



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
ELÉCTRICA – INSTRUMENTACIÓN

REFLECTOMETRÍA ÓPTICA PARA OPTIMIZACIÓN DE DEPÓSITOS DE  
NANOESTRUCTURAS EN FIBRAS ÓPTICAS.

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
JOSUÉ OSWALDO ESLAVA ESCOBAR.

TUTOR:  
Dr. JUAN ARNALDO HERNÁNDEZ CORDERO  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MÉXICO, D. F. ABRIL 2014



**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Sandoval Romero Gabriel Eduardo

Secretario: Dra. Sánchez Pérez Celia Angelina

Vocal: Dr. Hernández Cordero Juan Arnaldo

1 er. Suplente: Dr. García Valenzuela Augusto

2 d o. Suplente: Dr. Hautefeuille Mathieu Christian Anne

Esta tesis fue desarrollada en el Laboratorio de Sensores de Fibra Óptica y  
Fibras Láser, Instituto de Investigaciones en Materiales,  
Universidad Nacional Autónoma de México.

**TUTOR DE TESIS:**

Dr. Juan Arnaldo Hernández Cordero

-----

**FIRMA**

Agradezco:

A mi madre por apoyarme en esta etapa de la vida, ya que siempre me dio los ánimos para seguir adelante y poder superarme para ser una mejor persona.

A mis hermanos que siempre han estado a mi lado y poder disfrutar esta etapa de crecimiento.

A mi tutor el Dr. Juan Hernández, por haberme aceptado dentro de su grupo de investigación, ofrecerme su confianza y sobre todo su tiempo para poder terminar esta tesis de maestría.

A mi compañero pero sobre todo gran amigo Amado Velázquez, por todo su apoyo en el laboratorio para realizar los experimentos de mi tesis.

A mis compañeros del laboratorio por sus consejos y sobre todo por su amistad en todo este tiempo.

A mis sinodales por todo el tiempo que dedicaron a la revisión de esta tesis.

Al Dr. Omar Novelo por todo su tiempo y apoyo técnico.

A la UNAM y al Posgrado de Ingeniería por abrirme las puertas a la investigación científica.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por las instalaciones y equipo utilizado para el desarrollo de esta tesis.

A CONACYT por su apoyo otorgado a través del proyecto 154464.

## Resumen

El estudio de las nanoestructuras es sin duda uno de los campos más prometedores en el desarrollo de la nanotecnología. En los últimos años se han propuesto varias técnicas para la integración de nanoestructuras con dispositivos ópticos, pero no todas son accesibles debido al alto costo del equipo que se necesita para poder manipular y depositarlas en zonas específicas.

En este trabajo de investigación se hace especial énfasis a la interacción de los nanotubos de carbón (NTCs) y nanopartículas de sílice con la luz láser. Los experimentos realizados demuestran que las nanoestructuras, al ser expuestas a radiación láser con distintas longitudes de onda, se pueden depositar en la superficie de la punta de una fibra óptica. El objetivo de esta tesis controlar en menor o mayor cantidad el depósito de nanoestructuras usadas.

Para conocer la dinámica de los depósitos, se hace uso de la técnica conocida como reflectometría óptica, con la cual es posible conocer el momento en que se inicia el depósito en la punta de la fibra. En este trabajo, esta técnica se implementó con sistemas láser de 975 nm y 1550 nm, tanto para depositar las nanoestructuras como para monitorear los tiempos de depósito. Estos últimos se determinan con las señales de la luz que se reflejan de la punta en donde se realizan los depósitos gracias a la dinámica generada durante la interacción de la luz con las nanoestructuras.

Se presentan los experimentos para realizar depósitos usando ambas nanoestructuras (NTCs y nanopartículas de sílice), variando parámetros de los láseres tales como la potencia y el tiempo de encendido del láser. Los depósitos realizados son posteriormente observados con la ayuda del microscopio de barrido electrónico (SEM). Las micrografías obtenidas muestran la cantidad de depósito y también la morfología de cada uno de ellos. Con estos experimentos es posible analizar los depósitos obtenidos variando la longitud de onda y la potencia del láser, además de su influencia sobre los tiempos de depósito.

# Abstract

The study of nanostructures is one of the most promising fields for the development of nanotechnology. Many techniques for the integration of nanostructures with optical devices have been proposed in the last few years, but not all of them accessible mostly due to the high cost of the manipulation and deposition techniques involved in these processes.

In this work, we present experimental work on the interaction with the carbon nanotubes (NTCs) and silica nanoparticles with laser light. This interaction has been shown to provide a means for realizing deposition of nanoparticles on the tips of optical fibers. The aim of this work is to elucidate the feasibility of controlling the amount of nanostructures that can be deposited on the fiber optic end faces.

The dynamic of the deposition process is analyzed using an optical reflectometry technique. This allows for the detection of the time required to achieve the deposition of nanostructures on the tip of the optical fiber. The reflectometry setup was implemented with laser systems of 975 nm and 1550 nm for monitoring the time scales involved in the deposition process of the nanostructures. Deposition of two types of nanostructures (NTCs and silica particles) were studied with this setup and the influence of parameters such as lasers power and the exposure time on the deposits were analyzed. The latter was done using an scanning electron microscope (SEM) and subsequent inspection of the resulting micrographs. We particularly analyze the influence of the wavelength and the power of the laser in the times required to obtain the deposits. Other relevant parameters involved in the deposition process include the concentration of the nanostructures and the temperature of the samples.

# Índice

<b>1. El nacimiento de la nanotecnología.....</b>	<b>1</b>
1.1 Nanociencia y nanotecnología.....	1
1.2 Nanomateriales y nanopartículas.....	2
1.2.1 Tamaño y geometría en nanomateriales .....	3
1.3 Nanomateriales; clasificación y propiedades.....	4
1.3.1 Nanotubos de carbón.....	4
1.3.1.1 Propiedades y aplicaciones ópticas de los nanotubos de carbón.....	6
1.4 Depósitos de nanotubos de carbón en puntas de fibras ópticas asistidos por luz láser...	7
1.5 Objetivo del trabajo.....	9
<b>2. Arreglo Experimental.....</b>	<b>10</b>
2.1 Principio básico de operación.....	10
2.2 Características del arreglo experimental.....	11
2.2.1 Caracterización de diodos láser de 975 nm y 1550 nm.....	12
2.3 Análisis de señales.....	16
<b>3. Efectos de los parámetros del láser en el depósito de nanoestructuras.....</b>	<b>21</b>
3.1 Depósitos de nanoestructuras en fibra óptica.....	21
3.2 Depósitos de nanotubos de carbón (NTCs).....	22
3.2.1 Efectos de la potencia del láser y el tiempo de depósito.....	22
3.2.2 Tiempos de depósito largos.....	24

3.2.3 Tiempos de depósito medios.....	26
3.2.4 Similitud de los depósitos.....	29
3.2.5 Efectos térmicos en tiempos prolongados: formación de burbujas y sublimación de nanotubos de carbón.....	31
3.2.6 Potencia óptica absorbida por una partícula de carbón.....	34
3.3 Depósitos de nanopartículas de sílice.....	37
3.4 Efectos de la longitud de onda en los depósitos de nanoestructuras.....	39
<b>4. Tiempos característicos en los depósitos de nanoestructuras.....</b>	<b>43</b>
4.1 Efectos de la longitud de onda en depósitos de nanoestructuras .....	43
4.1.1 Efectos en depósitos de nanotubos de carbón.....	43
4.1.2 Efectos en depósitos de nanopartículas de sílice.....	51
4.2 Efectos debido al cambio de concentración de las nanoestructuras .....	52
4.3 Efectos de la temperatura.....	57
<b>5. Depósitos de Capas Múltiples.....</b>	<b>63</b>
5.1 Depósitos de dos capas.....	62
5.1.1 Tiempos de depósito para bicapas.....	68
5.2 Depósitos de 3 capas.....	69
5.2.1 Tiempos de depósito para tricapas.....	74
<b>Conclusiones.....</b>	<b>76</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>80</b>

# Capítulo 1

## 1. El Nacimiento de la nanotecnología.

En diciembre de 1959 durante el encuentro anual de la “American Physical Society”, en el Instituto de Tecnología de California en Pasadena, el Dr. Richard Feynman, uno de los científicos más importantes del siglo XX, ofreció una conferencia que llevaba por título; "Hay mucho espacio al fondo" (There is plenty of room at the bottom)[1,2]. En ella mencionó la posibilidad de almacenar los 24 tomos de la Enciclopedia Británica en la cabeza de un alfiler, de crear micromáquinas capaces de viajar a través del cuerpo humano, de poder manipular átomo por átomo. Todas eran ideas que revolucionaban la forma de pensar en aquel tiempo ya que eran difíciles de concebir [3].

Estas innovadoras ideas no fueron posibles de realizar durante casi 30 años, hasta que en 1981 dos investigadores que trabajaban en los laboratorios de IBM en Zurich, Gerd Binnig y Heinrich Rohrer, realizaron la primera manipulación atómica formando el logotipo de IBM, con átomos de Xe sobre superficies de Ni con la ayuda del microscopio de efecto túnel que ellos mismos inventaron [4]. Lo que les permitió ganar el Premio Nobel en 1986, abriendo un mundo nuevo; la posibilidad de ver y manipular átomos y moléculas, permitiendo, que muchas de las ideas de Feynman pudiesen ponerse en práctica.

### 1.1 Nanociencia y nanotecnología.

La palabra “NANO”, es un prefijo que viene del griego “νάνος” y su significado es enano, haciendo referencia a cosas muy pequeñas. Es usado en el sistema internacional de unidades para representar un factor de  $10^{-9}$ . Así podríamos decir que la nanociencia es la ciencia que estudia a los objetos de tamaño nanométrico [5].

La nanociencia se encarga de estudiar las estructuras que se encuentran en la escala de los nanómetros, para ser más estrictos sólo debemos incluir a aquellas estructuras que se encuentran en el rango de 1 a 100 nm. De acuerdo con la Royal Society del Reino Unido la nanociencia se define como el estudio de los fenómenos y manipulación de materiales a escala atómica, molecular y macromolecular donde las propiedades difieren considerablemente de los que están a una escala más grande [6]. Constituye nuevas aplicaciones a la investigación, la innovación y el desarrollo en base en el control de la estructura fundamental y el comportamiento de la materia a nivel atómico, aplicando nuevos conceptos y propiedades físicas, químicas, biológicas, mecánicas, eléctricas, etc, las cuales nacen de una escala de nanómetros. Es una ciencia interdisciplinaria que está presente en todas las áreas existentes, destacando en la física, química y biología [7].

La nanotecnología es la fabricación de materiales, estructuras, dispositivos y sistemas funcionales, todo esto es el resultado de hacer interaccionar los átomos uno a uno y poder construir estructuras útiles con absoluta precisión [7]. Fue definida por Norio Taniguchi en 1974 como el

proceso de separación, consolidación y deformación de materiales por un átomo o por una molécula [6]. Algunas de las aplicaciones que más pueden llegar a influir en nuestra vida cotidiana son las siguientes:

- Aplicaciones biomédicas: La posibilidad de implantar sondas miniaturizadas para el diagnóstico anticipado de enfermedades. Recubrimientos basados en la nanotecnología capaces de incrementar la bioactividad y biocompatibilidad de implantes.
- Tecnologías de la información: Almacenamiento de datos del orden de 1 terabyte/cm<sup>2</sup>, desarrollo de la nanoelectrónica molecular y de la computación cuántica.
- Producción de energía y almacenamiento: Nuevas formas para crear pilas de combustible o sólidos nanoestructurados con el potencial de lograr un eficiente almacenamiento del hidrógeno. Paneles solares más eficientes y de bajo costo.
- Ciencia de materiales: Inclusión de nanopartículas para reforzar o modificar materiales. Mejorar las propiedades de materiales diseñados para trabajar en condiciones extremas.
- Nanofabricación: Con la técnica conocida como top-down, basada en el uso de litografía para miniaturizar chips de silicio y la segunda técnica es la bottom-up que permite construir nanoestructuras combinando átomos y moléculas para guiar y controlar el auto ensamblaje.
- Instrumentación: Crear nuevos instrumentos para el estudio de propiedades de la materia a nivel nanoscópico y poderlos utilizar en procesos de fabricación.
- Alimentación: Detectar y neutralizar la presencia de microorganismos o pesticidas a bajas concentraciones, en general de compuestos químicos que resulten nocivos para la salud.
- Medio Ambiente: Desarrollo de técnicas fotocatalíticas para la remediación, reparación y limpieza de tóxicos presentes en el medio ambiente, producidos por algún tipo de contaminación [4].

## **1.2 Nanomateriales y nanopartículas.**

Muchos de los materiales comúnmente utilizados como los cerámicos, metales, semiconductores, polímeros, o combinaciones de estos pueden fabricarse a escalas nanométricas.

Debido a su tamaño, con los nanomateriales se pueden estudiar nuevas dimensiones aparte de la ya conocida 3D. Estas dimensiones corresponden a los nanotubos (1-D), el grafeno (2-D) y a los puntos cuánticos y fullerenos (0-D) [8]. La dimensión (3-D), según la definición de nanomaterial no debería incluirse en la categoría de nanoestructuras ya que todas sus dimensiones son mayores a los 100 nm, pero debido a que utilizan estructuras (0-D, 1-D, 2-D) son considerados como materiales nanoestructurados (figura 1.1)[9].

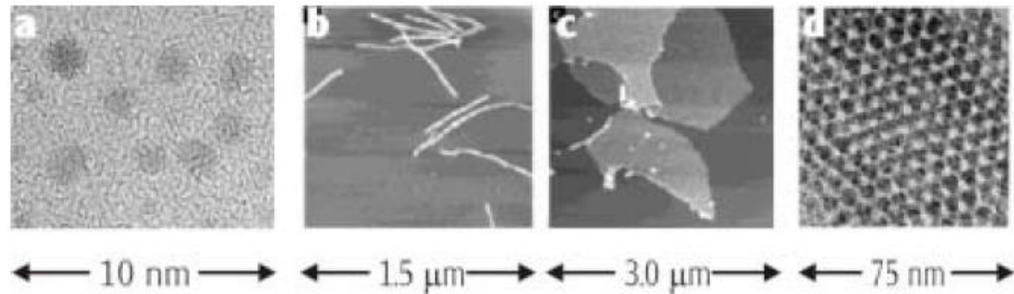


Figura 1.1. Clasificación de los nanomateriales: a) 0-D, nanopartículas de oro; b) 1-D, fibras poliméricas; c) 2-D, películas poliméricas y d) 3-D, superred obtenida por ensamblaje de nanopartículas de oro. Figura tomada de la referencia [10].

Como se ha mencionado anteriormente, la producción de nuevos materiales se lleva a cabo mediante dos estrategias opuestas: la técnica descendente (top-down), donde se reduce el tamaño de materiales de bulto hasta límites nanométricos y la técnica ascendente (bottom-up) donde se hace la síntesis de nanomateriales mediante unidades de construcción más pequeñas usando avanzadas técnicas de litografía [9].

Para describir un nanomaterial se debe incluir el tamaño medio de sus partículas, teniendo en cuenta la agrupación y el tamaño de las partículas individuales y una descripción de la distribución por tamaño de las partículas. La mejor manera de identificarlos es por medio de sus propiedades físicas y químicas.

### 1.2.1 Tamaño y geometría en nanomateriales.

El estudio del tamaño y la forma sobre las propiedades del material ha atraído una enorme atención debido a su gran importancia científica e industrial. En nanomateriales el tamaño es muy importante, ya que si contamos el número de átomos sobre el área superficial de un material en bulto (macroescala) y lo comparamos con el número total, observamos que la diferencia entre ambos es enorme, sin embargo si hacemos lo mismo con un nanomaterial la diferencia entre número de átomos y el área superficial es muy pequeña.

En general, las propiedades de los nanomateriales son diferentes a las propiedades de los materiales de mayor escala, debido al área de superficie sobre la relación de volumen mejor conocida como SAV. Los efectos térmicos en los nanomateriales, tales como el bajo punto de fusión de nanopartículas, o los cambios en su estructura electrónica, se deben sobre todo al número de átomos sobre la superficie.

La geometría también es importante, pueden encontrarse en formas de nanocubo, nanoesfera o nanotubo; el carbón por ejemplo, tiene diferentes formas como fullerenos, nanotubos o grafeno (figura 1.2), todas ellas tienen propiedades diferentes. El grafeno, por ejemplo, es la base para la formación de nanotubos, ya que sus láminas al ser enrolladas se convierten en nanotubos de

carbón. Los nanotubos a su vez pueden formar mono-capa o multi-capa y justamente dependiendo de su geometría es que obtienen sus propiedades [8].

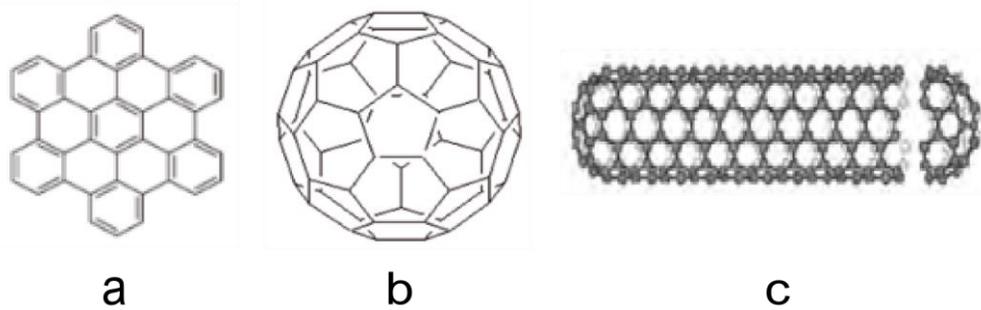


Figura 1.2. a) grafeno, b) fullereno y c) nanotubo de carbón. Figura adaptada de la referencia [8].

### 1.3 Nanomateriales; clasificación y propiedades.

Existen diferentes tipos de nanoestructuras, sus principales parámetros son la forma, el tamaño y la morfología, pero las propiedades del material dependen de la estructura y la composición. Es así que dependiendo de la naturaleza física o química del material, se logra una compleja interrelación entre la estructura y la composición del material [11]. Sin embargo no todos tienen las mismas propiedades; de manera no exhaustiva se hace una pequeña clasificación de ellos mencionando también algunas de sus propiedades.

- Nanocompositos; materiales amorfos formados por nanofases, como microestructuras formadas por granos/cristalitos, pueden ser de varias dimensiones (1-D, 2-D y 3-D).
- Nanopartículas; su escala es de unidades, decenas o centenas de nanómetros, pueden ser semiconductoras, metálicas, magnéticas, puntos cuánticos, fullerenos, etc.
- Nanocapas; recubrimientos con espesores suficientemente delgados, sus propiedades pueden ser magnéticas, ferroeléctricas, fotónicas, etc, dependiendo del material con el cual fue hecho el recubrimiento.
- Nanotubos; pueden ser o no ser de carbón, los de carbón están conformados por un solo tubo, pueden tener varias capas [4]. En la siguiente sección se hace una descripción más detallada de los nanotubos de carbón.

#### 1.3.1 Nanotubos de carbón.

Los nanotubos de carbón (NTCs) tienen una relación longitud/diámetro muy elevada, debido a que su diámetro del orden de unos nanómetros, su longitud puede variar desde unas micras hasta milímetros e incluso puede llegar a ser de centímetros [12].

Existen dos tipos diferentes de nanotubos de carbón;

- Nanotubos de mono-capa (single-walled nanotubes, SWNTs)
- Nanotubos de multi-capa (multi-walled nanotubes, MWNTs)



Figura 1.3. Primeros nanotubos de carbón descubiertos en 1952. Figura tomada de la referencia [8].

La manera más sencilla de identificar un nanotubo es enrollando una hoja de grafito, como si se tratase de una rejilla hexagonal, si juntamos los extremos de una sola lamina se formará un tubo mono-capa, si enrollamos los nanotubos sobre varias laminas concéntricas sobrantes obtenemos un nanotubo multi-capa. Los tres tipos básicos de estructuras de nanotubos mono-capa son: Zig-zag, armchair y Quiral, en la figura 1.4 se muestran los ejemplos de los 3 tipos.

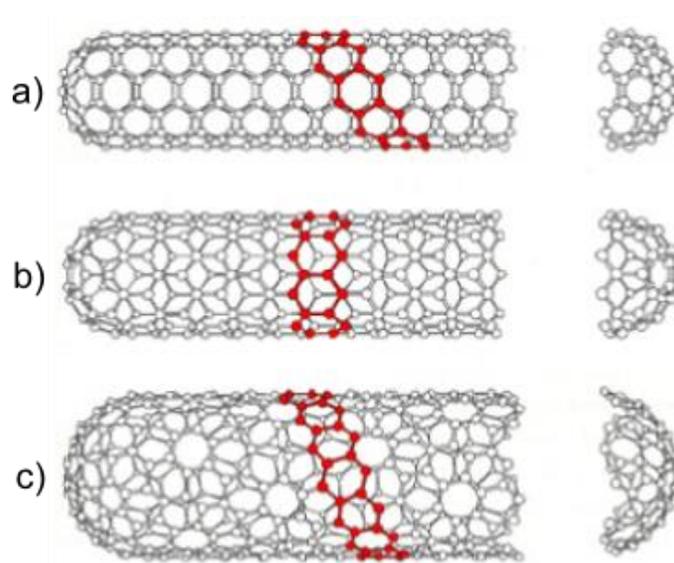


Figura 1.4. Ejemplo de nanotubos a) armchair, b) zig-zag y c) quiral. Figura adaptada de la referencia [11].

Dependiendo del diámetro y el ordenamiento de anillos de grafito en las paredes, los NTCs obtienen su geometría y sus propiedades. Estas dependen de 3 factores: el número de capas

concéntricas que poseen, la manera en que es enrollado y el diámetro del nanotubo. Algunas propiedades importantes de los NTCs [8, 12] son:

- Propiedades electrónicas: tienen la facilidad de transportar corriente eléctrica dándoles la capacidad de ser aislantes, semiconductores, metálicos o superconductores, características que dependen de los parámetros geométricos de los NTCs.
- Propiedades mecánicas: presentan alta flexibilidad, capacidad de regresar a su forma original, es un material con alto grado de dureza, presentan alta resistencia mecánica, lo que los hace ideales para el reforzamiento estructural de materiales y alta resistencia a la tracción.

### **1.3.1.1 Propiedades y aplicaciones ópticas de los nanotubos de carbón.**

Las propiedades de los NTCs relevantes para aplicaciones fotónicas son:

- Fotoluminiscencia.
- Absorción saturable de luz.

La fotoluminiscencia es la emisión de luz como consecuencia de la absorción previa de radiación óptica y es una propiedad que resulta útil para investigar la estructura electrónica de los NTCs. Para el caso de los MWCNT, la fotoluminiscencia se presenta en el rango de la luz visible y su intensidad es bastante estable a temperatura ambiente, por lo que tienen gran potencial para ser usados como fuentes luminosas en dispositivos ópticos. Por otra parte la electroluminiscencia es el efecto producido por la recombinación de pares electrón-hueco que existen en los materiales semiconductores, este mismo efecto es producido en transistores que integran NTCs para su funcionamiento y son usados para producir fuentes de luz de estado sólido como LEDs [13].

Los NTCs son absorbentes saturables de luz, esto significa que cuando la luz incidente supera cierto umbral, la absorción óptica decrece a medida que aumenta la intensidad de la luz que los ilumina, lo que los vuelve transparentes. El espectro para el cual son absorbentes saturables dependen principalmente del diámetro del nanotubo, para los SWCNTs se encuentra en el infrarrojo cercano (1550 nm), zona del espectro que se utiliza para las comunicaciones ópticas.

Su uso como absorbentes saturables es debido a las ventajas que ofrecen sobre otros tipos de materiales como gran resistencia al daño mecánico, bajo costo, dimensiones nanométricas y fácil de integrar en sistemas de comunicaciones ópticas. Estas características resultan atractivas para aplicaciones fotónicas ultra rápidas, desarrollo de filtros pasa alto para la luz, espejos absorbentes saturables para moduladores pasivos en emisores de pulsos láser, supresores de ruido en comunicaciones ópticas e interruptores de luz [12].

Los NTCs usados en aplicaciones de electrónica y optoelectrónica constantemente se encuentran expuestos a un campo eléctrico externo, afectando directamente su estructura y sus propiedades.

Se sabe, por ejemplo, que el campo eléctrico afecta principalmente el espectro de absorción de los NTCs, de modo que es posible modular su espectro de absorción, y también se puede aumentar el ancho de su banda de absorción. El efecto del campo eléctrico es mayor cuando este se encuentra orientado a lo largo del eje principal de los NTCs [13].

En la actualidad las telecomunicaciones necesitan de la electrónica para poder convertir la señal óptica en señales eléctricas, pero si se eliminaran los dispositivos electrónicos, sustituyéndolos por dispositivos ópticos que fueran compatibles con fibras ópticas, se eliminaría la necesidad de tener que transformar las señales ópticas en señales electrónicas para operar sobre ellas, de tal manera que se podría aprovechar mejor el potencial que tiene la luz para transmitir enormes cantidades de información a grandes velocidades.

#### **1.4 Depósitos de nanotubos de carbón en puntas de fibras ópticas asistidos por luz láser.**

Para el uso de NTCs en conjunto con dispositivos ópticos, se emplean técnicas de pulverización, síntesis directa o incorporación en polímeros para su utilización en películas delgadas [14]. A pesar de la existencia de varias técnicas para la manipulación de los NTCs, la mayoría de ellas no son muy adecuadas para la fabricación de dispositivos ópticos. La principal limitante es que no es posible manejar cantidades masivas de NTCs debido a que se llegan a formar cúmulos, así como la alta dificultad de lograr depósitos de material en una locación específica [15, 16]. Por estas razones, es importante desarrollar técnicas que permitan el manejo de estas estructuras de una manera más simple y eficaz, permitiendo que sean compatibles para el desarrollo de dispositivos ópticos [15, 17].

Se han reportado varios métodos para el depósito de nanotubos de carbón sobre las puntas de fibras ópticas. El método más sencillo es manipulando los NTCs de tal manera para que se puedan depositar sobre la punta de la fibra óptica, este se basa en utilizar luz láser para generar un flujo en una solución con nanotubo. El sistema básico que se debe implementar para lograr los depósitos, está compuesto por un diodo láser que se encuentra conectado a una fibra óptica y la punta de la fibra estará sumergida en una solución de etanol donde se encuentran dispersados los NTCS (figura 1.5).

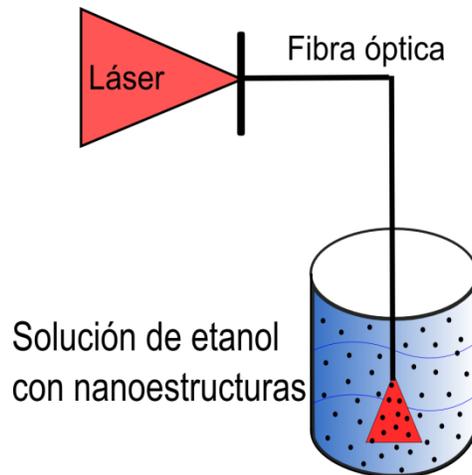


Figura 1.5. Sistema básico para realizar depósitos de nanoestructuras en la punta de la fibra óptica.

Los depósitos se obtienen enviando luz láser a través de la fibra óptica, donde la luz que se propaga fuera de la punta de la fibra, al interactuar con los nanotubos de carbón (NTCs) que se encuentran dispersados en una solución de etanol, genera un aumento de temperatura en los alrededores a través de la absorción de luz. Los cambios en temperatura generan un flujo localizado y este transporta a los nanotubos hacia la punta de la fibra óptica. Este fenómeno provoca una fuerza de gradiente que genera patrones de flujo que favorecen el movimiento de los nanotubos hacia las regiones con mayor potencia óptica [15, 17, 18], de tal manera que estos quedan depositados preferentemente en la región del núcleo de la fibra óptica. Esta técnica de depósito asistido por luz láser se puede extender también a otro tipo de nanoestructuras, de tal manera que resulta muy versátil [18].

Otro fenómeno que se presenta durante el depósito asistido por luz láser es la formación de microburbujas. Esto es debido a los efectos térmicos generados de manera muy localizada, sin embargo depende de parámetros como la concentración de los NTCs y la potencia usada para hacer los depósitos (figura 1.6) [17, 18, 19]. El análisis de efectos térmicos durante el depósito asistido por láser ha permitido identificar que los incrementos en temperatura en la vecindad de la punta de la fibra óptica son lo suficientemente grandes como para generar burbujas en distintos tipos de líquidos, incluyendo polímeros.

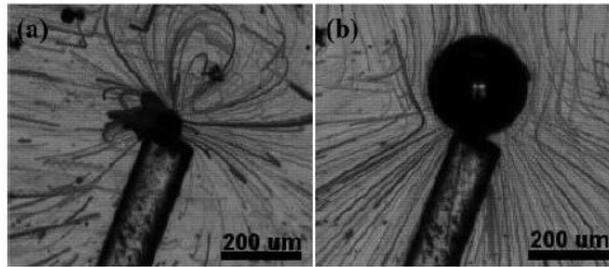


Figura 1.6. En (a) el movimiento de las partículas hacia la punta de la fibra, en (b) se observa la formación de una microburbuja. Figura tomada de la referencia [17].

En la figura 1.6 se muestra una secuencia de imágenes obtenidas durante el depósito de partículas de grafito asistido por luz láser de 975 nm. A partir de esta secuencia, es posible visualizar las trayectorias de las nanopartículas de grafito hacia la punta de la fibra óptica. Una vez que las nanoestructuras han sido depositadas en la punta de la fibra y al continuar suministrando luz láser, se puede observar la formación de una microburbuja [17].

De manera general, la técnica descrita ofrece grandes ventajas, ya que su configuración experimental es sumamente sencilla y es de bajo costo comparada con otras alternativas (por ejemplo, la síntesis directa de NTCs en superficies poliméricas). Además, se utilizan potencias ópticas bajas (decenas de mW) y requiere de pocas cantidades de NTCs. Sin embargo la técnica presenta también la obtención de depósitos no uniformes y en algunos casos depósitos aleatorios sobre la superficie de la punta. De esta forma, a pesar de que se ha demostrado la viabilidad de este método para el depósito de nanoestructuras en fibras ópticas, los mecanismos físicos involucrados no han sido del todo entendidos. Aún no se ha desarrollado un estudio riguroso que busque optimizar el método de depósito de las nanoestructuras, permitiendo la posibilidad de obtener capas de diferentes materiales nanoestructurados de manera controlada.

### 1.5 Objetivo del trabajo.

El objetivo de este trabajo es determinar los parámetros adecuados para optimizar el depósito de nanopartículas de carbón en fibras ópticas a través del estudio de algunos parámetros relevantes como:

- Potencia de los diodos láser utilizados para hacer los depósitos.
- Longitud de onda del láser usado para hacer el depósito.
- Tiempo de exposición de la punta de la fibra sumergida dentro de una solución de etanol con nanoestructuras de carbón y de diferentes materiales.

El estudio será realizado con la implementación de un sistema de reflectometría conformado por varios dispositivos de fibra óptica. Como se explicará en el siguiente capítulo del trabajo, la función del sistema será realizar y simultáneamente monitorear los depósitos de las nanoestructuras en las puntas de las fibras ópticas.

## Capítulo 2

### 2. Arreglo experimental.

En este capítulo se explica el funcionamiento del arreglo experimental propuesto para realizar el depósito y monitoreo de los nanotubos de carbón y nanopartículas usadas en los experimentos. Su principio de operación está basado en la reflectometría óptica, técnica que sirve para monitorear los depósitos y también para conocer la dinámica de las microburbujas formadas en la punta de la fibra óptica.

El arreglo experimental propuesto en esta tesis, usa dispositivos ópticos iguales a los propuestos en experimentos para monitorear depósitos de nanotubos o nanopartículas de zinc en las puntas de las fibras ópticas [16, 23]. Una configuración similar también ha sido usada en experimentos para monitorear las burbujas formadas en la punta de la fibra óptica que se encuentra inmersa en diferentes tipos de solventes o incluso en líquidos criogénicos como el nitrógeno líquido [21]. Estos arreglos son variantes de la técnica de reflectometría óptica, con la cual es posible conocer los cambios producidos en la intensidad de la luz reflejada en la punta de la fibra óptica.

#### 2.1 Principio básico de operación.

La idea básica de la técnica conocida como reflectometría óptica, es registrar variaciones en la señal reflejada en la punta de una fibra óptica. Cuando la luz viaja por la fibra y sale por la punta, parte de la onda será reflejada por la diferencia de índices de refracción entre la fibra óptica y el medio externo, ofreciendo la posibilidad de monitorear los depósitos de NTCs en la punta de la fibra. Esta técnica cumple 2 funciones; la primera es detectar el inicio del depósito de NTCs, de tal manera que ofrece la posibilidad de controlar el depósito de estructuras en la superficie de la fibra óptica ajustando el tiempo de inyección de luz después de haberse iniciado el depósito. La segunda función es la posibilidad de obtener capas uniformes con diferentes espesores en la superficie de la fibra, ya que a medida que la capa sea más uniforme la reflectividad tendrá menos fluctuaciones.

