 nm y otra de 450 nm. Los detalles experimentales se encuentran en el capítulo 4. Pruebas adicionales, como perfilometría y SEM, se hicieron para determinar características físicas de los grabados. Los detalles y resultados de dichas pruebas se presentan en el capítulo 3.

Qué son los *grabados*



Con ayuda del láser de la unidad óptica (OPU) fue posible modificar la superficie del PDMS recubierto con nanotubos de carbón de una sola pared (NTCSP), nanotubos de carbón de múltiples paredes (NTCMP) y fulerenos (C60), creando así microsurcos en la superficie del polímero.

En las últimas secciones del capítulo anterior se describió el proceso de preparación de muestras y los parámetros de grabado láser. A continuación se presentan los resultados y la caracterización estructural por medio de perfilometría y microscopía electrónica de barrido (SEM).

3.1. Observación con el microscopio óptico de los micrograbados

La figura 3.1 muestra seis imágenes obtenidas mediante el sistema de visualización del equipo micro-Raman utilizado para llevar a cabo la caracterización espectroscópica, que se detalla en el capítulo 5.

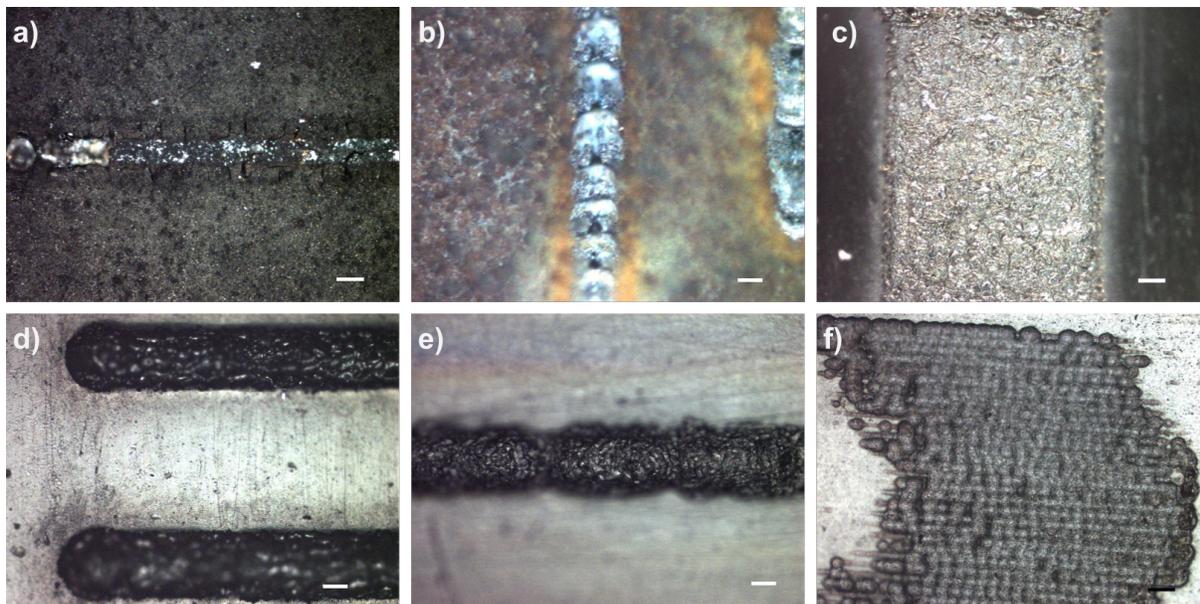


Figura 3.1: Fotografías de los grabados obtenidas a través del microscopio. Las fotografías **a)** y **d)** corresponden a grabados con NTCMP, donde la primera es el resultado inmediato del método de fabricación, mientras que la segunda es el grabado limpio. En la primera podemos apreciar la diferencia entre lo que definimos como regiones brillantes y oscuras. La fotografía **e)** corresponde a un grabado limpio de NTCSP y la figura **b)** a un grabado recién hecho de C60. Por último, las fotografías **c)** y **f)** corresponden, respectivamente, a cuadros grabados para la caracterización de fluorescencia con NTCMP y C60. Observemos que éste último no está completo, lo que puede explicarse por la falta de homogeneidad del recubrimiento previo, y el consecuente cambio de enfoque del láser al momento de efectuar la ablación. **Barra de escala: 100 μm**

3.2. SEM

3.2.1. Fundamentos de SEM

Un microscopio SEM (por su nombre en inglés Scanning Electron Microscope, traducido como microscopio electrónico de barrido) es un equipo de visualización de alta resolución para el análisis superficial de una muestra, mediante el escaneo con un haz de electrones enfocado. Análogamente a un microscopio óptico, donde la imagen se forma como resultado de la dispersión de la luz, el fundamento del SEM es el monitoreo de los electrones secundarios emitidos desde la muestra al interactuar con el haz principal (41). En general, consta de los siguientes 4 elementos: una fuente de electrones enfo-

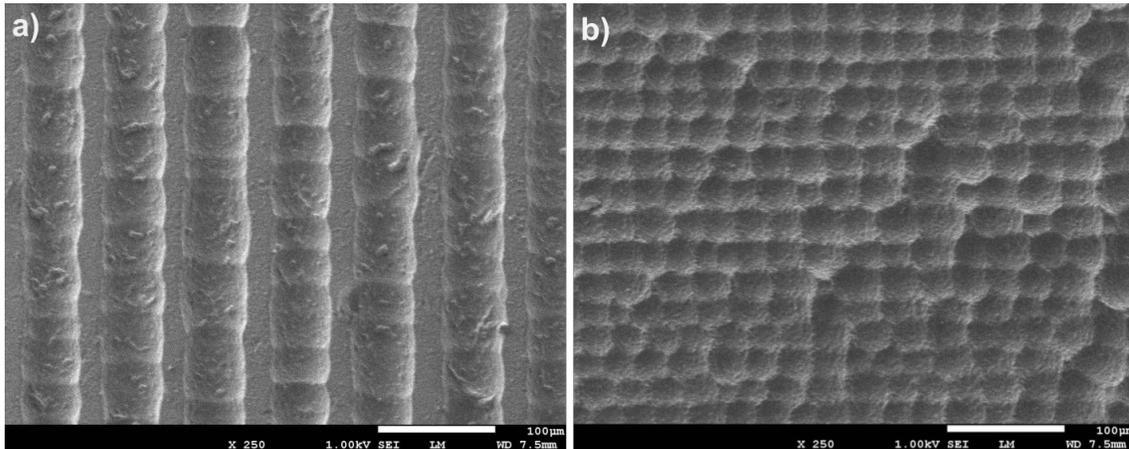
cados, una montura para la muestra, un detector de electrones secundarios y la unidad de visualización.

La fuente consta de una cámara al vacío donde un filamento se calienta para emitir electrones por efecto termoiónico. Una diferencia de potencial positiva, de entre 1 kV a 30 kV, se aplica entre el filamento y un ánodo, para dirigir a los electrones a lo largo de la cámara. Después de pasar por un pequeño agujero en el ánodo, el haz, que tiene un diámetro de entre $15\ \mu\text{m}$ y $20\ \mu\text{m}$, es reducido mediante una lente magnética condensadora, para hacerlo pasar a través de un sistema de deflexión adaptado para posicionarlo en un plano x,y y enfocararlo sobre la muestra usando una lente objetivo, con la que se obtiene un diámetro de hasta 1 nm. La muestra, situada sobre una montura mecánica anti-impacto de alta precisión que ofrece movimientos en las tres direcciones x, y, z e inclinarla para cambiar el ángulo de incidencia (41).

Cuando el haz incide sobre la muestra, se originan diferentes procesos dispersivos, entre los que destacan la generación de rayos x, catodoluminiscencia, electrones transmitidos, electrones de Auger, electrones secundarios y electrones reflejados (back scattering). El número de electrones secundarios es alto, lo que hace más fácil su detección, y su energía está limitada a los 50 eV. Estos son dirigidos con ayuda de una diferencia de potencial hacia un detector que consta de un centellador, un tubo fotomultiplicador y un amplificador. Se obtiene entonces una señal eléctrica característica de la interacción entre la muestra y el haz en el punto donde incide. Con el sistema de deflexión, es posible hacer un barrido de la superficie de la muestra. Así, la intensidad de la señal eléctrica, que se asocia con la cantidad de electrones secundarios, se monitorea para cada punto de la muestra, generando una imagen en la unidad de visualización (41).

3.2.2. Obtención de imágenes

A continuación se muestran algunas de las imágenes obtenidas con el equipo SEM JEOL 7600 del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.



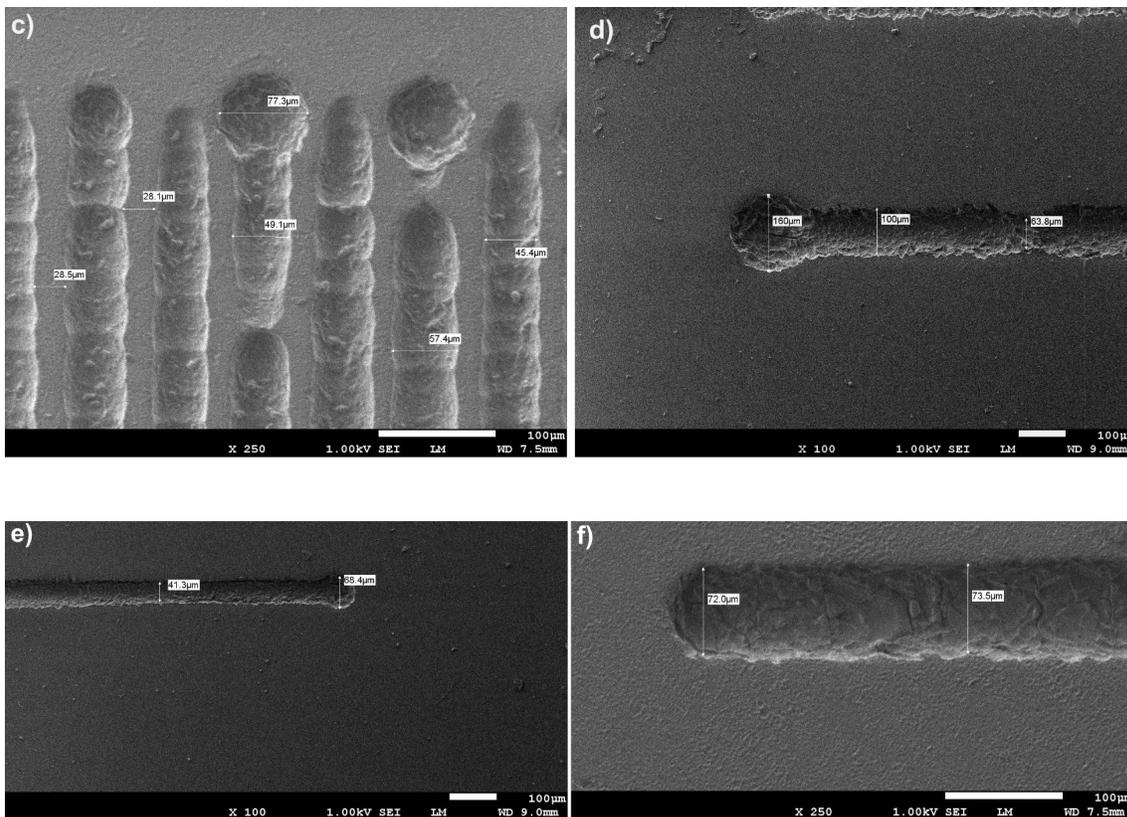


Figura 3.2: Micrografías de algunos grabados obtenidas mediante SEM.

En las micrografías 3.3a) y 3.3b) se presentan los grabados correspondientes a las pruebas de caracterización de fluorescencia: cuadros formados por líneas separadas una cierta distancia. La figura 3.3c) muestra además el ancho de algunas regiones de los canales, el tamaño de la separación y el diámetro del punto donde incidió el spot del láser. A lo largo de las líneas se observan cambios en el ancho de los canales, lo que puede explicarse por la falta de homogeneidad de la capa de aditivo de carbón depositado sobre el PDMS para obtener el efecto de ablación: la formación de cúmulos ocasiona un cambio en el enfoque del diodo, perdiendo así la capacidad de iniciar el proceso de incandescencia. Las fotografías 3.3d), 3.3e) y 3.3f) muestran los canales fabricados a distintas potencias y el ancho de cada uno. Con estas, es claro que hay una diferencia en los canales grabados de acuerdo con la densidad de potencia del diodo utilizada en el proceso de microfabricación.

3.2.3. Perfilometría

Una de las técnicas más comúnmente utilizadas para determinar el espesor de películas delgadas es la perfilometría, que se puede clasificar en perfilometría de contacto y de no contacto. Para éste caso se utilizó la primera, por medio de un Perfilómetro KLA Tencor D600. Éste equipo es capaz de escanear áreas de decenas de milímetros con un rango de medición vertical (z) de varios nanómetros hasta cientos de micras. Su principal componente es una punta que recorre la superficie, y que registra cuando pasa de una región donde hay un cierto nivel a un escalón o un pozo.

Se llevó a cabo la caracterización de los anchos y profundidades de cada uno de los canales efec-

tuados a diferentes potencias. Las figuras 3.4, 3.5 y 3.6 muestran algunos de los perfiles obtenidos en éstas pruebas. Debe destacarse que el PDMS no es un material del todo adecuado para llevar a cabo éste tipo de mediciones, ya que al ser suave, su deformación local debido a la fuerza ejercida por la punta del perfilómetro afecta los resultados. Es por ello que los anchos de los canales que se hicieron con la potencia más baja del láser fueron determinados con ayuda de la escala del microscopio, y sus profundidades y rugosidades no pudieron medirse, excepto para la muestra que estaba previamente recubierta con NTCSP (figura 3.4 a, b y c).

En las tablas 3.1, 3.2 y 3.3 se resumen el promedio de profundidad y ancho para tres potencias del láser. La primera profundidad se refiere al punto más hondo del canal. La segunda es el promedio que hace el software del perfilómetro considerando todo el canal.

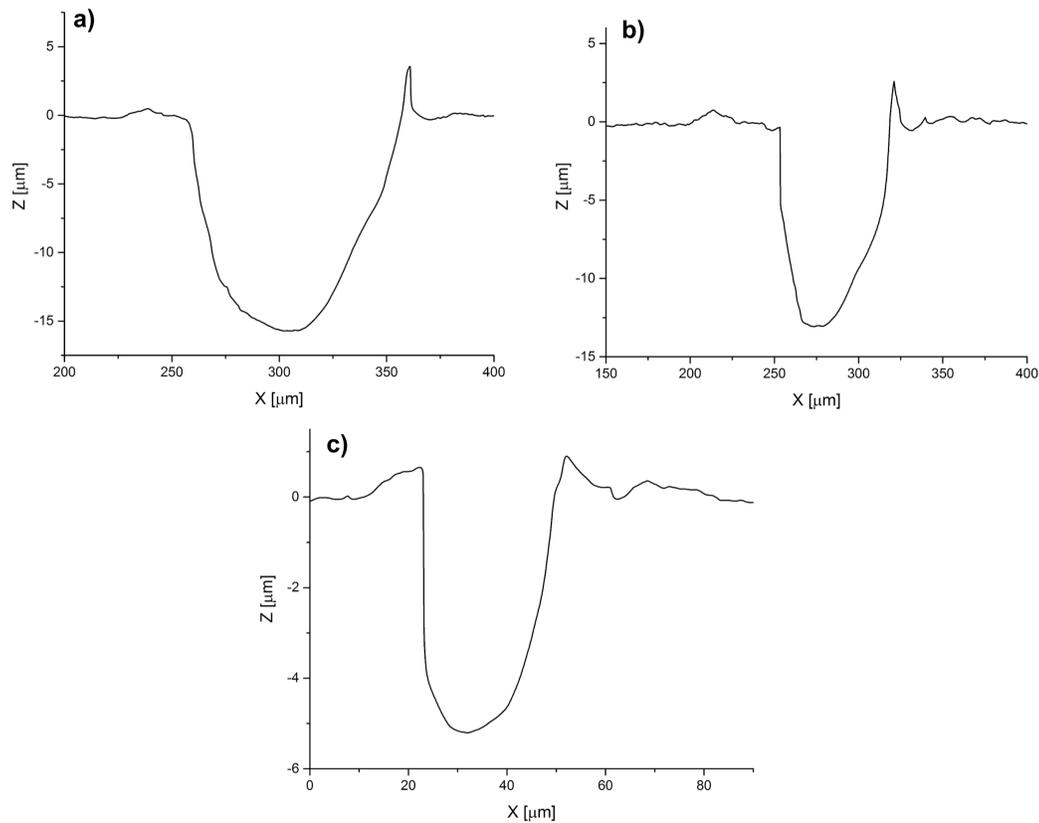


Figura 3.3: Perfiles obtenidos para la muestra de PDMS recubierta con NTCSP. El perfil **a)** corresponde a una línea hecha con la máxima potencia del diodo láser; el perfil **b)** corresponde a una línea hecha con la potencia media y el perfil **c)** corresponde a una línea hecha con la mínima potencia de umbral de grabado.

Potencia [mW/cm ²]	Ancho [μm]	Profundidad [μm]	Profundidad promedio [μm]
73.8	93.4 (± 1.9)	15.9 (± 2.5)	12 (± 1.6)
59.5	64.6 (± 3.2)	12.5 (± 1.2)	9.8 (± 1.1)
32.5	23.4 (± 3.2)	4.1 (± 1.4)	3.5 (± 1.1)

Tabla 3.1: Resultados del promedio para ancho y profundidad de la muestra de PDMS grabada con recubrimiento de NTCSP

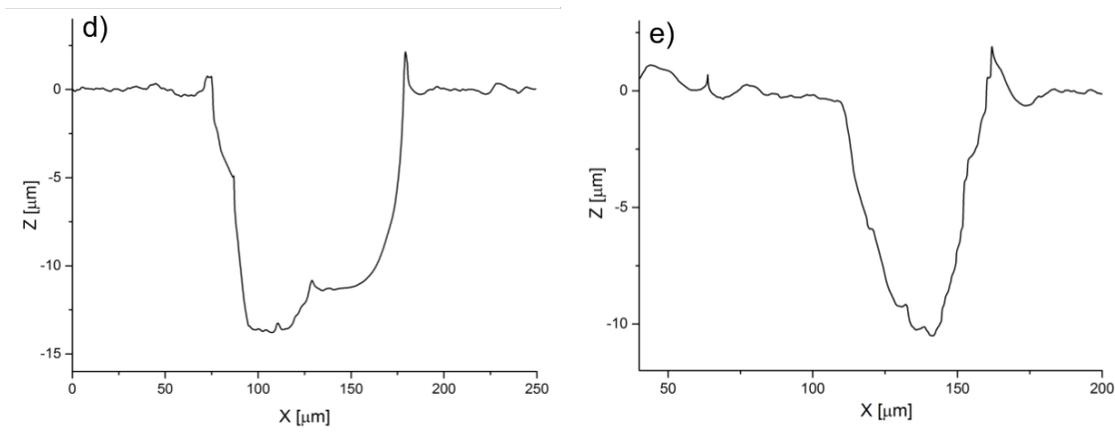


Figura 3.4: Perfiles obtenidos para la muestra de PDMS recubierta con NTCMP. El perfil **d)** corresponde a la línea hecha con la máxima potencia del diodo láser mientras que el perfil **e)** corresponde a la línea hecha con la potencia media.

Potencia [mW/cm ²]	Ancho [μm]	Profundidad [μm]	Profundidad promedio [μm]
73.8	81.3 (± 4.8)	13.3 (± 0.4)	11.1 (± 0.9)
59.6	43.7 (± 2.4)	10.2 (± 1.5)	8.2 (± 0.8)
34.5	30 (± 0.5)	No se pudo determinar	

Tabla 3.2: Resultados del promedio para ancho y profundidad de la muestra de PDMS grabada con recubrimiento de NTCMP.

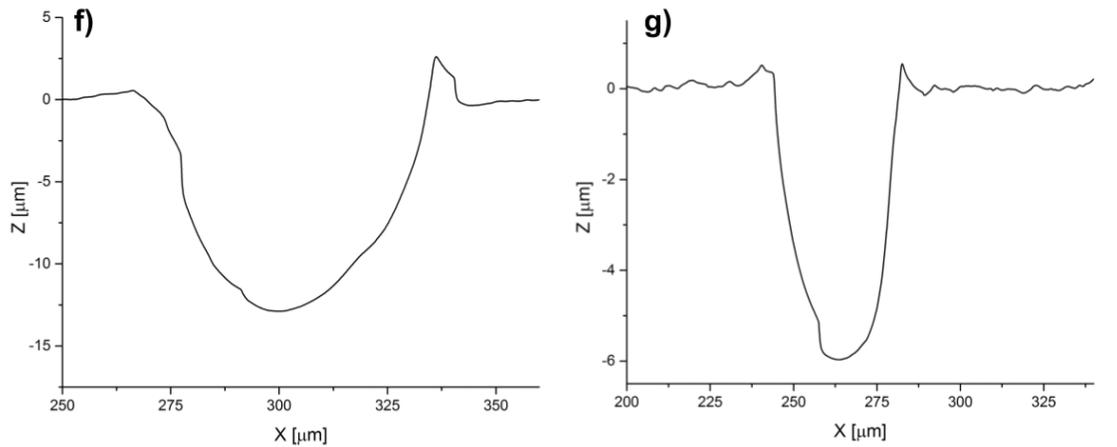
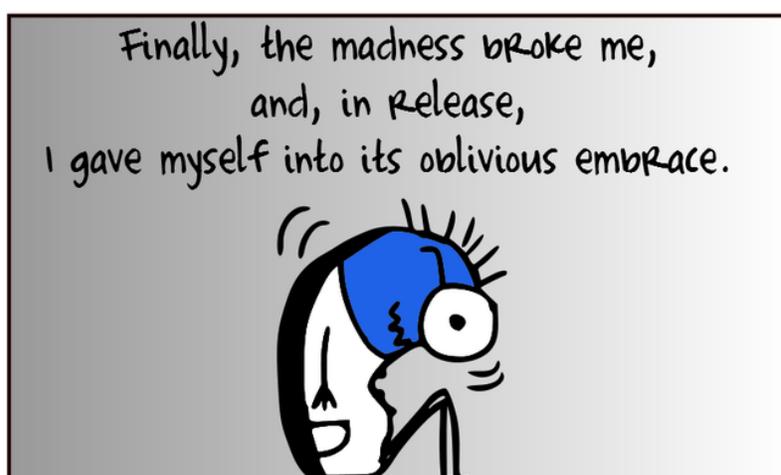


Figura 3.5: Perfiles obtenidos para la muestra de PDMS recubierta con C60. El perfil **f)** corresponde a una línea hecha con la máxima potencia del diodo láser mientras que el perfil **g)** corresponde a una línea hecha con la potencia media.

Potencia [mW/cm^2]	Ancho [μm]	Profundidad [μm]	Profundidad promedio [μm]
72.1	65.6 (± 4.9)	13 (± 1.1)	10.6 (± 1)
57.5	35.8 (± 1.1)	5.5 (± 0.5)	4.31 (± 0.4)
28.9	20 (± 0.5)	No se pudo determinar	

Tabla 3.3: Resultados del promedio para ancho y profundidad de la muestra de PDMS grabada con recubrimiento de C60.

Estudio de la fluorescencia de los grabados



4.1. Fundamentos de fluorescencia

Es común encontrar dentro de un mismo contexto los términos fotoluminiscencia, luminiscencia y fluorescencia. Conviene hacer entonces una breve distinción entre las tres.

Se conoce como *luminiscencia* a la emisión de luz por parte de cualquier sustancia u objeto debido a la excitación de estados electrónicos. Así, se describe la *fotoluminiscencia* como luminiscencia estimulada por absorción de luz en la región espectral del UV-visible o cerca del infrarrojo, donde en el proceso el material absorbe energía electromagnética de una cierta longitud de onda y después emite parte de ella como una longitud de onda diferente, por general, más grande. Por lo tanto, sólo una parte de la energía absorbida se transforma en luminiscencia, mientras que el resto se traduce en vibraciones moleculares o simplemente en calor.

Siempre hay un retraso entre el momento en el cual el material absorbe la luz y el instante en el cual emite un fotón con una energía menor. Este retraso está definido por el tiempo de vida de excitación de los estados, o simplemente por cuánto tiempo pueden permanecer los átomos o las moléculas en condiciones de excitación de mayor energía. La diferencia de tiempos puede variar en órdenes de

magnitud para distintos materiales. Basándose en observaciones experimentales, existen dos posibles tipos de fotoluminiscencia: fluorescencia y fosforescencia. Técnicamente, la única diferencia entre ellas es el tiempo que le toma al material emitir luz en respuesta a la excitación. En términos prácticos, la fluorescencia es una fotoluminiscencia “rápida”, pues el tiempo de respuesta está entre los 10^{-12} y los 10^{-7} segundos, mientras que la fosforescencia es un efecto que perdura incluso después de que la excitación haya terminado.

Debido al tiempo de respuesta observado al iluminar con luz ultravioleta los canales producidos mediante el método de microfabricación láser, y ya que la emisión está sincronizada con la excitación, su comportamiento se identificó como fluorescencia (2). Es importante recalcar que esta consecuencia de la ablación del PDMS ya ha sido explorada con láseres de alta potencia (42) (34) pero no con el método que aquí presentamos. Esto parece sugerir que las energías alcanzadas por nuestro método son comparables.

La fluorescencia involucra transiciones entre estados vibracionales y electrónicos de moléculas poliatómicas fluorescentes, llamadas fluoróforos (43), encargados de absorber energía de una longitud de onda específica para después emitirla como energía con otra longitud de onda, también específica. La cantidad de luz y la longitud de onda emitidas dependen tanto del fluoróforo como del ambiente químico en el que se encuentra. Eso es importante cuando se analiza la causa del cambio de longitud de onda de la emisión que se observa aquí.

4.2. Espectroscopía de fluorescencia

La instrumentación básica para estudiar la fluorescencia consta de tres elementos: una fuente de luz, un detector y un sujetador de muestra. La longitud de onda de la radiación incidente debe poder seleccionarse para identificar el espectro de absorción y la señal del detector debe ser manipulable para identificar el espectro de emisión. Existen fluorímetros simples que poseen un filtro, de tal manera que las longitudes de onda que excitan y las que son emitidas pueden ser seleccionadas mediante este. Los espectrómetros simples para fluorescencia pueden analizar la distribución espectral de la luz emitida por la muestra mediante un filtro de interferencia variable continua o un monocromador. Algunos cuentan con un monocromador más sofisticado, que permite seleccionar la longitud de onda de excitación y analizar la emisión de la muestra. Así mismo, estos instrumentos son capaces de medir la variación en la intensidad de emisión con respecto a la longitud de onda.

En principio, la mayor sensibilidad puede alcanzarse a través de filtros, los cuales facilitan la detección de un rango completo de longitudes de onda emitidas por la muestra, al mismo tiempo que se obtiene la mayor intensidad posible. En la práctica, para tener los mayores beneficios de esta técnica, sólo una pequeña banda de las longitudes de onda emitidas es examinada y la intensidad de la luz incidente se mantiene en un mínimo para evitar la fotodescomposición de la muestra.

Las fuentes de luz comúnmente empleadas en espectroscopía de fluorescencia tienen espectros de salida ya sea como un continuo en un amplio rango de energías o en una serie de líneas discretas. Un ejemplo del primer tipo es la lámpara de tungsteno-halógeno y del segundo una lámpara de mercurio.

Todos los instrumentos comerciales para fluorescencia usan tubos fotomultiplicadores como sis-

tema de detección. El rango espectral de este estará determinado por el material del cual esté hecho el fotocátodo, y generalmente se requiere de dos tubos para cubrir el rango del UV-visible por completo.

El límite de sensibilidad está regido por el nivel de corriente oscura (que es la señal proveniente del tubo cuando no hay luz que incida sobre él). La corriente oscura es originada por activación térmica y puede ser reducida enfriando el fotomultiplicador. En general, los fluorímetros trabajan entonces a bajas intensidades. Además el área de medición y caracterización no se puede manipular fácilmente y limita el tipo de muestras que se requiere estudiar. En nuestro caso de formación localizada de nanodominios de carbón, fue imposible utilizar este tipo de equipo, por lo que se requirió otro método.

4.3. Obtención de espectros de fluorescencia

4.3.1. Montaje experimental

Para estudiar la fluorescencia de las áreas modificadas del PDMS por el láser, se utilizaron dos fuentes de excitación distintas, para estudiar el comportamiento de la emisión ante la variación de la longitud de onda.

La primeras pruebas se llevaron a cabo con el montaje mostrado en la figura 4.1, en el Taller de Óptica Avanzada de la Facultad de Ciencias. La fuente de excitación fue un diodo láser violeta (CrystaLaser CL-2000) de 405 nm, en modo continuo, con 125 mW de potencia, el cual incide directamente sobre la muestra, que está colocada de tal forma que la mayor parte de la luz recibida por un monocromador corresponda a la emitida por las áreas grabadas. El monocromador (SpectraPro, SO2500i) es programable y motorizado. Acoplado a su salida se encuentra un fotodiodo de avalancha (APD) como contador de fotones (Perkin Elmer SPCM-AQRH-13-FC) conectado a la computadora que sincroniza la obtención de las cuentas con la posición del monocromador.

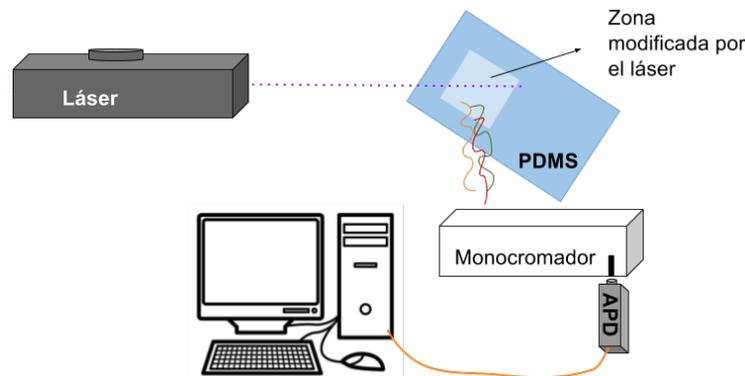


Figura 4.1: Montaje experimental para obtener espectros de fluorescencia con luz láser de 405 nm.

En las pruebas realizadas con una fuente de excitación de 325 nm, se utilizó el montaje de la figura 4.2, del laboratorio de, en el Instituto de Investigaciones en Materiales. El láser es de Helio-Cadmio (Kimmon IK3201R-F). La radiación emitida por la muestra se enfocó hacia la entrada de un monocromador (1403-SPEX). La detección se realizó mediante un tubo fotomultiplicador (RCA-C31034), acoplado a un contador de fotones. Todos los espectros son corregidos para eliminar las

contribuciones atribuidas al dispositivo de medición.