En los experimentos para hacer depósitos de NTCs, la fibra se sumerge en una solución de etanol en la que se dispersan las nanoestructuras a depositar. El índice de refracción en el núcleo de la fibra es típicamente  $n_f = 1.46$ , y al sumergir la punta en el etanol ( $n_e = 1.36$ ) la cantidad de luz que se refleja cambia. Cuando esta señal de luz pasa de un índice de refracción  $n_1$  a otro índice  $n_2$ , una parte de la señal se transmite y otra se refleja en la superficie de la fibra, son las ecuaciones de Fresnel las que describen la transmisión y la reflexión de las ondas electromagnéticas [24]. Cuando se enciende el láser y se logran depositar las nanoestructuras, la señal reflejada también cambia. En particular, debido al alto contraste que existe entre los índices de refracción de los NTCs ( $n_c = 3$ ) y el vidrio del núcleo de la fibra, la reflectividad aumenta. Con el monitoreo de la señal que se refleja, se puede conocer el tiempo de inicio del depósito de NTCs [16].

## 2.2 Características del arreglo experimental.

El sistema para monitorear los depósitos en la punta de la fibra óptica se muestra de manera esquemática en la figura 2.1. Los dispositivos ópticos que conforman el sistema son:

- Diodo láser Thorlabs,  $\lambda = 975$  nm, potencia máxima de 255.87 mW.
- Diodo láser Thorlabs,  $\lambda = 1550$  nm, potencia máxima de 71.01 mW.
- Controladores de corriente para los diodos láser (ILX Lightwave).
- Controladores de temperatura para los diodos láser (ILX Lightwave).
- Circulador óptico, rango espectral de operación 1525-1610 nm.
- Acoplador óptico 2X2 de Thorlabs, 95/5, 1550 nm;
- Multiplexor por longitud de onda (WDM) 975/1550 nm.

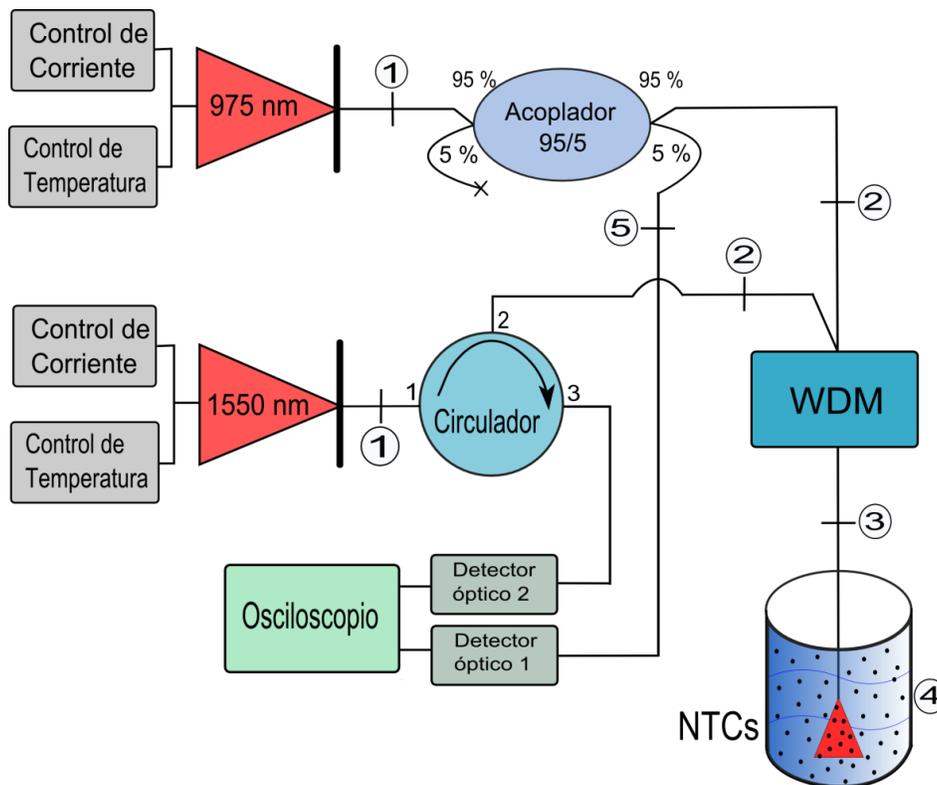


Figura 2.1. Arreglo experimental para registrar y monitorear depósitos de nanoestructuras en las puntas de las fibras ópticas.

El diodo láser de  $\lambda = 975$  nm, proporciona la señal óptica con la cual se realizan los depósitos de las nanopartículas. Este láser se conecta a la entrada de un acoplador óptico, con el cual la señal se

divide en una relación de salida 95/5. El 95% de la señal a la salida del acoplador es enviada a un multiplexor por longitud de onda (WDM) y la salida de este se conecta a la fibra óptica en la cual se realiza el depósito. Para todos los experimentos, se utilizó fibra óptica monomodal estándar (smf-128e). El 5% de la señal de salida del acoplador óptico es enviada a un detector óptico (InGaAs fotodiodo pin) conectado al canal uno del osciloscopio. Esta señal sirve como referencia para conocer el momento exacto en el que se enciende el láser para realizar el depósito.

El sistema utiliza también un diodo láser de  $\lambda = 1550$  nm, cuya señal sirve para monitorear los depósitos en la punta de la fibra. La señal de este láser es enviada a la entrada del puerto 1 del circulador óptico y esta es transmitida a la salida del puerto 2 que se encuentra conectada al multiplexor por longitud de onda de 975/1550 nm. La luz que se refleja en la punta de la fibra donde se realizan los depósitos regresa al circulador a través del puerto 2 y se transfiere al puerto 3 del circulador. Esta señal es finalmente detectada mediante un segundo detector óptico conectado al canal dos del osciloscopio, para registrar las variaciones de la luz reflejada donde finalmente se observara la señal que regresa debido al depósito hecho en la punta de la fibra. Con este sistema es posible analizar las señales de 1550 nm y 975 nm en función del tiempo, brindando la oportunidad de registrar los tiempos que tardan en depositarse los nanotubos de carbón en la punta de la fibra óptica.

Para evaluar las pérdidas de señal en el arreglo experimental, se utilizó un multímetro óptico para medir la potencia a la salida de cada dispositivo. Las potencias registradas para cada uno de los puntos indicados entre la conexión de cada dispositivo de la figura 2.1, se muestran en la tabla 2.1. En la tabla se indican también las pérdidas calculadas para cada punto. Para todas estas mediciones, la potencia de cada diodo láser se mantuvo fija a un valor arbitrario indicado en la tabla.

Punto	$\lambda = 975$ nm		$\lambda = 1550$ nm	
	Potencia [mW]	Perdidas %	Potencia [mW]	Perdidas %
1	5.23	0	2.56	0
2	4.35	16.82	2.26	11.76
3	3.82	12.2	2.04	9.73
4	3.48	8.9	1.94	4.90
5	0.02	91.53	-----	-----

Tabla 2.1. Pérdidas registradas en los puntos de conexión entre cada dispositivo óptico.

### 2.2.1 Caracterización de diodos láser de 975 nm y 1550 nm.

Los diodos láser utilizados en el arreglo experimental son controlados por fuentes de corriente, por lo que fue necesario caracterizarlos. Con la ayuda del multímetro óptico, es posible conocer la potencia óptica de salida en función de la corriente suministrada. Para cada diodo láser se obtuvo

una curva característica para determinar la corriente de umbral y la relación entre potencia de salida y corriente de inyección suministrada a los dispositivos.

Para verificar la longitud de onda en la cual emite cada diodo láser, a la salida de los diodos láser, se conectó un acoplador óptico 2x2, 90/10 de 1550 nm, donde el 10 % de la señal de la salida se conectó a un analizador de espectro óptico (OSA). Como sólo se conecta el 10% de la potencia óptica, es posible ajustar el diodo láser a una potencia óptica por arriba de la obtenida con la corriente umbral, sin que esta dañe el analizador de espectro óptico.

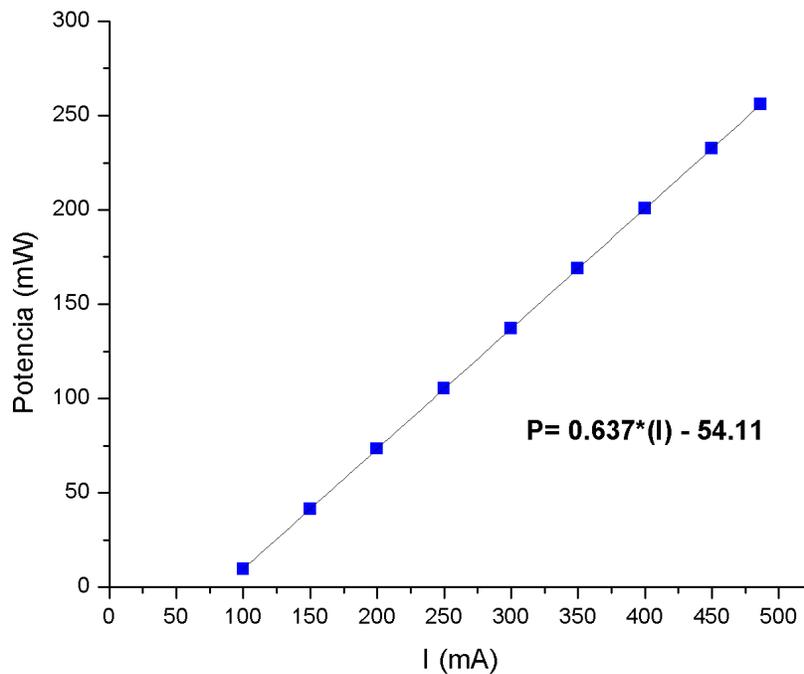


Figura 2.2. Potencia óptica del diodo láser de 975 nm variando la corriente.

La curva de caracterización para el diodo láser de 975 nm se muestra en la figura 2.2. La potencia para una corriente de 100 mA es aproximadamente de 10 mW, y la máxima es de 255 mW para una corriente de 485 mA. En este intervalo de potencias, se obtuvieron varios puntos intermedios variando la corriente por intervalos de 50 mA. Con el ajuste lineal de estos datos, se puede obtener la corriente umbral para este dispositivo, que en este caso es de 85 mA.

El espectro de emisión del diodo láser de 975 nm se muestra en la figura 2.3. Para obtener el espectro de emisión, se ajustó el controlador de corriente a 225 mA ( $P_{out} = 1.75$  mW, a la salida del 10% del acoplador), el pico de emisión se encuentra en realidad en 974 nm, aunque esto no afecta el desarrollo de los experimentos para realizar los depósitos. Su anchura a media altura (FWHM) es de 0.5 nm. La resolución del OSA para adquirir el espectro fue de 0.06 nm.

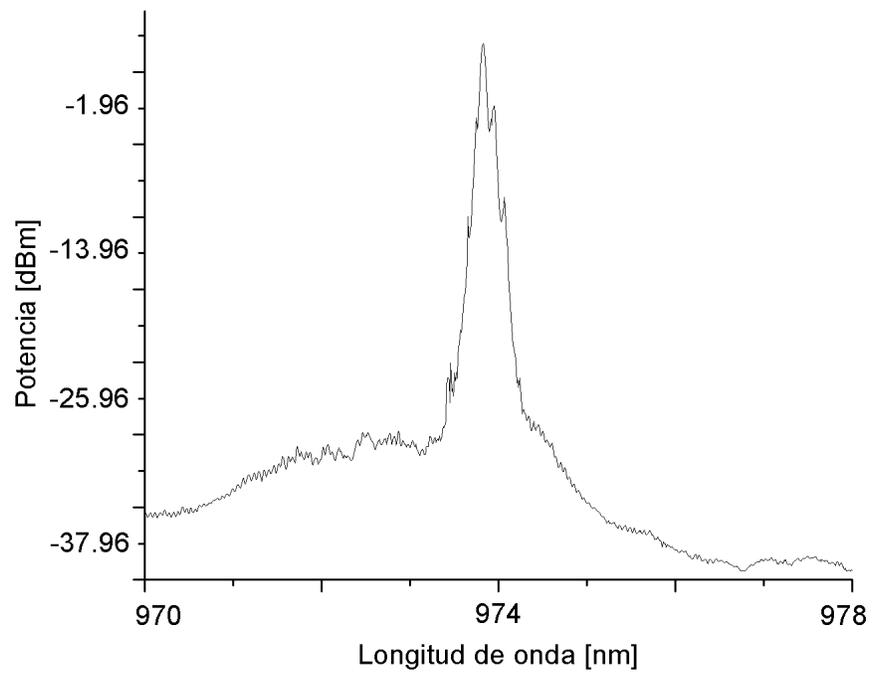


Figura 2.3. Espectro de emisión del diodo láser de 975 nm, suministrando una corriente de 225 mA.

Para el diodo láser de 1550 nm se realizó el mismo procedimiento de caracterización; la curva obtenida en este caso se muestra en la figura 2.4.

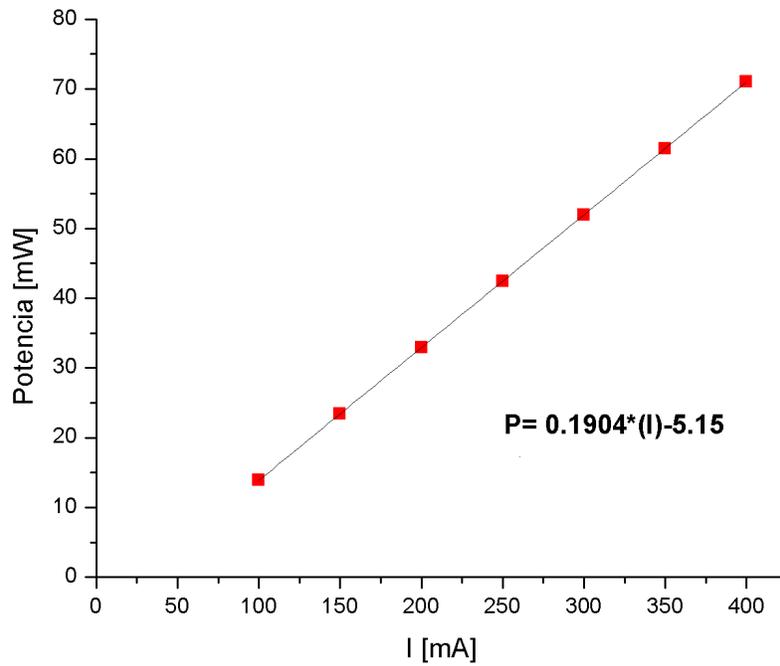


Figura 2.4. Potencia óptica del diodo láser de 1550 nm obtenida variando la corriente.

Para una corriente de 100 mA se obtiene una potencia de 13.89 mW, y su máxima potencia es de 71 mW para una corriente de 400 mA. Para este láser, se obtiene una corriente de umbral de 27 mA. El espectro de emisión del diodo láser de 1550 nm se muestra en la figura 2.5.

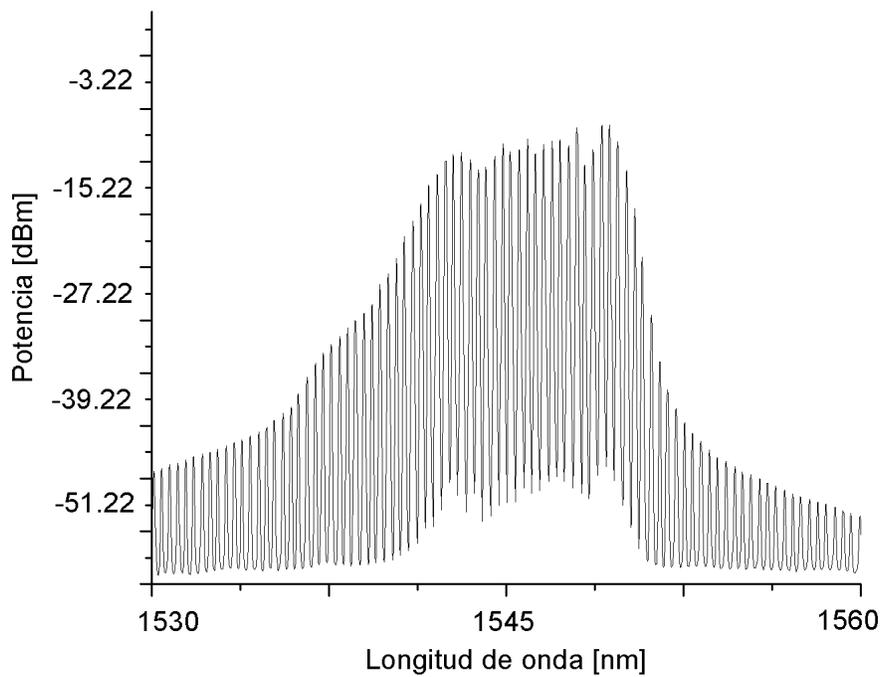


Figura 2.5. Espectro de emisión del diodo láser de 1550 nm, suministrando una corriente de 220 mA.

Para obtener el espectro de emisión del láser de 1550 nm, se ajustó el controlador a una corriente de 220 mA ( $P_{out} = 3.6$  mW a la salida del 10% del acoplador). Como puede verse en la figura, este láser es multimodal. La resolución del OSA para adquirir el espectro fue de 0.06 nm.

### 2.3 Análisis de señales.

Los datos adquiridos en el osciloscopio, son de gran importancia ya que gracias a ellos se puede conocer el tiempo requerido para realizar los depósitos sobre la punta de la fibra variando parámetros como: la potencia del diodo láser, la longitud de onda, la concentración de las nanoestructuras y la temperatura. Como un ejemplo de las señales observadas se presenta el oscilograma de la figura 2.6.

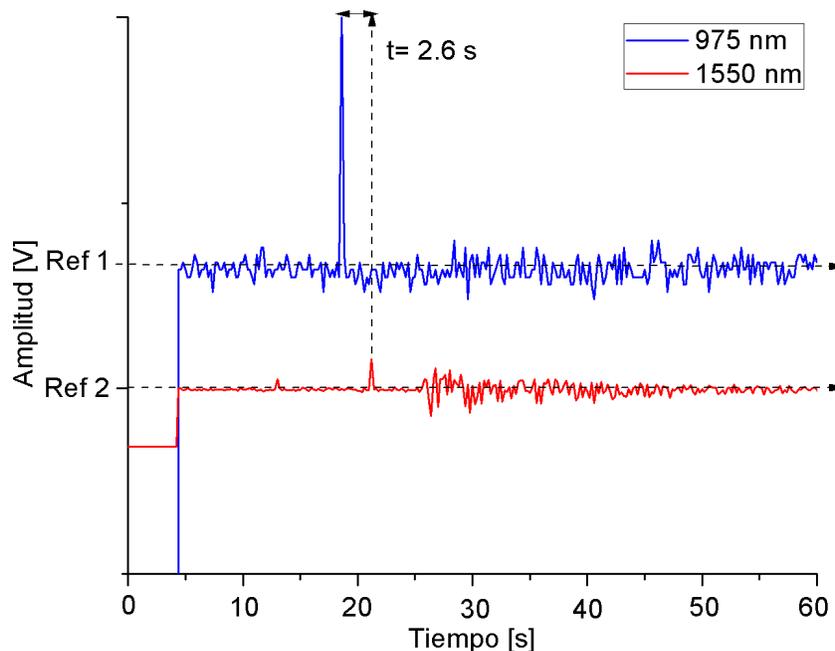


Figura 2.6. Oscilograma típico usando ambos láseres para realizar y monitorear los depósitos de las nanoestructuras en la punta de una fibra óptica. El tiempo indicado en la figura es el tiempo que tarda en iniciarse el depósito de nanotubos de carbón.

Para obtener los tiempos de depósito, el procedimiento que se siguió fue polarizar primero los fotodetectores para detectar la señal de ambos láseres, este momento se observa en el cambio de referencia de nuestras señales aproximadamente en los primeros 5 segundos de ambas señales. El siguiente paso es activar el láser de 1550 nm, utilizado como señal de monitoreo. Cuando la fibra óptica se encuentra sumergida en la solución con nanotubos de carbón, la señal que se refleja a esta longitud de onda es constante, pues la potencia utilizada (aproximadamente 3.34 mW) no es lo suficientemente alta como para generar efectos térmicos. Al activar el láser de 975 nm, después de un tiempo característico, se comienza a depositar las nanoestructuras en la punta de la fibra óptica y la señal de 1550 nm reflejada cambia.

En la figura 2.6 se observa en color azul la señal de 975 nm registrada por el fotodetector óptico 1 (ver figura 2.1). El pico inicial de esta señal indica el momento de activación de este láser, que servirá como tiempo de referencia. La señal en color rojo corresponde al láser de 1550 nm, que es la señal usada para monitorear los cambios en la reflectancia en la punta de la fibra óptica. La diferencia de tiempo que existe entre las dos señales indica el tiempo que toma en iniciarse el depósito de las nanoestructuras. Para el caso mostrado en la figura 2.6, el tiempo fue de 2.6 segundos. Para observar de mejor manera ambas señales, cada una se encuentra en una referencia distinta, resultado de aplicar un offset. En este ejemplo, la potencia usada para la señal de monitoreo de 1550 nm es más baja en comparación con la señal de 975 nm (50 mW). Es importante hacer notar que con el arreglo mostrado en la figura 2.1, la señal del láser de 975 nm que se regresa al detector óptico 2 es mínima, pues el WDM y el circulador óptico están diseñados para operar a 1550 nm. Con esto se garantiza que la señal registrada en este detector es generada únicamente por el láser de 1550 nm.

Un aspecto importante de este trabajo fue evaluar los efectos de la longitud de onda en los depósitos. Para esto se realizaron modificaciones en el arreglo experimental original (figura 2.1), y de esta manera poder utilizar los láseres de 980 nm y 1550 nm por separado. Esto implica que la señal para realizar y monitorear los depósitos es la misma, de esta manera se obtienen oscilogramas que sirven para conocer el tiempo que tardan en realizarse los depósitos usando sólo una longitud de onda.

Para realizar experimentos con la señal de 975 nm, los dispositivos ópticos que operaban a una longitud de onda de 1550 nm fueron removidos, quedando el arreglo mostrado en la figura 2.7. Para este arreglo, solo se usaron el acoplador 95/5, el WDM y el detector óptico 1, este último se encuentra conectado a la entrada del 5% del acoplador y no a la salida del 5% del mismo acoplador donde anteriormente se encontraba.

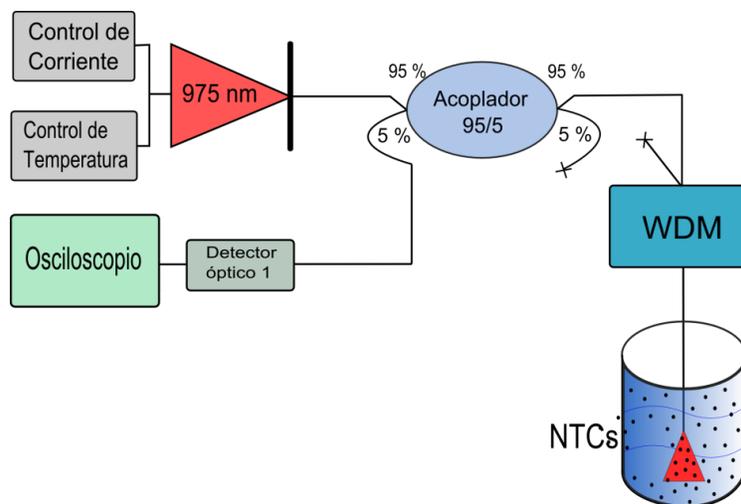


Figura 2.7. Arreglo experimental para realizar y monitorear depósitos de nanoestructuras utilizando el láser de 975 nm.

El procedimiento para realizar los depósitos usando este arreglo experimental es similar al utilizado en experimentos donde se usan ambos láseres. Una vez que la punta de la fibra es sumergida en la solución con las nanoestructuras, el láser de 975 nm es encendido y debido al cambio de índice de refracción entre los 2 medios (vidrio del núcleo de la fibra y etanol), una pequeña parte de la señal (pico inicial del oscilograma), regresa por de la entrada del 5% del acoplador, donde se encuentra conectado el detector óptico 1, indicando el momento de encendido del láser. Sólo uno segundos después de encender el láser, se detecta una serie de picos de la misma señal, justamente cuando la señal reflejada tiende a ser mayor, lo que indica que el depósito de las nanoestructuras ha iniciado, después de varios segundos la reflectometría empieza a disminuir hasta que la señal reflejada tiende a desaparecer y se vuelve constante. En la figura 2.8 se presenta un ejemplo de los oscilogramas obtenidos con este arreglo experimental.

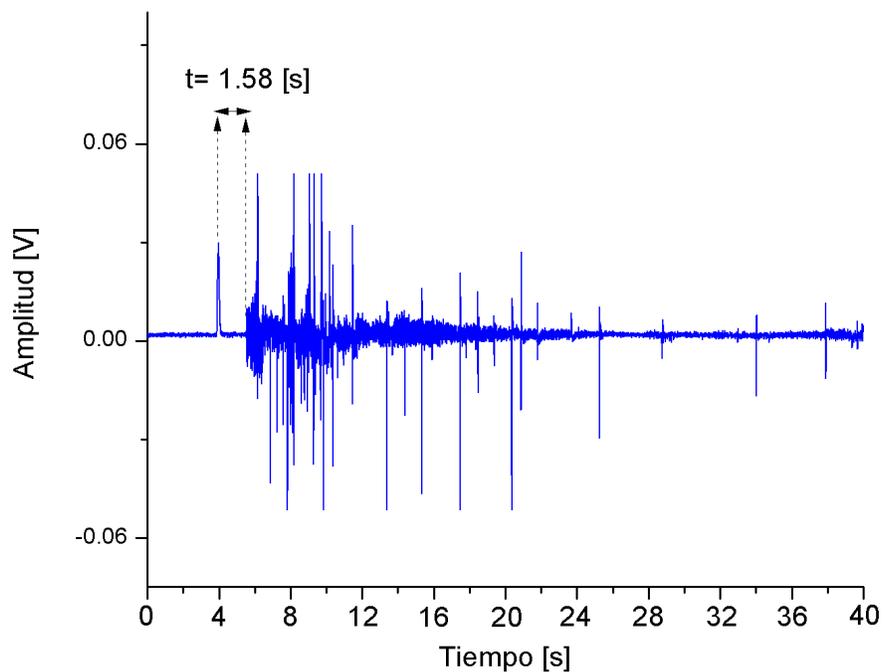


Figura 2.8. Oscilograma obtenido para la señal de  $\lambda= 975$  [nm]. Se indica el tiempo que tarda en iniciarse el depósito de nanoestructuras.

En este ejemplo la diferencia de tiempo que existe entre los 2 primeros picos del oscilograma es de 1.58 segundos, este es el tiempo que tardó en iniciarse el depósito de las nanoestructuras en la punta de la fibra usando una potencia de 50 mW.

Para estudiar los efectos del láser de 1550 nm en los depósitos de las nanoestructuras, únicamente se trabajó con la parte del arreglo experimental original, que funciona con el diodo de 1550 nm integrado por los dispositivos como el circulador, el WDM y el detector óptico 2, dicho arreglo es mostrado en la figura 2.9.

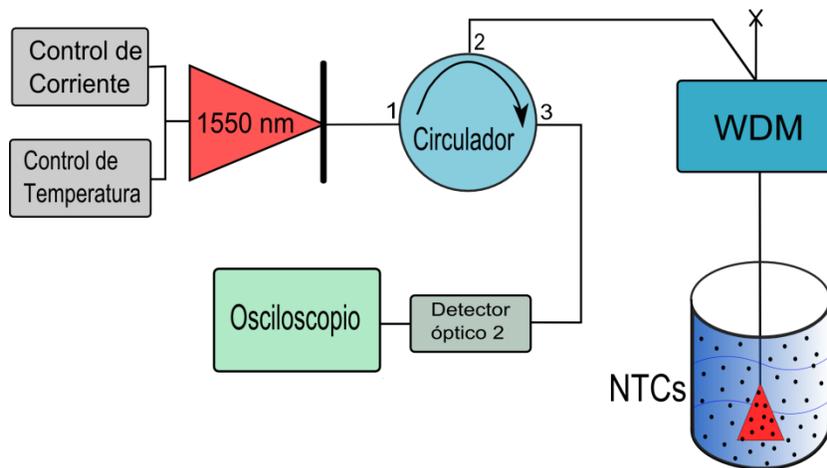


Figura 2.9. Arreglo experimental para realizar y monitorear depósitos de nanoestructuras utilizando el láser de 1550 nm.

A diferencia del arreglo experimental que funciona con el láser de 975 nm, en este caso no se realizó ninguna conexión nueva a las que ya existían anteriormente. En la figura 2.10 se presenta un ejemplo de los oscilogramas obtenidos con este arreglo experimental.

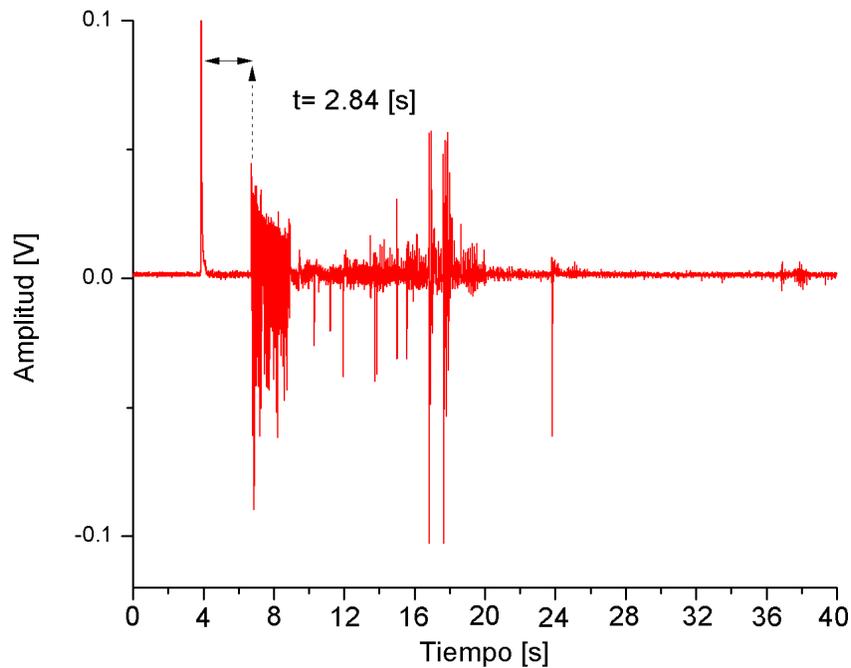


Figura 2.10. Oscilograma obtenido para la señal de  $\lambda = 1550 [nm]$ . Se muestra el tiempo que tarda en iniciarse el depósito de nanotubos de carbón.

Para depositar las nanoestructuras en la punta de la fibra usando el láser de 1550 nm, se siguió el mismo procedimiento establecido anteriormente. Después de sumergir la punta de la fibra en la solución de las nanoestructuras, se enciende el láser de 1550 nm y una pequeña parte de la señal

se refleja debido al cambio de índice de refracción indicando la referencia de tiempo inicial. Una vez que se inicia el depósito, se detecta una segunda señal indicando el depósito de las nanoestructuras en la punta de la fibra.

Las señales llegan por medio del puerto 3 del circulador, donde se encuentra conectado el detector óptico 2, este es el resultado de haber usado la técnica de reflectometría óptica para monitorear los depósitos. Como se observa en la figura 2.10, existe un pico inicial que indica el encendido del láser y algunos segundos después una segunda señal formada por varios indicando el depósito de las nanoestructuras en la punta de la fibra. El tiempo registrado en este ejemplo es de 2.84, este es el tiempo que tardo en iniciarse el depósito de las nanoestructuras en la punta de la fibra usando una potencia de 22 mW.

Al igual que en el oscilograma obtenido con el diodo de 975 nm, la amplitud de la señal reflejada es mucho mayor inmediatamente después de haberse iniciado el depósito, esto nos indica que se producen cambios en el sistema, dando como resultado oscilaciones de diferentes amplitudes en el oscilograma. Sin embargo la intensidad de la señal disminuye conforme se van depositando los NTCs, pero segundos después la señal aumenta nuevamente hasta que llega un momento donde ya no se detecta señal reflejada. Posiblemente el cambio de la señal se debe al que una parte del depósito se logra desprender e inmediatamente después un cumulo de NTCs se deposita en la superficie generando una señal que indica este depósito. El final la señal disminuye conforme el tiempo es más grande, lo que posiblemente indica que el núcleo de la fibra se encuentra cubierto por los NTCs, de tal manera que ya no se registran cambios en la luz reflejada en la punta de la fibra [16].

Para los dos ejemplos anteriores, los tiempos que tardan en iniciarse sobre el núcleo de la fibra son distintos, se registró un menor tiempo para la señal de 975 nm usando una potencia de 50 mW y un mayor tiempo para la señal de 1550 nm usando una potencia de 22 mW. Esto se debe posiblemente a que el tiempo que tardan en depositarse las nanoestructuras en la punta de la fibra depende de la potencia usada, sin embargo se debe tomar en cuenta que también intervienen otros parámetros durante el proceso de depósito como la longitud de onda o la temperatura. Este es un ejemplo de cómo la potencia óptica es un parámetro importante para realizar los depósitos de los NTCs.

Analizando los datos proporcionados por los oscilogramas de cada experimento, conoceremos el tiempo que tardan en iniciarse los depósitos. Todos estos resultados son presentados en el capítulo 4 donde se mostraran las gráficas de tiempo obtenidas para cada experimento. Los oscilogramas obtenidos también se analizaran y compararan con los depósitos hechos en la punta de la fibra, los cuales fueron observados gracias al uso de un microscopio de barrido electrónico.