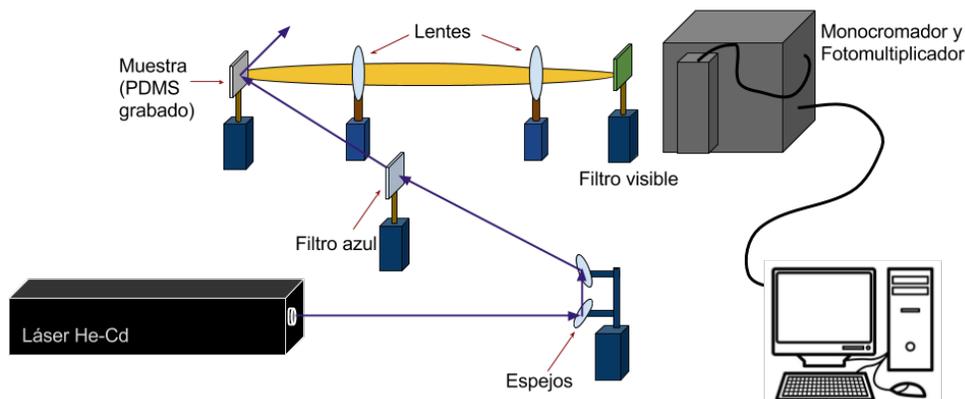


Figura 4.2: Montaje experimental para obtener espectros de fluorescencia con luz láser de 325 nm.

4.3.2. Espectros de fluorescencia

Se ha reportado que el PDMS exhibe poca autofluorescencia (44), sin embargo, con el láser de excitación de 325 nm, pudo observarse a simple vista una emisión de color azul proveniente de la superficie pristina del mismo. Por otro lado, la señal proveniente del recubrimiento de las nanopartículas tenía una intensidad muy baja, por lo que es perfectamente distinguible de los espectros provenientes de la emisión de los cuadros grabados sobre el PDMS. Con el láser de 405 nm, en cambio, no se observó una señal significativa de autofluorescencia por parte del polímero. Por otro lado, no se obtuvo una señal detectable de las áreas modificadas con la mínima potencia del láser, excepto para el caso de la muestra antes recubierta con NTCMP. Así, los primeros cuatro espectros, mostrados en las figuras 4.3 y 4.4, corresponden únicamente a las zonas que fueron fabricadas con la potencia máxima (P_M) y la potencia intermedia (P_m) del diodo láser.

Durante los experimentos con la fuente de 325 nm, la emisión proveniente de los grabados era bastante intensa como para ser observada a simple vista: en el caso de las muestras con NTCSP y NTCMP, era de un color verde perfectamente distinguible del azul del polímero, mientras que en la muestra de C60 se observó emisión amarilla. Para obtener los espectros en el caso de ésta última muestra, se requirió de un filtro óptico (Thorlabs NDL-10C-2), con el fin de evitar que la intensidad de la señal del láser ocultara la señal proveniente de la fluorescencia.

En las siguientes figuras se presentan los resultados de la emisión de los grabados limpios, con ambos láseres: del lado izquierdo (a) para la fuente de 325 nm y del lado derecho (b) para la fuente de 405 nm, de las zonas modificadas del PDMS. Para lograr una emisión homogénea y reproducible, se grabaron patrones de 1 mm por 1 mm.

En la figura 4.3 se observan los espectros de fluorescencia obtenidos para el PDMS modificado mediante el recubrimiento de NTCSP, que fueron grabados con una potencia máxima 84.16 mW/cm^2 y una potencia media de 83.02 mW/cm^2 . En el caso (a) se obtuvieron dos espectros similares. Pese a que la longitud de onda de máxima intensidad coincide alrededor de los $\sim 509 \text{ nm}$, el ancho a media

altura cambia para cada uno: el espectro originado por la zona modificada con la potencia media tiene un ancho a media altura de aproximadamente ~ 84.27 nm, mientras que en el espectro proveniente del área fabricada con el diodo láser en su máxima potencia es de ~ 60.42 nm. En los espectros obtenidos al excitar con el láser violeta de 405 nm (b), se presenta un corrimiento en la longitud de onda máxima, que va de los ~ 512 nm a los ~ 528 nm, para la zona modificada con la potencia intermedia y la zona modificada con la potencia máxima, respectivamente. El ancho a media altura y la intensidad son similares; para el primero es de ~ 73.55 nm, y para el segundo de ~ 74.23 nm. Es posible que la similitud entre los espectros se deba a cierta semejanza en cuanto a la modificación del PDMS, pues la diferencia entre las dos potencias no es mucha (de 1.14 mW/cm²).

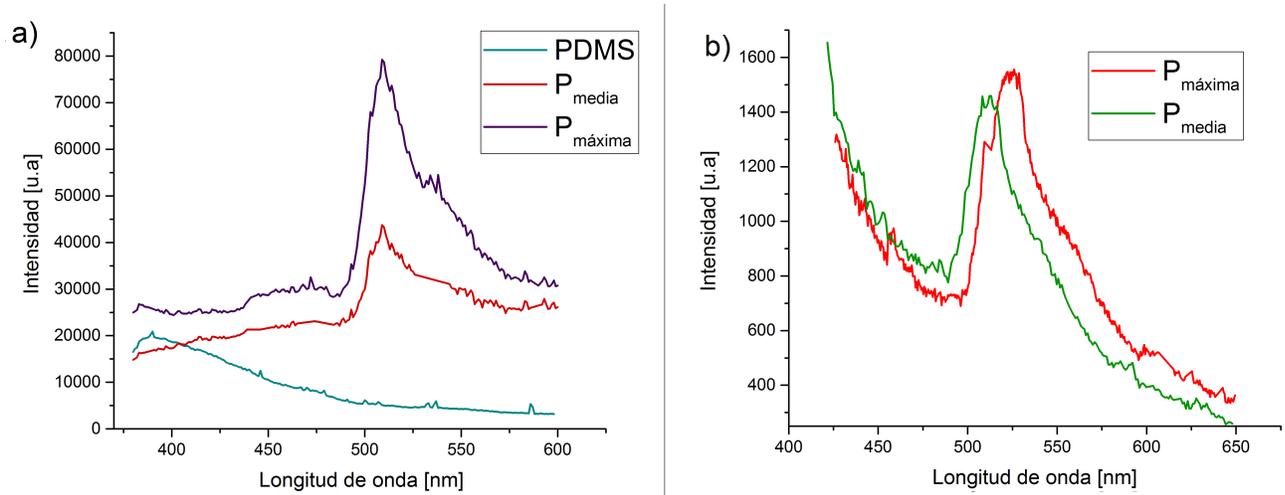


Figura 4.3: Espectros de fluorescencia para muestras de PDMS con NTCSP obtenidos con a) fuente de excitación de 325 nm y b) fuente de excitación de 405 nm.

La figura 4.4 presenta los resultados de emisión de fluorescencia del PDMS con NTCMP. Como se había mencionado antes, en los espectros de (a), en este caso se registró la señal proveniente de la zona modificada con la potencia umbral del diodo láser (59.15 mW/cm²), que de hecho muestra la mayor intensidad, con una longitud de onda máxima en ~ 442 nm y un FWHM de 88 nm. Para las otras dos regiones, con media (65.07 mW/cm²) y máxima potencias (80.63 mW/cm²), respectivamente, el FWHM cambia de ~ 89 nm a ~ 92 nm, con la longitud de onda de intensidad de emisión máxima alrededor de ~ 476 nm y ~ 474 nm. Para la emisión recolectada al estimular con 405 nm, al igual que en el caso de la muestra de NTCSP, las bandas de emisión son estrechas, con un FWHM de ~ 107 nm. Ambas coinciden en la longitud de onda de máxima intensidad de emisión, cuyo valor está alrededor de ~ 583 nm.

Resulta desconcertante que la máxima emisión se dé con el grabado hecho con la potencia umbral. Para intentar explicar este comportamiento, recordemos los resultados del capítulo anterior: donde se mostró la diferencia entre las profundidades que se obtuvieron para los grabados con éste material de acuerdo con la potencia del diodo. El material residual producto de la modificación del PDMS se encuentra a mayor profundidad a medida que la potencia del diodo aumenta. Los residuos derivados de la modificación con la potencia umbral son más superficiales, por lo que su respuesta no se ve disminuida por el entorno, es decir, por la estructura del polímero que rodea a los residuos.

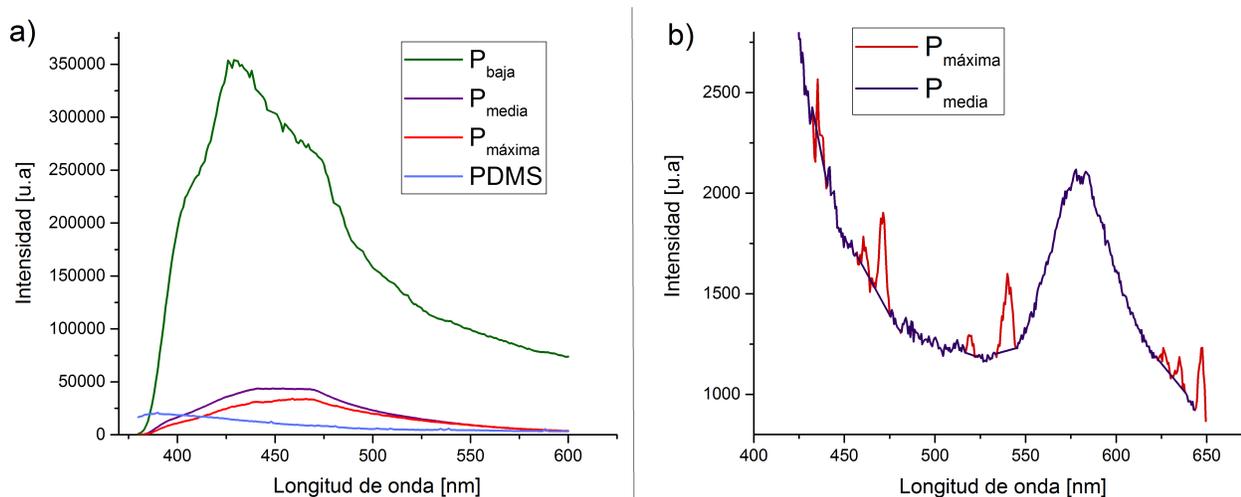


Figura 4.4: Espectros de fluorescencia para muestras de PDMS con NTCMP obtenidos con a) fuente de excitación de 325 nm y b) fuente de excitación de 405 nm.

Pese a los resultados que se exponen en la figura 4.4a, es claro que hay una diferencia entre la señal que se detecta al excitar el PDMS prístino y las regiones que fueron modificadas por ablación selectiva láser. Para el caso del PDMS modificado con los recubrimientos de nanotubos, se observa que cuando la longitud de onda de excitación aumenta, la intensidad de la emisión decrece y presenta un corrimiento a longitudes de onda mayores, así como un ensanchamiento del espectro, debido a un efecto que se conoce como excitación en el borde rojo (*red-edge excitation*, por su nombre en inglés). Este fenómeno está relacionado a cierta inhomogeneidad de los estados excitados debido a interacciones dipolo-dipolo entre un conjunto de fluoróforos excitados y las moléculas presentes en el ambiente que los rodea (45). Para describirlo, podemos decir que la matriz de PDMS, que posee cierta rigidez, no permite que los fluoróforos embebidos en ella sean sometidos a la relajación en la escala de tiempo propia del decaimiento de la fluorescencia. En nuestro caso, dichos fluoróforos corresponden a los residuos de la ablación con el diodo láser.

En medios condensados, donde la energía de cada estado está bien distribuida, la absorción de luz con alta energía provoca excitación de fluorescencia de todas las configuraciones posibles, que difieren en la energía de interacción. Cuando el sistema es excitado con luz de menor energía (en el borde rojo de la banda de absorción), sólo una parte de los fluoróforos que conforman la distribución serán excitados de forma selectiva. Al no haber relajación en el medio, la emisión de energía de estos será menor, lo que se traduce en un corrimiento del espectro hacia longitudes de onda mayores. Este efecto, abreviado como REE por sus siglas en inglés, es muy pronunciado en solventes polares, pero se ha observado también en matrices poliméricas (46) y se cree que explica el fenómeno que presentamos que presentamos aquí.

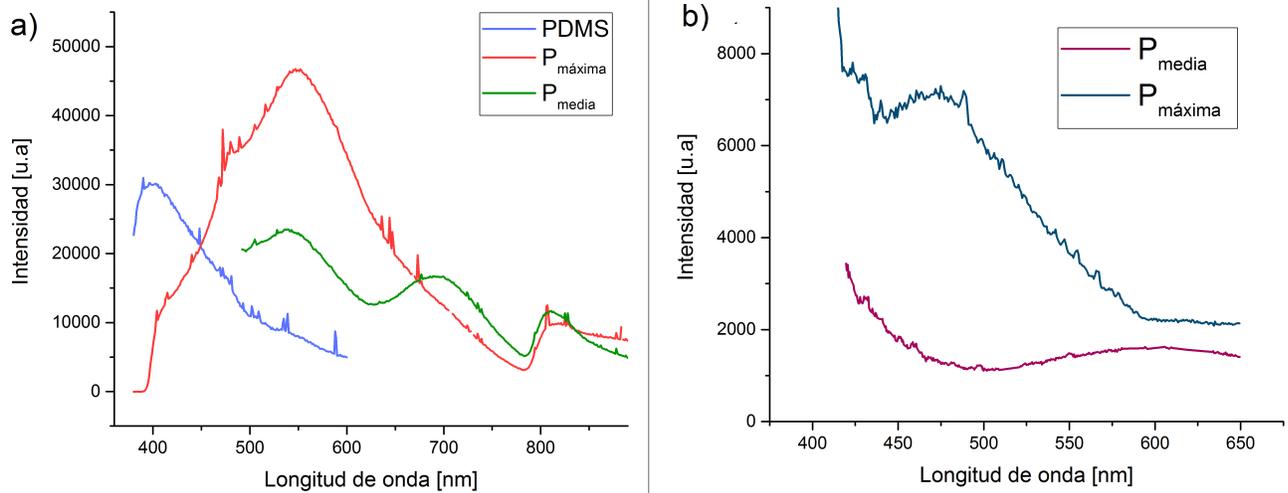


Figura 4.5: Espectros de fluorescencia para muestras de PDMS con C60 obtenidos con a) fuente de excitación de 325 nm y b) fuente de excitación de 405 nm.

Por último, la figura 4.5 muestra los espectros obtenidos en el caso de la muestra grabada con C60. En (a) la diferencia entre las regiones modificadas son muy claras: la parte grabada con la máxima potencia presenta un espectro ancho con una longitud de onda máxima en ~ 547 nm, cuyo FWHM es de ~ 181.75 , entretanto el área grabada con la potencia intermedia posee dos picos adicionales en ~ 690 nm y ~ 810 nm, los cuales sugieren emisión de fluorescencia por parte de dos especies distintas. En la figura 4.4(b) se nota perfectamente que la longitud de onda de máxima intensidad se desplaza hacia el azul cuando aumenta la potencia utilizada para grabar el patrón en el PDMS pasando de ~ 606 nm a ~ 460 nm.

Estudios que se han hecho de las propiedades ópticas de los C60 destacan que la complejidad de la fotoluminiscencia de una película de este material podría ser una consecuencia de vibraciones intra e inter moleculares (47) (48), lo que se ve alterado al combinar los fullerenos con otros materiales. Hay una cierta semejanza entre los espectros que se reportan en estos artículos y los de la figura 4.5, lo que podría explicarse considerando que los fullerenos son suficientemente estables para no degradarse y quedar casi intactos en el PDMS a baja intensidad de irradiación, pero que se modifican a mayor densidad de potencia, de una manera similar a lo que se reporta en otros trabajos como una dependencia a la temperatura (49) (50) y con la potencia del láser utilizada para cada uno de estos.

4.4. Discusión de resultados

Los polímeros consisten de largas cadenas de moléculas con uniones covalente fuertes de átomos y monómeros. Las moléculas que pertenecen a diferentes cadenas interactúan débilmente. Estas cadenas pueden romperse en pedazos más pequeños de manera directa a través de mecanismos *fotoquímicos*, donde los fotones poseen energía que excede la energía de la unión covalente. Por otra parte, desde un punto de vista *fototérmico*, la energía absorbida produce un aumento de temperatura lo suficientemente alta para que se produzca alteración en el polímero (51). Si los fotones no tienen la energía suficiente para romper los enlaces covalentes, ocurre el efecto fototérmico, antes descrito en la introducción.