## Capítulo 3

### 3. Efectos de los parámetros del láser en el depósito de nanoestructuras.

El depósito de nanoestructuras en fibras ópticas depende en gran parte de la potencia del láser y del tiempo que este se mantiene encendido para realizar los depósitos. Al variar estos dos parámetros, se obtendrán distintos depósitos de nanoestructuras sobre la superficie de la fibra y también se observarán distintas morfologías de los depósitos realizados, los cuales serán observados con la ayuda del microscopio de barrido electrónico (SEM). Por último se evaluarán los depósitos usando NTCs y nanopartículas de sílice; realizados con distintas longitudes de onda, 975 nm y 1500 nm.

#### 3.1 Depósito de nanoestructuras en fibras ópticas.

Anteriormente se han realizado depósitos de nanotubos de carbón (NTCs) en puntas de fibras ópticas asistidos por luz láser [16, 18, 19]. Sin embargo las nanoestructuras (nanotubos, nanopartículas) se depositan de forma arbitraria sobre la superficie de la punta de la fibra óptica. A la fecha, no se conoce con exactitud el porqué, ni el cómo se logra depositar sobre algún sustrato utilizando esta técnica. El tiempo que se requiere para depositar las nanoestructuras puede variar de unos pocos segundos hasta varios minutos. Como se verá en este capítulo, el tiempo de depósito depende de diferentes parámetros. En las siguientes secciones se describen los experimentos realizados para caracterizar los depósitos sobre la superficie de la punta de la fibra óptica, usando diferentes nanoestructuras.

La metodología para realizar los depósitos es la siguiente:

1. En un pequeño frasco de vidrio se vierten 3 [ml] de etanol, posteriormente se vacían las nanoestructuras usadas para realizar los depósitos sobre la punta de la fibra óptica.
2. El frasco es sumergido en un baño ultrasónico por un tiempo de 30 minutos, con la finalidad de dispersar y disolver los cúmulos de las nanoestructuras de manera uniforme en la solución.
3. La punta de la fibra óptica se sumerge dentro de la solución y se enciende el diodo láser de 1550 nm ajustado a una potencia de 4 mW (50 mA). La potencia usada es muy baja, por lo que no se generan efectos térmicos y de esta manera no se producen depósitos de nanoestructuras, esta señal de luz es usada para monitorear los depósitos en la punta de la fibra.
4. Se enciende el diodo láser de 975 nm, con una potencia mayor a la usada para la señal de monitoreo; con esta señal se realizarán los depósitos de los NTCs.

El monitoreo de las señales de depósito se realiza con el arreglo descrito en el capítulo anterior (figura 2.1). Los oscilogramas adquiridos en el osciloscopio son guardados para ser analizados y obtener así el tiempo de inicio de los depósitos. Los nanotubos de carbón se quedan adheridos a la superficie de la fibra, debido a las fuerzas de Van der Waals [25]. Finalmente, para evaluar la morfología de los depósitos, las puntas de las fibras son llevadas al microscopio de barrido electrónico (SEM) para ser observadas.

### 3.2 Depósitos de nanotubos de carbón (NTCs).

Los primeros experimentos para realizar depósitos de NTCs sobre la punta de la fibra se realizaron variando el tiempo y la potencia del láser de 975 nm para realizar el depósito. Para cada experimento, las puntas de las fibras se cortan para obtener una superficie plana y tratar de obtener las mismas condiciones en la superficie para el depósito.

#### 3.2.1 Efectos de la potencia del láser y el tiempo de depósito.

Inicialmente en el primer depósito, se usó la máxima potencia de este diodo láser (aproximadamente 255 mW) en intervalos de tiempo de 1 s hasta 5 s. Para cada tiempo, se repitió el mismo procedimiento dos veces de manera que se pretende saber si los depósitos pueden llegar a ser similares. Las micrografías obtenidas con el SEM para tres depósitos se muestran en la figura 3.1. El primer depósito fue realizado para un tiempo de encendido del láser de 1 s, y puede verse que el depósito de los NTCs se concentra en la región del núcleo. El segundo depósito mostrado se obtiene para un tiempo de 3 s, la cantidad de depósito es mayor alrededor del núcleo de la fibra. El tercer depósito mostrado tiene un tiempo de exposición de 5 s, puede observarse que la cantidad de NTCs distribuidos en la superficie de la fibra óptica es mucho mayor que en los depósitos para 1 s y 3 s.

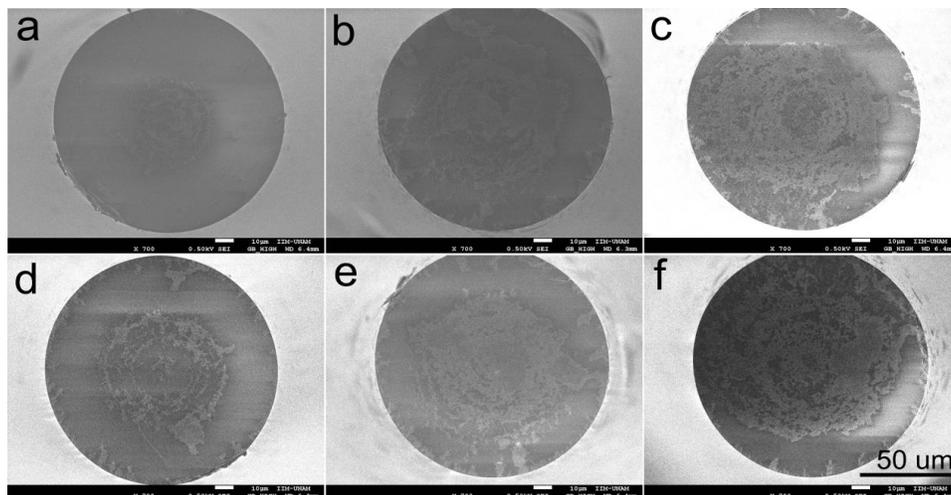


Figura 3.1. Depósitos de NTCs realizados para una potencia fija de 255 mW para distintos tiempos. Los depósitos mostrados en (a) y (d) son realizados para un tiempo de 1 s, los depósitos para (b) y (e) tienen un tiempo de 3 s y los depósitos (c) y (f) se obtienen con un tiempo de 5 s.

En los tres casos, pueden observarse círculos concéntricos de NTCs que se forman alrededor del núcleo. Esta distribución de estructuras puede indicar que durante los depósitos se generan microburbujas debido a los efectos térmicos presentes en la punta de la fibra. La formación de microburbujas con este tipo de arreglos ha sido reportada previamente [17].

Como puede verse, a medida que el tiempo de exposición aumenta, los NTCs se depositan en mayor proporción sobre la superficie de la fibra óptica, preferentemente cerca de la región del núcleo, debido a que la potencia óptica sale por el núcleo, generando temperaturas mayores en esta región [16]. Esto a su vez genera flujos que mueven las nanoestructuras a las regiones con mayor temperatura, logrando depositar las nanoestructuras sobre la punta de la fibra óptica. [19].

Otra manera de explorar los efectos de la potencia del láser y el tiempo de exposición es variando la potencia y manteniendo el tiempo fijo. Estos experimentos se realizaron con cinco 5 potencias distintas para el láser de 975 nm y manteniendo el tiempo de exposición en 10 s. En la figura 3.2 se muestran algunos resultados representativos de estos experimentos. Al igual que en el experimento anterior el procedimiento se repitió dos veces para cada potencia usada.

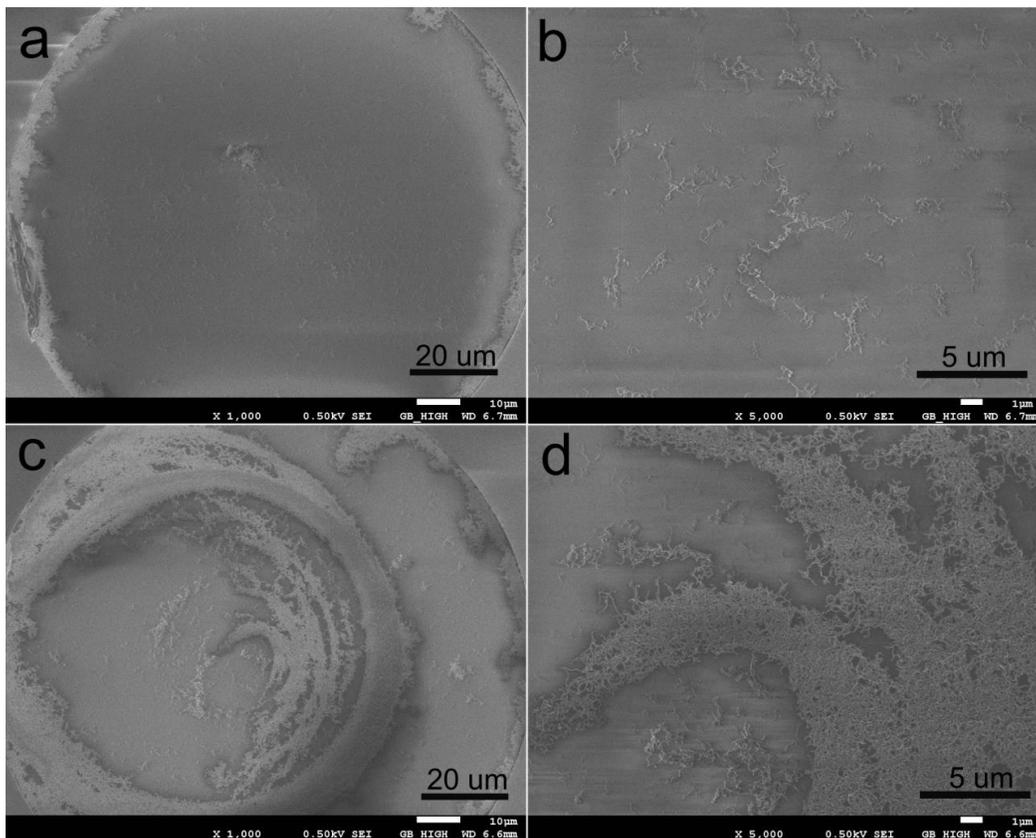


Figura 3.2. Depósitos realizados para un tiempo fijo de 10 s. El depósito en (a) se realizó con una potencia de 10 mW y el depósito en (c) se realizó con una potencia de 255 mW. La micrografía a la derecha de estos depósitos (b) y (d), se observa una mayor magnificación de cada depósito.

En la figura 3.2a se observa que los NTCs aparentemente se depositan únicamente en los bordes de la fibra, aunque una cantidad muy pequeña se logra observar cerca del núcleo de la fibra. Esto puede verse en la figura 3.2b, que muestra las mismas nanoestructuras depositadas pero con mayor magnificación. La muestra de la figura 3.2c muestran un mayor número de nanoestructuras sobre la superficie de la fibra. En las micrografías también se observan formaciones de anillos de diferentes tamaños alrededor del núcleo de la fibra, posiblemente generados por la formación de microburbujas [17]. Se puede llegar a suponer que las burbujas desprenden parte de los depósitos, y esto genera patrones de anillos. En este experimento, se presentó la formación de burbujas para potencias por arriba de los 73 mW, fenómeno que se estudia un poco más adelante.

Con los resultados obtenidos usando tiempos cortos y potencias bajas, los NTCs no lograron cubrir la superficie total de la fibra óptica. Esto puede deberse a que los efectos térmicos generados durante estos tiempos no son lo suficientemente fuertes como para lograr adherir las nanoestructuras a la fibra. Por otro lado usando potencias altas se lograr cubrir una mayor superficie de la punta de la fibra, pero posiblemente la generación de burbujas desprende parte de los depósitos.

### **3.2.2 Tiempos de depósitos largos**

Las potencias altas generan temperaturas altas, debido a la convección térmica se generan flujos con una cierta velocidad en los alrededores de la punta la fibra óptica por donde sale la luz láser [16]. De acuerdo a las observaciones experimentales, es de esperarse que entre mayor sea la potencia del láser, mayor será la velocidad del flujo. Esto puede afectar la manera en la cual se depositan los NTCs en la superficie de la punta.

Tomando en cuenta esta información, se realizaron depósitos para 10 mW en intervalos de tiempo de 150 s, iniciando con 300 s y terminando con 750 s. El objetivo es determinar si es posible depositar de manera más controlada los NTCs en la superficie de la fibra sin que la velocidad del flujo o la formación de microburbujas desde el centro de la fibra afecten los depósitos de los NTCs.

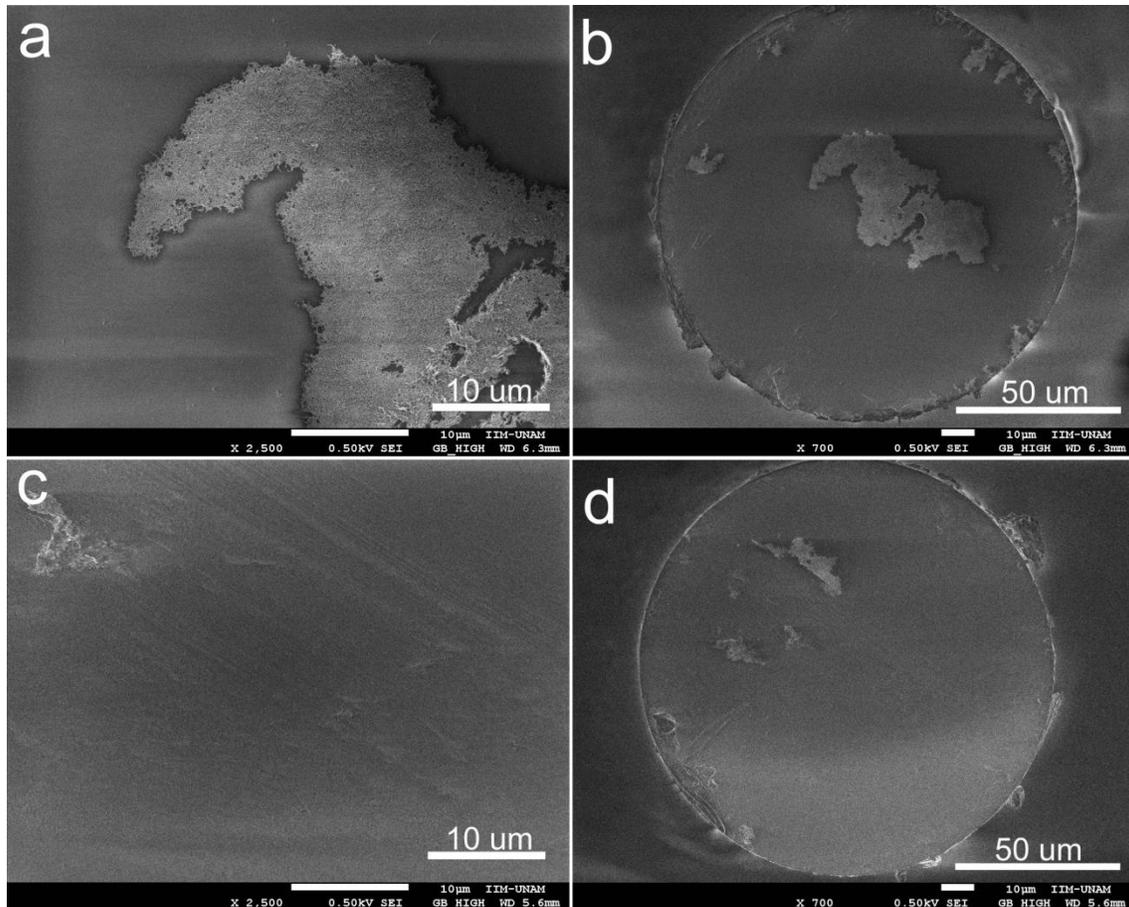


Figura 3.3. Depósitos realizados con una potencia fija de 10 mW para distintos tiempos, (a) para un tiempo de 300 s y (c) para un tiempo de 750 s. A la derecha se presentan micrografías a menor escala de cada muestra.

En la figura 3.3 se observan las micrografías obtenidas en el SEM para algunos de estos experimentos; en general, para esta potencia de depósito (10 mW) y tiempos de depósito entre 300 s (5 minutos) y 750 s (12.5 minutos), las nanoestructuras se depositan en pequeñas regiones de la superficie de la fibra óptica. Los cúmulos de NTCs forman pequeñas islas que quedan depositadas en regiones cercanas al núcleo. Por otra parte, para un tiempo de depósito de 750 s, no se observan depósitos de NTCs en el centro de la fibra. Este tiempo resulta demasiado grande para que los efectos térmicos y el flujo generado en la vecindad no logran depositar los nanotubos de carbón en la punta de la fibra.

En todos los casos estudiados en este experimento, sin importar el tiempo que se mantuvo la punta de la fibra óptica en la solución mientras el láser se mantuvo encendido, el depósito de NTCs es muy escaso, posiblemente se debe a que la potencia usada no es suficiente para lograr adherir las nanoestructuras a la superficie, por lo que usar bajas potencias es una opción que se puede descartar, lo que nos sugiere que usar potencias mayores es una posibilidad para realizar

los depósitos. Cabe mencionar que la formación de microburbujas, al menos en este caso, es una posibilidad que puede llegar a ser descartada como posible consecuencia de la falta de depósito en la superficie de la fibra, debido a que los depósitos no tienen forma de círculos concéntricos alrededor del núcleo de la fibra.

### **3.2.3 Tiempos de depósito medios.**

Para los siguientes experimentos, se cambió a intervalos de tiempo de 1 a 5 minutos para realizar los depósitos; las potencias usadas fueron de 40, 73 y 105 mW. Se han reportado depósitos de NTCs usando este rango de tiempo, obteniendo depósitos que logran cubrir una mayor región de la superficie de la fibra [19].

En las micrografías obtenidas en el SEM y mostradas en la figura 3.4 se observa que para las muestras realizadas con estas potencias y para un tiempo de depósito de 1 minuto, los NTCs se depositaron de manera aleatoria en toda la superficie, cubriendo gran parte de la superficie de la fibra óptica. En algunos casos se observan también formaciones de anillos que indican la posible generación de microburbujas durante el proceso de depósito. Sin embargo, para la muestra de la figura 3.4f, realizada con una potencia de 105 mW y un tiempo de 5 minutos, se obtuvo un depósito de NTCs, que cubrió la mayor parte de la superficie de la fibra óptica.

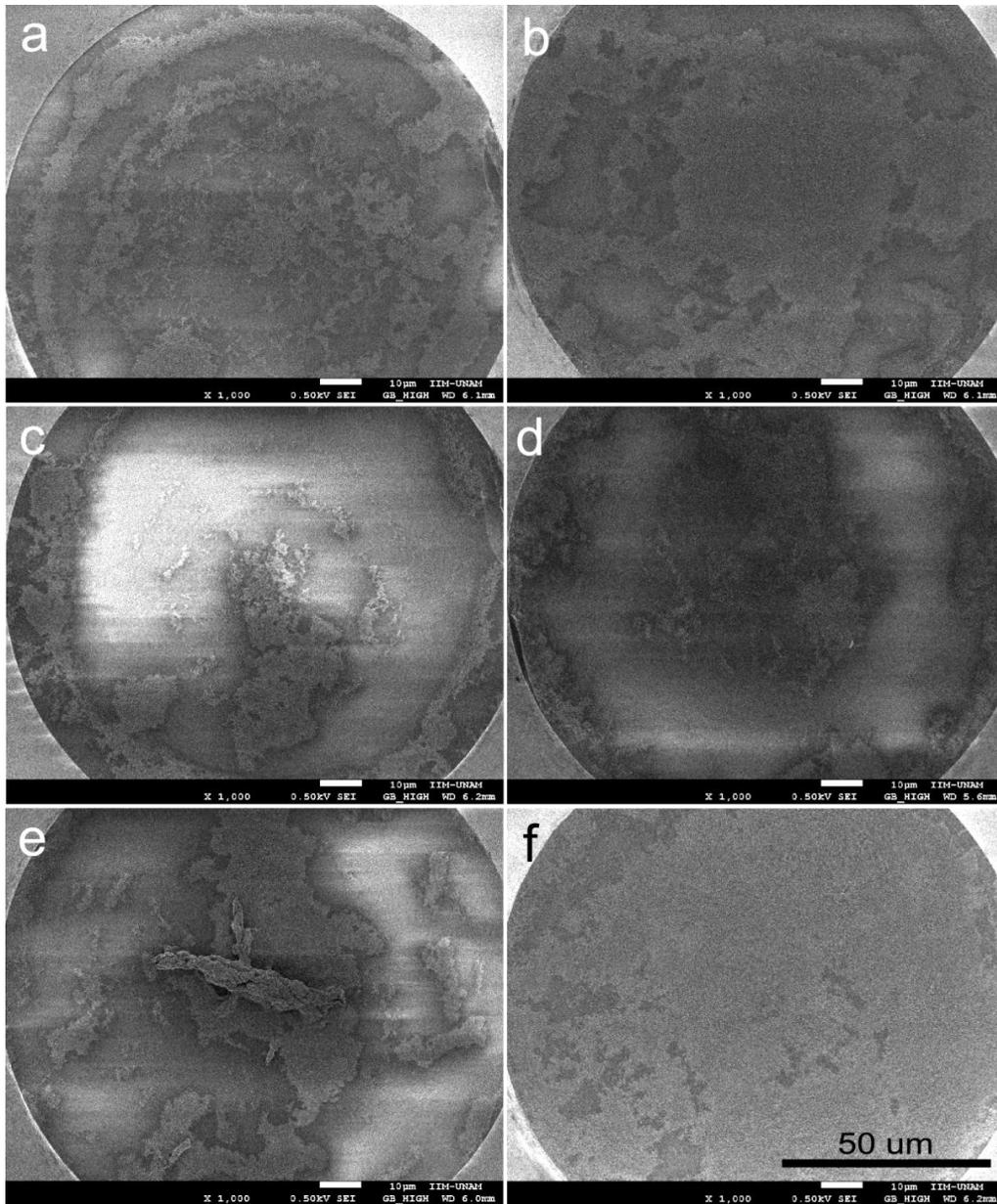


Figura 3.4. Depósitos de NTC's a tiempos medios. Las muestra (a) para una potencia de 40 mW, (c) para 73 mW, y (e) para 105 mW fueron realizadas para un tiempo de 1 minuto. Las muestra (b) para una potencia de 40 mW, (d) para 73 mW y (f) para 105 mW se obtienen para un tiempo de 5 minutos.

Es claro que la morfología de los depósitos depende de la potencia del láser y del tiempo de encendido, sin embargo nuevamente cabe señalar que estos no son los únicos parámetros involucrados en el proceso de depósitos. Para tiempos de 5 minutos, es posible obtener depósitos aparentemente uniformes sobre gran parte de la superficie de la fibra óptica. Para explorar con más detalle los efectos de la potencia del láser, se realizaron depósitos con potencias de 137 mW y 168 mW (ligeramente mayores a las anteriores) para tiempos de depósito nuevamente de 1 a 5 minutos. En la figura 3.5 se observan 4 muestras representativas de los depósitos obtenidos.

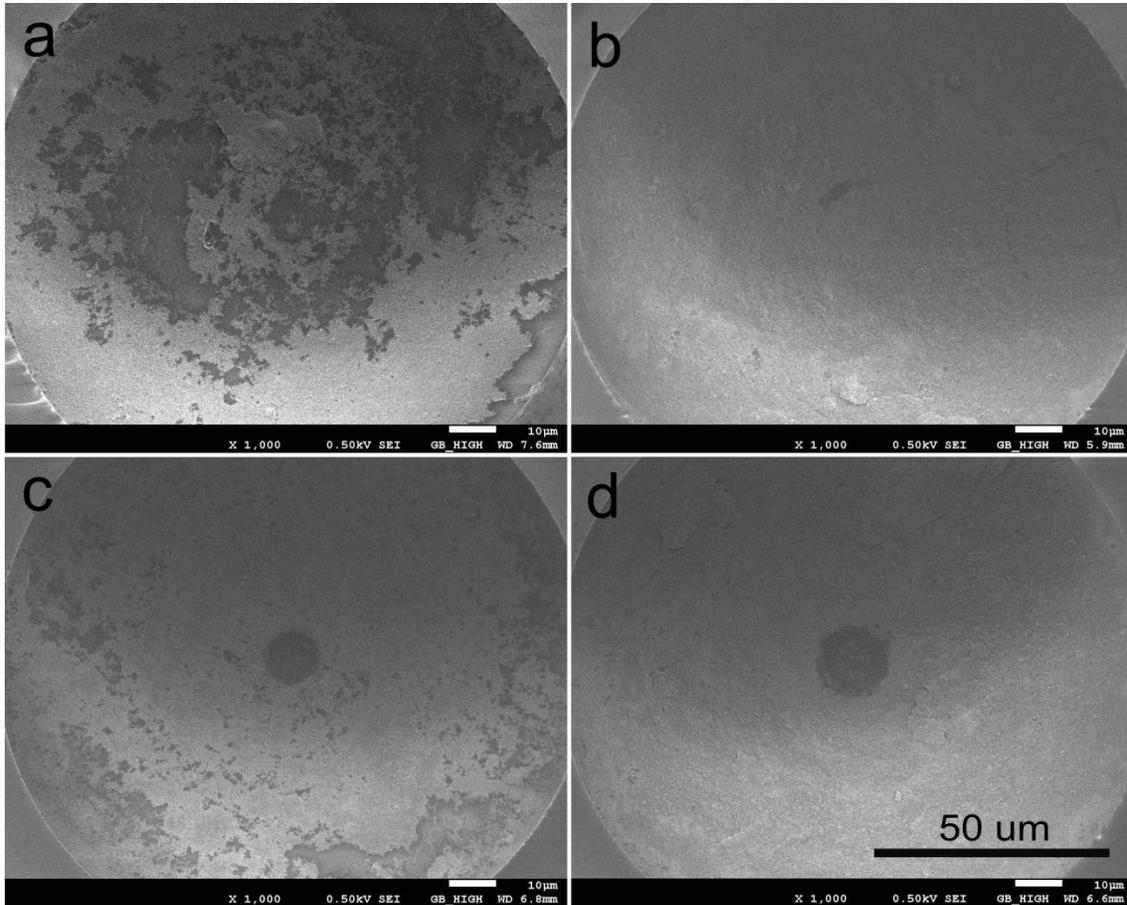


Figura 3.5. Micrografías de depósitos de NTCs obtenidos para distintos tiempos y diferentes potencias, (a) para 137 mW, (c) para 168 mW, ambas para un tiempo de 1 minuto y (b) para 137 mW, (d) para 168 mW ambas para un tiempo de 5 minutos.

La muestra de la figura 3.5a fue realizada con una potencia de 137 mW y la muestra de la figura 3.5c realizada con una potencia de 168 mW, ambas obtenidas para un tiempo de 1 minuto. Estas presentan un depósito de manera aleatoria sobre la superficie de la fibra óptica; por otro lado, en las muestras realizadas con un tiempo de 5 minutos se observa un depósito que cubre totalmente la superficie de la fibra. Por ejemplo para una potencia de 137 mW (figura 3.5b), la punta de la fibra óptica está completamente cubierta con NTCs, incluso con un depósito que cubrió completamente la superficie de la fibra en comparación con el que se obtuvo en el experimento anterior (figura 3.4f). Esta potencia y tiempo de depósito puede generar recubrimientos que cubran mayor parte de la superficie de la fibra.

Para una potencia de 168 mW (figura 3.5d), se observa la superficie de la fibra óptica completamente cubierta de NTCs excepto en el núcleo de la fibra. En este caso, la formación de burbujas en el núcleo de la fibra podría haber generado desprendimiento de NTCs en esta región. Sin embargo, no es claro que la región del núcleo esté libre de nanotubos; esto se explora con más

detalle un poco más adelante, en donde se muestra que las nanoestructuras pueden sufrir degradación para tiempos prolongados de depósito.

Con estos experimentos fue posible determinar que el uso de tiempos largos y potencias bajas, no es necesariamente el mejor procedimiento para cubrir por completo la punta de la fibra óptica. Para mayores potencias y tiempos más largos se logra cubrir totalmente la superficie de la fibra óptica, aunque se observa también que las burbujas formadas en la punta de la fibra, son un factor importante en la morfología final de los depósitos.

### **3.2.4 Similitud de depósitos**

Con la finalidad de obtener nuevamente depósitos que cubran completamente la superficie de la fibra, se realizaron depósitos siguiendo el mismo procedimiento del experimento anterior. Los depósitos de los NTCs se realizaron con una potencia fija de 168 mW para tiempos de 2, 3, 4 y 7 minutos. Particularmente para este caso, las puntas de las fibras ópticas se observaron desde dos vistas diferentes, una lateral y una superior. Las fotos obtenidas en el SEM para el tiempo mínimo y el máximo (2 y 7 minutos) son mostradas en la figura 3.6, de tal manera que se pueda como el tiempo afecta los depósitos usando una potencia fija.

De la figura 3.6a a la 3.6c se muestra el depósito realizado para un tiempo de 2 minutos, es posible observar como los NTCs cubren en su totalidad la superficie de la fibra óptica, incluso se observan algunos cúmulos que posiblemente no se lograron dispersar en la solución. En la vista de perfil se puede observar parte del espesor del depósito, el cual parece estar dispersado en la superficie de manera uniforme con sólo algunos cúmulos.

En la muestra realizada para un tiempo de 7 minutos, (figuras 3.6d a 3.6f), al igual que en el caso anterior, se observa una superficie cubierta por los NTCs. En la vista de perfil se observa una mayor cantidad de NTCs sobre la superficie, el cual parece tener un mayor espesor que el depósito realizado con 2 minutos, sin embargo es posible ver como en los bordes de la fibra no se llegó a depositar de igual manera los NTCs, lo que nos puede indicar que el depósito no es uniforme sobre toda la superficie de la fibra.

Las micrografías también muestran como en el centro de ambas fibras, probablemente sobre el núcleo de la fibra, parece no existir depósito o no es posible saber si esa región se encuentra cubierta por los NTCs. Este fenómeno se presentó de igual manera en los primeros experimentos realizados con una potencia de 168 mW para tiempos de 1 a 5 minutos.

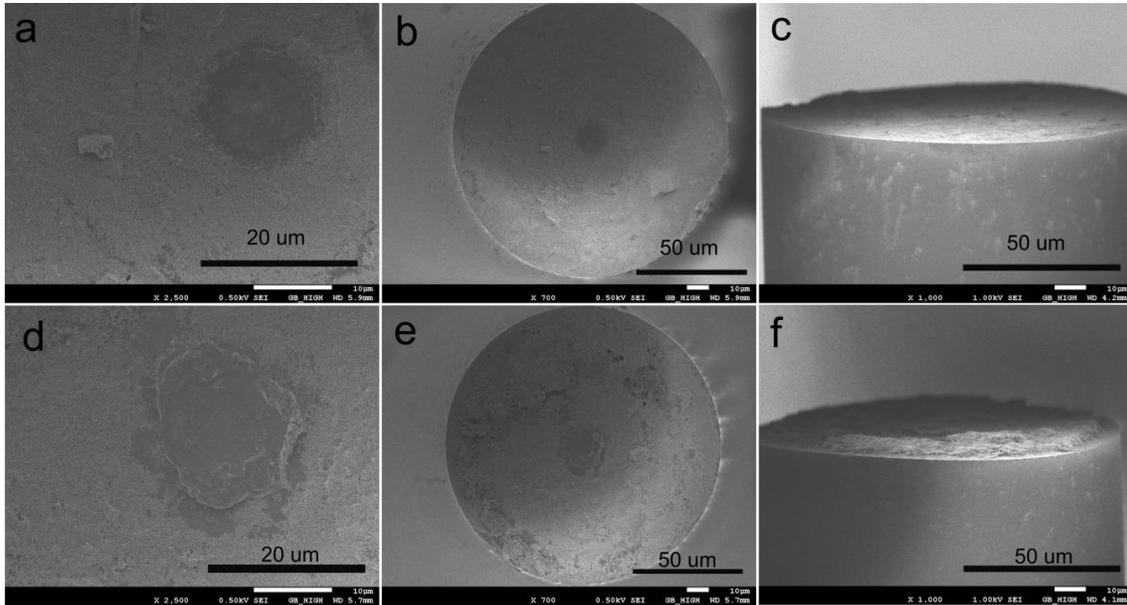


Figura 3.6. Depósitos de NTCs realizados con una potencia de 168 mW. En (a), (b) y (c) para un tiempo de 2 minutos. En (d), (e) y (f) para un tiempo de 7 minutos.

Las micrografías mostraron que existen diferentes espesores en los depósitos de NTCs sobre la superficie de la fibra óptica, el cual aumenta conforme el tiempo de depósito es más largo. El depósito de NTCs es mucho mayor en la muestra realizada con 7 minutos. Con estos resultados podemos deducir que usando una potencia fija, particularmente para este experimento usando una potencia alta, y con tiempos distintos, se pueden obtener depósitos de diferentes espesores en la punta de la fibra óptica. Los depósitos de este experimento son similares a los obtenidos en el experimento anterior, donde se observan depósitos cubriendo aparentemente toda la superficie de la fibra, con lo que podríamos concluir que es posible obtener resultados similares en el proceso para realizar depósitos de NTCs. Las fotos obtenidas para distintas potencias en tiempos de 1 a 5 minutos se muestran en la figura 3.7.

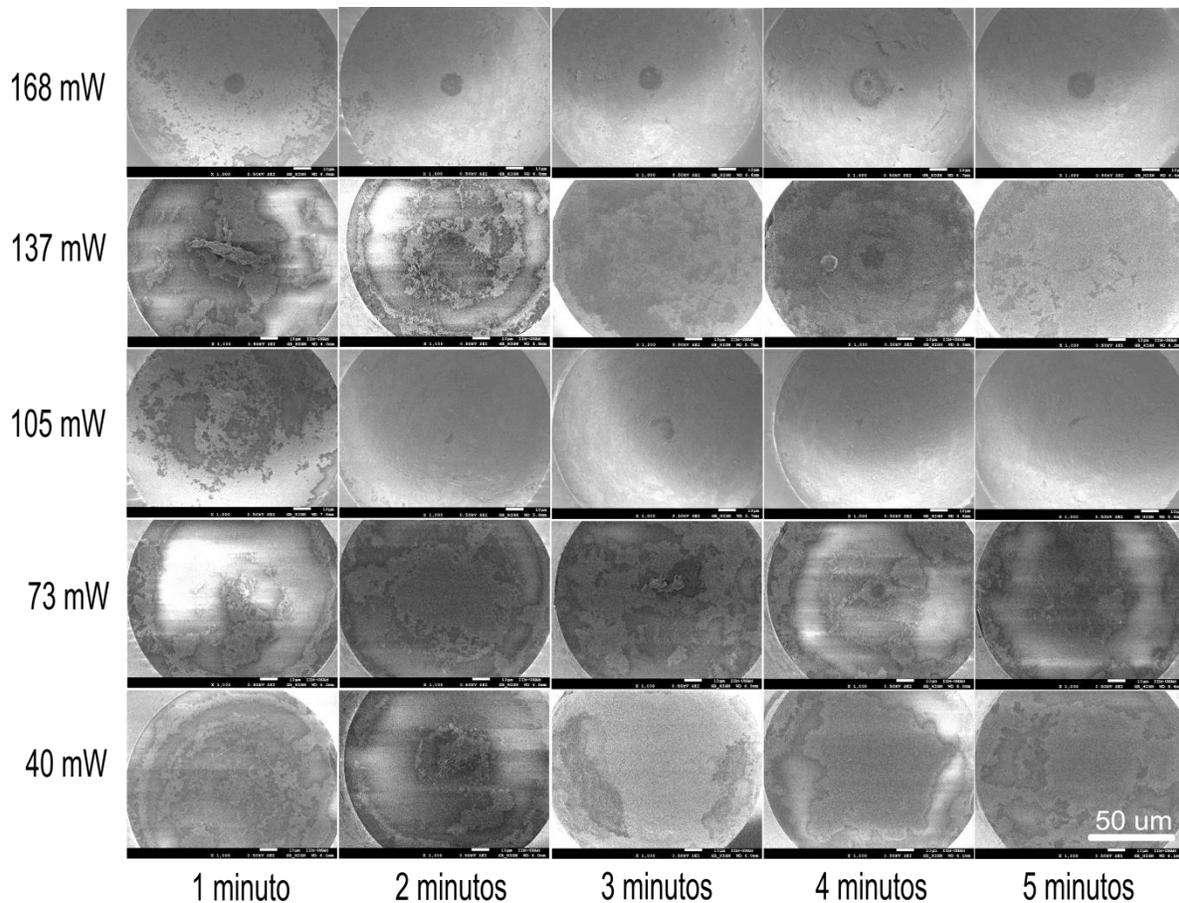


Figura 3.7. Cuadro de micrografías obtenidas en el SEM mostrando depósitos de NTCs realizados a distintas potencias y distintos tiempos.

Después de realizar diferentes experimentos variando la potencia del láser de 975 nm y el tiempo de depósito de los NTCs, se logró desarrollar un procedimiento adecuado para caracterizar los depósitos de estas nanoestructuras en puntas de fibras ópticas. De tal manera que se realizaron depósitos que cubrieron por completo la superficie de la fibra, lo cual fue posible para potencias mayores de 105 mW en tiempos de 3 a 5 minutos. También fue posible determinar que el tiempo de encendido del láser con el que se realizó el depósito, es un factor importante para controlar el espesor de los depósitos.

### 3.2.5 Efectos térmicos en tiempos prolongados: formación de burbujas y sublimación de nanotubos de carbón.

La formación de microburbujas es un fenómeno que se presenta en el proceso de depósito de nanoestructuras sobre la punta de la fibra óptica figura 3.8 [17]. Las microburbujas probablemente inician su crecimiento desde el núcleo de la fibra como resultado de los efectos térmicos que se presentan en la vecindad de la punta de la fibra óptica. Los NTCs al absorber la luz, aumentan su temperatura, transfiriendo calor hacia el líquido que los rodea, generando microburbujas [26].

Una vez que la microburbuja crece a su máximo tamaño, esta se logra desprender de la punta de la fibra escapando a la superficie de la solución [17]. El proceso de depósito continúa y simultáneamente se forma una nueva burbuja. Resulta muy complicado determinar si una pequeña parte del depósito se desprende de la punta de la fibra para formar una burbuja, o cuando la burbuja se desprende y escapa a la superficie.

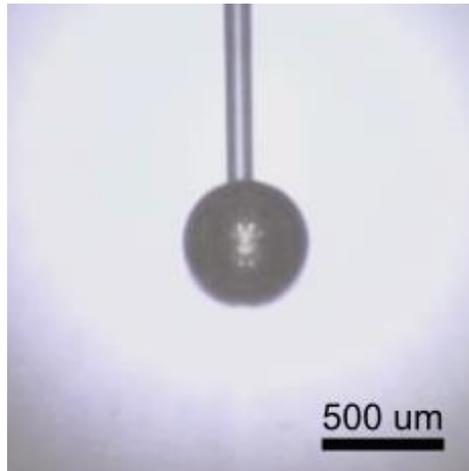


Figura 3.8. Formación de una microburbuja en la punta de la fibra óptica.

Para tener una idea aproximada de la morfología de los depósitos en la punta de la fibra, sin que la microburbuja afecte el proceso de depósito, se realizaron depósitos tratando de evitar que se formaran burbujas en la punta de la fibra. El procedimiento que se siguió fue mover la punta de la fibra en círculos dentro de la solución de NTCs mientras se mantenía encendido el láser. Para estos experimentos, se usaron potencias de 40 mW, 73 mW y 105 mW durante un tiempo aproximado de 1 minuto.

En la figura 3.9a, se observa el depósito realizado con una potencia de 40 mW; es posible apreciar como los NTCs se depositaron únicamente en el centro de la fibra, logrando cubrir totalmente el núcleo. Para el depósito obtenido con una potencia de 105 mW (figura 3.9b) también se observa el centro de la fibra cubierto por los NTCs, con una forma similar a las muestras obtenidas anteriormente. El hueco que se observa en el centro de la foto se debe a la formación de burbujas durante el proceso de depósito. En estos experimentos, para ninguna muestra se logró observar un depósito uniforme de NTCs sobre toda la superficie de la fibra.

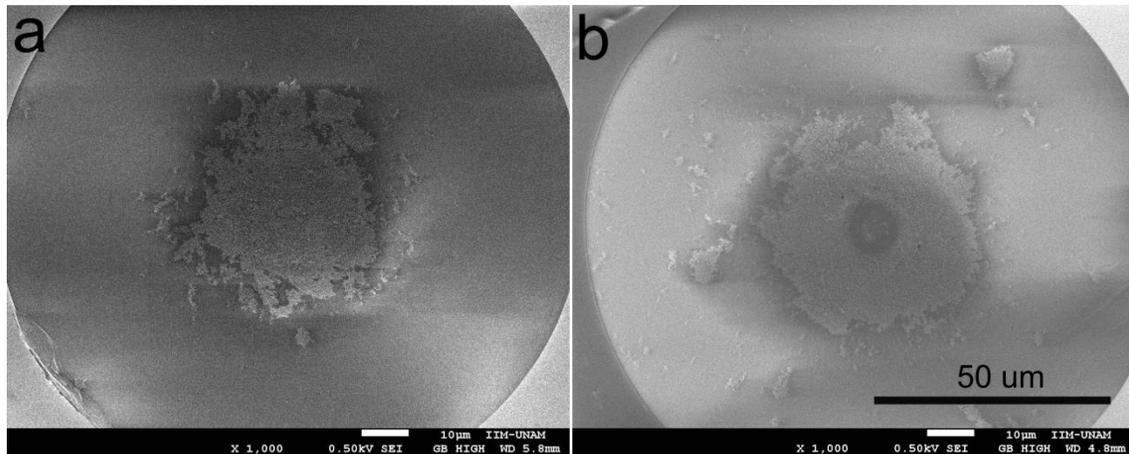


Figura 3.9. Depósito de NTCs. En (a) con una potencia de 40 mW. En (b) con una potencia de 105 mW, ambas en un tiempo de 1 minuto.

Con el fin de estimar los efectos de las burbujas en los depósitos, se realizaron experimentos para conocer la morfología de los depósitos. Posteriormente, las fibras con depósito se colocaron en un contenedor que contenía únicamente etanol para generar burbujas. El objetivo de estos experimentos es observar como la generación de burbujas en distintos tiempos afecta el depósito obtenido. Para esto se utilizaron fibras con depósitos realizados a una potencia de 168 mW por tiempos de 3 minutos. Una vez realizados los depósitos, las fibras se sumergieron en etanol limpio y se encendió el láser para generar microburbujas. Los tiempos para lograr formar microburbujas utilizando estas muestras fueron de 40 s, 2 y 5 minutos (1, 3 y 10 burbujas para cada tiempo). En la figura 3.10a se presenta la muestra para un tiempo de encendido de 40 s, mientras que en la figura 3.10b se muestra la punta después de un tiempo de encendido de 5 minutos. En las fotos obtenidas con el SEM, se observa que el tamaño del “hueco” generado por las burbujas aumenta conforme el tiempo de encendido del láser es mayor.

En todos los casos, el material que queda en el núcleo de la fibra (región central de la superficie) parece tener otras características comparado con lo que se observa en el resto de la superficie. Sin embargo, al realizar un acercamiento a mayor escala en esta región de la fibra (figura 3.11) se observa como los NTCs se llegan a degradar, posiblemente a causa de los efectos térmicos en el núcleo de la fibra. La degradación de estos materiales se ha reportado como sublimación del carbón debido a la potencia óptica absorbida [26, 27]. Sin embargo, los mecanismos bajo los cuales se genera este tipo de cambios aún no están completamente determinados.

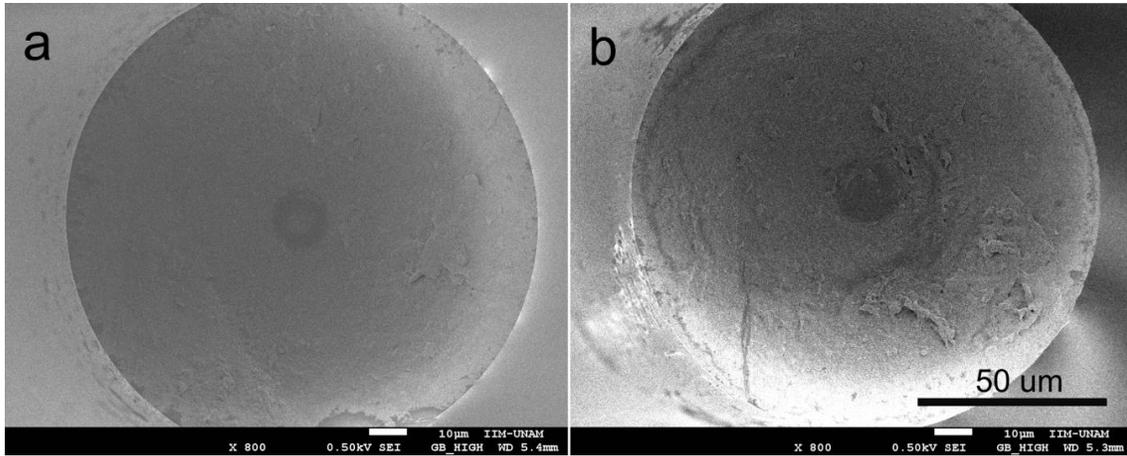


Figura 3.10. Micrografías de depósitos de NTCs donde previamente se formaron burbujas usando una potencia de 168 mW. En (a) se muestra la punta de la fibra donde se formó 1 microburbuja, y (b) la punta donde se formaron 10 burbujas.

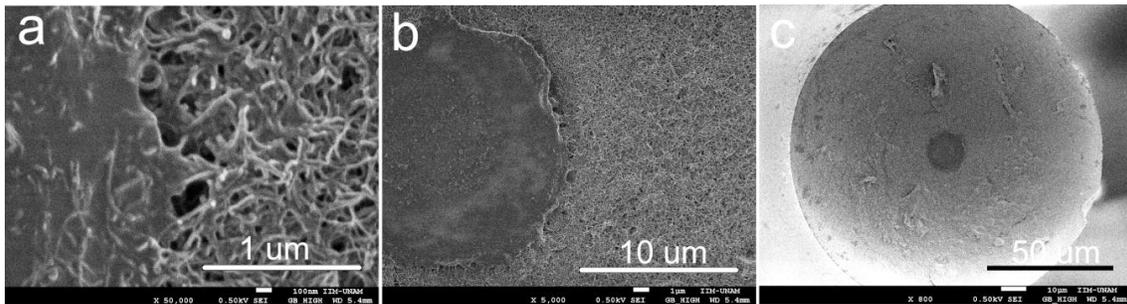


Figura 3.11. Micrografías de una misma muestra realizada con una potencia de 168 mW. En (a) se observan NTCs degradados cerca del núcleo de la fibra, (b) y (c) se observan menores aumentos del mismo depósito.

Estos resultados muestran que los depósitos de los NTCs presentan sublimación, y que el depósito que presenta esta característica depende del tiempo de encendido del láser. La degradación del material ocurre mayoritariamente en el núcleo de la fibra óptica debido a los efectos térmicos y también se puede llegar a desprender parte del material a causa de las microburbujas formadas.

### 3.2.6 Potencia óptica absorbida por una partícula de carbón.

Para tener un cálculo aproximado de la potencia óptica que puede llegar a absorber una partícula de carbón que se encuentra en la punta de la fibra óptica, se utilizó el “Mie scattering calculator” [28], con el cual se obtiene la sección transversal de extinción y la sección transversal de esparcimiento, la diferencia entre estos dos valores da como resultado la sección transversal de absorción.

$$(\text{Sección transversal de extinción } [\mu\text{m}^2]) - (\text{Sección transversal de esparcimiento } [\mu\text{m}^2]) = \text{Sección transversal de absorción } [\mu\text{m}^2]$$

Para realizar este cálculo es necesario conocer la parte negativa del índice de refracción complejo del carbón. Los valores encontrados en la literatura varían de 1.5 a 2 para la parte real y entre 0.4*i* y 1*i* para la parte imaginaria [27-32], estas variaciones se deben a diferentes formas y estructuras cristalinas del carbón y a la diferencia entre la proporción hidrógeno/carbón [32]. Para realizar los cálculos se usará el valor de 1.75 – 0.44*i* [29].

Con la sección transversal de absorción es posible calcular la potencia óptica absorbida por una partícula de tamaño conocido. Esto se logra dividiendo la potencia óptica a la salida de la fibra entre el área del núcleo de la fibra (el diámetro del núcleo de la fibra es 8.2 μm), la cual es de 52.81 μm<sup>2</sup> y se multiplica por la sección transversal de absorción, esto es:

$$\left( \frac{\text{Potencia óptica [mW]}}{\text{Área de la fibra [μm}^2\text{]}} \right) * (\text{Sección transversal de absorción [μm}^2\text{]}) = P_{abs} \text{ [mW]} )$$

Realizando los cálculos para una potencia de salida en la fibra óptica de 50 mW, se obtuvieron distintos valores de la potencia óptica absorbida para esferas de 1 μm de diámetro para 3 longitudes de onda distintas. Estos resultados se muestran en la tabla 4.1.

Material	Índice de refracción, parte real	Índice de refracción, parte compleja	Potencia óptica absorbida para		
			λ= 550 nm	λ= 975 nm	λ= 1550 nm
Carbón negro	1.75	-0.44 <i>i</i>	0.9168 mW	0.9662 mW	0.7108 mW

Tabla 4.1 [29]

Conociendo la potencia óptica absorbida, se puede estimar la temperatura de una partícula de 1 μm de diámetro. Para esto se usa la fórmula del calor específico:

$$\Delta\Sigma = C_{esp} * m * \Delta T \dots\dots\dots 1$$

Donde:

- *C<sub>esp</sub>*, es el calor específico del carbono, este es de 710 [J/K \* kg]
- *m*, es la masa de la partícula de carbón
- *ΔT*, es la variación de temperatura
- *ΔΣ*, es la cantidad de energía transferida, en este caso es la potencia absorbida por la partícula de carbón.

Para obtener la masa de la partícula de carbón es necesario realizar los siguientes cálculos:

$$m = V_{par} * \rho \dots\dots\dots 2$$

Donde:

- $\rho$  es la densidad del carbón =  $2.26 \text{ [g/ml]}$
- $V_{par}$ , es el volumen de la partícula =  $0.52 \text{ [\mu m}^3\text{]}$

Como la densidad del carbono se encuentra en  $\text{[g/ml]}$ , es necesario pasar el volumen de la partícula de  $\mu\text{m}$  a ml, por lo que el volumen de la partícula en ml es:

$$V_{par} = 5.2 * 10^{-13} \text{ [ml]}$$

Sustituyendo en la ecuación 2, obtenemos la masa:

$$m = 2.26 \text{ [g/ml]} * 5.2 * 10^{-13} \text{ [ml]}$$

Por lo tanto la masa de la partícula es =  $1.17 * 10^{-12} \text{ [g]}$  ó  $1.17 * 10^{-15} \text{ [kg]}$

De la ecuación 1, se despeja el  $\Delta T$  obteniendo:

$$\Delta T = \frac{\Delta \Sigma}{C_{esp} * m}$$

Sustituyendo valores, para una longitud de onda de 550 nm:

$$\Delta T = \frac{0.91 * 10^{-3} \text{ [W]}}{710 \text{ [J/K * kg]} * 1.17 * 10^{-15} \text{ [kg]}}$$

Por lo tanto los resultados de la variación en la temperatura para una partícula de carbón expuesta a distintas longitudes de onda, se muestran en la tabla 4.2.

Material	$\Delta T$ para		
	$\lambda = 550 \text{ nm}$	$\lambda = 975 \text{ nm}$	$\lambda = 1550 \text{ nm}$
Carbón negro	$1.09 * 10^9 \text{ [K/s]}$	$1.15 * 10^9 \text{ [K/s]}$	$8.5 * 10^8 \text{ [K/s]}$

Tabla 4.2

Las temperatura a la cual puede llegar una partícula de carbón para distintas longitudes de onda es muy grande, estos resultados nos aseguran que existe un exceso de energía al momento de realizar los depósitos de los nanotubos de carbón, de tal manera que se presentan fenómenos no lineales como la sublimación de los nanotubos de carbón y la generación de microburbujas en el

núcleo de la fibra óptica. Aunque la temperatura calculada es muy grande, no se puede asegurar que esta sea la temperatura real y únicamente son resultados aproximados.

### **3.3 Depósitos de nanopartículas de sílice.**

Los vidrios de sílice tienen una excelente transparencia óptica, a la vez también tiene bajas pérdidas ópticas sobre un gran rango de longitudes de onda entre el infrarrojo cercano y el ultravioleta, de tal manera que es un excelente material para ser utilizado en fibras para telecomunicaciones ópticas [33]. Sin embargo la sílice muestra cambios en su estructura molecular debido a variaciones de su temperatura, este cambio es mejor conocido como relajación estructural. De esta manera se presentan cambios estructurales en los ángulos de enlace y por lo tanto es posible modificar las propiedades ópticas de este material [33, 34].

Las nanopartículas de sílice presentan propiedades ópticas diferentes a las del vidrio de sílice debido a la alta concentración de defectos creados durante su formación y crecimiento [36]. Estas nanopartículas presentan defectos estructurales de superficie a causa de la división de los ángulos de enlace, debido a la relación superficie-volumen para nanopartículas, lo que determina sus propiedades electrónicas y ópticas [36]. Estos defectos están divididos en dos grupos, los que tienen una deficiencia de oxígeno como enlaces Si-Si y centros tipo E, y los relacionados con el exceso de oxígeno como enlaces O=O o grupos silanol [34 - 37]. Debido a estos defectos, se crean huecos de oxígeno, lo que crea una porosidad interna [37]. Esta porosidad interna puede dispersar de mejor manera la luz que interactúa con estas nanopartículas, ya que las nanopartículas son transparentes a longitudes de onda como el infrarrojo, pueden servir como dispositivos acopladores que esparcen la luz incidente [38, 39].

Una propiedad óptica interesante de este material es la absorción en el rango del ultravioleta, esta propiedad se presenta tanto en material en bulto [33, 41] y en nanopartículas [36]. El material que es usado como fuente de sílice también le otorga impurezas al dióxido de sílice, las cuales se crean durante su proceso de fabricación, determinando las propiedades físico-químicas de este material [36], dichas propiedades pueden variar con el tamaño de la partícula [35].

Una vez que se desarrolló un procedimiento adecuado para realizar depósitos de nanoestructuras (NTCS) sobre las puntas de la fibra óptica, se realizaron nuevos depósitos con nanopartículas de sílice de 200 nm. El objetivo era investigar la posibilidad de depositar con la misma técnica materiales que a diferencia de los NTCS, no presentan absorción para longitudes de onda en el rango del infrarrojo cercano. La concentración de nanopartículas de sílice para realizar los nuevos experimentos fue de 25 mg, dispersas en 3 ml de etanol dentro de un pequeño frasco de vidrio. Posteriormente el frasco fue sumergido en un baño ultrasónico por un tiempo de 30 minutos con el fin de dispersar y evitar los cúmulos y de esta forma tratar de asegurar una dispersión uniforme de las nanopartículas en la solución de etanol. Las potencias usadas para estos experimentos fueron de 41, 73 y 105 mW, en intervalos de tiempo de 1 minuto hasta 5 minutos.

En las micrografías obtenidas con el SEM se observó que es posible depositar partículas de este tipo de material. Esto concuerda con experimentos previos en donde se lograron depositar distintos tipos de nanoestructuras utilizando esta técnica [18]. Los depósitos obtenidos con 73 mW y un tiempo de 4 minutos se muestran en la figura 3.12; se puede apreciar que al igual que los NTCs, las nanopartículas de sílice se llegan a degradar en las capas inferiores del depósito. Esta degradación posiblemente sea resultado de los mismos efectos térmicos que degradan los NTCs, con la diferencia de que los NTCs se llegaban a degradar cerca del núcleo de la fibra y no en una región distinta al núcleo como en este caso.

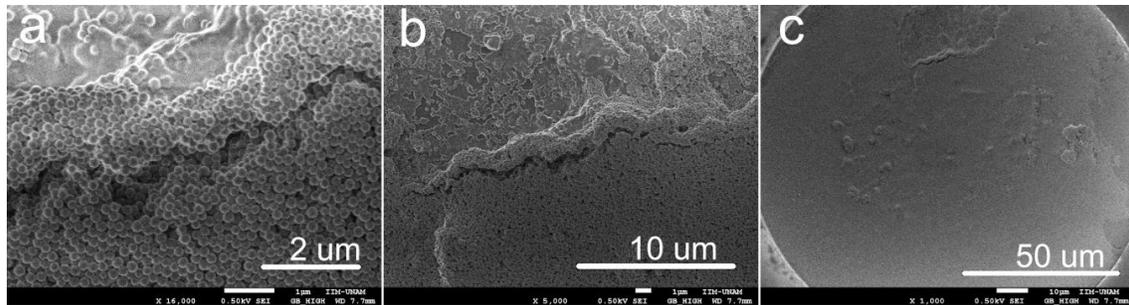


Figura 3.12. Micrografías de depósitos de nanopartículas de sílice. En (a) se observa la degradación de las nanopartículas de sílice. En (b) se observa un menor aumento de la misma región de degradación. En (c) se observa la mayor parte de la superficie de la fibra cubierta por las nanopartículas de sílice.

Las fotos obtenidas en el SEM, mostraron que en general para todas las muestras realizadas, se obtuvieron depósitos que cubren por completo la superficie de la fibra, por ejemplo en la figura 3.13 se muestra el depósito para la muestra realizada con una potencia de 105 mW en un tiempo de 5 minutos. También es posible observar regiones donde se formaron cúmulos de estas nanoestructuras, los cuales no necesariamente se encuentran en el núcleo de la fibra donde los efectos térmicos tienen mayor intensidad logrando atrapar una mayor cantidad de las nanopartículas.

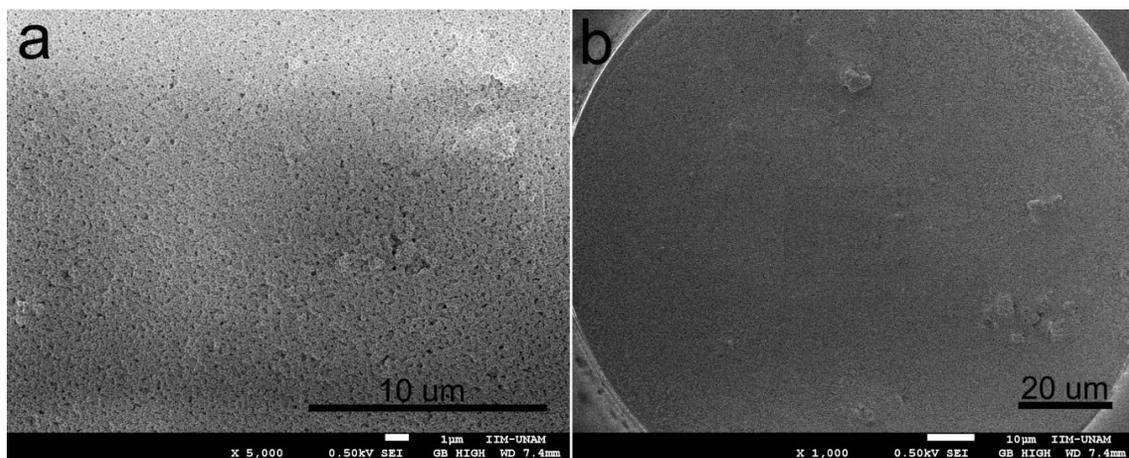


Figura 3.13. Micrografías de los depósitos de nanopartículas de sílice. En (a) se observa el depósito de nanopartículas de sílice y en (b) se observa la misma fibra a menor escala.

Al igual que en los experimentos con NTCs, se realizaron depósitos con distintas potencias y distintos tiempos de encendido del láser. Los resultados se resumen en la figura 3.14. En ninguna de las muestras se presentan depósitos de la posible formación de anillos como en los depósitos realizados con NTCs, indicando la total ausencia de formación de microburbujas en el proceso de depósito para las nanopartículas de sílice.

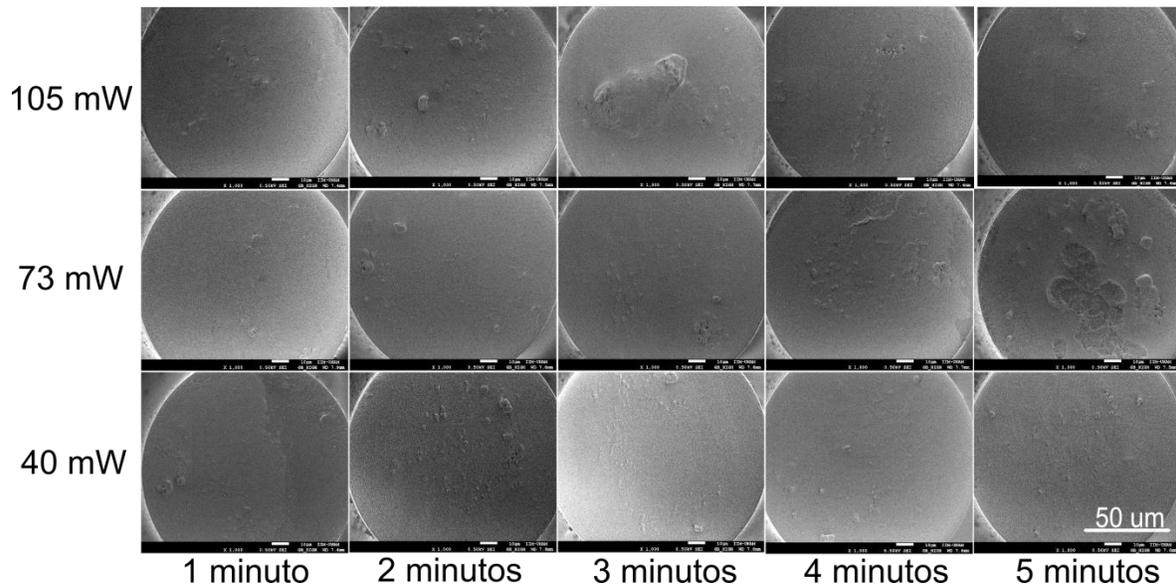


Figura 3.14. Cuadro de las micrografías obtenidas en el SEM para depósitos realizados con nanopartículas de sílice realizados a distintas potencias y diferentes tiempos.

Los resultados obtenidos demostraron que la técnica es adecuada para realizar depósitos de nanopartículas de sílice, las cuales no absorben en el infrarrojo cercano. En este caso se puede observar que incluso se pueden llegar a obtener depósitos con mayor espesor y que cubren toda la superficie de la fibra óptica. También se llegó a observar la degradación de las nanopartículas de sílice, indicando que los efectos térmicos actúan de manera similar en los depósitos de ambas nanoestructuras.

### 3.4 Efectos de la longitud de onda en los depósitos de nanoestructuras.

Para estudiar los posibles efectos de la longitud de onda, se realizaron experimentos con NTCs y nanopartículas de sílice, usando únicamente el láser de 975 nm o el láser de 1550 nm para realizar y monitorear los depósitos. En el caso de los NTCs, aparentemente la absorción óptica de estas nanoestructuras es el factor más importante en esta técnica de depósito; por esta razón, es importante investigar los efectos de la longitud de onda para obtener los depósitos. En el caso de las nanopartículas de sílice, no existe absorción para estas longitudes de onda, debido a que en el infrarrojo cercano, tienen la característica de dispersar estas longitudes de onda [38, 39]. Se ha

observado previamente que los depósitos formados pueden llegar a tener diferentes morfologías [19], sin embargo, este tipo de efectos no ha sido estudiado con detalle.

Con el láser de 1550 nm se realizó el mismo procedimiento para realizar y monitorear los depósitos de las mismas nanoestructuras usadas en los depósitos realizados con el láser de 975 nm. Para estos experimentos se usaron los arreglos experimentales que utilizan para cada diodo láser descritos con más detalle en el capítulo 2. Con el láser de 1550 nm se usó una potencia de 45 mW, en intervalos de tiempo de 1 minuto hasta 5 minutos. Esta potencia fue la misma para realizar los depósitos de los NTCs y las nanopartículas de sílice. Para el láser de 975 nm, se usaron potencias diferentes para cada nanoestructura, 137 mW para los NTCs y 73 mW para las nanopartículas de sílice. Estas se eligieron basándose en los resultados descritos en las secciones anteriores y mostradas en las figuras 3.7 y 3.14.

Posteriormente de realizar los depósitos, las puntas de las fibras son llevadas al SEM para poder observar los depósitos, las muestras se comparan con los depósitos realizados con cada láser y para cada nanoestructura. El cuadro comparativo de estos resultados se muestra en la figura 3.15.

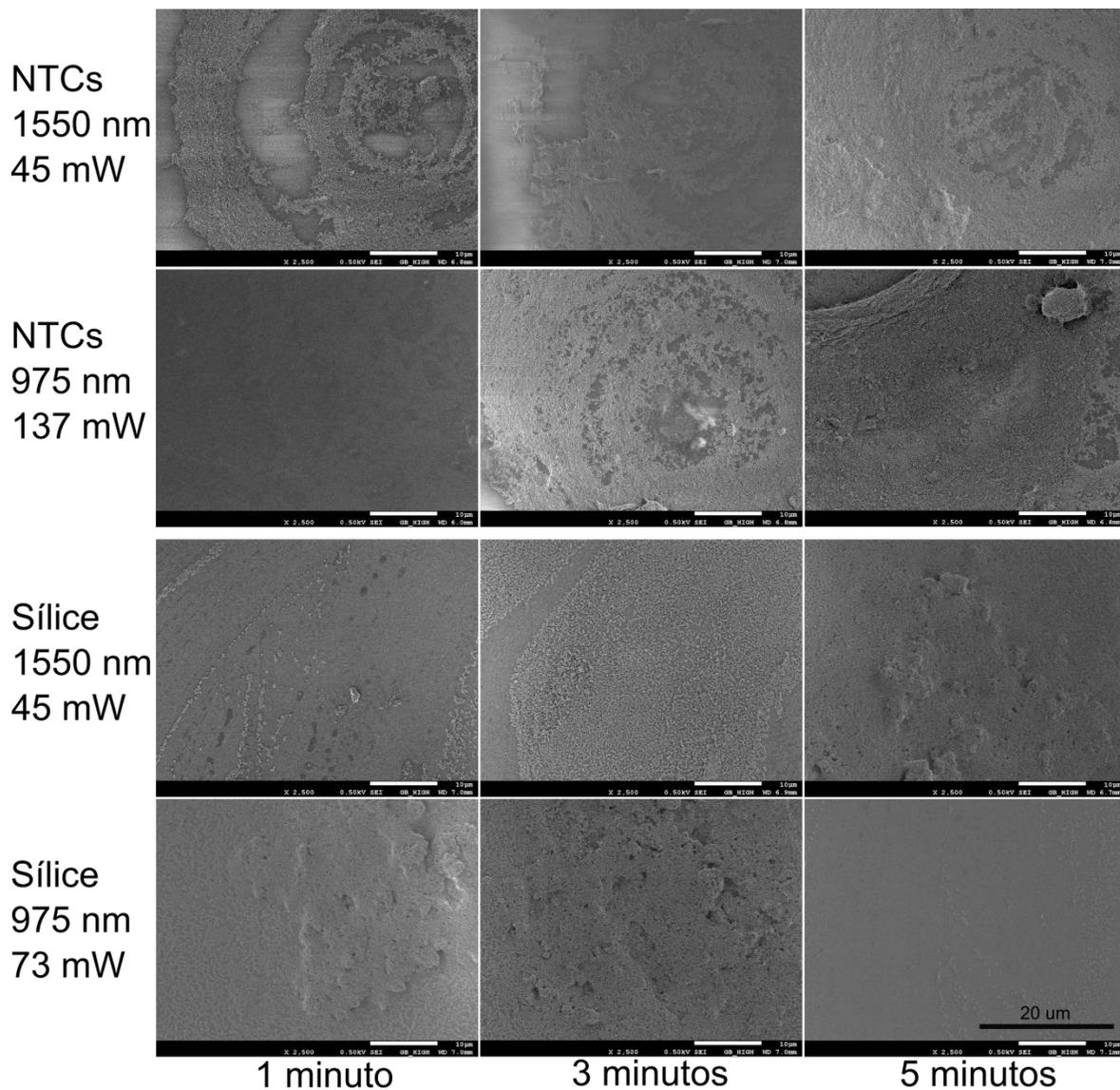


Figura 3.15. Depósitos de NTCs y nanopartículas de sílice realizados con distintas potencias y distintos tiempos, usando los láseres de 1550 nm y 975 nm por separado.