Aunque estos dos mecanismos se utilizan para describir la ablación, hoy en día no hay una descripción microscópica de los procesos involucrados en cada uno de estos mecanismos. Más aún, las condiciones experimentales y propiedades de los materiales sin duda influyen múltiples consecuencias a nivel molecular.

Como se mencionó anteriormente, muchos grupos de trabajo han reportado modificación de PDMS mediante láseres de alta potencia, con distintos tiempos de pulso. Entre los resultados, se muestran en la emisión del polímero modificado con distintas condiciones, ante distintas longitudes de onda de excitación, que se atribuyen a una reestructuración en el polímero. Se propone que dicha reestructuración se da en forma de nanocúmulos debido al rompimiento de las uniones antes mencionadas, por la interacción entre la materia y la luz (34). No obstante, no se ha encontrado una explicación del todo satisfactoria. Por otra parte, existen otras investigaciones centradas en la producción de *Cerámicas derivadas de polímeros* (PDCs por sus siglas en inglés), particularmente del tipo derivadas de silicio. Estos materiales pueden ser producidos mediante pirólisis controlada de precerámicos híbridos (es decir, con una parte orgánica y una inorgánica), que contienen silicio, hidrógeno, carbón, oxígeno y nitrógeno (27) (52). La unión entre el carbón y el silicio es más resistente al proceso de pirólisis en comparación con las uniones C-H, donde el hidrógeno se libera en un rango de temperaturas de 700-900 °C, dejando carbón en la cerámica. Investigaciones más detalladas de este tipo de estructuras pueden encontrarse en (27) (52). Se propone que el material que se obtuvo tras el proceso de microfabricación láser, podría ser una cerámica derivada del PDMS.

Se ha reportado fotoluminiscencia visible en polímeros cuya base es el silicio, incluyendo al PDMS (53), donde ha sido asociada a la segregación de carbón tipo diamante en una estructura amorfa del polímero, pero en ese caso era inducida por irradiación de iones. La fotoluminiscencia verde es frecuentemente asociada con cúmulos de carbón, mientras que la azul se ha vinculado con cúmulos de silicón, como los que se forman por uniones Si-O, Si-C y Si-O-C (54). Se sabe que las bandas características de la fluorescencia propia del Si sufren un cambio hacia el rojo conforme el tamaño del cúmulo aumenta (55), debido al efecto de confinamiento cuántico. En consecuencia, la fluorescencia verde que se observó en las zonas modificadas del PDMS, podrían identificarse con acumulaciones de carbón.

Por todo lo anterior, se propone que el proceso de ablación que se lleva a cabo con el diodo láser del equipo de microfabricación, con ayuda de los materiales aditivos en superficie, produce cambios en las propiedades físicas (descritas en el capítulo anterior) y/o químicas del PDMS, donde surge material de carbón *derivado* del polímero mismo al ser quemado, y parte del carbón aditivo permanece en su estructura. En los resultados presentados en este capítulo se ve claramente que existe una dependencia de la longitud de onda de emisión con el tipo de nanocarbón utilizado para grabar el PDMS (lo que podría estar relacionado con la temperatura, como lo sugiere por ejemplo la fotoluminiscencia del C60). El nanocarbón probablemente forma parte de la reestructuración del PDMS ante la ablación, pues podría estar embebido en el polímero, lo que cambiaría la respuesta del material ante la luz. Explicar más a detalle el proceso que se lleva a cabo es difícil y requeriría de estudios de microscopía electrónica de transmisión o TEM y difracción de rayos X, que son complicados de realizar en materiales embebidos en PDMS. Además, no hay literatura realmente útil hoy en día para explicar el fenómeno con el nivel de precisión que se quisiera tener.

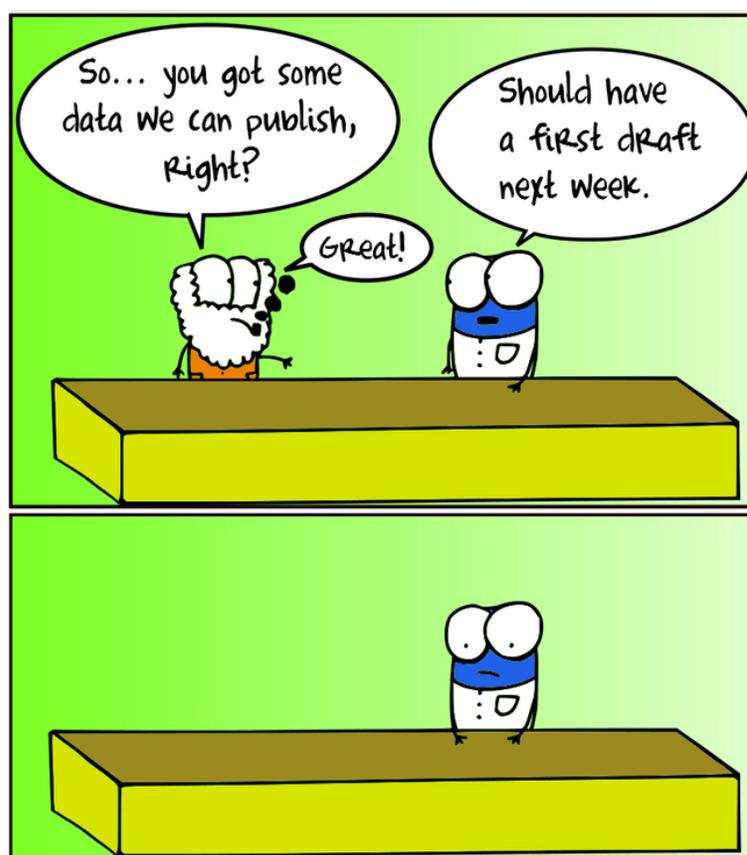
Al buscar reportes con los que comparar este resultado, se encontraron diferentes artículos cuyo objetivo es producir lo que se conoce como nanopuntos (o simplemente puntos) cuánticos, que no son más que nanopartículas de carbón cuasi esféricas cuyo tamaño es inferior a los 10 nm (56). Su com-

portamiento más llamativo es la fotoluminiscencia dependiente del tamaño y la fuente de excitación. Entre estos trabajos, llamó la atención un reporte sobre *pasivación láser rápida* de nanopartículas de carbón en solventes orgánicos ordinarios (57). Dicho proceso consiste en dispersar las nanopartículas en un solvente como etanol, acetona o incluso agua, para después irradiar la solución con un láser pulsado de Neodimio-YAG. Posteriormente, se observó que las partículas exhiben fotoluminiscencia en el visible, cuyo pico de emisión cambia de acuerdo con la fuente de excitación. Trabajos previos reportan *pasivación de la superficie* de las nanopartículas de carbón con agentes poliméricos (58), en los cuales se obtiene el mismo efecto de fotoluminiscencia dependiente de la longitud de onda de excitación.

Por lo regular, se conoce como *pasivación* al proceso en el cual se deposita una película inerte de material sobre la superficie de un metal, para protegerlo de la acción de agentes externos. De manera más general, puede describirse un material que se vuelve pasivo al ser menos afectado por el ambiente, gracias a una capa externa protectora, creada mediante reacciones químicas.

Ante la hipótesis de que las nanopartículas de carbón utilizadas para recubrir el PDMS y obtener la ablación láser son *embebidas* en el polímero, es interesante compararla con la pasivación de estos mismos materiales en solventes orgánicos. Al encontrarse embebidos en el PDMS, ciertamente se encuentran recubiertos por el polímero, que también ha sido afectado en cierta medida, lo cual es también una forma de pasivación, y podría explicar el comportamiento que se presentó en nuestro trabajo.

Caracterización por espectroscopía Raman



5.1. Fundamentos de espectroscopía Raman

Al interactuar con la materia, la luz puede ser reflejada, absorbida, o transmitida. Si la energía del fotón incidente corresponde a una cierta diferencia de energías, puede ser absorbido para propiciar que una molécula pase del estado base a un estado excitado. Este cambio puede determinarse a través de la espectroscopía de absorción, al detectar la pérdida de energía de la radiación proveniente de la

luz. Así mismo, también es posible que el fotón interactúe con la molécula y se vea esparcido por ésta. Para que esto suceda, no es necesario que el fotón tenga la energía que coincida con la diferencia entre dos niveles de energía de la molécula. La luz esparcida puede ser observada al colocar un detector a un cierto ángulo con respecto al haz de luz incidente y, siempre y cuando no haya absorción de alguna otra transición electrónica que posea un valor de energía similar al de la luz incidente, la eficiencia incrementa como la cuarta potencia de la frecuencia de ésta. El esparcimiento puede ser de dos tipos:

- *Rayleigh*: que corresponde a la luz con la misma frecuencia ν_0 que el haz incidente. Es originada mediante un proceso elástico de interacción entre la luz y el compuesto excitado, que decae al estado energético inicial, emitiendo luz.
- *Raman*: que corresponde a la luz con frecuencia $\nu_0 \pm \nu$ con ν la frecuencia de un modo electrónico, vibracional o rotacional del compuesto. Éste tipo de dispersión es muy débil, del orden de 10^{-5} con respecto a la intensidad del haz original, y se genera en el proceso inelástico de la interacción entre la luz y el compuesto, donde éste decae a un estado energético diferente del inicial. Los cambios asociados a las frecuencias $\nu_0 - \nu$ y $\nu_0 + \nu$ son llamados Stokes y anti-Stokes, respectivamente (59)

La espectroscopía Raman (bautizada así por el físico hindú Chandrasekhara Venkata Raman) utiliza luz de una sola frecuencia definida para irradiar una muestra, y lo que se detecta es la radiación esparcida por las moléculas, con una unidad de energía vibracional diferente de la del rayo incidente. De esta manera, se obtiene información sobre el espectro electrónico, vibracional y rotacional del compuesto, midiendo el cambio entre la frecuencia de la luz esparcida y la frecuencia del haz incidente, lo que se conoce como corrimiento Raman. Para escoger la longitud de onda de excitación, se debe considerar que la intensidad del esparcimiento Raman es proporcional a la cuarta potencia de la frecuencia de excitación (60). En consecuencia, se espera obtener una señal Raman mucho más “fuerte” utilizando luz que posea mayor frecuencia. No olvidemos que la frecuencia de la luz es inversamente proporcional a la longitud de onda, por lo que, a menor longitud de onda de excitación, se tendrá mayor señal Raman. Otras consideraciones para elegir la longitud de onda se hacen de acuerdo con las características del material. En el capítulo anterior se mostró que los grabados presentan fluorescencia, lo que puede ser un problema al momento de adquirir la señal.

La figura 5.1 muestra los espectros Raman característicos de los fulerenos, o buckyballs, C60 y C70 (61). En nuestro trabajo, únicamente se utilizaron los primeros como recubrimiento para generar microplasma y estructurar el PDMS. Los fulerenos son, esencialmente, estructuras tridimensionales huecas que pueden o no estar cerradas. La principal característica del espectro correspondiente al C60 es el pico alrededor de los 1462 cm^{-1} , el cual es bastante delgado (su delgadez indica que los enlaces de carbón son muy uniformes) mientras que en el espectro del C70 se observan numerosas bandas, debido a una reducción en la simetría molecular, lo que hace que más bandas Raman estén activas.

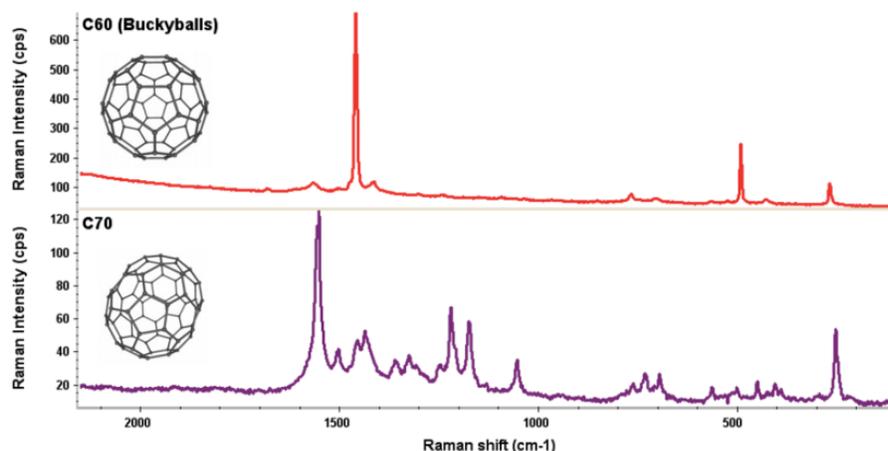


Figura 5.1: Espectros Raman de fulerenos C60 (arriba) y fulerenos C70 (abajo) (61)

La figura 5.2 muestra los espectros Raman característicos de nanotubos de una, dos y varias paredes (61), donde se observan dos bandas prominentes en $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1582 \text{ cm}^{-1}$. La primera se conoce como banda D y la segunda como banda G. La banda D se origina en el modo vibracional asociado con los bordes del grafeno, indicando la presencia de cierto desorden en la estructura, por lo que también se le denomina la banda del desorden (“D”). Su intensidad relativa puede compararse con la de la banda G para medir la calidad de los nanotubos.

Una diferencia importante entre los espectros correspondientes a estos alótropos del carbón son los modos RBM (*Raman Breathing Modes*), definidos por bandas en la región por debajo de los 500 cm^{-1} . Estos se asocian con el movimiento de contracción y expansión del nanotubo como reacción a la luz. A medida que las capas aumentan, es decir, al tener tubos dentro de tubos, el efecto deja de ser apreciable, pues la expansión se ve limitada ante la presencia de las siguientes capas.

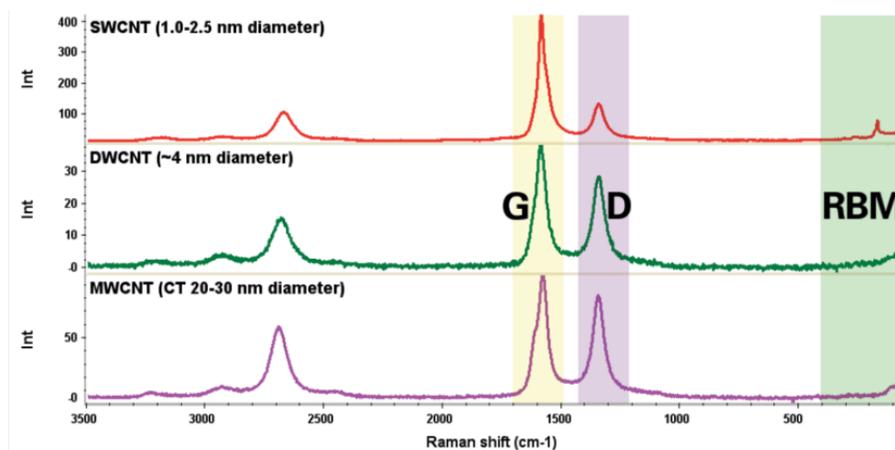


Figura 5.2: Espectros Raman de Nanotubos de una, dos y varias capas.

Un espectrómetro Raman es un equipo relativamente simple: un haz láser de cierta longitud de onda se hace incidir sobre una muestra y la luz esparcida por esta se envía a un filtro para eliminar la radiación Rayleigh. La luz que pasa a través del filtro se dirige a una rejilla de difracción para

separar sus componentes, y la intensidad es determinada por un detector CCD. Aunque existen técnicas muy finas para la detección de éste efecto, como el uso de varios monocromadores en serie, un sistema micro-Raman, que no es más que un microscopio adaptado al montaje de detección, es suficiente para saber qué compuesto es el que se está analizado, y en caso de que se haya modificado, cómo.