Como se observa en la figura 3.14, en todos los experimentos realizados con NTCs, sin importar el láser utilizado, se pueden apreciar algunas zonas donde los depósitos tienen formas de anillos concéntricos debido a la formación de burbujas que se formaron desde el núcleo de la fibra óptica. Para los depósitos de nanopartículas de sílice realizados con el láser de 1550 nm, en las primeras dos muestras se observa una cantidad muy pequeña de depósito sobre la superficie de la fibra; en la muestra para 5 minutos, el depósito es mucho mayor y más uniforme, cubriendo en su totalidad la superficie de la fibra. En el caso de los depósitos realizados con el láser de 975 nm, las nanopartículas cubren en su totalidad la superficie de la fibra para las muestras de 1 y 3 minutos, pero para un tiempo de 5 minutos el depósito de nanopartículas de sílice fue casi nulo, observando muy pocas nanopartículas sobre la superficie de la fibra. En ninguna de las muestras

realizadas, con el láser de 1550 nm o con el láser de 975 nm para depósitos de nanopartículas de sílice, no se presentaron formaciones de anillos sobre la punta de la fibra. De tal manera que podemos confirmar con estas micrografías, que posiblemente no existe la formación de microburbujas en depósitos de nanopartículas de sílice, sin importar el láser y la potencia usada para realizar los depósitos, al menos para estas longitudes de onda.

La diferencia entre los depósitos de 975 nm y los de 1550 nm para ambas nanoestructuras, es principalmente la densidad de nanoestructuras depositadas sobre la superficie de la fibra. En el caso de los NTCs se observó que estas nanoestructuras se adhieren en mayor proporción usando el láser de 1550 nm. Se tienen reportes que estas nanoestructuras tienen mayor absorción en el infrarrojo cercano, principalmente a 1550 nm [28, 40]. Como se mencionó anteriormente la absorción de los NTCs depende de su diámetro interior [8, 12]. El diámetro de los NTCs usados en este trabajo no es proporcionado por el fabricante, pero basándonos en los reportes para diversos NTCs, podemos confirmar que efectivamente la absorción óptica es mucho mayor usando el láser de 1550 nm al comparar los depósitos obtenidos con ambas longitudes de onda.

Para las nanopartículas de sílice, no se obtuvieron depósitos que pudieran cubrir por completo la superficie de la fibra, al menos para las potencias usadas en este experimento. Estas nanopartículas no presentan absorción en el infrarrojo cercano como es el caso de los NTCs. Sin embargo como se puede ver en los depósitos para ambas longitudes de onda, las nanopartículas se depositan sobre la superficie de la fibra, lo que posiblemente sea consecuencia de los efectos térmicos generados por la potencia óptica de láser.

El tiempo que tarda en registrarse el depósito de las nanoestructuras, desde el momento en que el láser es encendido, hasta el momento en que las partículas se empiezan a adherir a la punta de la fibra para ambas longitudes de onda es distinto. Estos dos parámetros dependen en gran parte de los efectos térmicos presentados en la vecindad de la fibra, generando los flujos que mueven las nanopartículas hacia la punta de la fibra. El análisis de los tiempos obtenidos para este y otros experimentos, son estudiados en el capítulo 4.

## Capítulo 4

### 4. Tiempos característicos en los depósitos de nanoestructuras.

El inicio de los depósitos no inicia una vez que se enciende el láser, razón principal por la cual es difícil controlar el depósito de las nanoestructuras sobre la superficie de la fibra. El tiempo requerido para que los NTCs y nanopartículas de sílice se logren depositar en el núcleo de la fibra es uno de los parámetros que se estudian en esta tesis, este puede cambiar por varios factores, uno de ellos puede ser la uniformidad con que las nanoestructuras se encuentran dispersas en la solución, ya que el tamaño de los cúmulos formados pueden cambiar el tiempo de inicio de los depósitos [16]. En este capítulo se analizan los tiempos registrados para cada uno de los experimentos realizados variando parámetros que afectan directamente la solución donde se encuentran las nanoestructuras como; la longitud de onda, la concentración de nanoestructuras y la temperatura de la solución.

#### 4.1 Efectos de la longitud de onda en depósitos de nanoestructuras.

En el capítulo anterior se realizaron experimentos para conocer los posibles efectos de la longitud de onda en los depósitos de los NTCs y las nanopartículas de sílice. Como se llegó a observar en las micrografías obtenidas en el SEM, la morfología de los depósitos varía dependiendo del láser usado para realizar los depósitos de las nanoestructuras sobre la superficie de la fibra.

##### 4.1.1 Tiempos de depósitos de nanotubos de carbón.

Los primeros experimentos para conocer el tiempo que tardan en depositarse los NTCs en la superficie de la fibra, se realizaron utilizando ambos láseres al mismo tiempo. Los primeros depósitos se elaboraron para cinco potencias distintas del láser de 975 nm, la mínima potencia fue de 40 mW y la máxima fue de 200 mW. El monitoreo de los depósitos se realizó con el láser de 1550 nm, usando una potencia baja de 3.34 mW con el fin de evitar que esta interfiriera en el proceso de depósito.

La concentración de NTCs fue de 0.1 mg, dispersados en 3 ml de etanol. Para medir los tiempos de depósito se utiliza el arreglo experimental descrito en el capítulo 2, con el cual es posible adquirir las señales que serán de utilidad para conocer el tiempo registrado para cada depósito, como ejemplo, se presenta el oscilograma mostrado en la figura 4.1.

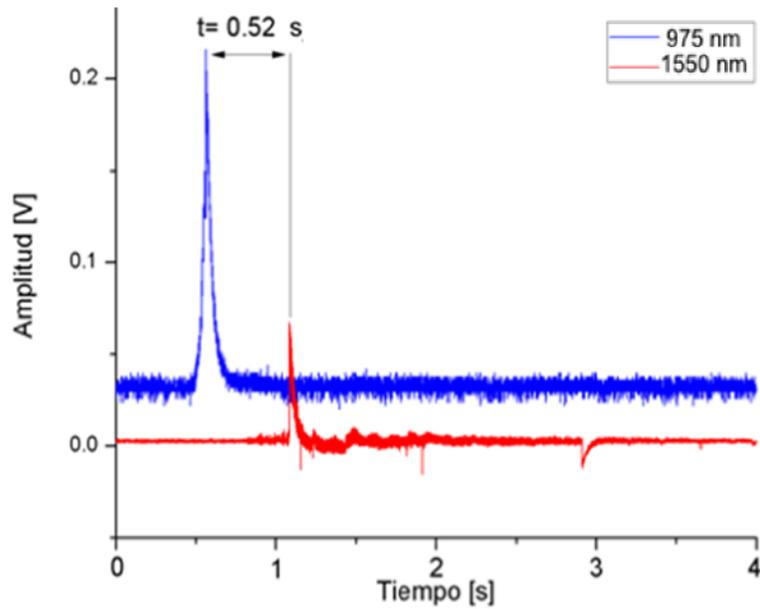


Figura 4.1. Oscilograma típico obtenido usando ambos láseres. El tiempo indicado es el tiempo que tarda en realizarse el depósito de NTCs.

Para cada potencia se realizaron 5 depósitos con el propósito de determinar si los tiempos de depósito eran similares. Los tiempos adquiridos para cada potencia se promediaron para obtener las gráficas de los tiempos de inicio de cada depósito como la que se muestra en la figura 4.2.

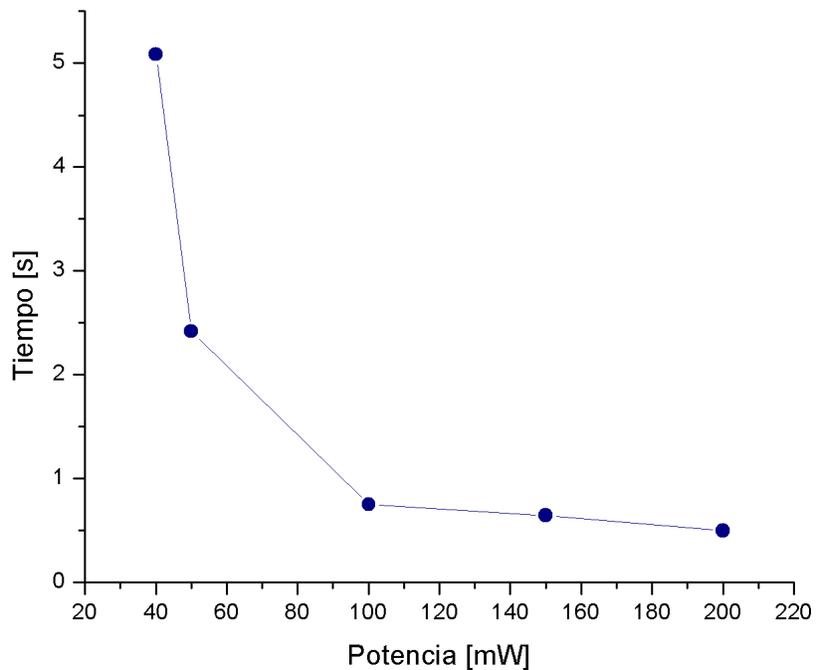


Figura 4.2. Tiempos de depósito para 0.1 mg de NTCs. Bombeo con 980 nm y monitoreo con 1550 nm.

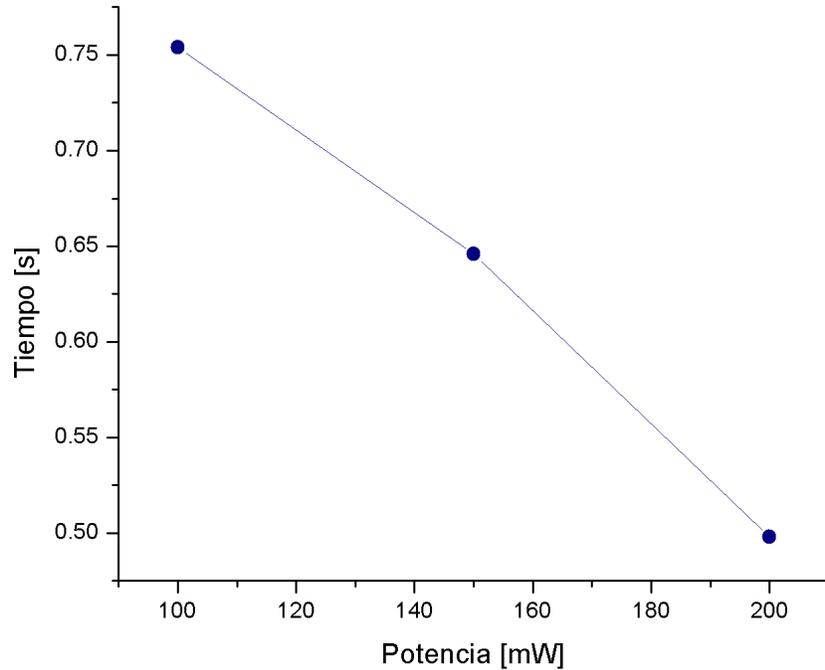


Figura 4.3. Magnificación de la gráfica de la figura 4.2 para potencias mayores a 100 mW.

En la figura 4.3 se puede observar que para potencias por arriba de los 100 mW, los tiempos obtenidos son cortos y similares entre sí. Para los tiempos obtenidos con potencias menores a los 100 mW, podemos observar que los tiempos de depósito son más largos. Se observa que al aumentar la potencia, se obtiene un comportamiento exponencial decreciente para los tiempos de inicio de depósito. De manera general, esto puede relacionarse con los efectos térmicos generados durante la interacción de la luz láser con las nanoestructuras.

En los siguientes experimentos se analizan los tiempos que tardan en depositarse las nanoestructuras sobre el núcleo de la fibra usando solamente un láser en el proceso de depósito y también para monitorear los depósitos. En el primer caso se usa el láser de 975 nm y en el segundo caso el láser de 1550 nm. Los oscilogramas obtenidos en estos experimentos son similares a los obtenidos en el experimento anterior, con la diferencia de que esta vez sólo se muestra la señal del láser usado. En la figura 4.4 se muestran algunos ejemplos de los oscilogramas obtenidos con cada láser.

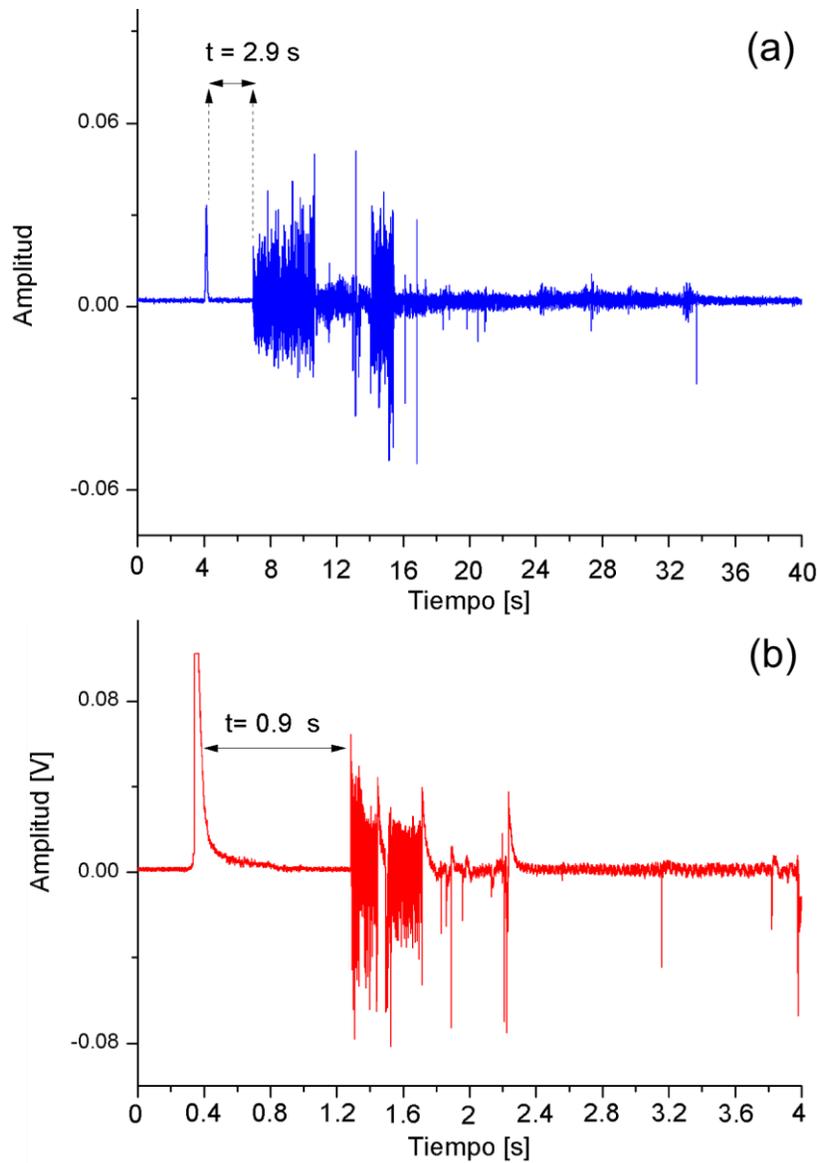


Figura 4.4. Oscilogramas típicos obtenidos para depósitos de nanoestructuras usando ambos láseres por separado. En (a) el oscilograma obtenido con el láser de 975 nm. En (b) el oscilograma obtenido con el láser de 1550 nm.

Los depósitos de NTCs se realizaron usando la misma concentración del caso anterior (0.1 mg en 3 ml de etanol). Analizando los tiempos, en la figura 4.5 se observa la gráfica donde se ve el intervalo de tiempo desde que el láser es encendido hasta que se inicia el proceso de depósito de los NTCs para cada potencia y de igual manera el promedio para cada tiempo.

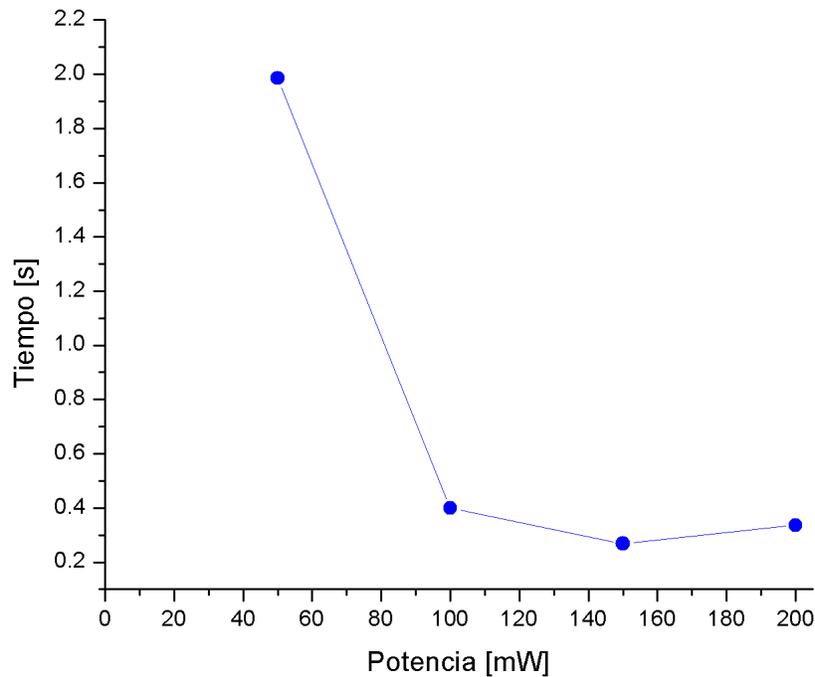


Figura 4.5. Tiempos de depósitos para 0.1 mg de NTCs. Bombeo y monitoreo con 975 nm.

Como se puede ver en la gráfica de la figura 4.5, para una potencia de 50 mW los tiempos de depósito son más cortos, en comparación de los tiempos obtenidos en el primer experimento donde se usaron ambos láseres (figura 4.2). Para potencias mayores a los 100 mW el tiempo promedio fue de 0.5 s aproximadamente y es similar a los tiempos de inicio de los depósitos realizados con el láser de 975 nm y monitoreados con el láser de 1550 nm. Con estos resultados podemos confirmar que la luz del láser de 1550 nm usada como señal de monitoreo, no interfiere en el proceso para depositar las nanoestructuras en la superficie de la fibra óptica.

En el siguiente experimento se usa el láser de 1550 nm y los tiempos de estos depósitos son presentados en la figura 4.6.

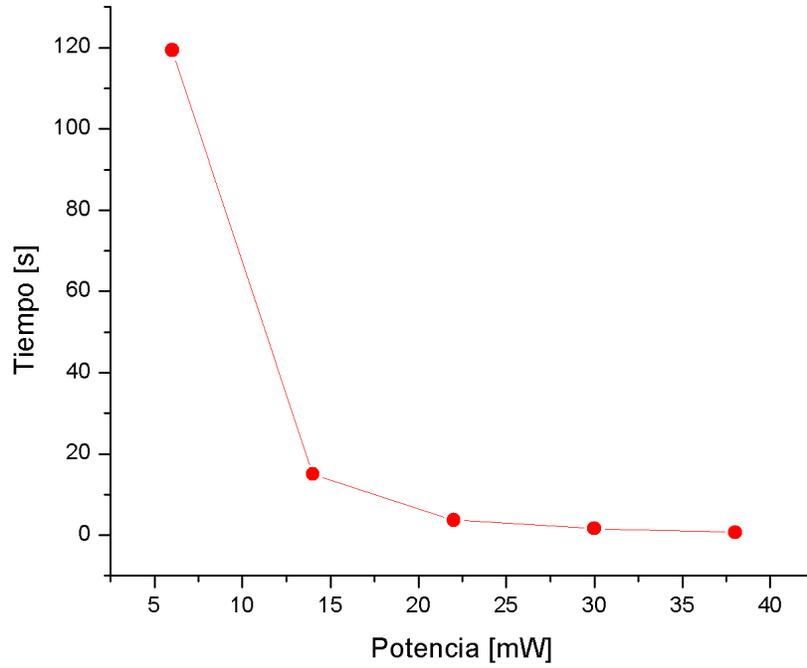


Figura 4.6. Tiempos para depósitos con 0.1 mg de NTCs. Bombeo y monitoreo con 1550 nm.

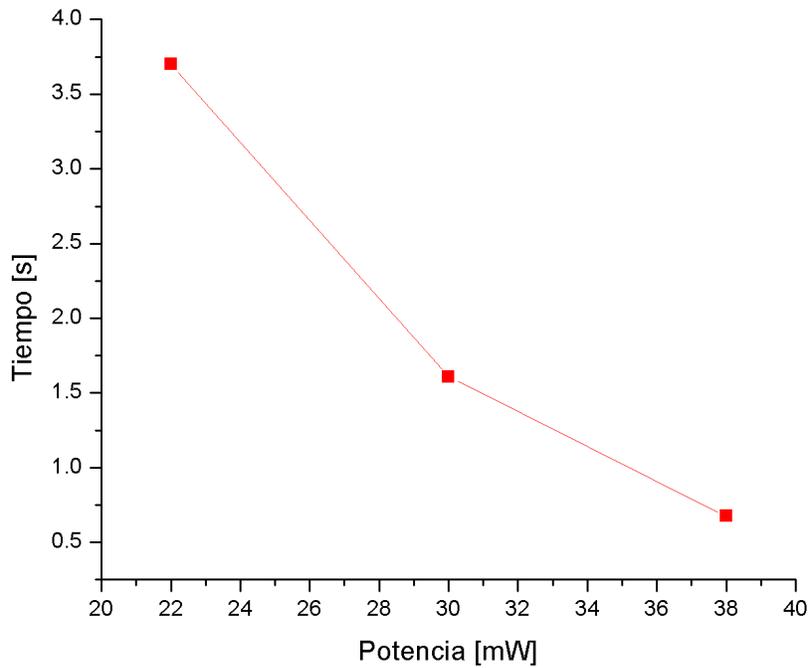


Figura 4.7. Magnificación de la gráfica de la figura 4.6 para potencias mayores a 20 mW

En la gráfica de la figura 4.6 se observa como el tiempo de inicio de los depósitos es menor conforme la potencia del láser aumenta. En este caso la potencia mínima a la cual se detectaron

depósitos de NTCs fue cerca de los 6 mW y el tiempo promedio para esta potencia fue aproximadamente de 120 s, un tiempo más largo en comparación a los tiempos obtenidos para potencias mayores a 22 mW con tiempos promedio más cortos (figura 4.7). Una vez que se han realizado los depósitos para cada láser, los tiempos registrados se comparan en una sola gráfica presentada en la figura 4.8.

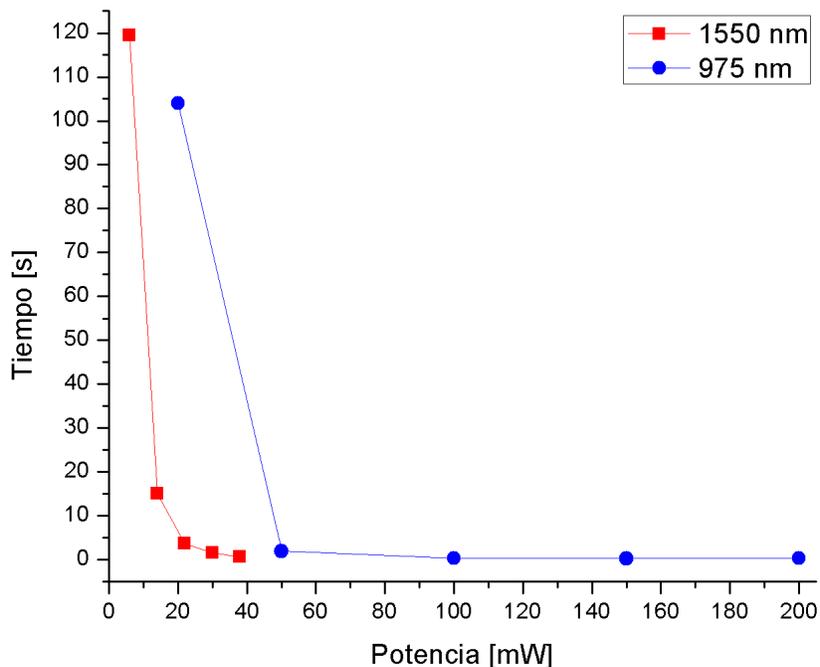


Figura 4.8 Tiempos obtenidos para realizar depósitos usando 0.1 mg de NTCs para ambos láseres.

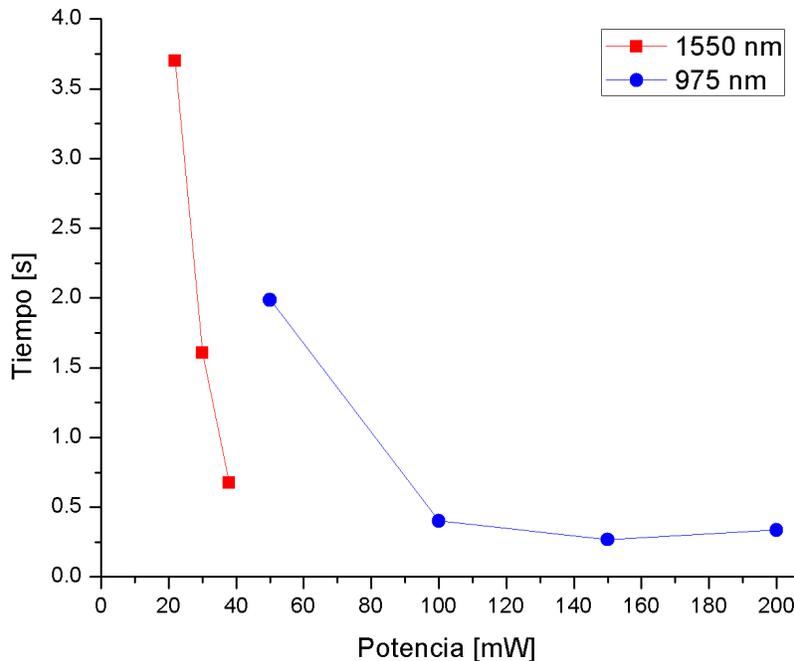


Figura 4.9. Magnificación de la gráfica de la figura 4.8 para tiempos de inicio de depósito menores a 4 s.

En la gráfica de la figura 4.9 se observa como el tiempo de inicio de los depósitos, disminuye conforme la potencia del láser aumenta, obteniendo un comportamiento exponencial decreciente para ambos casos usando los láseres por separado. Lo más destacado en esta gráfica es ver como los depósitos de NTCs realizados con el láser de 1550 nm necesitan de un menor tiempo para depositarse en la superficie de la fibra, en comparación con los tiempos obtenidos con el láser de 975 nm. Aunque las potencias usadas no son las mismas para ambos láseres, este resultado se puede comprobar para una potencia de 20 mW con el láser de 975 nm y de 22 mW con el láser de 1550 nm, los cuales registran un menor tiempo para que se inicien los depósitos.

En este caso al usar una misma concentración, podemos deducir que posiblemente el parámetro que influye en estos resultados es la absorción óptica, que es una de las propiedades características de los NTCs. Como se mencionó en el capítulo 1, este tipo de propiedades dependen de 3 factores: el número de capas concéntricas que poseen, la manera en que se enrollan y el diámetro de los nanotubos [8, 12]. Se han reportado resultados de absorción de nanotubos monocapa a una longitud de onda de 1550 nm [27, 40], sin embargo también se han tenido reportes de propiedades ópticas similares en nanotubos monocapa y multicapa, por lo que la longitud de onda en la que pueden llegar a absorber puede llegar a ser similar, aunque la estructura interna de cada nanotubo es distinta [27].

En este trabajo de investigación los nanotubos usados son multicapa, sin embargo no se cuentan con información acerca de su estructura interna, por lo que posiblemente podríamos llegar a deducir que los nanotubo usados en los depósitos pueden tener una mayor absorción en

longitudes de onda cercanas al infrarrojo cercano [27, 40]. Los resultados obtenidos confirman que para una longitud de onda de 1550 nm, los tiempos de inicio de depósito son menores respecto a los tiempos obtenidos con el láser de 975 nm. Este resultado también es confirmado en el capítulo 3 al observar que los depósitos realizados con 1550 nm, tienen una mayor densidad de NTCs sobre la superficie de la fibra óptica

#### 4.1.2 Efectos en depósitos de nanopartículas de sílice.

Para conocer el tiempo que tardan en depositarse las nanopartículas de sílice en la punta de las fibras, se siguió el mismo procedimiento para realizar los depósitos y de esta manera también conocer los tiempos de inicio para cada experimento. La concentración inicial de estas nanopartículas es de 25 mg en 3 ml de etanol. En estos experimentos sólo se realizaron depósitos para conocer cómo influye la longitud de onda usando ambos láseres por separado. En la figura 4.10 es posible ver los tiempos de depósito para 975 nm, y 1550 nm para cada potencia usada para cada láser.

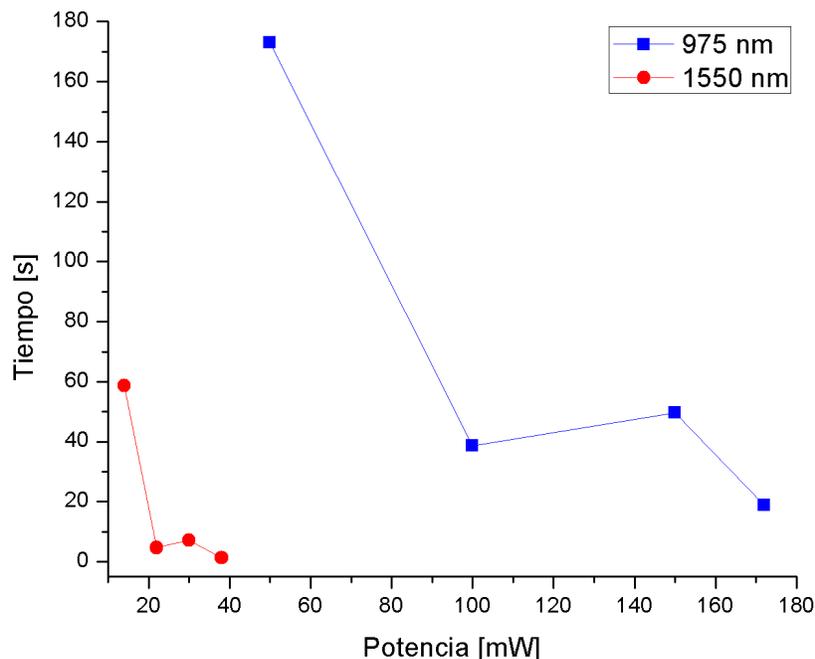


Figura 4.10. Gráfica de tiempos obtenidos para depósitos de nanopartículas de sílice. Usando ambos láseres por separado.

En la figura 4.10 se observa un decremento exponencial de los tiempos de inicio de los depósitos conforme la potencia aumenta, excepto para la penúltima potencia usada donde el tiempo se incrementa varios segundos y después decrece, observando el mismo comportamiento usando ambos láseres. Los tiempos para realizar los depósitos con el láser de 1550 nm son mucho menores que los tiempos correspondientes de los depósitos realizados con el láser de 975 nm.

Para una longitud de onda de 1550 nm usando una potencia de 38 mw, el tiempo promedio del inicio de los depósitos es de 2 s. En contraste, para una longitud de onda de 975 nm y una potencia de 50 mW, con un tiempo promedio de 170 s. La diferencia de estos tiempos es grande, en este caso no se puede llegar a justificar este resultado con absorción de las nanopartículas de sílice, ya que como se menciona anteriormente en el capítulo 3, las nanopartículas no absorben a esta longitud de onda, sólo pueden llegar a dispersar la luz que incide sobre ellas. Por lo que también se debe tomar en cuenta la absorción del medio (etanol) en el que se encuentran dispersas las nanoestructuras, el cual tiene mayor absorción a 1550 nm [42, 43]. Las nanopartículas al tener defectos en su interior y su superficie [35-37], tienen la propiedad de dispersar de mejor manera la luz incidente, también pueden retener moléculas de agua en su superficie [35], posiblemente pueden llegar a retener moléculas de etanol. De tal manera que la propiedad que tienen para dispersar a esta longitud de onda, en conjunto con la absorción del medio en el que se encuentran dispersas, puede dar como resultado que los efectos térmicos aparezcan más rápidamente para una longitud de 1550 nm y no para 975 nm, usando potencias ópticas similares para cada láser.

#### **4.2 Efectos debido al cambio de concentración de nanoestructuras.**

La concentración de nanoestructuras es otro parámetro que se debe de tener en cuenta para poder realizar los depósitos sobre la superficie de la fibra óptica. La idea general en estos experimentos es que al usar una mayor concentración de nanoestructuras, la solución se encontrara más saturada de nanoestructuras, por lo que se requerirá de un menor tiempo para realizar los depósitos, en caso contrario, usando una menor concentración, las estructuras se encontraran más dispersas y los tiempos de depósito serán más largos.

Para los nuevos experimentos se usaron concentraciones distintas para los NTCs y para las nanopartículas de sílice. Se realizaron 5 muestras por cada potencia usada para cada láser y poder obtener el tiempo promedio. La nueva solución de NTCs tiene una concentración de 0.15 mg disueltos en 3 ml de etanol. Una vez que se han realizado los depósitos de NTCs para cada láser con la nueva concentración, los tiempos de inicio de los depósitos se grafican junto con los tiempos obtenidos anteriormente donde la concentración era menor (0.1 mg). De esta manera podemos comparar la diferencia de tiempo que tardan en depositarse los NTCs usando una misma potencia e igual longitud de onda, pero con una concentración distinta. En la figura 4.11 se observan los tiempos obtenidos en este experimento.

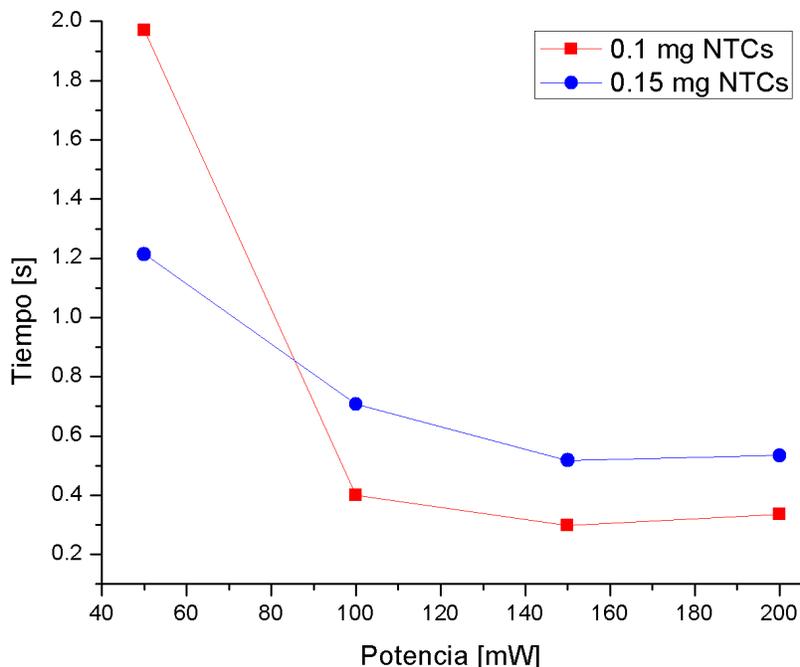


Figura 4.11. Tiempos registrados para realizar depósitos de NTCs usando el láser de 975 nm para 2 concentraciones distintas.

En la figura 4.11 se puede observar que para una potencia de 50 mW, el tiempo promedio fue de 1.5 s para con una concentración mayor, levemente menor al obtenido con una concentración de 0.1 mg con un tiempo promedio de 2 s. Para potencias de 100 mW en adelante, los resultados son distintos y esta vez los tiempos de inicio con una concentración menor son menores con un promedio por debajo de los 0.5 s respecto a los tiempos para una concentración de 0.15 mg.

En la figura 4.12 se presentan los tiempos obtenidos para los depósitos realizados con ambas concentraciones de NTCs usando el láser de 1550 nm. En este experimento se observa que los tiempos promedio para cada potencia usada con una concentración de 0.15 mg son menores respecto a los tiempos obtenidos con una concentración de 0.1 mg. También es posible observar las mínimas potencias en las que se detectó depósito de NTCs, 6 mW para 0.1 mg y 8 mW para 0.15 mg de NTCs.. En la figura 4.13 se observa con mayor detalle que los tiempos más cortos, son los obtenidos con los depósitos realizados con 0.15 mg de NTCs, para potencias de 14 mW en adelante.

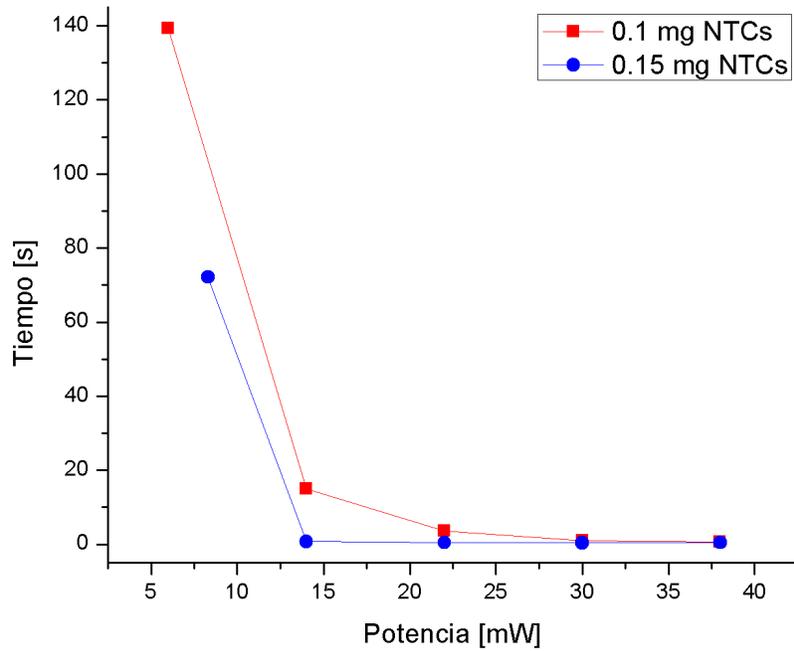


Figura 4.12. Tiempos de depósito para NTCs usando el láser de 1550 nm con dos concentraciones distintas.

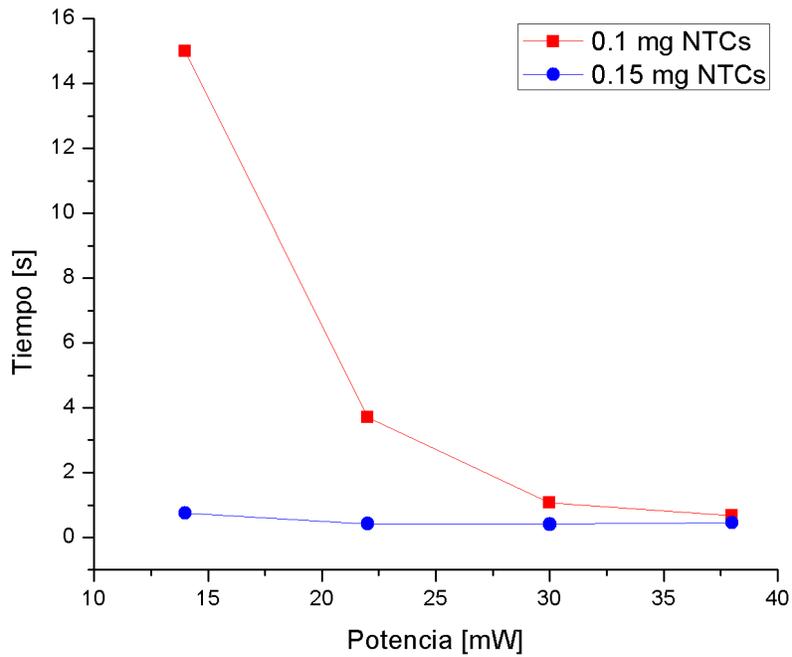


Figura 4.13 Magnificación de la gráfica de la figura 4.12 para potencias mayores a 10 mW con el láser de 1550 nm.

En general podemos observar que los resultados obtenidos indican que los tiempos de inicio de depósito para cada experimento tienden a disminuir al aumenta la concentración de NTCs. Esta

tendencia no se observa tan claramente para los depósitos realizados con el láser de 975 nm con potencias superiores a los 100 mW, donde sorpresivamente se obtuvieron tiempos más cortos usando una concentración de 0.1 mg. En todos los casos, la diferencia entre los tiempos promedio de cada concentración se va haciendo más pequeña y los tiempos tienden a ser similares para potencias más altas, sin importar la concentración utilizada en los depósitos.

De manera general, los efectos térmicos son relevantes en esta técnica de depósito. Para potencias altas, estos efectos tienen un mayor impacto y pueden influir directamente en la reducción de los tiempos de inicio de los depósitos. Este tipo de comportamiento es muy similar al observado en el análisis de formación de burbujas con fibras ópticas y depósitos de nanotubos de carbón, donde se ha reportado un decremento exponencial en el tamaño de las burbujas conforme la potencia aumenta [17].

También se realizaron experimentos con distintas concentraciones de nanopartículas de sílice y poder comparar los tiempos de depósito para cada concentración. La comparación se hace para cada láser por separado usando las mismas potencias. La nueva concentración fue de 20 mg en 3 ml de etanol, menor a la primera que fue de 25 mg. Los primeros depósitos se realizaron siguiendo el mismo procedimiento y usando el láser de 975 nm para distintas potencias. En la figura 4.14 se muestra la gráfica de tiempos obtenidos para ambas concentraciones de nanopartículas de sílice.

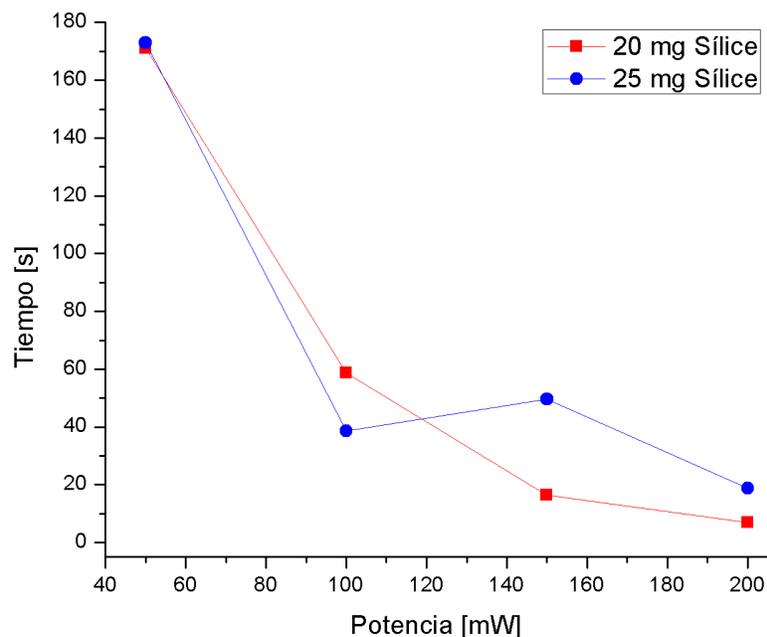


Figura 4.14. Gráfica de tiempos de depósito obtenidos para distintas concentraciones de nanopartículas de sílice usando el láser de 975 nm

En la figura 4.14 se observa que para una potencia de 50 mW, los tiempos de inicio son similares usando ambas concentraciones. Los tiempos para una potencia de 100 mW usando una concentración de 25 mg son más cortos respecto a los tiempos obtenidos con una concentración

de 20 mg. Sin embargo para las últimas dos potencias los tiempos de inicio son más largos usando una concentración mayor y no con una menor concentración como se observó en la segunda potencia. En general para ambos casos, los tiempos tienden a ser casi iguales conforme la potencia del láser aumenta.

En la figura 4.15 se presentan los tiempos de inicio de los depósitos obtenidos para las dos concentraciones de nanopartículas de sílice, usando el láser de 1550 nm. En la gráfica se observa que los tiempos promedio para las primeras dos potencias usando 25 mg, se encuentran aproximadamente por los 10 s, mientras que los tiempos de los depósitos para una concentración de 20 mg son más largos. En la última potencia se observa que los tiempos de inicio para ambas concentraciones son similares.

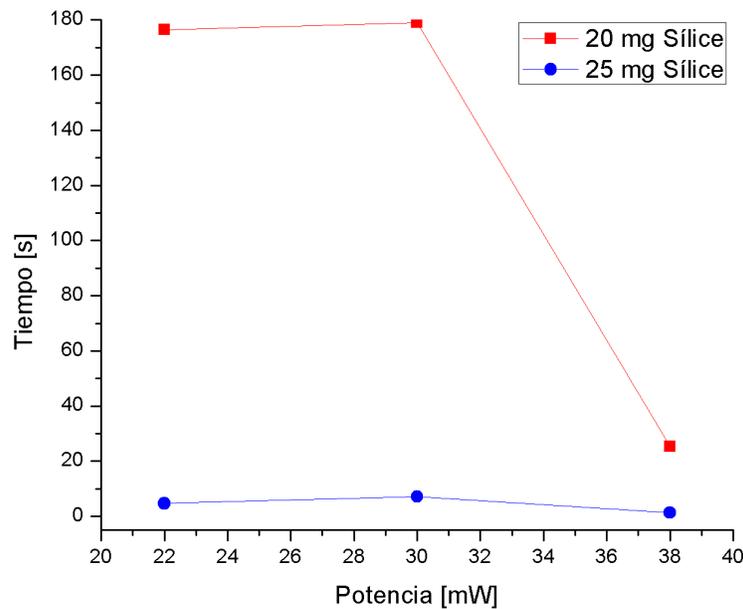


Figura 4.15. Gráfica de tiempos de depósito para nanopartículas de sílice usando el láser de 1550 nm con 2 concentraciones distintas.

En la mayoría de los experimentos donde se varió la concentración se obtuvieron tiempos más cortos para una mayor concentración de nanoestructuras usando potencias bajas, pero en otros casos los tiempos de depósitos realizados con potencias altas resultaron ser más pequeños usando una mayor concentración como fue en el caso de los depósitos de NTCs y nanopartículas de sílice usando el láser de 975 nm. De manera general, los tiempos de inicio de los depósitos tienden a ser similares cuando la potencia aumenta, independientemente de la concentración usada para cada nanoestructura. En el uso de potencias altas, es posible que los tiempos estén relacionados con los efectos térmicos generados por la absorción óptica de las nanoestructuras dispersadas en la solución. Esto puede confirmarse si se estudian los efectos de la temperatura de la solución durante los depósitos.

### 4.3 Efectos de la temperatura.

Los efectos térmicos generados en la vecindad de la punta de la fibra óptica son parte importante de la generación del movimiento de las nanoestructuras y el subsecuente depósito en la punta de la fibra óptica. De esta manera, la temperatura de la solución, puede influir en los tiempos que tardan en realizarse los depósitos sobre la punta de la fibra óptica. Para estudiar los efectos que se producen al variar la temperatura, se realizaron depósitos cambiando la temperatura de la solución con las nanoestructuras usadas. Una temperatura mayor a 27°C puede evaporar rápidamente el etanol, cambiando la concentración de nuestra solución inicial, por lo que se decidió usar una temperatura mucho menor. El frasco de vidrio donde se encontraba la solución se sumergió en un recipiente que contenía hielo y con la ayuda de un termómetro se midió la temperatura mientras se realizaba el procedimiento para depositar las nanoestructuras. La solución se mantuvo en hielo asegurando una temperatura promedio de 3 °C. La temperatura Los depósitos de las nanoestructuras se realizaron con los láseres de 980 y 1550 nm por separado.

Para los depósitos de NTCs, se usó una concentración de 0.1 mg en 3 ml de etanol. Los depósitos se realizaron usando las mismas potencias con el láser de 975 nm del experimento donde la temperatura era aproximadamente de 27°C. Los tiempos de inicio de depósito para una temperatura de 3°C se comparan con los tiempos obtenidos con una temperatura mayor. En la figura 4.16 se observa la gráfica donde se observan los tiempos para ambas temperaturas.

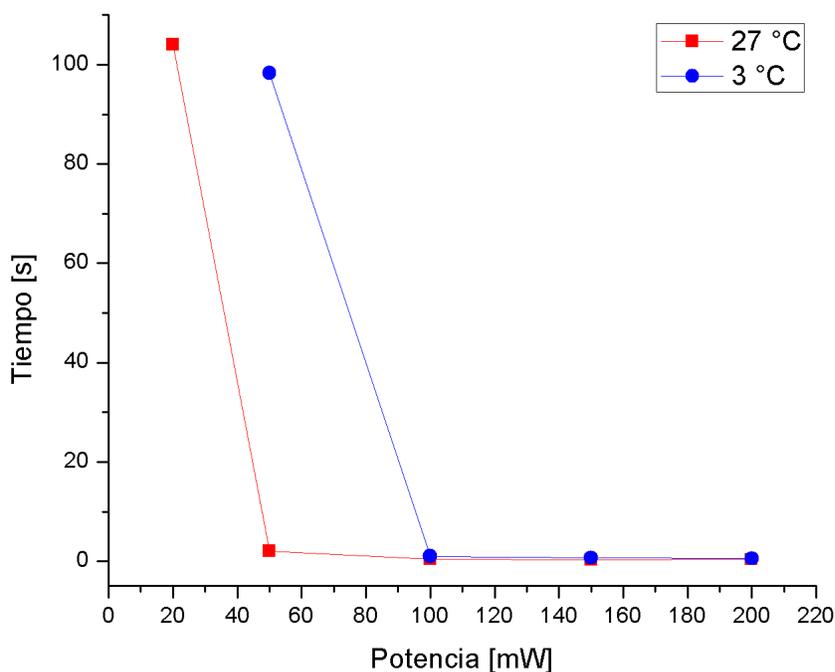


Figura 4.16. Gráfica de tiempos de depósito para NTCs usando el láser de 975nm para distintas temperaturas.

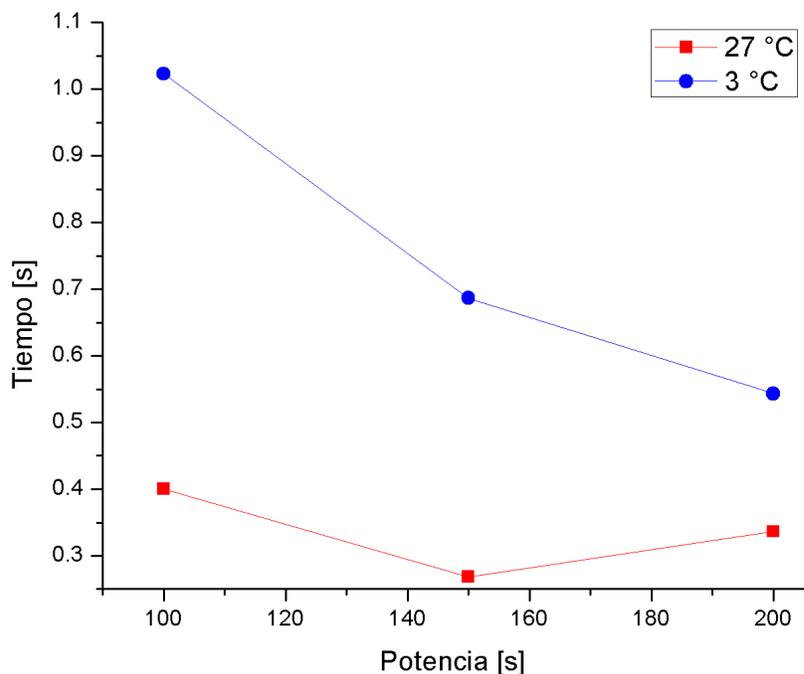


Figura 4.17. Magnificación de la gráfica de la figura 4.16 para potencias mayores a 80 mW usando el láser de 975 nm.

En la gráfica de la figura 4.16 se muestra que los depósitos de NTCs para una potencia de 50 mW con una temperatura de 3°C, requieren de tiempos más largos para poder depositarse sobre la superficie de la fibra óptica, y su tiempo promedio de los depósitos es de tiempo es de 100 s, mientras que el promedio de los depósitos para una temperatura mayor es de 5 s.

En la gráfica también es posible observar las dos mínimas potencias en la cuales se llegó a detectar los depósitos realizados para cada temperatura, a 3°C la mínima potencia a la cual se detectó depósito fue de 50 mW. En potencias mayores a los 100 mW (figura 4.17), los tiempos de depósito tienden a ser los mismos para ambas temperaturas.

De igual forma se realizaron depósitos con el láser de 1550 nm, los tiempos de inicio de depósito obtenidos se comparan con los tiempos obtenidos de la solución con una temperatura de 27°C usando una concentración de 0.1 mg de NTCs. En la figura 4.18 se observa claramente que para potencias de 23 mW en adelante, con una temperatura de 3°C, los tiempos de depósito son menores a diferencia de los tiempos obtenidos con una temperatura mayor. Para potencias menores, no fue posible obtener depósitos con una temperatura de 3 °C, posiblemente la baja potencia no eleva la temperatura en los alrededores de la punta de la fibra, evitando que los NTCs se muevan hacia la punta de la fibra y se logren depositar sobre la superficie de la fibra.

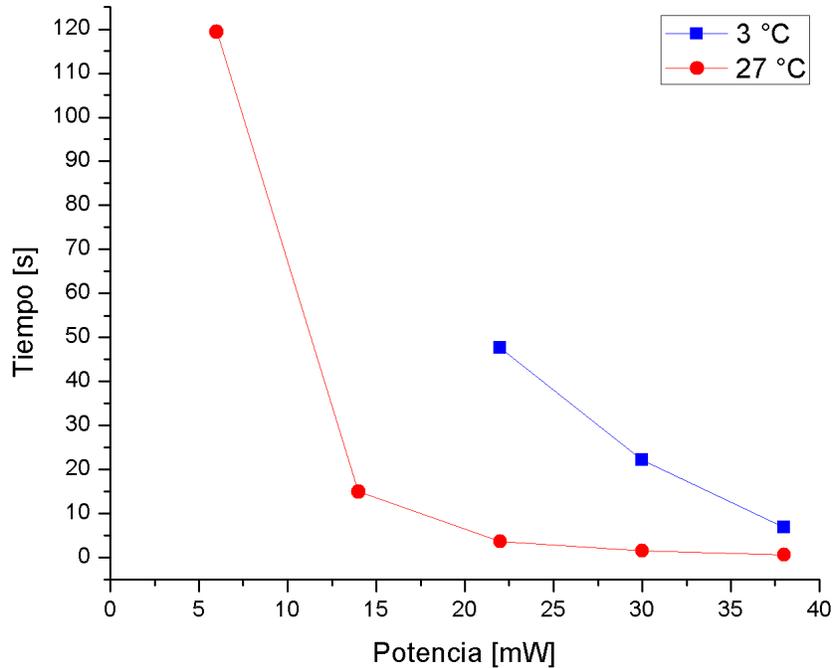


Figura 4.18. Gráfica de tiempos obtenidos para depósitos de NTCs usando el láser de 1550 nm para distintas temperaturas.

Los tiempos de inicio de los depósitos fueron en general más largos para una temperatura de 3°C, indicando que la temperatura de la solución es un factor que influye de manera importante para que se puedan depositar los NTCs. Por otra parte los efectos térmicos necesitan de más tiempo para tener un mayor impacto debido a que estos deben elevar la temperatura en los alrededores de la fibra. En este experimento al tener una temperatura de 3°C, se necesita de más tiempo para que se puedan presentar tales efectos logrando mover los NTCs hacia la punta de la fibra y se inicien los depósitos. Estas gráficas también nos muestran que para potencias por debajo de los 20 mW no se obtienen depósitos debido a que la temperatura de la solución es tan baja que los efectos térmicos no tienen la suficiente fuerza para generar los flujos que den paso a los depósitos, sin importar la longitud de onda del láser usado.

Con estos nuevos experimentos realizados, también se graficaron los tiempos que tardan en depositarse los NTCs usando ambos láseres por separado y los cuales son mostrados en la figura 4.19. En la gráfica puede verse que los depósitos realizados con el láser de 1550 nm toman menor tiempo para realizarse con una temperatura de 3°C. Este comportamiento es similar al obtenido en el experimento donde se comparan los tiempos de inicio para los depósitos realizados usando ambos láseres por separado con una temperatura ambiente de 27°C (figura 4.8). Por ejemplo para una potencia de 38 mW usando el láser de 1550 nm se tiene un tiempo promedio de 8 s y con una potencia de 50 mW con el láser de 975 nm, el tiempo promedio es de casi 100 s, lo que nos puede llegar a confirmar que la absorción óptica de los NTCs es mucho mayor para una longitud de onda de 1550nm.

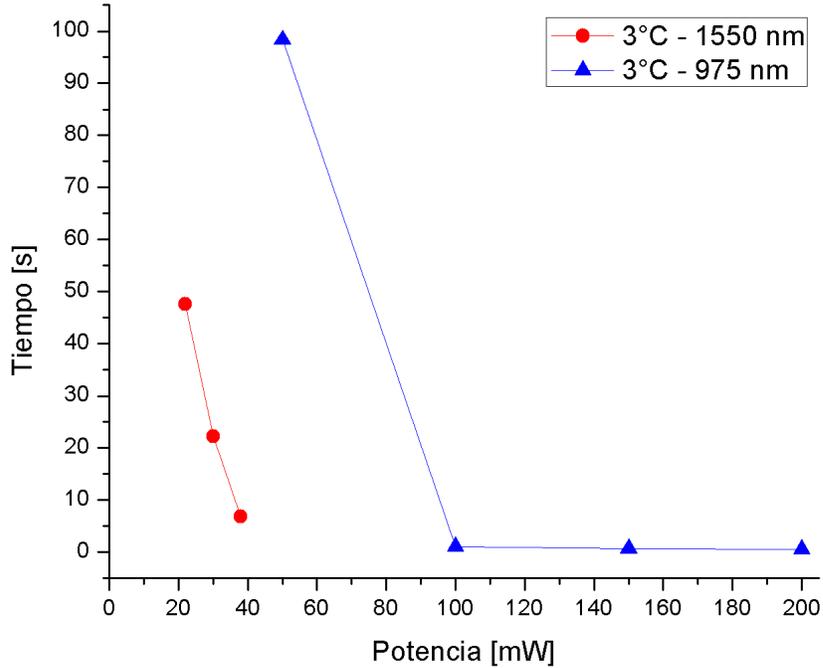


Figura 4.19. Gráfica de tiempos de depósito para NTCs con una temperatura de 3°C para cada láser.

Para conocer los efectos al cambiar la temperatura en depósitos de nanopartículas de sílice, se realizó el mismo procedimiento para enfriar la solución. El frasco de vidrio donde se encontraba la solución, se mantuvo dentro de un recipiente lleno de hielo y con el termómetro se midió una temperatura de 3 °C. La concentración de nanopartículas de sílice fue de 25 mg, la misma que fue usada en los depósitos realizados con una temperatura de 27 °C. En la gráfica de la figura 4.20 se comparan los tiempos de inicio de los depósitos registrados para ambas temperaturas usando el láser de 975 nm.

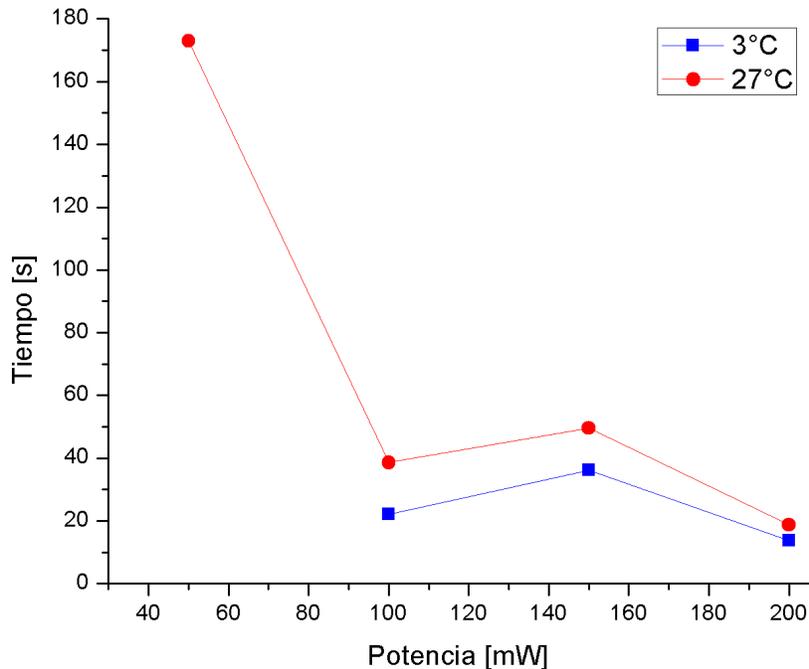


Figura 4.20. Gráfica de tiempos obtenidos para depósitos de nanopartículas de sílice con el láser de 975 nm para distintas temperaturas.

En esta gráfica (figura 4.20) se llega a observar que en general los tiempos promedios son menores para los depósitos realizados con una temperatura de 3°C. Por ejemplo, en el caso de una potencia de 200 mW, el tiempo promedio de los depósitos para ambas temperaturas difiere por 3 s aproximadamente, caso contrario para una potencia de 50 mW, que no registró ningún depósito a una menor temperatura. Posiblemente la potencia usada es muy baja y la temperatura no se eleva en los alrededores de la punta fibra, evitando que las nanopartículas de sílice se logren mover hacia la punta de la fibra óptica. Para 100 y 150 mW se obtuvieron resultados inesperados, obteniendo menores tiempos de depósitos para una temperatura de 3°C.

Por último cabe mencionar que no se lograron obtener depósitos para nanopartículas de sílice usando el láser de 1550 nm, posiblemente la baja potencia que tiene en comparación con la potencia del láser de 975 nm fue la razón principal para que no se lograran obtener depósitos en la punta de la fibra óptica.

En todas las gráficas de los experimentos anteriores se demuestra que los tiempos de inicio de depósito de las nanoestructuras dependen de la potencia óptica del láser. En general, si la potencia es baja, los tiempos son más largos y su variación es mucho más grande, lo contrario sucede para potencias altas, ya que los tiempos son más cortos y tienden a ser similares en la mayoría de los casos. Posiblemente esta tendencia, se debe a los efectos térmicos que se presentan en los alrededores de la punta de la fibra. Los efectos térmicos generan flujos que mueven las nanoestructuras hacia las regiones con temperatura más altas, principalmente en el

núcleo de la fibra donde sale la luz láser y después de algunos segundos, las nanoestructuras se depositan sobre la superficie de la fibra.

Con este análisis podemos determinar que la temperatura en la punta de la fibra se encuentra ligada a la presencia de los efectos térmicos producidos con potencias altas, y es inversamente proporcional a los efectos que se producen con potencias bajas, sin importar el láser usado para realizar los depósitos, la concentración de nanoestructuras o la temperatura a la cual se encuentra la solución.

Otro factor que se debe tomar en cuenta es la absorción del medio en el que se encuentran dispersas las nanoestructuras, como se observa en las gráficas donde se varió la longitud de onda, los depósitos se realizaron en menor tiempo usando una longitud de onda de 1550 nm. En este caso el etanol tiene una mayor absorción en esta longitud de onda, logrando que los flujos generados por los efectos térmicos depositaran con mayor rapidez las nanoestructuras sobre la superficie de la fibra.

Estos resultados son similares a los obtenidos en estudios realizados sobre la formación de microburbujas en puntas de fibra óptica, donde también se realizan experimentos usando potencias altas, y reportando que los efectos estudiados son también inversamente proporcionales a la energía o potencia usada en el sistema [17].

## Capítulo 5

### 5. Depósitos de capas múltiples

En este capítulo se muestran los experimentos para realizar depósitos de varias capas de NTCs y nanopartículas de sílice, logrando depositarlas sobre la superficie de la fibra óptica o sobre depósitos de otras nanoestructuras. Siguiendo los procedimientos anteriormente usados para realizar depósitos para cubrir por completo la punta de la fibra óptica, se realizaron 8 diferentes experimentos, 4 depósitos de dos capas y 4 de tres capas, de tal modo que el orden de depósito de las nanoestructuras usadas fue distinto para cada multicapa realizada. De esta manera se depositaron NTCs sobre depósitos de nanopartículas de sílice y viceversa. Para hacer cada multicapa, solamente se usó una longitud de onda, tanto para el bombeo y monitoreo de los depósitos realizados.

Es importante mencionar que gracias a los resultados obtenidos para realizar depósitos sobre toda la superficie de la fibra, descritos en el capítulo 3, se eligieron valores específicos de los diferentes parámetros estudiados anteriormente, los cuales son utilizados para hacer todos los depósitos que conforman las multicapas y mostrados en la tabla 5.1.

	Concentración de nanoestructuras (mg)	Potencia del láser (mW)	
		975 nm	1550 nm
NTCs	0.1 mg	137	45
Nanopartículas de sílice	25 mg	73	45

Tabla 5.1. Valores de concentración de nanoestructuras y potencia óptica de cada láser.