Por todo lo anterior, y teniendo en mente los resultados del capítulo previo, donde se demostró que los grabados sobre PDMS poseen fluorescencia, y se propuso que es debido a la modificación que se hizo con ayuda de diferentes materiales de carbón a diferentes potencias del láser, la espectroscopía Raman es la herramienta ideal para intentar determinar qué modificaciones sufrió el polímero, así como para identificar la naturaleza de los residuos que se piensa son responsables del comportamiento del material después de grabar, los cuales podrían ser nanocarbón. Resta determinar si ese carbón corresponde a los aditivos que se utilizaron para el grabado láser, o son derivados del polímero mismo, como se explicó en la discusión de los resultados anteriores.

Las teorías sobre la posición y ancho de las bandas D y G permiten sacar conclusiones sobre la naturaleza del nanocarbón que se está estudiando a través de este tipo de espectroscopía. Sin embargo, estos modelos se aplican únicamente a carbón amorfo puro, con un solo componente. En el capítulo anterior se propuso que los residuos responsables de la fotoluminiscencia del PDMS modificado son derivados del polímero mismo ante la ablación láser, cuya compleja composición no permitiría aplicar ciertas consideraciones de estos modelos sobre la banda D y G (52).

5.2. Resultados

Los espectros Raman de las áreas modificadas por el grabado láser se obtuvieron por medio de un equipo Micro-Raman (Thermo Scientific DXR), en el Laboratorio de Materiales Avanzados del Instituto de Física de la UNAM, el cual cuenta con una fuente de excitación láser de 532 nm, y una resolución mínima de 4 cm^{-1} . Las muestras se colocaron sobre un portaobjetos, sujetas con un poco de cinta adhesiva de doble cara. El láser fue enfocado localmente sobre distintas regiones de los canales grabados, con ayuda del microscopio óptico. La potencia se mantuvo generalmente en, o por debajo de, 4 mW con el fin de no modificar el material, y se tomaron espectros con largos tiempos de exposición, para garantizar que la señal obtenida no cambiaba debido a una modificación propia del láser del equipo. En la medida de lo posible, la mayoría de los espectros se obtuvieron bajo las mismas condiciones experimentales, como los parámetros de adquisición del detector, para garantizar que los cambios en la intensidad no estén asociados a las variaciones en dichos parámetros, si no a los cambios de la muestra en sí.

Es importante recordar que estos estudios se hicieron sobre los grabados limpios, es decir, tras haber retirado del PDMS la capa de aditivo que se utilizó para llevar a cabo la ablación láser. Con ayuda del equipo micro-Raman es posible distinguir cuando aún hay residuos de estos aditivos y, más aún, con potencias mayores a 3 mW se pueden dar modificaciones de la superficie. Por ello, puede asegurarse que los espectros presentados a continuación corresponden a las zonas modificadas que nos interesa estudiar.

La figura 5.3, muestra la comparación entre tres espectros representativos de acuerdo con distintas potencias del láser que se utilizaron para grabar las muestras antes recubiertas con nanotubos de carbón de una sola pared, con el espectro característico del PDMS y el espectro correspondiente al polímero

recubierto con el carbón. En la figura 5.4 se hace un acercamiento a la región de los 150 cm^{-1} a los 950 cm^{-1} para señalar algunos cambios en las bandas propias del sustrato de PDMS. Las figuras 5.4 y 5.5 presentan las mismas comparaciones para el caso del PDMS previamente cubierto con fulerenos C60, y las figuras 5.6 y 5.7 para el PDMS con nanotubos de carbón multipared. Nuestro mayor interés yace en la región que va de los $1300\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, donde pueden hallarse las bandas características de materiales de carbón (62)(63).

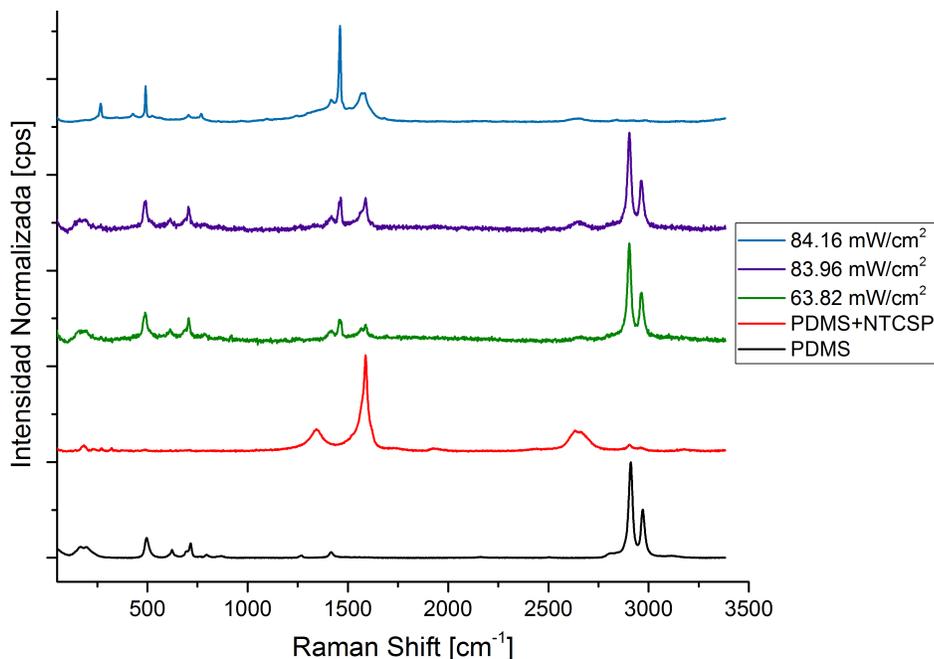


Figura 5.3: Comparación de espectros Raman de PDMS modificado con recubrimiento de NTCSP

En la comparación de espectros Raman de la figura 5.3, lo primero a notar es el corrimiento de la banda D propia del carbón: mientras que en el espectro correspondiente al PDMS recubierto con NTCSP podemos situarla en $\sim 1343\text{ cm}^{-1}$, en los espectros del PDMS modificado se encuentra en $\sim 1459\text{ cm}^{-1}$ o incluso en $\sim 1465\text{ cm}^{-1}$. Este corrimiento podría relacionarse con cómo se encuentran estos residuos en el PDMS: al verse “confinados” por la estructura del polímero, su respuesta ante la excitación se traduce en vibraciones de menor energía, ya que el corrimiento es hacia el rojo. Este material es quizás el menos estable de los tres aditivos, ya que es mucho más fácil modificar el PDMS a través de él, como se ve, por ejemplo, en la profundidad que se alcanza tras la ablación (capítulo 3).

Debe notarse que la banda característica de la flexión asimétrica del CH_3 , que es parte del PDMS y se encuentra alrededor de los $\sim 1411\text{-}1418\text{ cm}^{-1}$, es perfectamente distinguible de la banda D. Por otro lado, a medida que el PDMS se modifica con potencias mayores del láser, la banda D aumenta con respecto a la banda G, la cual, además, se suaviza. Así mismo, se observa que las dos bandas propias del PDMS, situadas en $\sim 2907\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 2905\text{ cm}^{-1}$, correspondientes al estiramiento simétrico y asimétrico, respectivamente, del grupo metil (64), disminuyen en intensidad con respecto a las bandas del carbón. Este comportamiento sugiere que, a medida que aumenta la potencia del láser, el PDMS deja lugar a nanodominios de carbón. La señal correspondiente al PDMS en estos espectros se piensa que proviene del polímero intacto que queda por debajo del grabado, cuya señal es posible detectar si la cantidad de nanocarbón fluorescente es baja.

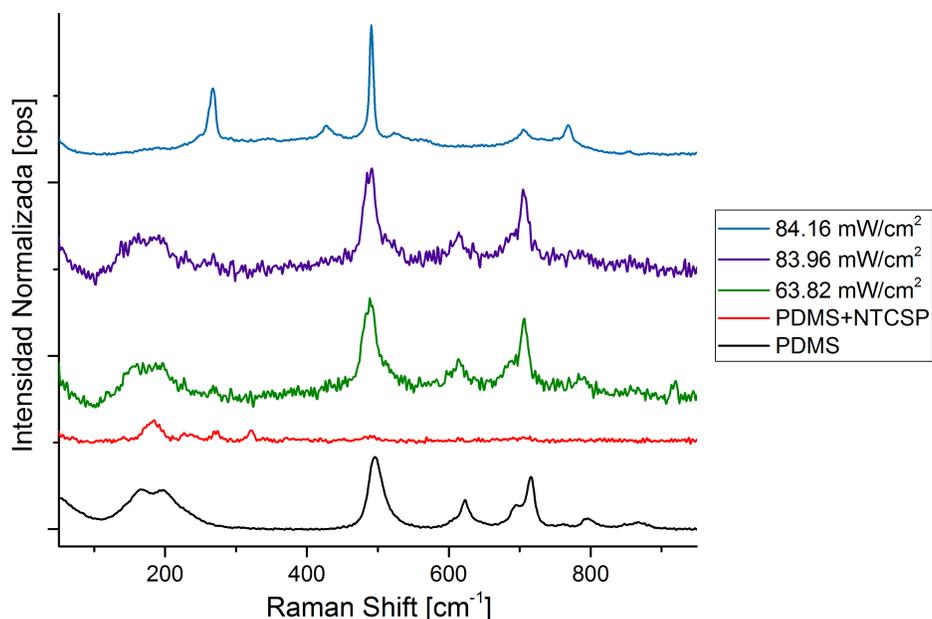


Figura 5.4: Comparación de espectros Raman de PDMS modificado con recubrimiento de NTCSP, en la región de las bandas características del PDMS

Para el caso de la segunda región, figura 5.4, la banda del PDMS en 496 cm^{-1} , asociada con el estiramiento simétrico del grupo Si-O-Si, se hace más delgada tras la ablación láser; mientras que la banda doble de la nutación simétrica del grupo Si-CH₃ en 687 cm^{-1} y el estiramiento simétrico del grupo Si-C en 715 cm^{-1} , se ve reducida a una sola banda, ubicada en $\sim 707\text{ cm}^{-1}$ (64)(65). La aparición de una banda cerca de los $\sim 267\text{-}269\text{ cm}^{-1}$ en el último espectro llama la atención, pues no está presente en el espectro Raman característico del PDMS prístino.

La tabla 5.1 presenta las posiciones promedio para las bandas D y G para cada una de las potencias del diodo láser.

Densidad de potencia láser [mW/cm^2]	Posición de la banda D [cm^{-1}]	Posición de la banda G [cm^{-1}]
63.82	1459.7 (± 2.5)	1587.9 (± 1.7)
83.02	1465.7 (± 2.4)	1590.1 (± 1.2)
84.16	1458.3 (± 2.8)	1588.2 (± 2.3)

Tabla 5.1: Posición promedio para las bandas D y G por cada potencia del diodo láser utilizada para modificar la muestra cubierta por NTCSP.

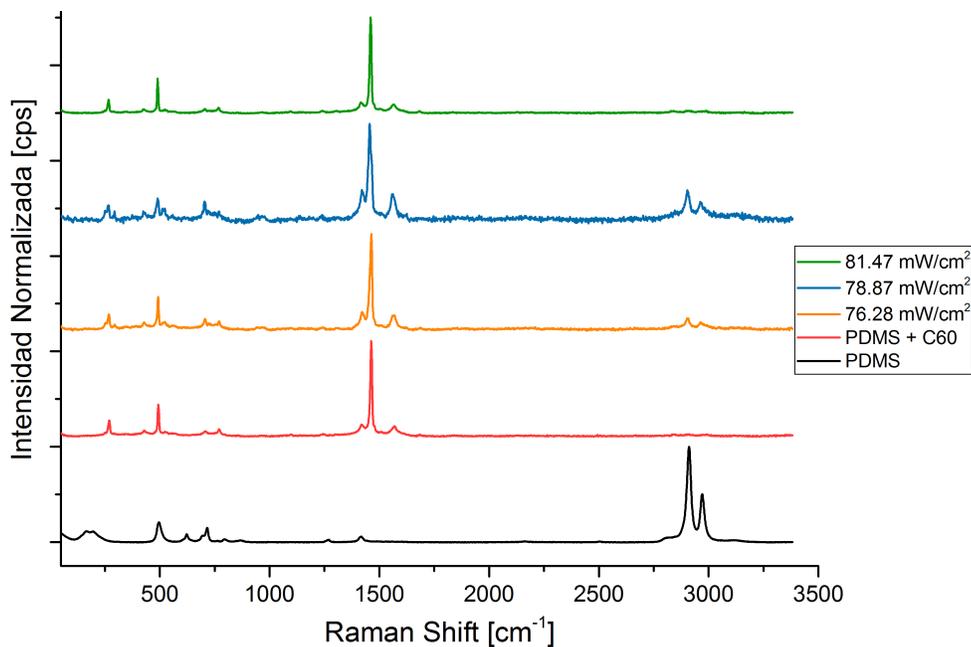


Figura 5.5: Comparación de espectros Raman de PDMS modificado con recubrimiento de C60.

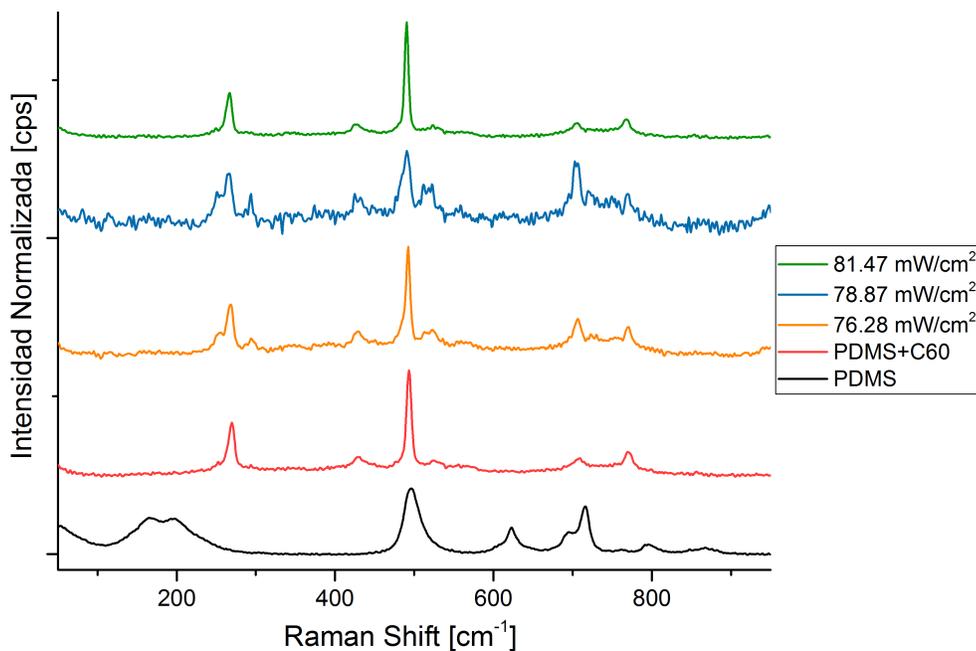


Figura 5.6: Comparación de espectros Raman de PDMS modificado con recubrimiento de C60, en la región de las bandas características del PDMS.

De la figura 5.5, lo primero que destaca es que los tres espectros del PDMS modificado son prácticamente idénticos al del PDMS recubierto con C60, lo que nos hace cuestionar la teoría de los residuos derivados del PDMS. ¿Por qué estos residuos, que se supone se producen por la ablación del polímero,

se parecen tanto al material que se utilizó para alcanzar dicha ablación? Esto nos regresa a la propuesta de que, al ser más estables, los Fullerenos no se ven tan afectados como los nanotubos de carbón en el proceso de fabricación láser, y algunos logran permanecer en el PDMS, quizás embebidos en su estructura, lo que influye en su forma de responder, es decir, su vibración, ante la excitación con el láser.