Por último, el tiempo que estuvo encendido el láser mientras la punta de la fibra se encontraba sumergida dentro de la solución de nanoestructuras, fue de 5 min para cada uno de los depósitos. Entre cada depósito realizado para cada multicapa, se esperó un tiempo aproximado de 1 min para que la punta de la fibra quedara seca y que las nanoestructuras que fueron depositadas no se pudieran desprender al momento de sumergir la punta de la fibra en la siguiente solución.

#### 5.1 Depósitos de 2 capas.

En estos primeros experimentos se realizaron depósitos con ambas nanoestructuras (NTCs y nanopartículas de sílice), estos depósitos de dos capas pueden ser llamados bicapas. El tiempo total para realizar el depósito de ambas capas sobre la superficie de la fibra fue de 10 min para todos los experimentos de dos capas.

La primera bicapa se realizó depositando NTCs y posteriormente nanopartículas de sílice usando el láser de 975 nm. Las micrografías obtenidas en el SEM son mostradas en la figura 5.1.

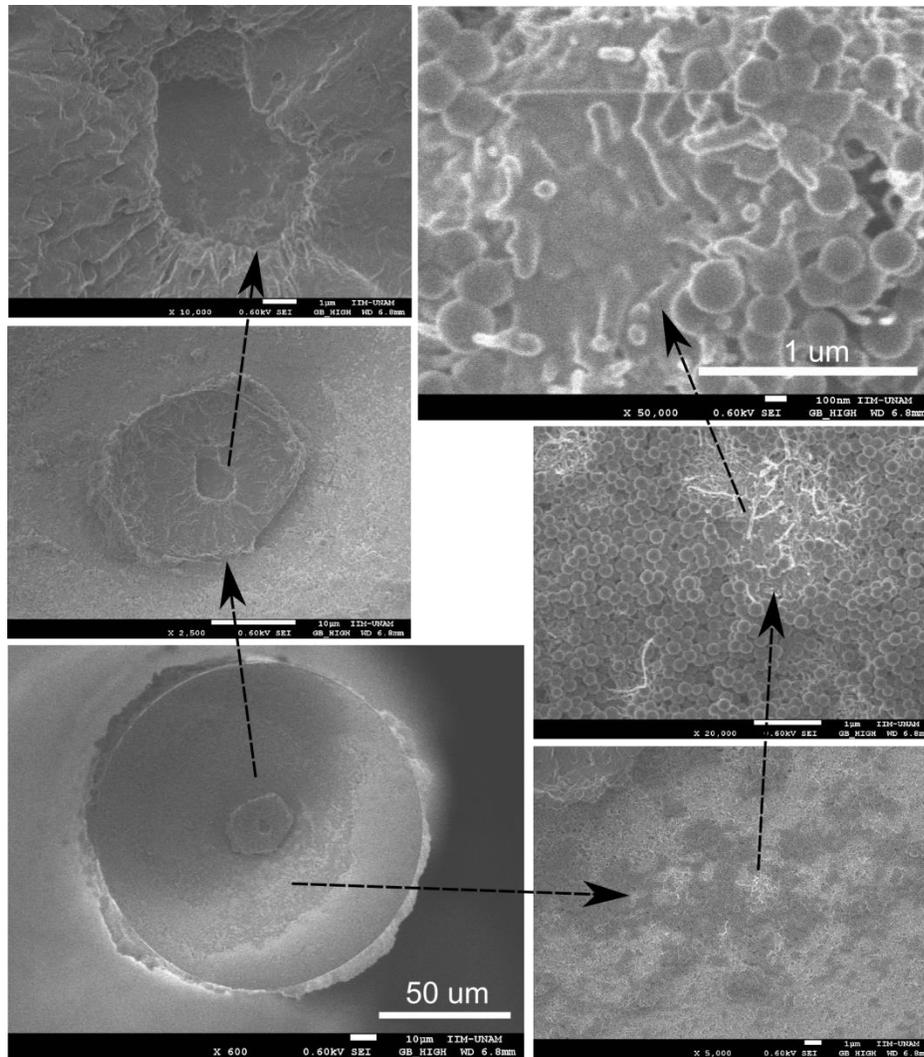


Figura 5.1. Bicapa formada NTCs depositados con una potencia de 137 mW y de nanopartículas de sílice depositadas con una potencia de 73 mW, usando el láser de 975 nm.

En la bicapa de la figura 5.1, se observa que la superficie de la fibra óptica se encuentra totalmente cubierta por ambas nanoestructuras. En las micrografías es posible observar los NTCs entre algunos espacios libres de nanopartículas de sílice, confirmando que el segundo depósito no cubre totalmente el primer depósito. Esto también es prueba de que los NTCs, el depósito inferior, se encuentran cubriendo la superficie de la fibra óptica en distintas regiones de la fibra.

También se aprecia como los NTCs se llegan a degradar con mayor facilidad en el centro de la fibra. Probablemente la potencia óptica usada, y el periodo de tiempo al que se encontraron expuestos a la luz láser, el cual fue de 10 min, son las causas de esta degradación. Como se menciona en el capítulo 3, la degradación de los NTCs es mejor conocido como un proceso de sublimación [26, 27], en este caso se observa con mayor facilidad en el núcleo de la fibra, por donde sale la luz láser y la potencia óptica es mucho mayor.

En la segunda bicapa se alternó el orden de los depósitos, esta vez primero se depositaron nanopartículas de sílice y posteriormente NTCs usando el láser de 975 nm. Las micrografías obtenidas en el SEM de esta multicapa se muestran en la figura 5.2.

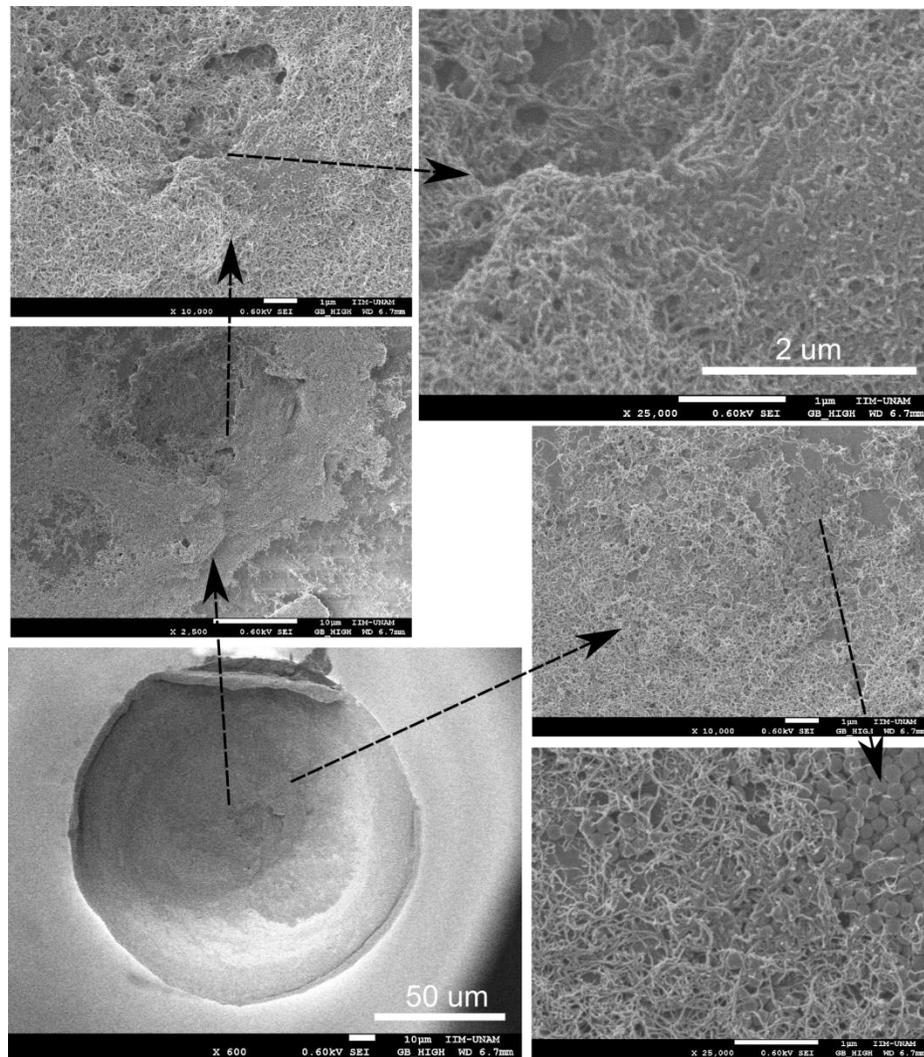


Figura 5.2. Bicapa formada por nanopartículas de sílice depositadas con 73 mW y NTCs depositados con una potencia de 137 mW usando el láser de 975 nm..

En esta bicapa el segundo depósito hecho con NTCs se encuentran cubriendo en su mayoría el primer depósito de nanopartículas de sílice, depositándose en mayor cantidad sobre la región central de la fibra, llegando a formar pequeños cúmulos, indicando que no se llega a obtener un depósito completo de estos sobre el primer depósito. También se puede apreciar como el primer depósito de nanopartículas de sílice, sobresale de entre los NTCs, tanto en la región del núcleo de la de la fibra, como en regiones alrededor del centro de la fibra. Esto es una muestra de que el primer depósito se encuentra cubriendo posiblemente la mayor parte de la superficie de la fibra.

En la tercer bicapa se realizó un primer depósito con NTCs y posteriormente se depositaron nanopartículas de sílice usando el láser de 1550 nm. En la figura 5.3. se muestran las micrografías obtenidas en el SEM.

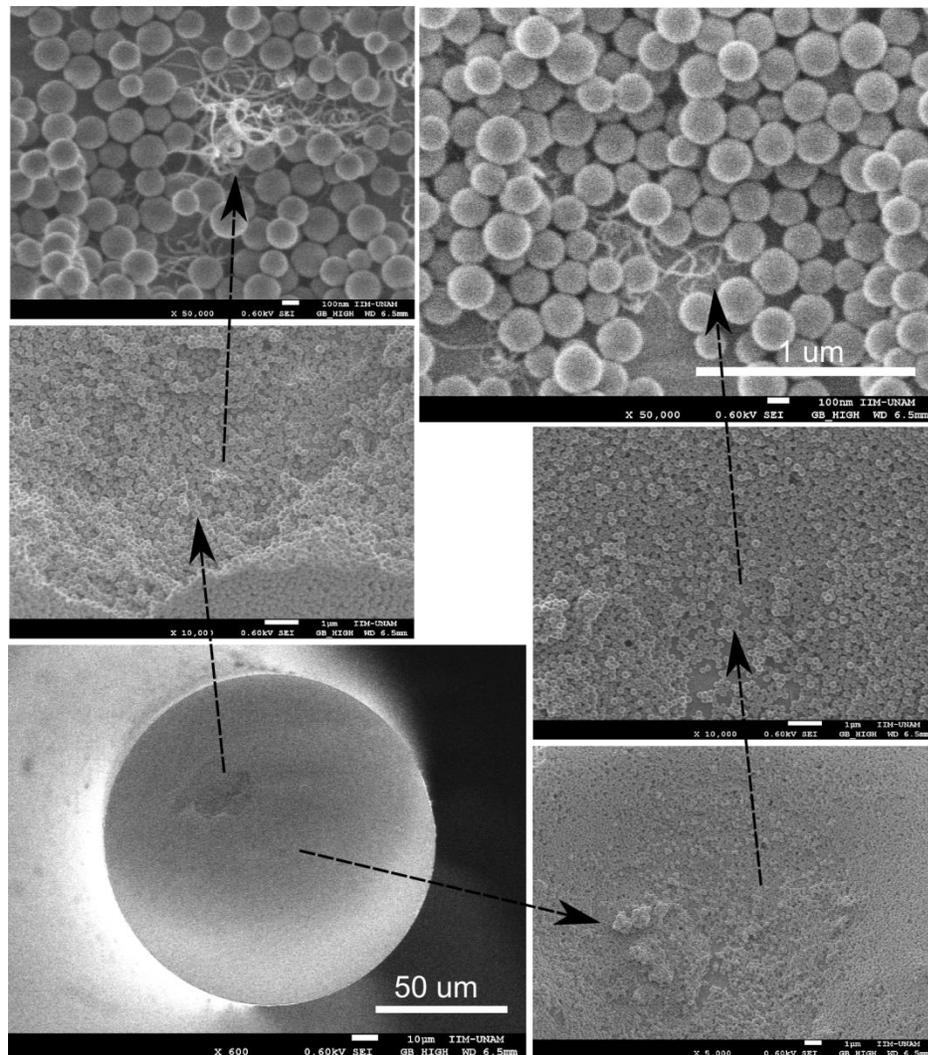


Figura 5.3. Bicapa formada por NTC seguido de nanopartículas de sílice, ambas nanoestructuras se depositaron con una potencia de 45 mW usando el láser de 1550 nm.

En la bicapa de la figura 5.3 se observa un segundo depósito más completo, compuesto por nanopartículas de sílice, estas cubren en su totalidad el depósito inferior de NTCs, el cual se encuentra cubriendo la superficie de la fibra. En dos regiones de la fibra es posible ver parte del primer depósito, en primer lugar podemos observar el centro de de la fibra que se encuentra cubierto con una menor cantidad de nanopartículas de sílice, las micrografías con mayor magnificación de esta misma región, muestran algunos cúmulos y por debajo de ellas, se llegan a ver los NTCs. La segunda región observada es la parte superior izquierda de la fibra, en esta región es posible ver como parte del segundo depósito se desprende de la fibra, dejando al descubierto la

cantidad de nanopartículas de sílice que se encuentran cubriendo los NTCs depositados en el fondo de este segundo depósito. Esto confirma que el primer depósito, se encuentra posiblemente cubriendo la mayor parte de la superficie de la fibra óptica.

En la cuarta y última bicapa, primero se depositaron nanopartículas de sílice y se terminó con un depósito de NTCs, usando el láser de 1550 nm.

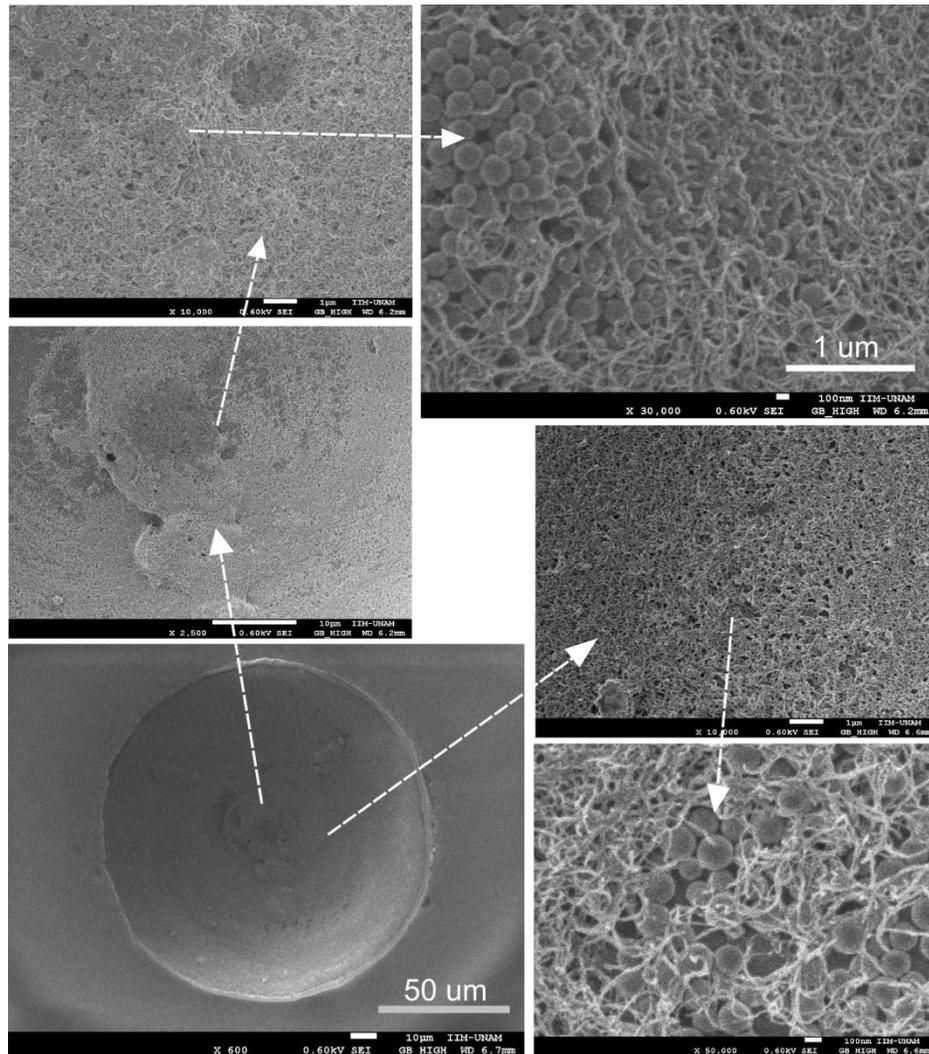


Figura 5.4. Bicapa formada por nanopartículas de sílice seguido de NTCs, ambas nanoestructuras depositadas con una potencia de 45 mW usando el láser de 1550 nm.

En esta bicapa se observa como los NTCs cubrieron casi en su totalidad el primer depósito de nanopartículas de sílice. En las micrografías que muestran un mayor aumento de la región del núcleo de la fibra y de regiones cercanas al centro de la fibra, se observan los NTCs se encuentran cubriendo el depósito inferior. Analizando estas dos regiones es posible saber que el primer depósito cubrió la mayor parte de la superficie de la fibra y que en el segundo depósito, casi cubrió

por completo la punta fibra óptica. En la micrografía del núcleo de la fibra, también se observa un pequeño orificio entre ambos depósitos, por donde posiblemente la luz láser podía atravesar el primer depósito y de esta manera atraer las nanoestructuras del segundo depósito.

### 5.1.1 Tiempos de depósito para bicapas.

El tiempo también es uno de los parámetros en el estudio de los depósitos multicapas. Los tiempos registrados con los oscilogramas de cada depósito realizado para cada bicapa es mostrado en la gráfica de la figura 5.5.

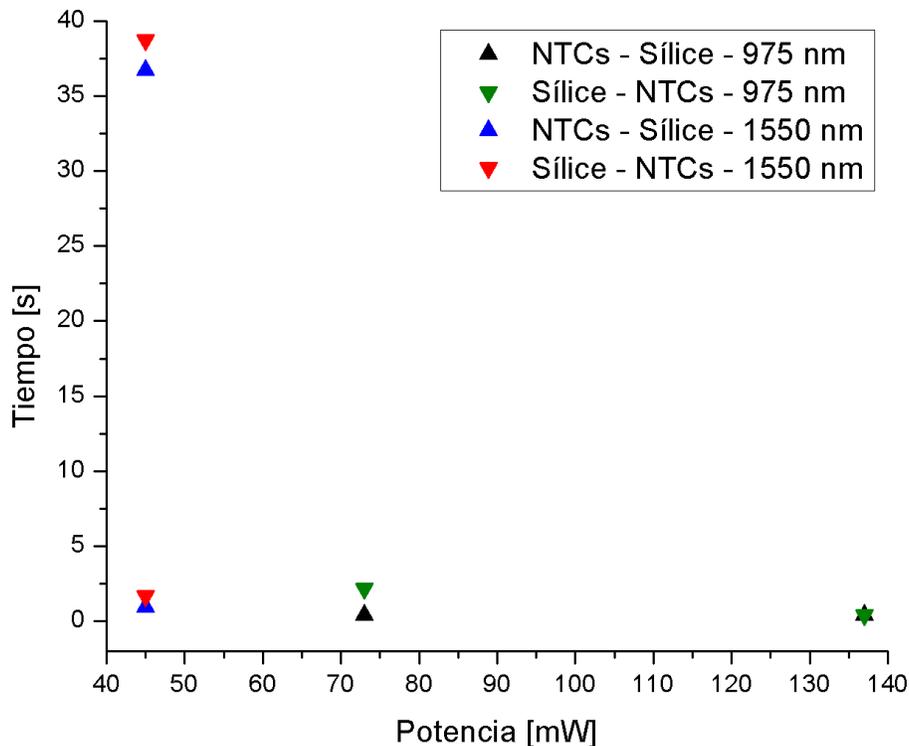


Figura 5.5. Tiempos de depósito de cada bicapa realizada anteriormente.

En la gráfica anterior se observan los tiempos de las 4 bicapas realizadas con cada láser. Al principio de la gráfica se observan los tiempos de las dos bicapas realizadas con el láser de 1550 nm usando una potencia de 45 mW, los cuales son marcados por los triángulos de color rojo y azul. El tiempo que tarda en realizarse el primer depósito de las dos bicapas, usando NTCs en la primera bicapa y nanopartículas de sílice en la segunda, es menor a 2 s. El tiempo en el que se inicia el segundo depósito de cada bicapa, son marcados por los dos triángulos restantes y se encuentran aproximadamente en los 40 s.

En el caso de las bicapas realizadas con el láser de 975 nm, los tiempos de depósito son marcados con triángulos de color verde y color negro. El tiempo obtenido para realizar el primer depósito de la primera bicapa usando NTCs fue de 0.4 s y el tiempo obtenido para el primer depósito de la

segunda bicapa fue de 2.15 s usando nanopartículas de sílice. El segundo depósito de estas bicapas no varió en lo más mínimo, el cual fue de 0.4 s para ambas nanoestructuras. En este caso se observan dos potencias distintas para cada bicapa, esto se debe a que la potencia con que fueron depositadas los NTCs y las nanopartículas de sílice fue distinta dependiendo del láser utilizado para depositarlas en la punta de la fibra.

El tiempo que tarda en iniciarse el primer depósito de alguna de las cuatro bicapas anteriores, usando alguna de las dos longitudes de onda, es muy corto, todos los tiempos se encuentran por debajo de los 3 s. En el caso de los depósitos realizados con el láser de 1550 nm para formar la segunda capa, registran tiempos más largos de hasta 30 s, a diferencia de los segundos depósitos realizados con el láser de 975 nm, que tienen tiempos similares a los tiempos de la primer capa.

Los tiempos obtenidos para que se inicie el depósito de la segunda capa se deben posiblemente a las nanoestructuras depositadas en la primera capa. Como se pudo observar en las micrografías anteriores, la cantidad de depósito fue mucho mayor para las bicapas realizadas con el láser de 1550 nm. En estas muestras fue posible ver depósitos con mayor densidad de nanoestructuras, tanto el primer depósito que cubría la superficie de la fibra, como el segundo depósito el cual cubría el primer depósito. En cambio, las bicapas realizadas con el láser de 975 nm, tenían menor cantidad de depósito de ambas nanoestructuras, esto se confirma al ver que estos depósitos llegaban a cubrir una menor región del primer depósito realizado.

Con este análisis, podemos llegar a deducir que la luz del láser es absorbida por los NTCs del primer depósito, los cuales presentan una mayor absorción a 1550 nm [27, 40], evitando que los efectos térmicos tengan un mayor impacto en el segundo depósito. En la bicapa donde se depositaron al inicio nanopartículas de sílice, de igual forma se observó una mayor densidad de nanoestructuras sobre la superficie, sin embargo estas partículas no muestran absorción a 1550 nm, solo pueden dispersar la luz incidente. Esta propiedad de dispersar, en conjunto con la absorción del medio en el que se encuentran dispersas, son las principales causas que generan los efectos térmicos para producir los flujos que depositan las nanoestructuras en la superficie de la fibra, siendo esta la principal razón por la cual los depósitos de 2 capas realizados con el láser de 1550 nm, presentan depósitos con mayor densidad de nanoestructuras, a diferencia de los depósitos realizados con el láser de 975 nm, que tenían una menor densidad de nanoestructuras en la superficie de la fibra. Esto puede explicar la diferencia tan amplia en los tiempos de depósito para cada bicapa usando cada láser.

## **5.2 Depósitos de 3 capas.**

En los siguientes experimentos se realizaron depósitos de tres capas, a los cuales también podemos llamar tricapas. El tiempo total que estuvo sumergida la punta de la fibra óptica dentro de la solución de nanoestructuras para depositar las tres capas de diferentes nanoestructuras fue de 15 minutos.

La primera tricapa fue realizada con el láser de 975 nm y el orden de las nanoestructuras depositadas fue usando en primer lugar NTCs, después nanopartículas de sílice y al final se realizó un segundo depósito de NTCs. Las micrografías de esta muestra se observan en la figura 5.6.

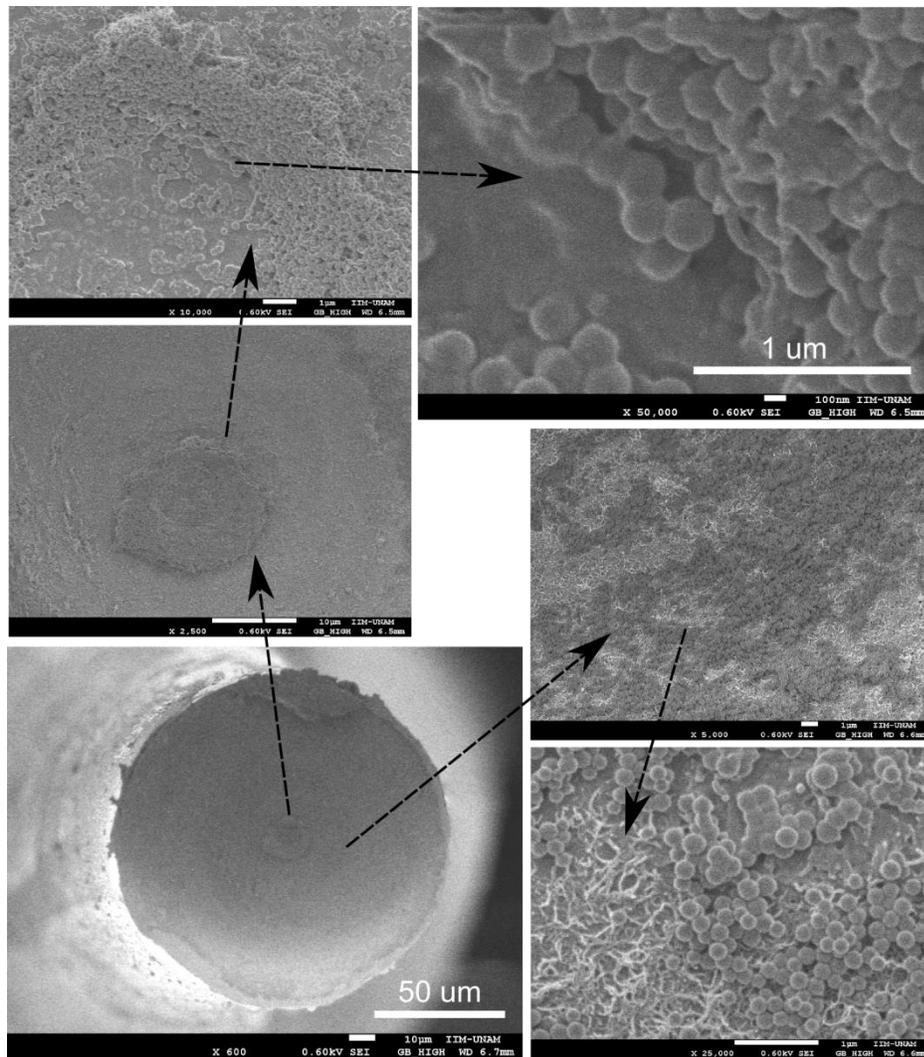


Figura 5.6. Tricapa formada por NTCs depositados con una potencia de 137 mW seguido por nanopartículas de sílice depositadas con 73 mW y terminando con un tercer depósito de NTCs, usando el láser de 975 nm.

Las micrografías de la tricapa anterior muestran el posible orden de depósito de las nanoestructuras usadas. En primer lugar se observa como en el centro de la fibra, principalmente en el núcleo, los NTCs se llegan a encontrar en un estado de degradación, debido al proceso de sublimación, indicando que posiblemente se llegaron a formar burbujas. Esta degradación se debe a la potencia del láser de 975 nm y sobre todo al tiempo total a la cual estuvieron expuestos a la luz láser, el cual fue de 15 min. Estos NTCs se combinan con el segundo depósito de nanopartículas

de sílice. En otra región de la superficie de la fibra, se observan NTCs sobre las nanopartículas de sílice, los cuales posiblemente pertenecen al tercer y último depósito realizado para este experimento. En general se observa una tricapa combinada de las nanoestructuras usadas, por lo que no se obtiene un depósito uniforme, en este caso puede ser el segundo o el tercer depósito realizado, el cual logre cubrir por completo el depósito inferior.

La segunda tricapa fue realizada igualmente usando el láser de 975 nm. El primer depósito fue de nanopartículas de sílice, seguido con un depósito de NTCs y terminando con otro depósito de nanopartículas de sílice.

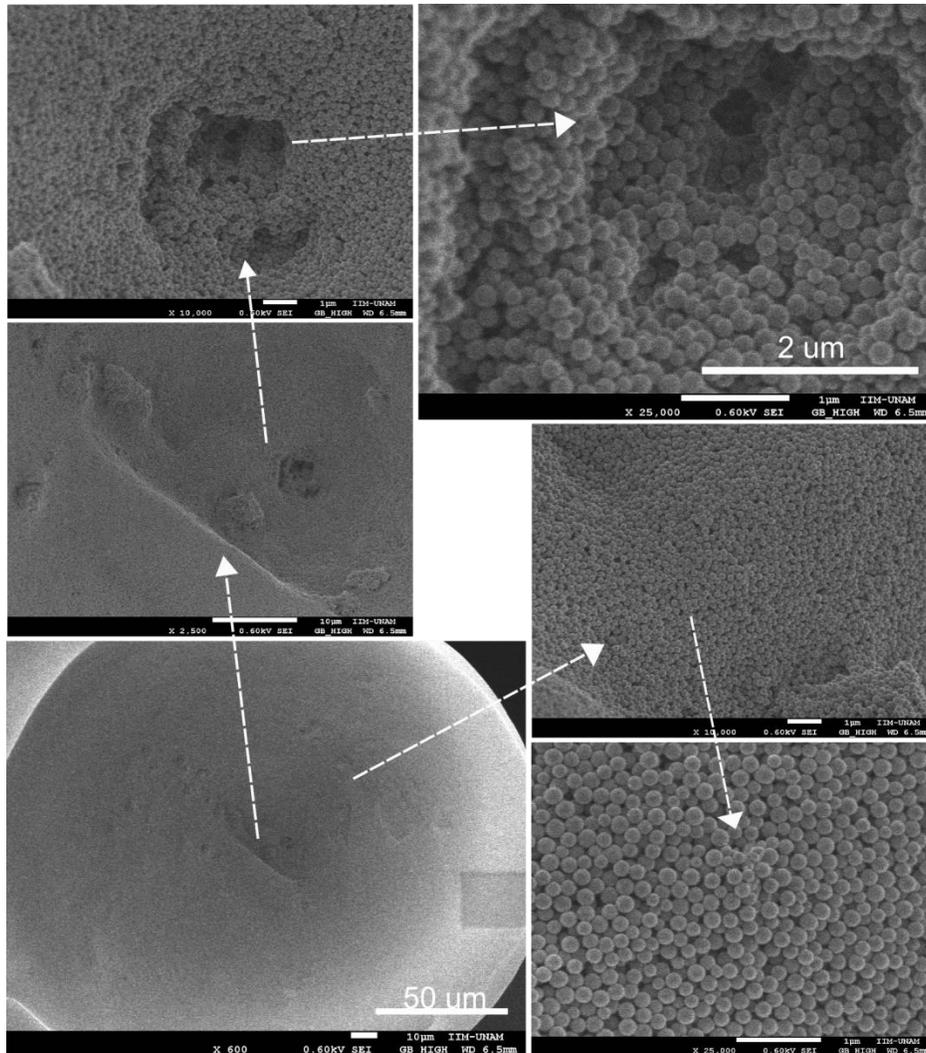


Figura 5.7. Tricapa formada por nanopartículas de sílice depositadas con 73 mW, seguido de NTCs depositados con 137 mW y terminando con un tercer depósito de nanopartículas de sílice, usando el láser de 975 nm.

En esta muestra se observa como las nanopartículas de sílice se depositan completamente sobre toda la punta de la fibra óptica. Normalmente en el núcleo de la fibra se pueden llegar a encontrar las diferentes nanoestructuras usadas, pero en este caso el depósito de las nanopartículas de sílice fue tan extenso que no fue posible encontrar o distinguir parte del depósito inferior, el cual era de NTCs. En una micrografía se presenta una magnificación del núcleo de la fibra, que muestra un orificio donde posiblemente la luz láser lograba salir y a la vez también nos muestra el posible espesor de esta tricapa.

La tercer tricapa fue hecha con un primer depósito de NTCs seguido de nanopartículas de sílice y repitiendo con NTCs, usando el láser de 1550 nm.