En cuanto a los espectros de la figura 5.6, se observa que la banda del PDMS en 496 cm^{-1} parece reducirse, y su intensidad también varía conforme a la ablación láser. En la figura 5.6 se observa que la banda con los dos picos en 687 cm^{-1} y 715 cm^{-1} se deforma a una única banda, con un corrimiento hacia los 707 cm^{-1} . Así mismo, aparecen bandas en $\sim 267\text{-}269\text{ cm}^{-1}$ y 427 cm^{-1} , así como la banda diminuta que se encuentra en $\sim 520\text{ nm}$, identificada como propia de Si REF.

La tabla 5.2 resume el promedio para las posiciones de las bandas D y G. Al igual que en los espectros de los NTCSP, las bandas correspondientes al PDMS que se encuentran en $\sim 1411\text{-}1418\text{ cm}^{-1}$ son claramente distinguibles de aquellas del carbón en $1460\text{-}1463\text{ cm}^{-1}$.

Densidad de potencia láser [mW/cm^2]	Posición de la banda D [cm^{-1}]	Posición de la banda G [cm^{-1}]
76.28	1463.75 (± 1.3)	1568.8 (± 1.7)
78.87	1459.9 (± 3)	1566.3 (± 1.1)
81.47	1461.6 (± 1.4)	1564.4 (± 2.5)

Tabla 5.2: Posición promedio para las bandas D y G por cada potencia del diodo láser utilizada para modificar la muestra cubierta por C60.

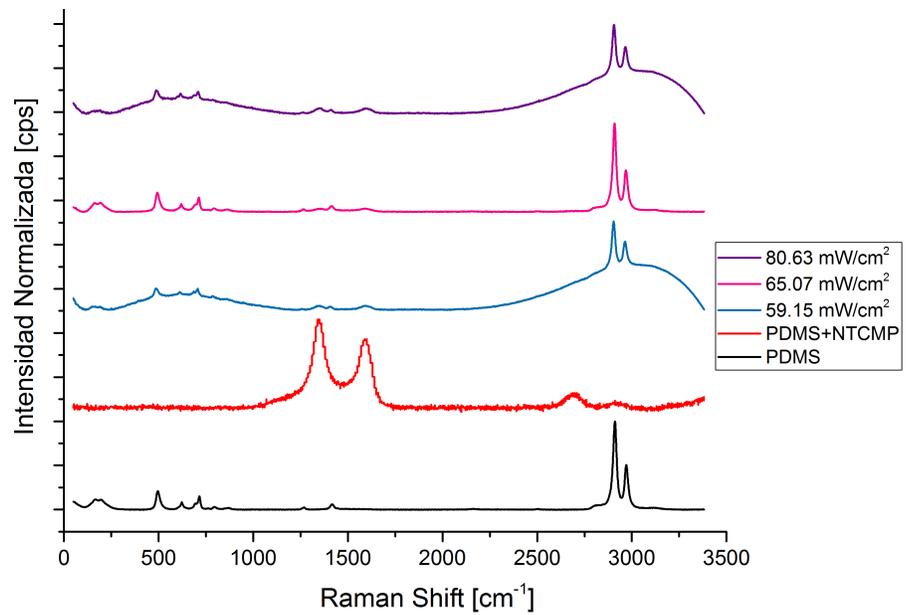


Figura 5.7: Comparación de espectros Raman de PDMS modificado con recubrimiento de NTCMP.

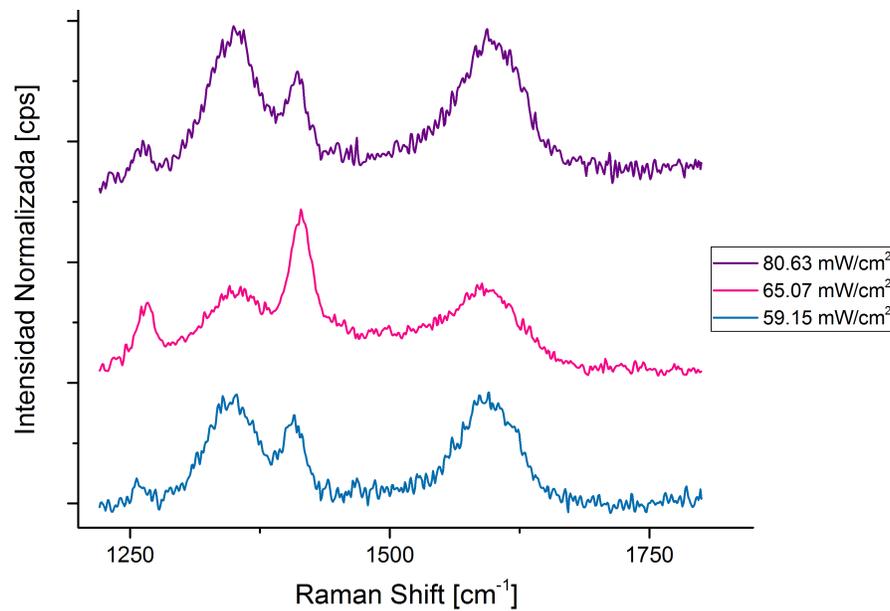


Figura 5.8: Comparación de espectros Raman de PDMS modificado con recubrimiento de NTCMP, en la región de las bandas características del carbón

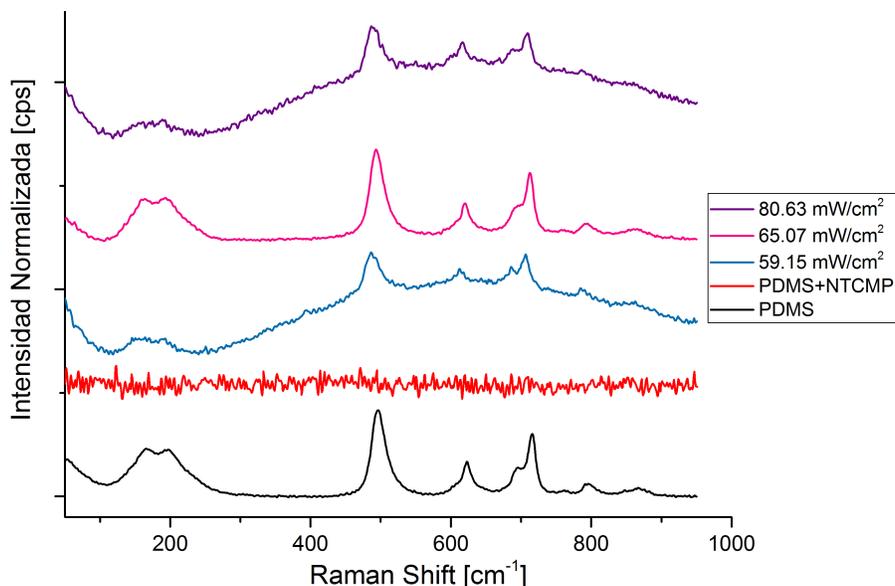


Figura 5.9: Comparación de espectros Raman de PDMS modificado con recubrimiento de NTCMP, en la región de las bandas características del PDMS

Por último, hay un par de diferencias remarcables entre las muestras que se fabricaron al recubrir con NTCMP y las descritas previamente. La incandescencia láser se alcanza con facilidad, ya que el nanopolvo se distribuye más homogéneamente, sobre la superficie del PDMS, en comparación con los otros dos materiales. Estas muestras fluorescen tanto que complican la adquisición de espectros Raman, ya que reducir el efecto es casi imposible, en especial en la región donde se localizan las bandas propias del PDMS, como se observa en la figura 5.9, en la cual las bandas propias del polímero están “montadas” sobre la señal proveniente de la fluorescencia. Así mismo, la intensidad de la señal Raman que se origina en la respuesta del carbón es considerablemente menor en comparación con las muestras anteriores. En este caso suponemos que las nanopartículas se encuentran a más profundidad en el PDMS, como consecuencia del proceso de ablación láser a mayores temperaturas.

Sin embargo, dominios propios del nanocarbón pudieron observarse en los espectros obtenidos. En la figura 5.8, puede apreciarse la banda D en $\sim 1343\text{-}1349\text{ cm}^{-1}$, que yace casi pegada a la banda propia del PDMS en $\sim 1411\text{-}1418\text{ cm}^{-1}$. Es interesante ver cómo cambia la intensidad de una respecto a la otra conforme la potencia de modificación aumenta. De igual forma, de la figura 5.9 puede notarse que la banda característica del estiramiento simétrico del Si-O-Si en 496 cm^{-1} no se comporta similarmente a los casos anteriores, pues su ancho no disminuye. Las bandas con el pico doble en 687 cm^{-1} y 715 cm^{-1} no se deforman, aunque su intensidad disminuye. La tabla 5.3 sintetiza los resultados promedio para la posición de las bandas D y G, para cada una de las potencias del diodo láser utilizadas en el proceso de microfabricación.

Densidad de potencia láser [mW/cm ²]	Posición de la banda D [cm ⁻¹]	Posición de la banda G [cm ⁻¹]
59.15	1351.7 (± 1.4)	1593.2 (± 1.8)
65.07	1350.7 (\pm)	1566.3 (\pm)
80.63	1349.8	1595.01 (± 2)

Tabla 5.3: Posición promedio para las bandas D y G por cada potencia del diodo láser utilizada para modificar la muestra cubierta por NTCMP.

5.3. Discusión de resultados

Como se mencionó en la introducción, se propuso hacer espectroscopía Raman para conocer la naturaleza de los residuos presentes en el PDMS tras el proceso de microfabricación láser. De la comparación entre los espectros que se obtuvieron, se observa de inmediato que sí hay un cambio en el polímero dada la presencia de material que puede identificarse como carbón, el cual se comporta de forma distinta según el tipo de aditivo previo y las condiciones de grabado.

En la discusión del capítulo anterior se propuso que como resultado del proceso de ablación láser con el equipo de microfabricación hay una reestructuración del polímero: ante el rompimiento de algunos enlaces, se producen lo que nosotros denominamos “residuos”, cuya vibración se verá restringida por el polímero; así como el adelgazamiento de ciertas bandas, que se señaló en la sección anterior.

Aunque el comportamiento pareciera depender de la potencia del láser, en el caso de los NTCSP y los C60 la diferencia entre las potencias que se utilizaron para grabar el PDMS no es mucha, lo que explicaría la semejanza entre sus respectivos espectros. Para el caso del PDMS antes recubierto con NTCMP, el PDMS no sufre la misma alteración, basándonos en la parte del espectro de las bandas correspondientes al polímero. Llama la atención la intensidad de las bandas del carbón presente tras la ablación en este caso, pues es bastante pequeña en comparación con, por ejemplo, las bandas del polímero. Esto sugiere que los residuos se encuentran mucho más embebidos, por lo que es más difícil detectar su respuesta.

Por último, se obtuvieron las longitudes de onda correspondientes a la emisión que se está detectando en estos espectros, considerando la posición de las bandas D y G, así como las bandas del silicio cristalino y amorfo, que se encuentran en ~ 520 cm⁻¹ y ~ 480 cm⁻¹, respectivamente. La tabla 5.4 muestra los resultados de lo que llamamos “ $\lambda_{\text{esparcimiento}}$ ”, para cada uno de los materiales.

Material	λ_{es} [nm] Banda D	λ_{es} [nm] Banda G
NTCSP	578	581
NTCMP	578	580
C60	573	581

En el caso del Si cristalino y amorfo, las longitudes de onda del esparcimiento son 547 nm y 546 nm, respectivamente. El corrimiento con respecto a la longitud de onda es de alrededor de 50 nm para el carbón y 15 nm para el Si. Recordando las preguntas que se plantearon en el resumen de este trabajo, con los resultados de la espectroscopía Raman es posible decir que sí hay una diferencia entre los residuos presentes en las microestructuras obtenidas con el proceso de microfabricación láser, según el tipo de aditivo de carbón que se utilicen, los cuales, además, dotan de fluorescencia al PDMS. El comportamiento de ésta y de los residuos presentes en el polímero, dependen de la potencia con que se modificó, debido a una reestructuración que produce nanocúmulos de silicio, los cuales aún no podemos asegurar si son cuasi-cristalinos o amorfos.

Pese a las dudas que aún persisten tras estos resultados, como por qué la señal del espectro Raman en el caso de los C60 tras la modificación láser es prácticamente igual a la del aditivo, se piensa que es posible controlar la formación de los residuos en el PDMS para que sus características sean *sintonizables* y puedan así aprovecharse para ciertas aplicaciones, en las que se ahondará en el siguiente capítulo.

Conclusiones



6.1. Posibles aplicaciones

Debido a su bicompatibilidad, el PDMS se ha empleado en el campo de la Biomedicina, donde se ha utilizado para fabricar membranas porosas, andamios para ingeniería de tejidos, y sistemas más complejos del tipo lab-on-chip para estudios biológicos o médicos (66). El desarrollo de estos dispositivos conjunta métodos tanto de biología como de ingeniería de materiales, bioquímica y fisicoquímica. En estas áreas de la Biomedicina, se busca imitar sistemas biológicos y tejidos a partir de células cultivadas en dispositivos o sustratos biomiméticos, es decir, que emulen la estructura de los soportes naturales de la célula, tanto topológica como bioquímica y físicamente (67). Además, en los últimos años se ha mostrado que la geometría, las dimensiones y las propiedades físicas y químicas del sustrato, así como otros mecanismos externos, tienen un papel determinante en el comportamiento y el desarrollo de las células que se desea cultivar o estudiar (68).

Con ayuda de los avances en microtecnología y el estudio de las propiedades físico-químicas de ciertos materiales, se busca optimizar plataformas de cultivo celular para responder preguntas biológicas muy específicas (69), pues es posible fabricar estas plataformas a la medida según las necesidades y

características de cada tipo celular que se quiere estudiar. No obstante, como ya se ha mencionado anteriormente, muchos de los procesos de fabricación para obtener dichos dispositivos de cultivo son complejos y costosos, por lo que utilizar el método de microfabricación láser que se ha presentado en este trabajo, es una alternativa atractiva debido a su sencillez y bajo costo. La posibilidad de microestructurar la superficie del PDMS con ésta técnica, al mismo tiempo que modificar localmente sus propiedades físico-químicas, ha motivado anteriormente su uso como sustrato para cultivo celular de células hepáticas (1).

Las células en cultivo deben adherirse al sustrato para sobrevivir y crecer (70), para lo que utilizan tensión o fuerzas contráctiles que son controladas mediante mecanismos basados en proteínas. Así, a nivel molecular, las células transforman energía química en trabajo mecánico. Estas fuerzas contráctiles no sólo participan en la adhesión, sino también en los cambios de forma de la células y movimientos en los organelos, para regular diversos procesos fisiológicos, como el transporte intracelular, la migración, la formación y mantenimiento de un tejido estructural multicelular (71). La capacidad para medir y caracterizar estas fuerzas celulares, a las que se les suele denominar también fuerzas celulares de tracción, es importante para entender mejor procesos biológicos como la embriogénesis, la cicatrización de heridas, la angiogénesis y la metástasis (72).

Una de las técnicas que se ha desarrollado en los últimos años para medir la fuerza que una o más células ejercen sobre un sustrato al cual se adhieren o se mueven, se conoce como Microscopía de Fuerza de Tracción (TFM por sus siglas en inglés) (72)(73)(74), cuyo principio es medir fuerzas al observar cómo una célula deforma un sustrato elástico. La figura 6.1 ilustra la idea básica detrás de ésta microscopía: considerando un pedazo de la superficie (círculo gris oscuro), al ejercer una fuerza F sobre este, será desplazado una distancia u . Este comportamiento se puede comparar con medir la fuerza en un resorte al observar su cambio de longitud δ , utilizando la ley de Hooke $F = k\delta$. En el caso del sustrato, la constante del resorte dependerá del tamaño del pedazo que se esté considerando, así como de las propiedades del sustrato (rigidez, grosor y compresibilidad). No obstante, las muestras no ejercen fuerzas discretas, sino distribuciones, como la de la figura, que está contrayéndose. Una mejor descripción de estas fuerzas sería en términos de las fuerzas de tracción σ_{iz} , es decir, la fuerza por unidad de área aplicada por la muestra en la superficie. En TFM, los desplazamientos se miden rastreando el movimiento de las partículas fluorescentes embebidas en el sustrato, para después calcular la fuerza de tracción al resolver un problema de valores en la frontera. Una descripción más detallada del modelo puede encontrarse en (75).

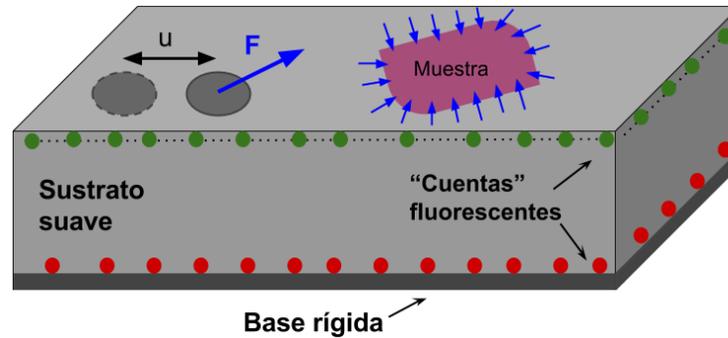


Figura 6.1: Esquema de un sustrato utilizado para TFM. Un sustrato suave, con partículas fluorescentes embebidas en su base y en la superficie, se une a una base rígida. Cuando una fuerza discreta F es aplicada a un pedazo finito (círculo gris oscuro), este se desplaza una distancia u . Una distribución continua de fuerzas es aplicada por una muestra que se contrae (como una célula). Adaptado de (75).

Puesto que la rigidez del PDMS puede modificarse mediante la proporción de peso entre el elastómero y el agente curante, ya ha sido utilizado para este problema. La posibilidad de grabar patrones fluorescentes sobre su superficie, en lugar de embeber partículas en su estructura, hace de esta una aplicación sumamente atractiva. Además, dado que este polímero tiene un índice de refracción alto, que también puede modificarse según cómo se prepare, también puede utilizarse para Microscopía de Fluorescencia por Reflexión Total Interna (TIRF, por sus siglas en inglés), cuyo principio puede encontrarse en (76) (77) (78).

6.2. Trabajo a futuro

Una de las dudas más importantes que surge a lo largo de este trabajo es la temperatura que se alcanza durante el proceso de ablación láser con ayuda de las nanopartículas, el cual podría ser un parámetro clave para obtener los residuos en el polímero. Aunque aún no se ha propuesto un experimento para medir la temperatura, recientemente se publicó un trabajo que se enfoca en los efectos fototérmicos sobre membranas de PDMS con nanopartículas de carbón embebidas (79), y la influencia de parámetros como la concentración, densidad, geometría y dimensiones de dichas nanopartículas. El modelo presentado, así como el análisis experimental, muestran que la incandescencia obtenida sobre las membranas de PDMS con carbón puede controlarse mediante las propiedades físicas y térmicas de esta composición.

Otro de los intereses es llevar a cabo más pruebas de espectroscopía de fluorescencia, con otras longitudes de onda, para ahondar en el comportamiento que se identificó como corrimiento hacia el borde rojo en el caso del PDMS con NTCSP y NTCMP, y en la influencia de la temperatura sobre el PDMS con C60. El hacer un barrido de energías de excitación sobre las muestras fabricadas con distintos parámetros, podría ayudar a establecer una relación más clara, por ejemplo, entre la potencia del láser utilizada para hacer los patrones y las características de la emisión.

Algunas de las características de la modificación láser que no se estudiaron a profundidad fueron el ángulo de contacto y la rugosidad. En el caso del primero, se sabe que el polímero se torna más

hidrofóbico (1), y en un trabajo reciente se realizó una prueba adicional de espectroscopía Raman donde se encontraron señales de carbón semejantes a algunas de las que se muestran en esta tesis (80). Por otro lado, la rugosidad podría ser de suma importancia para los andamios celulares, pues se sabe que las células responden a la topografía de los sustratos sobre los que se encuentran. No obstante, al ser el PDMS un material flexible, las mediciones que podrían llevarse a cabo con un perfilómetro para determinar dicho parámetro no son del todo confiables, además de ser difíciles de obtener. Actualmente, en el grupo de trabajo se está desarrollando un equipo similar al que se utilizó en esta tesis, pero con un láser tipo Blu-ray (405 nm). Se propone llevar a cabo un estudio similar con dicho equipo, además de agregar como parámetro de modificación distintos tiempos de pulso.

Por último, llevar estos resultados a una aplicación como el cultivo celular, requeriría de hacer experimentos con PDMS más suave, lo cual podría complicar el depósito y la distribución de los materiales de carbón para obtener patrones homogéneos. No obstante, esta alternativa resulta la más atractiva para nuestro grupo de trabajo.

6.3. Conclusiones

En la búsqueda de alternativas más simples y directas a los procesos de microfabricación más comunes que existen hoy en día, los cuales permiten grabar patrones sobre materiales poliméricos mediante ablación con láseres de alta potencia, en el grupo de trabajo se demostró que es posible alcanzar resultados similares mediante el diodo láser infrarrojo de baja potencia de la unidad óptica de un reproductor de CD/DVD, con ayuda de una capa homogénea de nanopulvo de distintos alótropos del carbón. Al enfocar el diodo infrarrojo sobre la superficie de un material transparente recubierto de carbón, se obtiene incandescencia inducida por luz láser, lo que produce fotoablación de la superficie.

La sencilla plataforma que se utiliza para fabricar micropatrones en la superficie del polidimetilsiloxano (PDMS) en éste trabajo, permite modificar las propiedades fisicoquímicas del polímero, de forma similar a lo que se ha hecho con láseres de alta potencia. Más aún, ciertas características como la fluorescencia y el tipo de residuos que deja el proceso de ablación en forma de nanodominios de carbón se ve influenciado por el tipo de aditivo de carbón utilizado en el proceso. La naturaleza de dichos residuos pareciera ser controlable al modificar la potencia del diodo láser, las condiciones ambientales y, como ya se mencionó, el tipo de aditivo que recubre el PDMS. Todo esto indica que la temperatura es un parámetro clave para obtener nanoresiduos de carbón. No obstante, se requerirán más estudios de esta y de la influencia de las condiciones ambientales.

Para estudiar la naturaleza de los residuos presentes en el PDMS tras el proceso de microfabricación láser, se utilizaron las técnicas de espectroscopía Raman y espectroscopía de Fluorescencia. Ambas, demuestran que la estructura del polímero se ve modificada dotándolo de fluorescencia, la cual presenta una dependencia de acuerdo con la longitud de onda de excitación, con un corrimiento hacia el rojo a medida que esta aumenta. Esta característica se atribuye a la presencia de carbón embebido, producto del proceso de ablación láser. Queda por discutir más a profundidad si dicho carbón, particularmente en el caso de las muestras preparadas con C60, proviene del rompimiento de enlaces del polímero ante el efecto del láser, o si parte del aditivo original que recubre el PDMS logra permanecer en el ante la reestructuración, o si los resultados que se obtuvieron son una contribución de ambos. Ambas posibilidades podrían ser benéficas dependiendo de su aplicación.

Aunque los mecanismos para la formación de los nanodominios de carbón en el PDMS permanecen poco claros, la caracterización hecha sobre el PDMS modificado nos permiten confirmar que estos presentan un comportamiento estable, incluso meses después de que se produjeron. Consideramos que éste es un método de bajo costo, libre de solventes, y una solución viable para la formación de nanopuntos de carbón con características sintonizables. Además, este método ofrece flexibilidad, alto control y facilidad de uso en comparación a los láseres de alta potencia y pulsos ultracortos.

Por supuesto, no hay que dejar de lado el aspecto de la microfabricación: los resultados en el control de ciertas propiedades físicas, como rugosidad, ancho y profundidad de los patrones obtenidos, así como la hidrofobicidad, abre la puerta a aplicaciones en fotónica, microfluídica, y dispositivos para uso biológico del tipo lab-on-a-chip. En particular, dentro de los intereses del grupo de trabajo se está explorando las aplicaciones al cultivo celular, pues se ha demostrado que los sustratos microestructurados, con cambios químicos y topográficos, permitiría controlar selectivamente el comportamiento de ciertas células.

Apéndice A: ¿Qué es el Polidimetilsiloxano?

El PDMS es un polímero viscoelástico (elastómero) transparente, flexible, por lo general inerte y no inflamable. Sus aplicaciones van desde los lentes de contacto hasta aditivo en lubricantes, materiales resistentes al calor o anti incendios, alimentos, donde ayuda a dar consistencia y como antiespumante en algunos cosméticos. Es un polímero de bajo costo y fácil de usar. Hoy en día es frecuentemente utilizado para producir dispositivos tridimensionales a microescala para muchas otras aplicaciones (81).

El Polidimetilsiloxano es un polímero orgánico y que pertenece al grupo de las siliconas, que se produce mediante procesos químicos a partir del dióxido de silicio. Su estructura molecular se muestra en la figura 1, donde n es el número de unidades monoméricas $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]$.

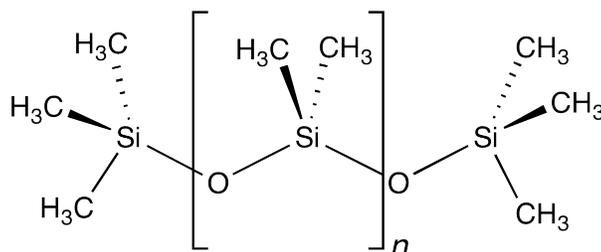


Figura 2: Estructura química del PDMS

El PDMS Sylgard® 184 con el que se trabajó en este proyecto se adquiere como un kit de Dow Corning, el cual incluye el prepolímero con el agente curante y es preparado con un método estándar que se describirá a continuación. Es indispensable llevar a cabo este proceso con guantes y bata de seguridad.

La mezcla del prepolímero con el agente curante se debe hacer en proporción en peso 10:1 o 20:1, respectivamente. Las cantidades requeridas se pesan en una balanza de precisión, las cuales dependen de las muestras poliméricas que se desea obtener. En particular, en este proyecto se trabajó con al menos 2 gramos de prepolímero para obtener laminillas de PDMS.

Una vez que están en contacto el agente curante y el prepolímero, se debe mezclar homogéneamente para garantizar polimerización igualmente homogénea. Se recomienda utilizar un Dremel para optimizar el proceso de mezclado, al menos durante 10 minutos. Después de que este tiempo ha transcurrido, se coloca la mezcla en un desecador conectado a una bomba de vacío para extraer las burbujas que se formaron durante el proceso de mezclado. Es vital remover estas burbujas, pues pueden afectar el

resultado en procesos de molde réplica o pueden producir esparcimiento.

La mezcla sin burbujas se deposita sobre un molde, que se coloca a su vez en una parrilla o - de preferencia - en un horno, para curar las muestras bajo temperatura controlada de al menos 60° C durante mínimo 2h y preferentemente 48 horas. Para garantizar que las muestras se mantienen libres de residuos, los moldes deben cubrirse para ser aislados del ambiente y de partículas de polvo.

La reacción de polimerización del PDMS se llevó a cabo a presión atmosférica de la Ciudad de México, lo que modifica algunos de sus parámetros intrínsecos. En la figura A2 se muestra la reacción de dicha polimerización: la base de monómero (que contiene vinil-dimetil siloxano terminado con un catalizador de platino) y el agente de curado (hidruro -dimetil siloxano terminado). El catalizador de platino ayuda en la reacción entre el grupo funcional vinilo de la base del monómero (SiCH=CH₂) y el grupo funcional hidruro (SiH) que está en el catalizador (agente de curado). El peso molecular de la unidad repetitiva del PDMS es 20.74 g/mol, de acuerdo con el fabricante (82).

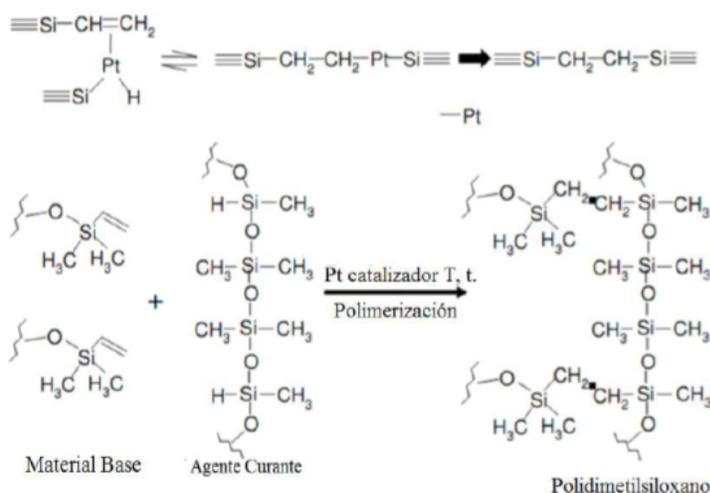


Figura 3: Polimerización del Polidimetilsiloxano

Por último, la figura 3 presenta algunas de las propiedades físicas y químicas de membranas de PDMS.

Propiedad	Característica	Consecuencia
Químicas	Peso molecular de unidad repetitiva 207.4 (g/mol), con un peso molecular numeral promedio de 27000, una densidad de 0.982g/mL y una viscosidad de 500 cSt.	Tamaño máximo de poro es de $80 \mu\text{m}^2$, con una rugosidad de 550.87 nm, y líneas de dispersión Raman a 816.1, 830.1 y 882.4 nm. El espesor de la membrana es de $0.330 \mu\text{m}$.
Óptica	Transparente; UV longitud de onda de corte, 240 nm. Índice de refracción 1.4235. Absorción del 0.04% y transmisión arriba del 95% en la región visible.	Detección óptica de 240 a 1100 nm. Transparente en la región visible. Siendo homogéneo, lineal e isotrópico.
Eléctrica	Aislante; voltaje de colapso o falla de 2×10^7 V/m.	Permite incrustación de circuitos; no presenta fallas al abrir conexiones.
Mecánica	Módulo de Young 1.2 MPa, Coeficiente de Poisson 0.46, Módulo cortante 411 KPa, Límite de tracción 1.9 MPa, Límite elástico 700 KPa, Densidad 0.982 g/mL.	Adopta la forma de la superficie; Facilidad de moldeado, y es reversible cuando se actúa sobre él al deformarlo.
Térmica	Aislante; conductividad térmica, 0.2 W/(m·K); Coeficiente de expansión térmica, $310 \mu\text{m}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$.	Puede ser usado como aislante térmico; no permite disipación de calor resistivo de separación electroforética.
Interfacial	Baja energía libre superficial $\sim 20 \text{erg}/\text{cm}^2$, 100% de elongación.	Replicas son fácilmente removidas del molde; sellado reversible en materiales que contienen soluciones acuosas en canales.
Permeabilidad	Impermeable al agua; permeable a gases y solventes orgánicos no polares.	Permite transportar gas a través de grandes cantidades de material; incompatible con muchos solventes orgánicos.
Reactividad	Inerte; puede ser oxidado por exposición a un plasma; $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-(\text{TBA})\text{F}$.	No reactivo con muchas sustancias químicas; la superficie puede ser grabada; puede ser modificado para ser hidrofílico y también reactivo con silicón e hidrógeno; grabado con (TBA)F puede alterar la topografía de la superficie.
Toxicidad	No toxico.	Puede ser implantado en vivo; soporta células mamíferas en crecimiento.