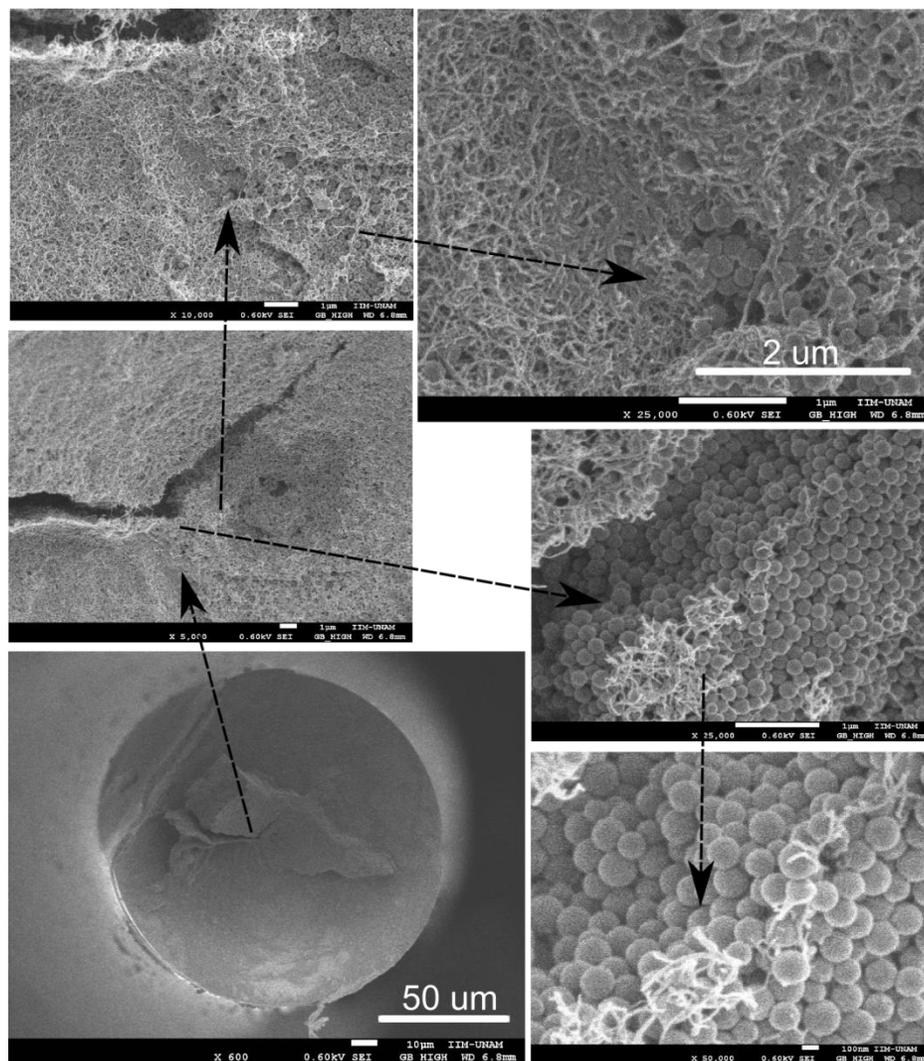


Figura 5.8. Tricapa formada por NTCs seguido de nanopartículas de sílice y terminando con NTCs. Todos los depósitos se realizaron con una potencia de 45 mW, usando el láser de 1550 nm.

En la tricapa de la figura 5.8 se observa un gran cúmulo de nanopartículas de sílice, el cual parece sobresalir de la superficie de la fibra. Una parte de este cúmulo tiene una grieta que se encuentra cerca del centro de la fibra. En esta grieta es posible ver como las nanopartículas de sílice se fueron depositando sobre el primer depósito cubriéndolo totalmente, por lo que no fue posible ver NTCs por debajo del segundo depósito. En esta región también se distingue como el tercer depósito de NTCs se logra adherir sobre el segundo depósito, pero en menor proporción, sin lograr cubrir en su totalidad las nanopartículas de sílice.

La cuarta tricapa fue hecha con un primer depósito de nanopartículas de sílice, seguido de NTCs y finalmente con un segundo depósito de nanopartículas de sílice, usando el láser de 1550nm.

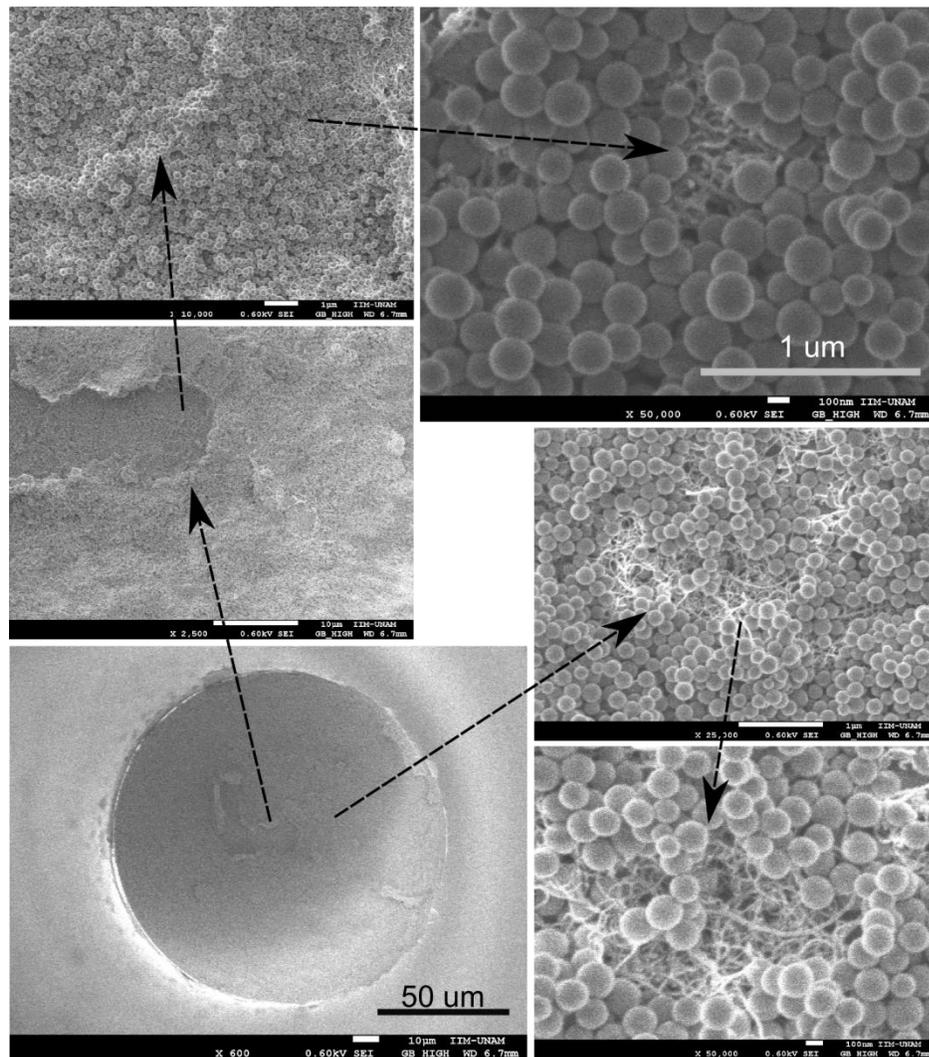


Figura 5.9. Tricapa formada por nanopartículas de sílice seguido de NTCs y terminando con nanopartículas de sílice. Todos los depósitos se realizaron con una potencia de 45 mW usando el láser de 1550 nm.

En la figura 5.9 se observa como el tercer depósito hecho con nanopartículas de sílice cubre casi totalmente el segundo depósito de NTCs. Esto se confirma, al observar pequeños espacios libres de nanopartículas de sílice que muestran parte del segundo depósito de NTCs, observando lo mismo en varias regiones de la superficie de la fibra. También es posible ver como una parte de estas capas se desprenden de una región cercana al centro de la fibra, dejando al descubierto las nanoestructuras localizadas en esta región de la fibra. Este depósito es similar al obtenido en la tercer bicapa observada en la figura 4.3 donde también se realizó un depósito final con nanopartículas de sílice usando el láser de 1550 nm.

### 5.2.1 Tiempos de depósito para tricapas.

El tiempo de depósito de las tricapas es un parámetro que también es analizado. Los tiempos de inicio de cada de los depósitos que forman parte de cada tricapa son mostrados en la gráfica de la figura 5.10.

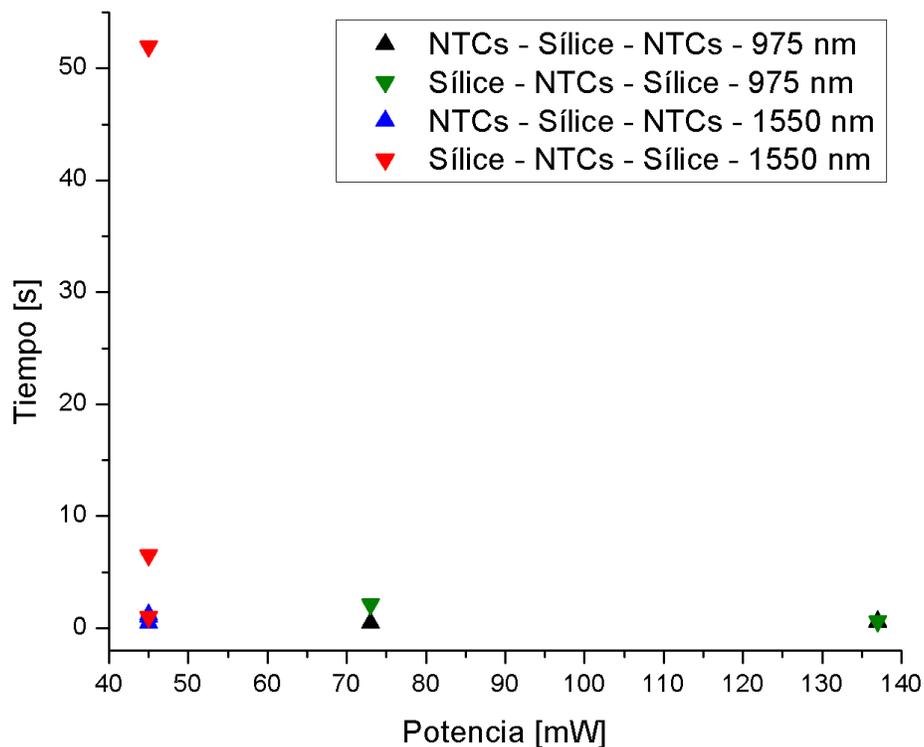


Figura 5.10. Tiempos de inicio de cada depósito realizado para cada tricapa, usando el láser de 975 nm y 1550 nm.

En la gráfica de la figura 5.10 se observan los tiempos obtenidos de los depósitos que conforman cada tricapa. En primer lugar a una potencia de 45 mW se observan los depósitos realizados con el láser de 1550 nm. Los triángulos azules, marcan la primer tricapa que tienen un depósito inicial de NTCs, los tiempos que tardan en realizarse las tres capas son similares entre sí y se encuentran por debajo de los 2 s. Los tiempos de la segunda tricapa que inicia con un depósito de nanopartículas de sílice, están marcados por triángulos rojos. El primer tiempo, el cual pertenece a la primera

capa es de 1 s, sin embargo los tiempos son más largos, conforme se van depositando más capas, llegando a tardar hasta 51 s para que se inicie el último depósito.

Los depósitos que forman las tricapas realizadas con el láser de 975 nm, son marcados por los triángulos negros y verdes, ubicados en potencias de 73 y 137 mW. La tricapa que inicia con un depósito de NTCs, tiene un tiempo de promedio de 0.5 s para los tres depósitos que forman esta tricapa. La segunda tricapa inicia con un depósito de nanopartículas de sílice, este primer depósito tiene un tiempo de 2 s para el primer depósito y un tiempo de 0.6 s para el segundo depósito, sin embargo no se llegó a registrar un tiempo definido para el tercer depósito realizado.

En general se puede observar que las tricapas que fueron realizadas con el láser de 1550 nm, tienen una mayor proporción de nanoestructuras en la punta de la fibra, presentándose un resultado similar al obtenido en las bicapas realizadas a esta longitud de onda. Sin embargo en ninguna muestra se obtuvo un tercer depósito que cubriera por completo el segundo depósito realizado. Probablemente esto se deba a que la superficie de la punta de la fibra, al quedar casi totalmente cubierto por los primeros dos depósitos, causara que la luz láser fuera absorbida por los NTCs o por el medio, ocasionando que la potencia del láser sea mucho menor. Al disminuir esta potencia, los efectos térmicos necesitarían de un tiempo más largo para poder generar los flujos que mueven las nanoestructuras pertenecientes al tercer depósito y que estas se puedan adherir con mayor fuerza a la punta de la fibra. La única tricapa que tuvo un mejor depósito de nanoestructuras fue la realizada con el láser de 1550 nm, mostrada en la figura 5.9.

En resumen se puede mencionar que de los experimentos anteriormente analizados, los que obtuvieron un mejor depósito de multicapas, fueron los realizados con el láser de 1550 nm. Este resultado es debido a la combinación de varios efectos relacionados como la absorción de los NTCs y el etanol o en su defecto la dispersión de la luz incidente realizada por las nanopartículas de sílice. Las multicapas realizadas con el láser de 975 nm presentaron depósitos más desordenados, ya que las nanoestructuras parecían estar combinadas sobre la superficie de la fibra. El resultado de los depósitos obtenidos para cada multicapa realizada, se debe probablemente a la baja absorción óptica de las nanoestructuras usadas.

Como se pudo ver en el capítulo 3, los tiempos para que se logaran depositar las nanoestructuras variando parámetros como la longitud de onda, la concentración e incluso la temperatura de la solución, fueron más cortos al momento de realizar los depósitos usando el láser de 1550 nm. Es así que podemos posiblemente llegar a deducir que la absorción óptica tanto de los NTCs como la del medio, es una de las propiedades más importantes que influye en el proceso de depósito de estas nanoestructuras.

## Conclusiones.

En esta tesis se estudió la interacción de la luz láser que sale de la punta de una fibra óptica con dos tipos de nanoestructuras: nanotubos de carbón (NTCs) y nanopartículas de sílice. De manera general, se observó que al momento de ser irradiadas con luz láser, las nanoestructuras empiezan a moverse hacia la región que tiene mayor potencia óptica, esto se debe a varios parámetros que pueden estar involucrados en el proceso de depósito de las nanoestructuras sobre puntas de fibra óptica.

Inicialmente se variaron los parámetros del láser como la potencia y el tiempo de encendido de lser. Llevando los depósitos realizados al microscopio de barrido electrónico (SEM), fue posible observar que los depósitos sobre la superficie de la fibra. El análisis de todos los depósitos realizados mostró que a mayor potencia y mayor tiempo de encendido del láser, es posible obtener depósitos que logren cubrir por completo la superficie de la fibra, esto nos sugiere que el procedimiento desarrollado para depositar las nanoestructuras usando esta técnica es adecuado, ya que se logró obtener similitud al cubrir de manera parcial o total la superficie de la fibra óptica. En algunos experimentos se llegó a observar las puntas de las fibras desde una vista lateral, observando que se pueden llegar a obtener diferentes espesores variando el tiempo de encendido del láser. Sin embargo estos depósitos no son totalmente uniformes, observando relieves de diferente espesor sobre la superficie de la fibra.

Posteriormente, se realizaron depósitos repitiendo el mismo procedimiento usado para obtener depósitos que lograban cubrir por completo la superficie de la fibra. Utilizando los mismos parámetros del láser (potencia óptica y tiempo de encendido). De esta forma fue posible comprobar que efectivamente es posible obtener similitud de dichos depósitos y también nos confirma que nuestro procedimiento es adecuado para realizar y caracterizar los depósitos. Con este mismo procedimiento se realizaron depósitos usando esta vez nanopartículas de sílice, las cuales no presentan absorción en el infrarrojo cercano, si no todo lo contrario, ya que dispersan la luz incidente. De esta manera se estudiaron los depósitos con nanopartículas que no presentaban absorción. Los resultados fueron bastante similares ya que estas partículas también se lograron depositar sobre la superficie de la fibra.

Con los experimentos realizados fue posible establecer que la longitud de onda es también un parámetro que influye en el proceso de depósito. Cualitativamente, se pudo apreciar en las micrografías obtenidas en el SEM que el depósito de nanoestructuras fue mayor usando el láser de 1550 nm. Es importante mencionar que los NTCs tienen mayor absorción a 1550 nm, de tal manera que los depósitos realizados a 1550 nm obtuvieron una mayor concentración de estas nanoestructuras. Este resultado fue similar para ambas nanoestructuras, es decir, se obtuvieron resultados muy parecidos para NTCs y para las nanopartículas de sílice. La morfología presentó diferencias, por ejemplo se observó la formación de anillos, solamente se observó en los depósitos

realizados con NTCs usando potencias y tiempos de exposición de hasta 3 minutos. Para las nanopartículas de sílice, no se observaron anillos.

Esta formación de anillos se puede asociar con la generación de burbujas micrométricas en la punta de la fibra óptica. Las cuales se forman y se desprenden de la punta de la fibra óptica. De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo, no es posible formar microburbujas con nanopartículas de sílice, cuando menos para las potencias y longitudes de onda usados en este trabajo. En cambio este fenómeno es visto en depósitos de NTCs, posiblemente por la degradación de los NTCs, los cuales se llegan a presentar en un estado de sublimación principalmente en el núcleo de la fibra, debido al largo tiempo de exposición y a la potencia óptica usada. Todos estos son fenómenos no lineales y su presencia se debe a la elevada temperatura que puede llegar a alcanzar los NTCs que se encuentran en el núcleo de la fibra óptica.

Los parámetros del láser (potencia óptica y tiempo de encendido), no son los únicos parámetros que pueden llegar a intervenir en el proceso de depósito. También se debe de tomar en cuenta otros parámetros importantes como la longitud de onda, la concentración de nanoestructuras y la temperatura de la solución en la que se dispersan las nanoestructuras. Estos parámetros influyen en el tiempo de inicio de los depósitos. Al variar estos parámetros se pudo conocer más a fondo de qué manera pueden afectar el proceso de depósito, con el objetivo de obtener un mejor procedimiento para depositar las nanoestructuras en la punta de la fibra óptica.

Es primordial conocer en qué momento se inicia el depósito y de esta manera poder controlar los depósitos con la técnica de la reflectometría óptica. Las gráficas de los tiempos mostraron que si la potencia es baja, el tiempo de inicio es muy grande, pero al aumentar la potencia óptica, los tiempos de inicio son más cortos. Estos resultados son similares para los depósitos realizados con diferentes longitudes de onda y al variar la concentración de nanoestructuras. Sin embargo al reducir la temperatura de la solución en la que se dispersan las nanoestructuras, no se llegaron a registrar depósitos con potencias menores a 20 mW para cualquiera de los láseres usados. En experimentos con nanopartículas de sílice no se llegaron a realizar depósitos usando el láser de 1550 nm, posiblemente debido a que la potencia máxima de este láser es mucho menor en comparación con la potencia del láser de 975 nm, evitando que la temperatura aumentara de manera gradual en los alrededores de la punta de la fibra, causando que los efectos térmicos no se llegaran a presentar a los niveles requeridos.

Los efectos térmicos son los que generan flujos en la solución que contiene las nanoestructuras, haciendo que estas se muevan hacia la región donde hay mayor potencia óptica; principalmente el núcleo de la fibra. En caso de que la solución tenga una temperatura baja (por ejemplo, 3 grados, como en los experimentos reportados), es necesario que el incremento en la temperatura en la vecindad de la fibra, sea mucho mayor. Esto implica que se requiere de cierto tiempo para que se generen los flujos que logren mover las nanoestructuras y posteriormente se puedan depositar sobre la superficie de la fibra.

También es importante destacar que las gráficas donde se comparan los tiempos de inicio de los depósitos usando diferentes longitudes de onda, muestran que para potencias similares, los tiempos son más cortos usando una longitud de onda de 1550 nm y más largos con una longitud de onda de 975 nm. En un principio esto se puede deber a la absorción óptica de los NTCs (mayor para 1550 nm), propiedad que influye directamente en el proceso para realizar los depósitos. El mismo resultado se presentó usando nanopartículas de sílice, las cuales no tienen absorción para esta longitud de onda. En este caso se debe tomar en cuenta un nuevo factor, el cual anteriormente no es mencionado en reportes previos para depósitos de nanoestructuras en puntas de fibras ópticas. Este parámetro es la absorción del medio en el que se encuentran dispersas las nanoestructuras. Este medio fue etanol y presentan una mayor absorción a 1550 nm, generando más rápidamente los efectos térmicos, los cuales depositan las nanoestructuras en la superficie de la fibra. Esta absorción justifica gran parte de los experimentos realizados donde se obtuvieron depósitos con una mayor densidad de nanoestructuras y tiempos de inicio más cortos. Los tiempos obtenidos para estas longitudes de onda indican que la absorción óptica es más fuerte para 1550 nm que para 975 nm.

Para la última serie de experimentos se realizaron depósitos de varias capas usando valores de concentración y potencia óptica obtenidos previamente para realizar depósitos con NTCs y nanopartículas de sílice. Inicialmente se realizaron depósitos de dos capas: en estos experimentos se logró observar que los primeros depósitos realizados cubrían totalmente la superficie de la fibra, pero el segundo depósito no logró cubrir el depósito inferior, presentándose resultados similares para todas estas bicapas. Las muestras que presentaron depósitos más uniformes sobre la superficie de la fibra se obtuvieron con el láser de 1550 nm.

De igual manera que en los depósitos mostrados en el capítulo 3, se observó como las nanoestructuras se encontraban en un estado de degradación, esto se debe posiblemente al tiempo que se mantuvieron expuestos a la luz láser, el cual fue de 10 a 15 minutos para realizar depósitos de varias capas y de 4 minutos en adelante para realizar depósitos de una capa. Al ser expuestos directamente a la luz láser, los NTCs aumentan su temperatura de tal manera que llegan a sufrir un proceso de sublimación, lo que posiblemente genera las microburbujas en la punta de la fibra. Esta temperatura varía dependiendo de la potencia óptica usada y puede llegar a ser mucho mayor en regiones cercanas al núcleo de la fibra por donde sale la luz. Esto se confirma al observar que efectivamente los NTCs únicamente se degradan en el centro de la fibra y no en otras regiones de la superficie de la fibra. En el caso de las nanopartículas de sílice, también se observó como estas se llegaron a degradar sobre la superficie de la fibra, pero no necesariamente en el núcleo de la fibra. Esto es una señal de que las nanopartículas pueden dispersar la luz, de tal manera que la degradación no sólo se observa en el núcleo de la fibra, incluyendo también otras regiones de la superficie de la fibra. Es importante mencionar que la degradación de estas nanoestructuras sólo se observó en los experimentos realizados con el láser de 975 nm usando potencias mayores a los 70 mW. Los mecanismos que generan estos cambios en la morfología de estas nanoestructuras siguen siendo desconocidos.

En los experimentos de tres capas, no se llegaron a obtener depósitos superiores que cubrieran completamente el segundo depósito. Nuevamente se obtuvieron depósitos más uniformes y con mayor cantidad de ambas nanoestructuras usando el láser de 1550 nm.

Los tiempos obtenidos para cada depósito que conforma las multicapas tienen en común que el tiempo que tarda en iniciarse el primer depósito realizado es de algunos pocos segundos, pero al realizar el segundo o tercer depósito, los tiempos de inicio de depósito de estas capas cambian dependiendo del láser usado. Los depósitos realizados con el láser de 975 nm, tienen tiempos similares correspondientes a la primera, segunda y tercer capa, pero con el láser de 1550 nm, los tiempos de inicio de cada capa son más largos entre sí. Como se vio en las micrografías de las multicapas realizadas con el láser de 1550 nm, el depósito de nanoestructuras es mayor en comparación con los depósitos realizados con el láser de 975 nm. Esto parece indicar que los efectos térmicos tienen menor impacto al momento de realizar una segunda o tercer capa en la punta de la fibra usando el láser de 1550 nm, debido a la absorción de los NTCs y la absorción del medio, haciendo que los efectos térmicos necesiten de más tiempo para poder generar los flujos que mueven las nanoestructuras y posteriormente se puedan realizar los depósitos de las capas subsecuentes.

Con el análisis final de estos tiempos, en conjunto con las micrografías obtenidas de los depósitos, podemos llegar a concluir que todos los parámetros estudiados en este trabajo de investigación, son importantes para poder desarrollar un procedimiento adecuado y poder depositar diversos tipos de nanoestructuras en la punta de la fibra óptica. Las propiedades de las nanoestructuras también deben ser tomadas en cuenta en el proceso de depósito, pero sin duda y gracias al análisis de todos los resultados podemos establecer que la absorción óptica de las nanoestructuras y el medio en el que se encuentran es la propiedad principal que permite realizar depósitos de nanoestructuras en puntas de fibra óptica.

El depósito de nanoestructuras asistido por luz láser es muy sencillo y fácil de usar, presenta grandes ventajas para depositar las nanoestructuras en regiones específicas donde puedan generarse efectos térmicos. Sin embargo no es adecuada para poder obtener depósitos con espesores uniformes sobre la superficie. Tampoco es adecuada para hacer depósitos en áreas más grandes o sobre una mayor cantidad de fibras, ya que en este caso solamente se puede hacer un depósito a la vez. Al igual que otros procedimientos, tiene sus ventajas y desventajas, pero gracias a este estudio es posible tener un mejor control de los depósitos y sin duda es un procedimiento en el que se pueden hacer estudios más completos utilizando esta técnica y poder desarrollar un procedimiento que sea superior a otros métodos para depositar nanoestructuras en regiones muy pequeñas.

# Referencias

1. <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>. Consultado en Octubre de 2013.
2. <http://www-history.mcs.st-and.ac.uk/Biographies/Feynman.html>
3. <http://www.conacyt.gob.mx/comunicacion/revista/221/Articulos/Nanoparticulas/Nano1.html>. Consultado en octubre de 2013
4. C. Mijangos, J. S. Moya, “*Nuevos Materiales en la Sociedad del Siglo XXI*”, CSIC (2007).
5. <http://es.wikipedia.org/wiki/Nano>. Consultado en Octubre de 2013
6. G. Guisbiers, S. Mejía-Rosales y F. L. Deepak. “*Nanomaterial Properties: Size and Shape Dependences*”. J. of Nanomaterials, Hindawi Publishing Corp., **2012**, 180976 (2012).
7. <http://www.uv.mx/cienciahombre/revistae/vol23num2/articulos/nanociencia>. Consultado en octubre de 2013.
8. Oxana Vasilievna Kharissova, “*Nanoestructuras de carbon con diferentes grupos funcionales*”, CELERINET, 89-96 (2013).
9. V. V. Pokropivny, V. V. Skorokhod, “*Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science*”, Materials Science and Engineering: C, **27**, 990–993 (2007).
10. C. E. Gutierrez, “*Las nanopartículas: pequeñas estructuras con gran potencial. ¿Porque el interés de estas aplicaciones?, ¿Qué aplicaciones tienen?*”, Contacto Nuclear, 24-29 (2005).
11. European commission; Health and consumer protection. “*The appropriateness of existing methodologies to asses the potential risks associated with engineered and adventitious products of nanotechnologies*”, SCENIHR, (2006).
12. M. R. Martínez, J. R. Ganzer, M. C. Huertas.”*Nanotubos de Carbón: Aplicaciones*”. Vigilancia tecnológica CIMTAN- INTA, (2007).
13. P. Avouris, M. Freitag y V. Perebeinos. “*Carbon-nanotubes photonics and optoelectronics*”, Nat. Photonics, **2**, 341-350 (2008).
14. Nanot S., Hároz E. H., Kim J.-H., Hauge R. H. y Kono J., “*Optoelectronic Properties of Single-Wall CarbonNanotubes*”, Advanced Materials, **24**, 4977–4994 (2012).
15. K. Kashiwagi, S. Yamashita y S. Y. Set, “*Optically Manipulated Deposition of Carbon Nanotubes onto Optical Fiber End*”, Japanese J. Appl. Phys., **46**, L988-L990 (2007).

16. K. Kashiwagi, S. Yamashita, and S. Y. Set, "In-situ monitoring of optical deposition of carbon nanotubes onto fiber end", *Opt. Express*, **17**, 5711-5715 (2009).
17. R. Pimentel-Dominguez, J. Hernández-Cordero y R. Zenit, "Microbubble generation using fiber optic tips coated nanoparticles", *Opt. Express*, **20**, 8732-8740 (2012).
18. R. Pimentel-Dominguez, N. Cuando-Espitia y J. Hernández-Cordero, "Optically driven deposition of nanostructures on optical fiber end faces", 2nd Workshop on Specialty Optical Fibers and Their Applications. Proc. SPIE 78391X (2010).
19. J.W. Nicholson, R. S. Windeler y D.J. DiGiovanni, "Optically driven deposition of singles-walled carbon-nanotubes saturable absorbers on optical fiber and-faces", *Opt. Express*, **15**, 9176-9183 (2007).
20. H. Ji, L. K. Oxenlowe, M. Galili, K. Rottwitt, P. Jeppensen and L. Gruner-Nielsen, "Fiber optical trap deposition of carbon nanotubes on fiber end-faces in a modelocked laser", *Optical Society of America, CLEO, QELS* (2008).
21. P.Zaca-Moran, E. Kurin, J.Torres-Turijan, J.G. Ortega-Mendoza, F. Chavéz, G.F. Pérez-Sánchez, L. C. Gómez-Pavon. "High gain pulsed erbium-doped fiber amplifier for the nonlinear characterization of SWCNTs photodeposited on optical fibers", *Optics and Laser Technology*, **52**, 15-20 (2013).
22. K.F. MacDonald, V.A. Fedotov, S. Ponchon, B.F. Soares y N.I. Zheludev, "Oscillating bubbles at the tips of optical fibers in liquid nitrogen", *Phys. Rev. E* **68**, 027301 (2003).
23. J.G. Ortega-Mendoza, F. Chavez, P. Zaca-Moran, C. Felipe, G.F. Pérez-Sánchez, G. Beltran-Perez, O. Goiz, R. Ramos-Garcia, "Selective photodeposition of zinc nanoparticles on the core of a single-mode optical fiber". *Opt. Express*, **21**, 6509-6518 (2013).
24. E. Hetch, "Óptica", 3ra edición, España, Addison Wesley, (2003).
25. S. Yamashita, "A Tutorial on nonlinear Photonic Applications of carbon Nanotube and Graphene", *J. Lightwave Technology* **30**. 427-447 (2012).
26. L. Vaiven, D. Riehl, F. Hache, E. Anglaret, "Optical limiting properties of carbon nanotubes", *Physica B.*, **323**, 233-234, (2002).
27. L. Vivien, E. Anglaret, D. Riehl, F. Hache. F. Bacou, M. Andrieux, F. Lafonta, C. Goze, M. Brunet, P. Bernier, "Optical limiting properties of singlewall carbon nanotubes", *Optics Communications*, **174**, 271- 275 (2000).
28. [http://omlc.ogi.edu/calc/mie\\_calc.html](http://omlc.ogi.edu/calc/mie_calc.html) Consultado en Marzo de 2014.

29. P. Chylek, G. Videen, D. Ngo, R. G. Pinnick, J. D. Klett, "Effect of black carbon on the optical properties and climate forcing of sulfate aerosols", *J. of Geophysical Research*, **100**, 16325-16332, 1995.
30. J. R. Hodkinson, *J. Opt. Soc. Am.* **54**, 846, 1964
31. V. R. Stull, G. N. Plass, *J. Opt. Soc. Am.* **50**, 121 (1960).
32. W.H. Dalzell, A. F. Sarofim, *J. Heat Transfer Trans. ASME* **91**, 100, 1969.
33. A. J. Ikushima, T. Fujiwara, K. Saito, "Silica glass: A material for photonics", *Journal Appl. Phys. Rev.*, **88**, 1201 (2000).
34. J. González-Hernández, L. F. Pérez-Robles, "Vidrios SiO<sub>2</sub> nanocompuestos preparados por sol-gel revisión", *Superficies y Vacío*, **11**, 1-16 (2000).
35. I.A. Rahman, P. Vejayakumaran, C.S. Sipaut, J. Ismail, C.K. Chee, "Size dependent physicochemical and optical properties of silica nanoparticles", *Materials Chemistry and Physics*, **114**, 328-332, (2009).
36. I.S. Altman, D. Lee, J.D. Chung, J. Song, M. Choi, "Light absorption of silica nanoparticles", *Phys. Rev. B*, **63**, 161402(R).
37. G. Iovilo, M.A. Malvindi, S. Agnello, G. Buscarino, A. Alessi, P.P. Pompa, F.M. Gelardi. "Optical and morphological properties of infrared emitting functionalized silica nanoparticles", *Materials Chemistry and Physics*, **142**, 763–769, (2013).
38. Pramod Ramdasrao Watekar, Songbae Moon, Aoxing Lin, Seonmin Lu, Won-Taek Han, "Linear and nonlinear optical properties of Si nanoparticles/Er-Ions doped optical fiber" *Journal of lightwave technology*, **27**, 568-575, (2009).
39. P. Mathieu, S. H. Lim, Derkacs, C. McPheeters, E. T. Yu, "Metal and dielectric nanoparticles scattering for improved optical absorption in photovoltaic devices", *Applied Physics Letters*, **93**, 113108, (2008).
40. Aleksey G. Rozhin, Youichi Sakakibara, Madoka Tokumoto, Hiromichi Kataura, Yohji Achiba, "Near-infrared nonlinear optical properties of single-wall carbon nanotubes embedded in polymer film", *Thin Solid Films*, **464-465**, 368-372, (2004).
41. K. Saito, A. J. "Ikushima, "Absorption edge in silica glass", *Phys. Rev. B*, **62**, 8584–8587, (2000).
42. Haiyan Yu, Yibin Ying, Xiaping Fu, Huishan Lu, "Quality determination of Chinese rice wine based on Fourier transform near infrared spectroscopy", *Near Infrared Spectros*, **14**, 37-44 (2006).
43. S. Engelhard, H. G. Lohmannsroben, F. Schael, "Quantifying ethanol content of beer using interpretive near-infrared spectroscopy", *Applied Spectroscopy*, **58**, 1205-1209, 2004.