Figura 4: Propiedades físicas y químicas de membranas de PDMS (83)

Bibliografía

- [1] Cabriales L. Estudio de la microestructuración del polidimetilsiloxano por grabado láser y sus aplicaciones. Tesis de licenciatura, UNAM, 2015. [ix](#), [12](#), [16](#), [52](#), [54](#)
- [2] Hautefeuille M.; Cabriales L.; Pimentel-Domínguez R.; Velázquez V.; Hernández-Cordero J.; Oropeza-Ramos L.; Rivera M.; Carreón-Castro M.P.; Grether M. y López-Moreno E. New perspectives for direct PDMS microfabrication using a CD-DVD laser. *Lab On Chip*, 13 (4848), 2013. [ix](#), [9](#), [16](#), [30](#)
- [3] Jiménez K. Fabricación de microsistemas y máscaras de alta resolución con tecnología láser. Tesis de licenciatura, UNAM, 2012. [1](#), [2](#), [4](#), [5](#), [13](#), [14](#)
- [4] McDonald J.C.; Duffy D.C.; Anderson J.R.; Chiu D.T.; Wu H.; Schueller O.J. y Whitesides G.M. Fabrication of microfluidics systems in poly(dimethylsiloxane). *Electrophoresis*, 21 (1):27–40, 2000. [1](#)
- [5] MEMS Net. Mems thin films deposition processes, 2015. [2](#)
- [6] Zaouk R.; Park B.Y.; y Madou M.J. *Introduction to microfabrication techniques (Methods In Molecular Biology, vol. 321)*. Springer, 2006. [3](#)
- [7] Qin D.; Xia Y. y Whitesides G.M. Soft lithography for micro and nanoscale patterning. *Nature protocols*, 5:491–502, 2010. [4](#)
- [8] Pimentel R. *Terapia fototérmica como alternativa en oncología*. Posgrado en Ciencias Biológicas, UNAM, 2014. [4](#), [8](#)
- [9] Chong T.C.; Hong M.H. y Shi L.P. Laser precision engineering from microfabrication to nanoprocessing. *Laser Photonics*, 4 (1):123–143, 2009. [4](#), [8](#)
- [10] Mahalik N.P.; Jeong S. *Micromanufacturing and nanotechnology (Chapter 3: Laser technology in micromanufacturing)*. Springer, 2006. [4](#)
- [11] Sugioka K.; Meunier M. y Piqué A. *Laser Precision Microfabrication*. Springer, 2010. [6](#)
- [12] Keyffer J.; Salas P.; Garica V. J.; Fernández-Rojas F. y Fernández-Rojas C. Regímenes de ablación láser en la elaboración de películas delgadas. *Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V.*, 25:121–126, 2010. [6](#)
- [13] Takeuchi N. *Nanociencia y nanotecnología. La construcción de un mundo mejor átomo por átomo*. Fondo de Cultura Económica, 2009. [6](#), [7](#)

- [14] Wolf E.L. *Nanophysics and Nanotechnology: An Introduction to Modern Concepts in Nanoscience*. Wiley-VCH, 2004. 6
- [15] 6, 7
- [16] Roduner E. *Nanoscope Materials: Size-dependent Phenomena*. RSC Publishing, 2006. 7
- [17] Poole C.P. y Owens F.J. *Introduction to Nanotechnology*. Wiley Interscience, 2003. 7
- [18] 7
- [19] Tiwari S.; Rana F.; Hanafi H. et al. A silicon nanocrystals based memory. *Applied Physics Letters*, 68:1377, 1996. 7
- [20] S. y G. U. Nienhaus Shang. Ultra-small fluorescent metal nanoclusters: Synthesis and biological applications. *Nano Today*, 6:401–418, 2011. 7
- [21] Al Dosari y A. I. Ayes. Nanocluster production for solar cell applications. *Journal of Applied Physics*, 114:054305, 2013. 7
- [22] 7
- [23] J. Wang; F. Zhu; B. Zhang et al. Photoluminescence and reflectivity of polymethylmethacrylate implanted by low-energy carbon ions at high fluences. *Applied Surface Science*, 261:653–658, 2012. 7
- [24] y S. Novikov L. Khriachtchev; M. Rasanen. Laser-controlled stress of si nanocrystals in a free-standing si sio₂ superlattice. *Applied Physics Letters*, 88:013102, 2006. 7
- [25] H. Ou; T. Rrdam; K. Rottwitt et al. Ge nanoclusters in pecvd deposited glass caused only by heat treatment. *Applied Physics B*, 91:177–181, 2008. 7
- [26] G. Rizza; P. E. Coulon; V. Khomenkov et al. Rational description of the ion-beam shaping mechanism. *Physical Review B*, 86:035540, 2012. 7
- [27] Mera G.; Navrotsky A.; Sen Sabyasachi S.; Kleebe H.-J. y Riiedel R. Polymer-derived sicc and sioc ceramics -structure and energetics at the nanoscale. *Journal of Materials Chemistry A*, 1:3826, 2013. 7, 36
- [28] Baudach S.; Bonse J.; Krüger J. y Kautek W. Ultrashort pulse laser ablation of polycarbonate and polymethylmethacrylate. *Applied Surface Science*, 154-155:555–560, 2000. 8
- [29] Gattas R. y Mazur E. Femtosecond laser micromachining in transparent materials. *Nature Photonics*, 2:219–225, 2008. 8
- [30] Liu X.; Du D. y Mourou G. Laser ablation and micromachining with ultrashort laser pulses. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 33:1706, 1997. 8
- [31] Tsouti V.; Boutopoulos C. et al. A chemical sensor microarray realized by laser printing of polymers. *Sensors Actuators, B* 150:148–153, 2010. 8
- [32] McDonald C. J. y Whitesides G.M. Poly(dimethylsiloxane) as a material for fabricating microfluidic devices. *Accounts of Chemical Research*, 35 (7):491–499, 2002. 9

-
- [33] Chang-Yen D.A.; Eich R. K. y Gale B. K. A monolithic pdms waveguide system fabricated using soft-lithography techniques. *Journal of Lightwave Technology*, 23 (6):2088–2093, 2005. [9](#)
- [34] Alshehri A. M.; Deepak K. L. N.; Marquez D. T.; et al. Localized nanoclusters formation in pdms upon irradiation with femtosecond laser. *Optical Materials Express*, 5 (84):858, 2015. [9](#), [30](#), [36](#)
- [35] Unal A.; Stalmashonak A.; Seifert G. y Graener H. Ultrafast dynamics of silver nanoparticles shape transformation studied by femtosecond pulse-pair irradiation. *Physical Review B*, 79 (115411), 2009. [9](#)
- [36] Stalmashonak A.; Graener H. y Seifert G. Transformation of silver nanospheres embedded in glass to nanodisks using circularly polarized femtosecond pulses. *Applied Physics Letters*, 94 (193111), 2009. [9](#)
- [37] Alcántara J. C.; Zorrilla M.; Cabriaes L.; León L. M. y Hautefeuille M. Low-cost formation of bulk and localized polymer-derived carbon nanodomains from polydimethylsiloxane. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 6:744–748, 2015. [9](#)
- [38] Hautefeuille M.; Jimenez A. K.; Pérez P.; Hess K.; Fernández G.; Velázquez V.; Grether M. y López E. Utilization of a digital-versatile-disc pickup head for benchtop laser microfabrication. *Applied Optics*, 51 (8):1171–1177, 2012. [9](#)
- [39] [11](#)
- [40] W. Huang; Qian W. y El-Sayed M.A. Gold nanoparticles propulsion from surface fueled by absorption of femtosecond laser pulse at their surface plasmon resonance. *Journal of the American Chemical Society*, 128:13330–13331, 2006. [17](#)
- [41] JEOL USA INC. Scanning electron microscope a to z, basic knowledge for using the sem. [22](#), [23](#)
- [42] Deepak K.L.N.; Soma V.R. y Desari N.R. Femtosecond-laser direct writing in polymers and potential applications in microfluidics and memory devices. *Optical Engineering SPIE*, 51 (7):073402, 2012. [30](#)
- [43] Sauer M.; Hofkens J. y Enderlein J. *Basic principles of fluorescence spectroscopy (Chapter 1 Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging)*. Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, 2011. [30](#)
- [44] Piruska A.; Nikcevic I.; Lee S.H.; et al. The autofluorescence of plastic materials and chips measured under laser irradiation. *Lab On Chip*, 5:1348–1354, 2005. [32](#)
- [45] Demchenko A.P. The red-edge effect: 30 years of exploration. *Luminiscence*, 17:19–42, 2002. [34](#)
- [46] Al-Hassan K. A. y El-Bayoumi M. A. Large edge-excitation red shift for a merocyanine dye in poly(vinylalcohol) polymer matrix. *Journal of Polymer Science Parte B: Polymer Physics*, 25:495–500, 1987. [34](#)
- [47] Mochizuki S.; Sasaki M. y Ruppin R. An optical study on c_{60} vapour, microcrystal beam and film. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 10:6863, 1998. [35](#)
- [48] Friedman B. y Harigaya K. Quantum lattice fluctuations and luminiscence in c_{60} . *Physical Review B*, 47, 1993. [35](#)
-

- [49] Makarova T.L. Electrical and optical properties of pristine and polymerized fullerenes. *Semiconductors*, 35(3):243–278, 2001. [35](#)
- [50] Venkateswaran U.D.; Sanzi D.; Rao A.M.; et al. Temperature dependence of the photoluminescence in polymeric solid c_{60} . *Physical Review B*, 57 (6):R3193, 1998. [35](#)
- [51] Srinivasan R.; Braren B. y Casey K.B. Probing incubation pulses in excimer laser ablation of pmma by fast imaging and chemical analysis. *Pure Applied Chemistry*, 62:1582–1584, 1990. [35](#)
- [52] Saha A.; Raj R. y Williamson D.L. A model for the nanodomains in polymer-derived sico. *Journal of the American Ceramic Society*, 89 (7):2188–2195, 2006. [36](#), [42](#)
- [53] Borjanovic V.; Lawrence W.G.; Hens S.; et al. Effect of proton irradiation on photoluminescent properties of pdms-nanodiamond composites. *Nanotechnology*, 19:455701, 2008. [36](#)
- [54] He H.; Wang Y. y Tang H. Intense ultraviolet and green photoluminescence from sol gel derived silica containing hydrogenated carbon. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14:11867–11874, 2002. [36](#)
- [55] Patrone L.; Nelson D.; Safarov V.I.; et al. Photoluminescence of silicon nanoclusters with reduced size dispersion produced by laser ablation. *Journal of Applied Physics*, 87:3829, 2000. [36](#)
- [56] Wang Y. y Hu A. Carbon quantum dots: Synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 2:6921, 2014. [36](#)
- [57] Li X.; Wang H.; Shimizu Y.; et al. Preparation of carbon quantum dots with tunable photoluminescence by rapid laser passivation in ordinary organic solvents. *Chemical Communications*, 47:932–934, 2011. [37](#)
- [58] Sun Y.P.; Zhou B.; Wang W.; et al. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence. *Journal of the American Chemistry Society*, 128:7756–7757, 2006. [37](#)
- [59] Ferraro R. J.; Nakamoto K. y Brown C.W. *Introductory Raman Spectroscopy, 2nd edition*. Academic Press, 2003. [40](#)
- [60] Tuschel David. Selecting an excitation wavelength for raman spectroscopy, 2015. [40](#)
- [61] Hodkiewicz J. Characterizing carbon materials with raman spectroscopy. *Application Note, Thermo Fisher Scientific*. [40](#), [41](#)
- [62] Ferrari A.C. y Robertson J. Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61:14095, 2000. [43](#)
- [63] Gauthier M.A.; Stangel I.; Ellis T.H. y Zhu X.X. A new method for quantifying the intensity of the c=c band of dimethacrylate dental monomers in their ftir and raman spectra. *Biomaterials*, 26 (33):6440–6448, 2005. [43](#)
- [64] Bae S.C.; Lee H.; Lin Z. y Granick S. Chemical imaging in a surface forces apparatus: confocal raman spectroscopy of confined poly(dimethylsiloxane). *Langmuir*, 21 (13):5685–5688, 2005. [43](#), [44](#)
- [65] Cai D.K.; Neyer A.; Kuckuk R. y Heise H.M. Optical absorption in transparent pdms materials applied for multimode waveguides fabrication. *Optical Materials*, 30 (7):1157–1161, 2008. [44](#)

-
- [66] Mata A.; Kim E.J.; Boehm C.A.; Fleisschman A.J.; Muschler G.F. y Roy S. A three dimensional scaffold with precise micro-architecture and surface micro-textures. *Biomaterials*, 30:4610–4617, 2009. [51](#)
- [67] Tsai W.-B. y Lin J.-H. Modulation of morphology and functions of human hepatoblastoma cells by nano-grooved substrata. *Acta Biomaterialia*, 5 (5):1442–1454, 2009. [51](#)
- [68] Nakao Y.; Kimura H.; Sakai Y. y Fujii T. Bile canaliculi formation by aligning rat primary hepatocytes in a microfluidic device. *Biomicrofluidics*, 5:022212, 2011. [51](#)
- [69] Underhill G.H.; Galie P.; Chen C.S. y Bhatia S.N. Bioengineering methods for analysis of cells in vitro. *The Annual Review of Cell and Developmental Biology*, 28:385–410, 2012. [51](#)
- [70] Ruoslati E. y Reed J.C. Anchorage dependence, integrins and apoptosis. *Cell*, 77 (4):477–478, 1994. [52](#)
- [71] Murrell M.; Oakes W.P.; Lenz M. Gardel L.M. Forcing cells into shape: the mechanics of actomyosin contractility. *Nature Reviews: Molecular Cell Biology*, 16:486–498, 2015. [52](#)
- [72] Wang H.J.-C.; Lin J.-S. y Yang Z.-C. *Cell traction force microscopy en Advanced bioimaging technologies in assessment of the quality of bone and scaffold materials*. Springer, 2007. [52](#)
- [73] Tang X.; Tofangchi A.; Anand S.V. y Saif T.A. A novel cell traction force microscopy to study multi-cellular systems. *PLOS Computational Biology*, 10 (6):e1003631, 2014. [52](#)
- [74] Plotnikov S.V.; Sabass B.; Schwarz U.S. y Waterman C.M. High-resolution traction force microscopy. *Methods Cell Biology*, 123:367–394, 2014. [52](#)
- [75] Style W.R.; Boltyanskiy R.; German K.G.; et al. Traction force microscopy in physics and biology. *Soft Matter*, 10:4047, 2014. [52](#), [53](#)
- [76] Fish N.K. Total internal reflection fluorescence (tirf) microscopy. *Current Protocols in Cytometry*, Chapter 12, 2009. [53](#)
- [77] Thuenauer R.; Juhasz K.; Mayr R.; et al. A pdms-based biochip with integrated sub-micrometre position control for tirf microscopy of the apical cell membrane. *Lab On a Chip*, 11:3064, 2011. [53](#)
- [78] Gutierrez E.; Tkachenko E.; Besser A.; et al. High refractive index silicone gels for simultaneous total internal reflection fluorescence and traction force microscopy of adherent cells. *PLoS ONE*, 6 (9):e23807, 2011. [53](#)
- [79] Pimentel R.; Velázquez A.; Vélez J.; Hautefeuille M.; Sánchez F. y Hernández J. Photothermal effects and applications of polydimethylsiloxane membranes with carbon nanoparticles. *Polymers*, 8:84, 2016. [53](#)
- [80] van Pelt S.; Frijns A.; Mandamparambil R. y den Toonder J. Local wettability tuning with laser ablation redeposits on pdms. *Applied Surface Science*, 303:456–464, 2014. [54](#)
- [81] [57](#)
- [82] Báez J.E. Una ruta para sintetizar macromoléculas: polimerización por apertura de anillo, 2015. [58](#)
-

- [83] Alvarado-Santiago A. y Vázquez-Montiel S. Propiedades fisico-químicas de membranas de pdms empleadas en lentes líquidas. *Superficies y vacío*, 22:61–66, 2009. [59](#)